

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 КАРБИДОВ ПЕРЕХОДНЫХ
МЕТАЛЛОВ СИЛИЦИРОВАНИЕМ ГАЗОМ SiO**

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

Сыктывкар – 2023

ОГЛАВЛЕНИЕ

ВВЕДЕНИЕ.....	4
ГЛАВА 1. ОБЗОР ЛИТЕРАТУРЫ.....	10
1.1 Карбиды титана, циркония, tantalа (TiC, ZrC, TaC).....	10
1.2 Кремнийсодержащие MAX-фазы	20
1.3 Силициды титана, циркония, tantalа	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 Подготовка карбидных порошков для экспериментов по силицированию газом SiO	41
2.5 Методика проведения исследований по поиску химических поглотителей газа SiO	42
2.6 Методика проведения экспериментов по силицированию порошков карбидов переходных металлов газом SiO	44
2.7 Спекание карбидных порошков.....	45
2.8 Пробоподготовка керамических образцов	47
2.9 Рентгенофазовый анализ.....	47
2.10 Электронная микроскопия.....	48
2.11 Прочностные испытания	48
2.12 Термодинамический расчет.....	50
2.13 Гидростатическое взвешивание керамических образцов.....	50
2.14 Рентгенофлуоресцентный анализ	50
ГЛАВА 3. ХИМИЧЕСКИЕ ПОГЛОТИТЕЛИ ГАЗА SiO.....	51
ГЛАВА 4. СИЛИЦИРОВАНИЕ КАРБИДОВ ПЕРЕХОДНЫХ МЕТАЛЛОВ ГАЗОМ SiO	67

4.1 Силицирование порошков TiC газом SiO.....	68
4.2 Силицирование порошков TaC газом SiO.....	80
4.3 Силицирование порошков ZrC газом SiO.....	91
4.4 Силицирование порошков твердых растворов газом SiO.....	101
4.4.1 Приготовление порошков твердых растворов	101
4.4.2 Силицирование приготовленных порошков твердых растворов...	105
ГЛАВА 5. СПЕКАНИЕ КАРБИДНЫХ ПОРОШКОВ	113
5.1 Спекание порошков TiC.....	113
5.2 Спекание порошков TaC	117
5.3 Спекание порошков ZrC	121
ВЫВОДЫ.....	127
СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ.....	129
ПРИЛОЖЕНИЕ 1.....	146
ПРИЛОЖЕНИЕ 2.....	151

ВВЕДЕНИЕ

Актуальность темы исследования. Бескислородные тугоплавкие материалы, способные работать при температурах выше 2000°C и обладающие способностью сохранять на высоком уровне свои эксплуатационные характеристики, используются в современных высокотехнологичных отраслях науки и техники, таких как авиационная промышленность, ракетостроение, атомная энергетика, металлургия и металлообработка. В связи с этим, актуальным направлением исследований современного материаловедения становится создание материалов для экстремальных и 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 TiC , ZrC , HfC , TaC , Ta_4HfC_5 , Ta_4ZrC_5 . Эти соединения характеризуются предельно высокими температурами плавления (3000°C), и поэтому рассматриваются как основа для жаропрочной керамики. Однако в силу своей крайне высокой тугоплавкости такие соединения трудно спечь до беспористого состояния. Для этих целей используют различные варианты спекания под давлением, такие как горячее прессование, изостатическое горячее прессование или искровое плазменное спекание. При этом параметры термобарического воздействия, как правило, составляют $2000 - 2500^{\circ}\text{C}$ и $30 - 40 \text{ МПа}$, 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. Одной из решаемых задач в этом направлении

является введение в карбидные порошковые смеси спекающих добавок различной химической природы. В частности, известно, что кремнийсодержащие спекающие добавки, такие как Si, SiC, TaSi₂, MoSi₂, Si₃N₄ позволяют существенно улучшить процесс спекания порошков TiC, ZrC, TaC.

Важно отметить развитие альтернативного подхода к этому вопросу. Эта идея была успешно реализована при высокотемпературном силицировании порошков TiC газом SiO, что приводило к образованию карбидосилицида титана Ti₃SiC₂ на зернах TiC. Таким образом, происходило химическое модифицирование поверхности порошков TiC без изменения исходного фазового состава. Это способствовало спеканию порошков при более низких параметрах термобарического воздействия (1600°C, 20 МПа) и улучшению прочностных характеристик, таких как трещиностойкость и прочность. В связи с этим представляет научный 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 между газом SiO и карбидами переходных металлов 4-5 групп (TiC, ZrC, TaC), приводящего к их силицированию, и изучению влияния силицирования на процессы 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. Впервые изучены закономерности протекания новых химических реакций высокотемпературного силицирования порошков карбидов TiC, ZrC, TaC газом SiO, сопровождающихся образованием бескислородных кремнийсодержащих соединений – MAX фазы Ti_3SiC_2 в случае силицирования TiC, ZrSi в случае силицирования ZrC, Ta_5Si_3 и $TaSi_2$ в случае силицирования TaC.

2. Впервые выявлен селективный характер силицирования газом SiO порошковых смесей карбидных твердых растворов $(Ti,Zr)C-(Zr,Ti)C$. Силицированию подвергаются только карбидные фазы, обогащенные цирконием, с образованием силицида циркония ZrSi, образование MAX фазы Ti_3SiC_2 в этом случае не происходит.

3. Впервые исследовано высокотемпературное силицирование металлического титана в газовой атмосфере SiO. Силицирование приводит к формированию на поверхности титана слоя силицида титана $Ti_5Si_3O_x$ ($0.4 \leq x \leq 1$). Одновременно с этим происходит внедрение атомов кислорода в кристаллическую решетку α -титана с образованием твердого раствора $\alpha-Ti(O_y)$ ($0.1 \leq y \leq 0.5$).

Практическая значимость работы

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

2. 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 до беспористого состояния при относительно низком уровне термобарического воздействия.

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. Режимы и условия проведения процесса высокотемпературного силицирования газом SiO титана и карбидов переходных металлов в лабораторных реакторах различной конструкции.

2. Результаты исследований высокотемпературного силицирования порошков карбидов TiC, ZrC, TaC и их твердых растворов газом SiO, сопровождающегося образованием MAX фазы Ti_3SiC_2 , силицидов циркония и тантала $ZrSi$, Ta_5Si_3 и $TaSi_2$.

3. Результаты исследований влияния 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 литосфера Тимано-Североуральского сегмента» (Сыктывкар, 2015); XI Всероссийская научная конференция «Керамика и композиционные материалы» (Сыктывкар, 2016); XX Менделеевский съезд по общей и прикладной химии (Екатеринбург, 2016); Российская ежегодная конференция молодых научных сотрудников и аспирантов «Физико-химия и технология неорганических материалов» (Москва, 2016, 2017); VII Конференция молодых ученых по общей и неорганической химии (Москва, 2017); VII Международная конференция «Деформация и разрушение материалов и наноматериалов» (Москва, 2017); XXI Менделеевский съезд по общей и прикладной химии (Санкт-Петербург, 2019); 10th International Conference on High Temperature Ceramic Matrix Composites – НТ-СМС 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 156 страницах машинописного текста, содержит 72 рисунка и 16 таблиц. Список цитируемой

литературы включает 178 наименования. Работа состоит из введения, пяти 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, помочь 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, tantalа (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.

Диаграмма состояния системы Ti-C приведена на рисунке 1.1 [1]. По обобщенным данным [2-6], в системе Ti-C имеется только одно соединение – карбид титана, имеющее широкую область гомогенности TiC_x (от ~17 до 50 ат.% содержания углерода). Температура плавления карбида титана состава TiC равна 3200°C. При увеличении содержания углерода сверх 50 ат.% в данной системе, наряду с TiC, существует углерод. 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°C, а состав шихты должен соответствовать получению продукта реакции состава TiC [1, 3]. На нижней границе области гомогенности диаграммы состояний системы Ti-C карбид титана находится в равновесии с металлическим α -Ti (при $T < 920^\circ C$) или β -Ti (при $T > 920^\circ C$).

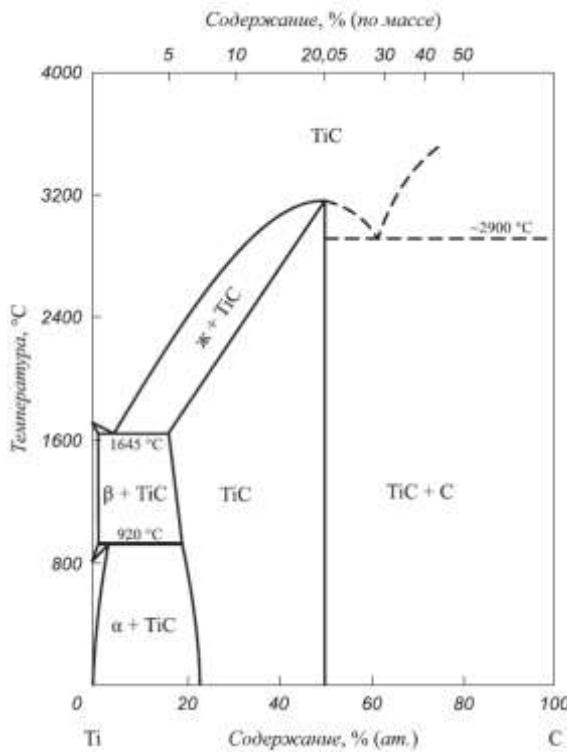


Рисунок 1.1 – Диаграмма состояния системы Ti-C [1].

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 .

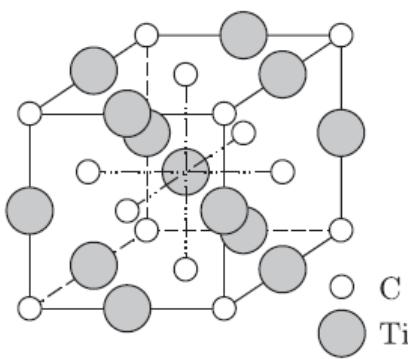


Рисунок 1.2. Кристаллическая решетка кубического карбида титана TiC_x .

В металлической подрешетке TiC_x все узлы заполнены атомами титана, узлы неметаллической подрешетки заполнены атомами углерода С с вероятностью, равной « x ». В карбиде TiC_x как нестехиометрическом соединении число позиций в неметаллической (углеродной) подрешетке больше, чем число

атомов внедрения (углерода). В неупорядоченном состоянии, которое термодинамически равновесно только при $T > 800^{\circ}\text{C}$, 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. относительному 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.

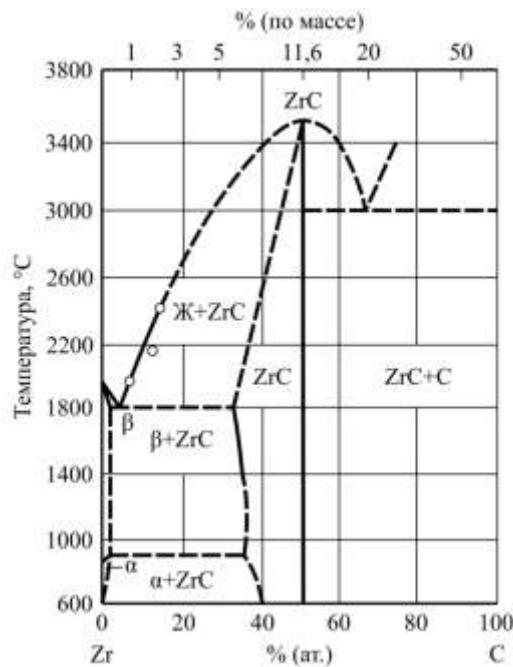


Рисунок 1.3 – Диаграмма состояния системы Zr-C [5, 17].

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 $\Delta_{\text{Zr}} = 0,0135$ нм, зазор между атомами Zr и C равен $\Delta_{\text{Zr-C}} = 0,0445$ нм (орбитальные радиусы Zr и C равны 0,1593 и 0,062 нм соответственно) [19].

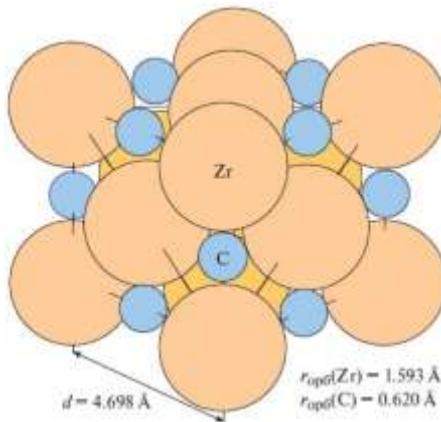


Рисунок 1.4 – Кристаллическая решетка карбида циркония [19].

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 отвечает соединениям $\text{TaC}_{0.73}$ и $\text{TaC}_{0.96}$. Карбид тантала имеет кубическую гранецентрированную кристаллическую решётку типа NaCl , пространственную группу $\text{Fm}3\text{m}$, период кристаллической решётки составляет 0.4454 нм. Низший карбид Ta_2C существует в 2-х кристаллических формах: с α - β -превращением вблизи температуры 2000°C [5, 8, 10, 18]. По оценке разных исследователей, гексагональный карбид Ta_2C имеет температуру плавления около 3400°C, кубический карбид TaC имеет температуру плавления в интервале 3800-3990°C. Температура плавления TaC по мере увеличения концентрации углерода снижается до 3300-3450°C с образованием эвтектики [5, 8, 18, 21].

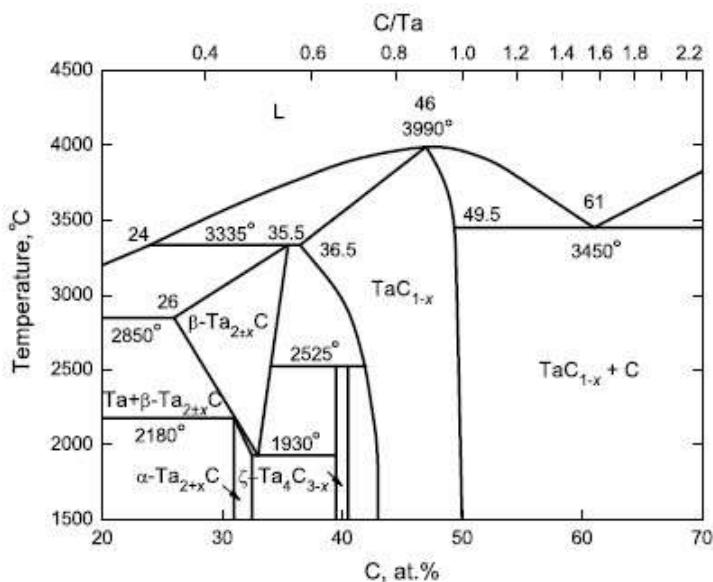


Рисунок 1.5 – Диаграмма состояния системы Та-С [18].

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].

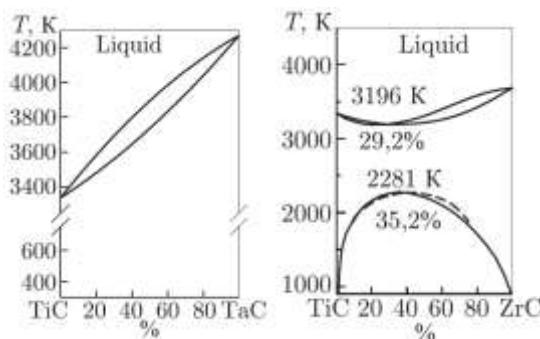


Рисунок 1.6 – Фазовые диаграммы псевдобинарных карбидных систем TiC-TaC и TiC-ZrC [8].

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 выше 2000°C и карботермическим восстановлением TiZrO₄ 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.

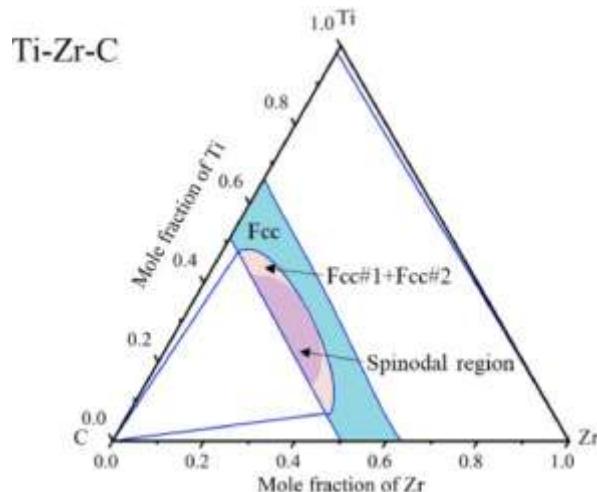


Рисунок 1.7 – Фазовая диаграмма тройной системы Ti-Zr-C с областью спинодального распада при 1500°C [27].

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].

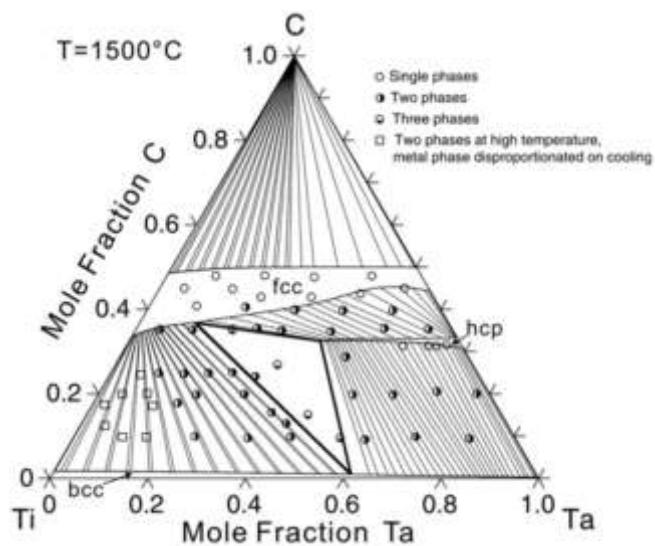


Рисунок 1.8 – Фазовая диаграмма тройной системы Ti-Ta-C при 1500°C [28].

Некоторые из основных свойств карбидов титана, циркония и тантала, имеющих кубический тип решетки, сведены в Таблице 1.1 [18, 28-31]. Карбиды титана, циркония, тантала являются бескислородными тугоплавкими соединениями. Относятся к классу металлоподобных соединений, у которых проявляются свойства, характерные как для металлов (высокие электро- и теплопроводность), так и для керамики (высокие температура плавления и твёрдость). Это проявляется в наличии связи металл – металл, наряду с взаимодействием металл – углерод [31]. Экспериментальные и расчетные данные показывают, что в карбидах металлов 4 группы связь металл-углерод является более сильной, чем металл-металл, а в карбидах металлов 5 группы обе связи имеют сильный характер взаимодействия. [31-33].

Таблица 1.1 – Свойства карбидов TiC, ZrC, TaC

Параметр	TiC	ZrC	TaC
Молекулярная масса, г/моль	60	103	193
Тип решетки	кубическая	кубическая	кубическая
Параметр решетки, нм	0,4327	0,4696	0,4454
Плотность, г/см ³	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°C, кДж/(кмоль·К)	33,7	61,1	32,5
Коэффициент теплопроводности при 20°C, Вт/м·К	6,8	11,6	22,2
Удельное электрическое сопротивление при 20°C, мкОм·м	0,61	0,50	0,42

Карбиды титана, циркония и tantalа (TiC, ZrC, TaC) характеризуются предельно высокими температурами плавления (3250°C, 3530°C и 3880°C, 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 выше 700°C, карбид циркония взаимодействует с кислородом с образованием диоксида циркония 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°C с образованием осадка солей. Карбид тантала полностью растворяется в смеси фтороводородной и азотной кислоты. При температурах выше 800°C, взаимодействует с кислородом, образуя оксид тантала Ta_2O_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 металлом, для футеровки вакуумных высокотемпературных печей. Карбид титана

наряду с другими тугоплавкими карбидами является важнейшим материалом в производстве металлокерамических 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 монокарбидов 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°С 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 порошков TiC, ZrC, TaC с пониженными параметрами термобарического воздействия до сих пор остается открытым.

1.2 Кремнийсодержащие MAX-фазы

MAX фазы – класс тройных карбидных и нитридных соединений с общей формулой $M_{n+1}AX_n$. Символ M в формуле соответствует переходному d-металлу (Ti, Zr, Hf, V, Nb, Ta); символ A – 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. MAX фазы состоят из чередующихся плотно упакованных слоев $[M_{n+1}X_n]$ октаэдров, разделенных слоями атомов A (рисунок 1.7). Атомы $[M_{n+1}X_n]$ октаэдров аналогичны тем, которые формируются в соответствующих бинарных MX карбидах, которые соединены друг с другом с помощью общих ребер. Таким образом, MAX-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 M–A. Основные различия в структурах M_2AX , M_3AX_2 и M_4AX_3 состоят в количестве M слоев между каждыми двумя слоями A. Всего к MAX-фазам относится более 60 индивидуальных соединений, в частности, Ti_3SiC_2 , Ta_4AlC_3 , Cr_2AlC , Ti_4AlN_3 и т.д. [73-78].

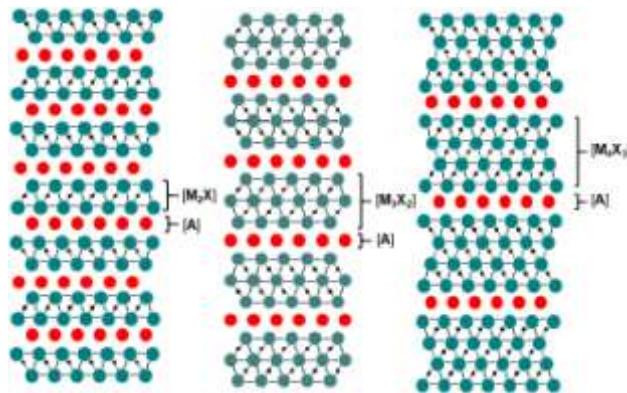


Рисунок 1.7 – Кристаллические структуры MAX фаз.

Одним из представителей слоистых тройных кремнийсодержащих MAX-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.

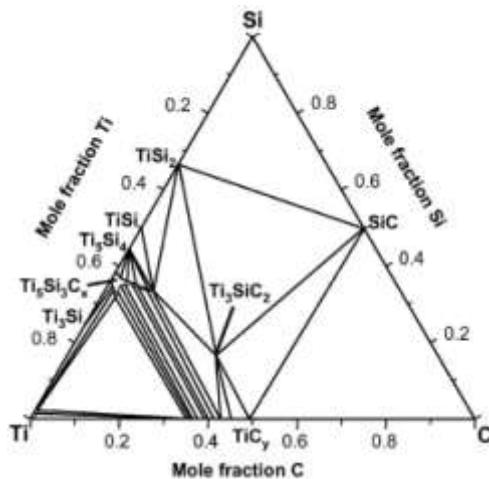


Рисунок 1.8 – Фазовая диаграмма системы Ti-Si-C [84].

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 $P6_3/mmc$) 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 удается, 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 (CBC), 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

бесспористого 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 298–1370 К составляет $9,1 \cdot 10^{-6}$ град⁻¹. 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 нагрузках), 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 МПа·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 MAX 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] MAX 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 M позволило синтезировать ряд твёрдых 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.

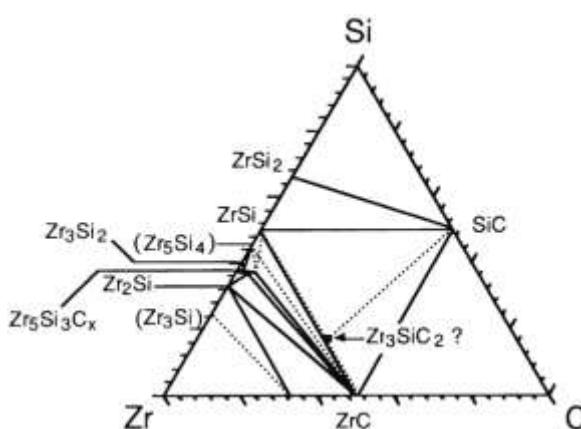


Рисунок 1.9 – Фазовая диаграмма системы Zr-Si-C [111].

В работе [113] методом карбосиликотермического восстановления смеси порошков диоксида титана и диоксида циркония с добавлением элементарного кремния был синтезирован ряд твердых растворов $(\text{Zr},\text{Ti})_3\text{SiC}_2$ и $(\text{Zr},\text{Ti})_4\text{SiC}_3$ в системе Zr-Ti-Si-C. При этом авторы отмечают, что крайним членом нестехиометрического ряда $(\text{Zr},\text{Ti})_3\text{SiC}_2$, в котором Ti замещен на Zr, может являться четвертичное соединение $\text{Zr}_2\text{TiSiC}_2$, 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 tantalом Ta, получая таким способом твердые растворы в ряду $(\text{Ti},\text{Ta})_3\text{SiC}_2$. Например, в работе [116] авторы успешно допидают карбосилицид титана Ti_3SiC_2 tantalом (содержание до 5 ат.%). Это позволяет повысить окисляемость материала и электропроводность по сравнению с чистым Ti_3SiC_2 .

1.3 Силициды титана, циркония, tantalа

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 диффузационных 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 $1350^{\circ}C$. 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 tantalе, вольфраме, молибдене [117].

Силициды тугоплавких металлов имеют сложную зависимость физико-механических свойств от температуры. Например, в области температур $700-1000^{\circ}C$ 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 BT1, причем в интервале температур $1000-1100^{\circ}C$ эффективность влияния силицирования на жаростойкость выше, по сравнению с испытаниями при $900^{\circ}C$ [118-120].

Силициды переходных металлов являются металлоподобными соединениями, и обладают в связи с этим характерными свойствами: высокой электропроводностью и теплопроводностью, сверхпроводимостью при низких температурах и т.д. Силициды отличаются от других соединений (карбидов, боридов, нитридов) тем, что ни в одной паре «кремний – переходный металл» не

образуются простые по структуре фазы внедрения и не удовлетворяется отношение Хэгга [119]. Атомы кремния обладают высоким эффективным радиусом, поэтому значительная растворимость кремния в переходных металлах происходит по типу замещения (25-30 ат.%), с образованием сложных по структуре и стехиометрическим соотношениям высококремнистых силицидов. Для металлов с большими эффективными атомными радиусами (Ti, Zr, Hf, Ta, Nb, и т.п.) характерно стремление к образованию сложных силицидных структур с большой ролью ковалентной связи Si-Si [121]. И чем выше содержание кремния в силициде, тем более сильно проявляется это стремление. С уменьшением эффективного радиуса иона металла, т. е. с переходом к металлам VII и VIII групп периодической системы, структурные элементы из атомов кремния упрощаются. В дисилицидах циркония, tantalа, ванадия, хрома, ниobia атомы кремния формируют слоистые элементы в виде изогнутых сеток [122]. В силицидах роль связей Si-Si значительно выше из-за большего эффективного размера иона кремния по сравнению со связью между атомами неметалла в соединениях, образованных малоатомными неметаллами, например в карбидах [122, 123].

В формировании силицидов переходных металлов важную роль играют резонирующие ковалентные связи между локализованными электронами s- и d-орбиталей. Связь металл-металл является ковалентно-металлической. Незаполненность d-оболочек переходных металлов обуславливает большое разнообразие силицидных структур и наличие у них во многих случаях областей гомогенности [119, 121, 122].

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 $1700^{\circ}C$, 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 $2130^{\circ}C$. 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].

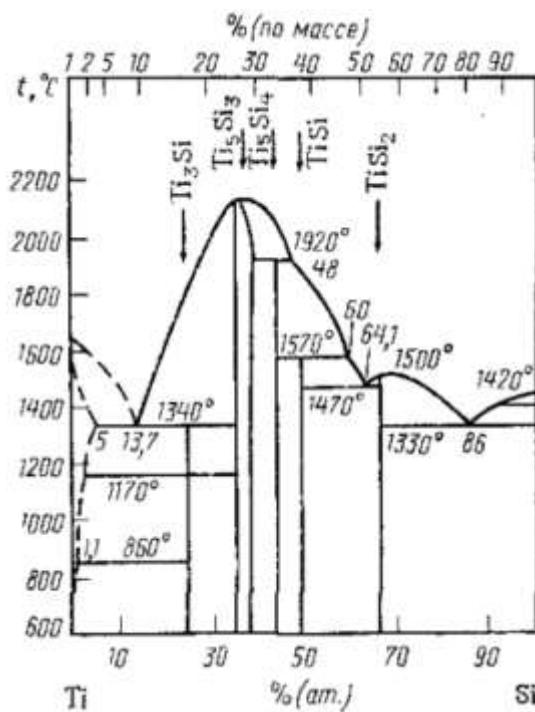


Рисунок 1.10 – Диаграмма состояния системы Ti-Si [122].

Силициды титана с меньшим содержанием кремния окисляются больше при взаимодействии с кислородом в интервале температур 200-1200°C. Силицид TiSi заметно окисляется при 600°C, и степень окисления при переходе к 1100°C изменяется мало. Силицид Ti₅Si₃ начинает окисляться при 500°C, и с увеличением температуры и времени взаимодействия с кислородом, степень окисления увеличивается. Дисилицид титана TiSi₂ на воздухе не окисляется до 700°C. 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 – Zr₅Si₄ и несколько перитектически плавящихся соединений: Zr₃Si, Zr₂Si, Zr₃Si₂, Zr₅Si₃, ZrSi и ZrSi₂. Спорным вопросом является существование силицида Zr₃Si при низкой температуре. Силицид циркония Zr₅Si₃ существует только в интервале температур 1745-2180°C. Присутствие таких примесей, как C, N, O, стабилизируют фазу Zr₅Si₃. Соединение Zr₅Si₃ 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 Zr₅Si₄ представляет собой соединение с полиморфным переходом, и определена только низкотемпературная его структура (прототип Zr₅Si₄) [5, 122, 124, 125].

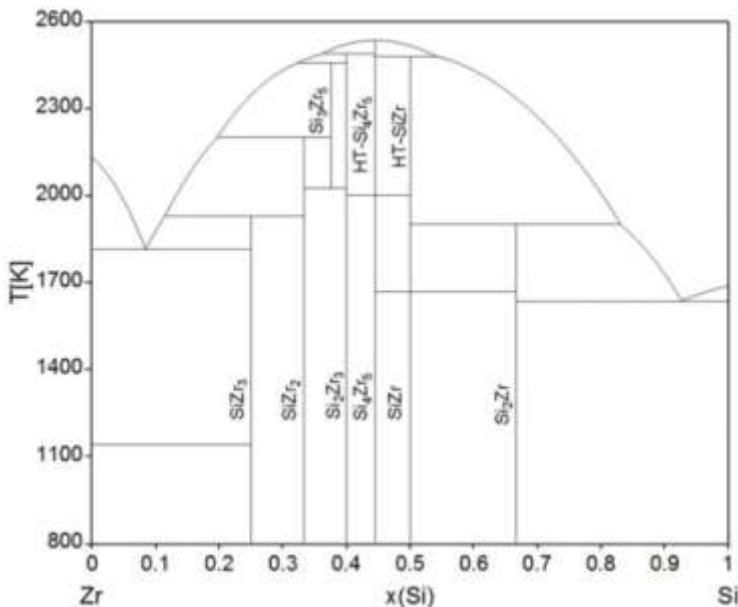


Рисунок 1.11 – Диаграмма состояния системы Zr-Si [124].

В двойной системе Ta-Si существуют следующие основные стехиометрические фазы: Ta₃Si, Ta₂Si, TaSi₂, Ta₅Si₃ (рисунок 1.12). Силициды тантала Ta₂Si и Ta₃Si образуются из расплава в результате перитектических реакций при температурах 2440°C и 2340°C соответственно. Силицид Ta₂Si имеет узкую область гомогенности, обладает тетрагональной решеткой. Соединения TaSi₂ и Ta₅Si₃ образуются в результате конгруэнтных превращений при температурах 2040°C и 2550°C соответственно. Фаза Ta₅Si₃ существует в двух структурах: низкотемпературная тетрагональная – α-Ta₅Si₃ и высокотемпературная гексагональная – β-Ta₅Si₃. Дисилицид тантала TaSi₂ плавится при 2200°C, имеет гексагональную кристаллическую решетку [126, 127].

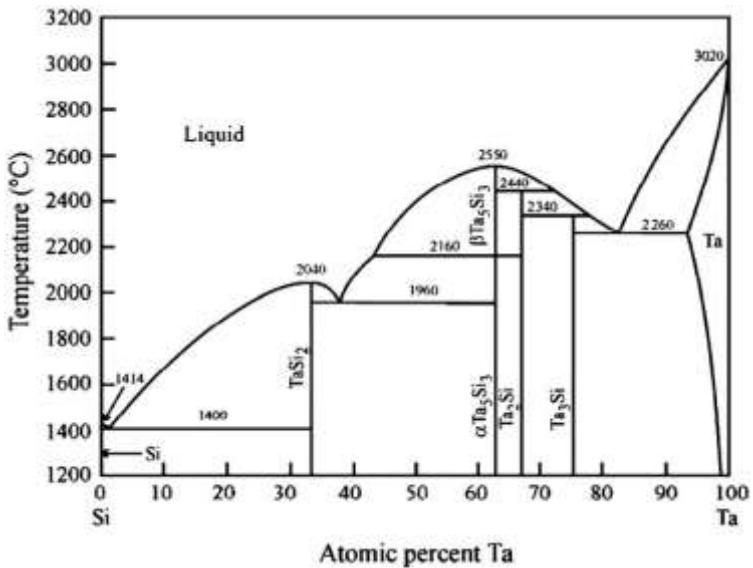
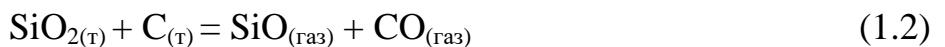


Рисунок 1.12 – Диаграмма состояния системы Ta-Si [126].

1.4 Моноксид кремния SiO

Моноксид кремния SiO является низшим оксидом кремния. Общим способом получения моноксида кремния является нагревание смесей диоксида кремния SiO_2 с кремнием, углеродом или карбидом кремния при температурах выше 1000°C по реакциям:



Наиболее распространенным способом получения твердого моноксида кремния является термическая обработка смеси Si и SiO_2 (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 моноксид кремния является термодинамически устойчивым. В литературном справочнике [130]

приводятся значения энталпии, энтропии и энергии Гиббса при 25°C для газа SiO. Также приведены графики изменения значений теплоемкости, энергии Гиббса и энталпии газа SiO при высоких температурах (рисунок 1.13).

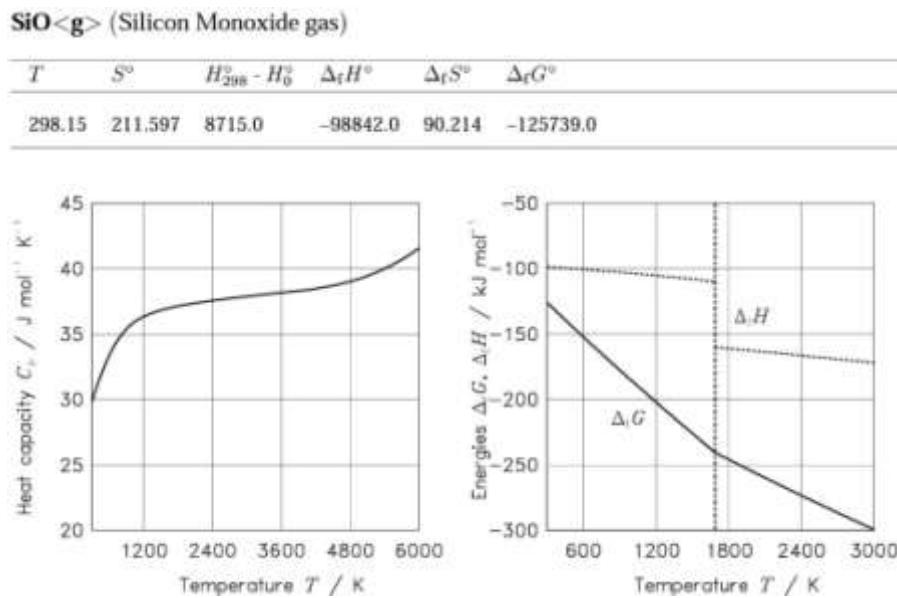


Рисунок 1.13 – Термодинамические свойства для газа SiO [130].

В работе [131] авторы приводят обобщенные результаты по термической обработке и испарению смеси Si+SiO₂. При нагревании реакционной смеси Si+SiO₂ в интервале температур 1200 – 1600К основным компонентом газовой фазы является монооксид кремния SiO. Анализ термодинамических данных по исследованию химии газа SiO в интервале температур 1200 – 1600 К показал, что парциальное давление газа SiO над смесью Si+SiO₂ 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+SiO₂ 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+SiO₂ в 1.5 раза быстрее, чем взаимодействие смеси SiC+SiO₂. При этом взаимодействие SiC с SiO₂ по реакции (1.3) значительно увеличивается при температурах выше 1800°C. Для взаимодействия Si с SiO₂ 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 коммерциализированным 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).

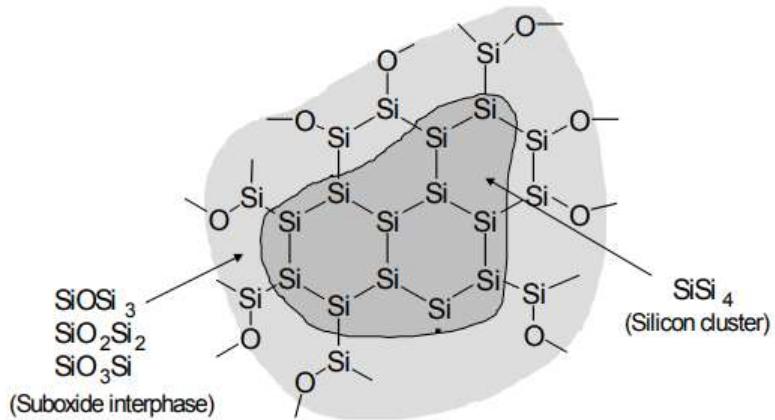


Рисунок 1.14 – Структурная модель твердогоmonoоксида кремния [137].

Некоторые исследователи полагают, что твердый monoоксид кремния представляет собой высокодисперсную смесь SiO_2 и Si [140] или SiO_2 и SiC [141]. В работе [142] с помощью широкого спектра экспериментальных методик показано, что твердый 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 SiO представляет собой нанометровую (3–4 нм) смесь аморфного диоксида кремния и аморфного элементарного кремния. В работе [128] авторы синтезируют monoоксид кремния двумя способами: с добавлением вращения кварцевого контейнера в процессе синтеза и без кварцевого контейнера. Авторы исследуют полученные образцы SiO с помощью ИК-спектроскопии. Так, ИК-спектры monoоксида кремния, полученного в режиме вращения кварцевого контейнера, содержат полосы поглощения валентных колебаний $\text{Si} - \text{O}$ в области 1100 , 1030 cm^{-1} и деформационных колебаний $\text{Si} - \text{O}$ в области 870 cm^{-1} . Это указывает на кубическую модификацию SiO . Помимо этого, наблюдается полоса поглощения валентных колебаний $\text{Si} - \text{O}$ в области 1060 cm^{-1} , что указывает на наличие аморфной фазы monoоксида кремния. ИК-спектры monoоксида кремния,

полученного без вращения контейнера, содержат широкую полосу поглощения валентных колебаний Si – O в области 1060 cm^{-1} и деформационных колебаний в области $800, 430\text{ cm}^{-1}$. Это свидетельствует об аморфной фазе SiO и примеси аморфной SiO₂. В этих образцах обнаружены полосы поглощения аморфного кремния Si – Si в области 510 cm^{-1} . Исследование синтезированных образцов SiO методом рентгеновской дифрактометрии показало наличие фаз кристаллического кремния, α -кварца, фазы монооксида кремния. При этом на всех исследованных образцах зафиксировано рассеяние рентгеновского излучения в области углов до 40° (2θ), что указывает на наличие аморфной фазы монооксида кремния.

Термогравиметрический анализ реакций окисления порошков SiO на воздухе показал, что даже при температурах выше 1000°C наблюдается медленный прирост массы на образцах. И даже при 1500°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°C в течение 48 часов, происходит диспропорционирование SiO на Si и SiO₂. 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 SiO₂ и H₂ при 600°C , с хлором с образованием SiO₂ и SiCl₄ при 800°C , с диоксидом серы с образованием SiO₂ и S при 800°C . Порошок монооксида кремния используют для получения некоторых металлов, например Mg, Zn, Cu, Ag, по реакциям (1.5) и (1.6) при 1300°C [137]:



В работе [144] авторы исследовали взаимодействие порошка монооксида кремния с магнием при 300°C и 600°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 Ti_5Si_3 . Взаимодействие с кальцием при тех же условиях приводит к образованию в продуктах реакции смеси CaO, CaSi и Ca_5Si_3 . Взаимодействие монооксида кремния со стронцием приводит к образованию силицидов стронция SrSi и SrSi_2 . 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 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 наноэлектронике [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 Ti_3SiC_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 TiO_2 .

карбидом кремния [157], карботермическое восстановление лейкоксенового концентраты 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 TiC, ZrC, TaC 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.

Важная особенность использования монооксида кремния заключается в том, что при температурах ниже 1200°C 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 SiO. В связи с этим необходимо предпринимать дополнительные меры для улавливания газа SiO, покидающего зону реакции. В частности, с этой целью, для улавливания SiO в работах [96, 97] использовалась засыпка активированного угля. Также в качестве газопоглотителя 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 выше, титан хорошо силицируется, и кремнием, и монооксидом кремния с образованием соответствующих силицидов. Поэтому можно сделать предположение, что химическое улавливание газообразного монооксида кремния титаном будет сопровождаться его силицированием с образованием кремнийсодержащих фаз.

ГЛАВА 2. МЕТОДИКА ПРОВЕДЕНИЯ ЭКСПЕРИМЕНТА

2.1 Химические материалы и реагенты

Карбид тантала TaC (порошок, дисперсность 5-10 мкм, содержание основного вещества более 99.5%, ТУ 6-09-03-33-75);

Карбид циркония ZrC (порошок, дисперсность 5-10 мкм, ч., содержание основного вещества более 99%, ТУ 6-09-03-408-75);

Карбид титана TiC (порошок, х.ч., ТУ-6-09-5050-82);

Кремний Si (порошок, х.ч.);

Диоксид кремния SiO₂ (порошок, ч.д.а., ГОСТ 9428-73);

Диоксид титана TiO₂ (порошок, «Merck», содержание основного вещества более 99%);

Спирт поливиниловый (порошок, марка 16/1, сорт высший, ГОСТ 10779-78);

Титан ТПП-8 (порошок, фракция 0.16 мм, «Ависма», ТУ 1791-449-05785388-99);

Титановая проволока ВТ 1-00;

Титановая фольга ВТ 1-00;

Уголь активированный древесный (марка БАУ-А, содержание углерода в минеральной части не менее 99%, ГОСТ 6217-74).

2.2 Подготовка реакционного источника газа SiO

В работе были использованы следующие реакционные источники газа SiO:

1) Эквимолярная смесь порошков Si и SiO₂ (Si+SiO₂) 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 SiO₂ с избытком элементарного кремния (9Si+SiO₂) в виде гранул.

Приготовление включало в себя механическое смешивание и перетирание исходных компонентов, и гранулирование порошковой смеси. Гранулы смеси 9Si+SiO₂ 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 TiO₂.

Порошок диоксида титана TiO₂ 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 прокаливали в вакуумной электропечи при 1500°C для завершения в нем процессов остаточного пиролиза.

2.4 Подготовка карбидных порошков для экспериментов по силицированию газом SiO

Порошки карбидов титана, tantalа, 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 tantalа было использовано два вида порошка: прокаленный порошок TaC (обозначение КТ-І) и порошок TaC, предварительно подшихтованный углеродом (обозначение КТ-ІІ). Образец КТ-ІІ получали следующим образом: порошки карбида tantalа 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-ІІ 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.

2.5 Методика проведения исследований по поиску химических поглотителей газа SiO

Лабораторные эксперименты по поиску эффективных химических поглотителей газа SiO проводили с использованием диоксида титана TiO₂, титанового порошка ТПП-8 и титановых полосок, полученных из титановой проволоки ВТ 1-00. Поисковые исследования с использованием TiO₂ и титанового порошка ТПП-8 проводили в лабораторном четырёхсекционном реакторе каскадного типа, исследования по химическому улавливанию газа SiO титановыми полосками проводили в трёхсекционном реакторе. Оба варианта реакторов были собраны из стеклоуглеродных тиглей марки СУ-2000 (рисунки 2.1 и 2.2 соответственно). В общем случае между секциями располагали газопроводящие каналы диаметром 5-8 мм. В нижнюю секцию помещали реакционную смесь Si+SiO₂, в верхние секции – исследуемый материал. 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.

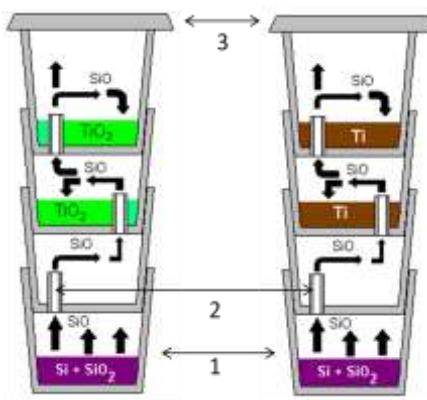


Рисунок 2.1 – Схемы лабораторного реактора для проведения экспериментов по улавливанию газа SiO диоксидом титана и титаном ТПП-8: 1 – стеклоуглеродный тигель СУ-2000, 2 – газопроводящий канал, 3 – перфорированная перегородка.

В случае экспериментов с гранулами TiO_2 и титановым порошком ТПП-8 реакционную смесь $Si+SiO_2$ в виде таблеток брали массой 5-6 г. Масса TiO_2 составляла по 10 г на секцию, масса ТПП-8 составляла по 15 г на секцию. Режим термообработки включал в себя нагрев со скоростью 2000 °C/час, изотермическую выдержку при 1350°C в течение 1 часа, охлаждение со скоростью 4000 °C/час до 100°C и далее охлаждение с выключенной печью.

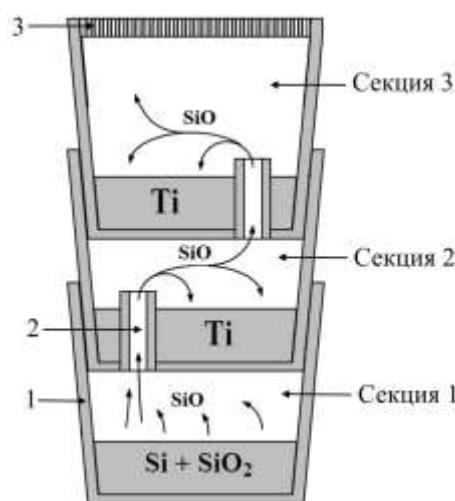


Рисунок 2.2 – Схема лабораторного реактора для проведения экспериментов по улавливанию газа SiO титаном в виде полосок: 1 – стеклоуглеродный тигель СУ-2000, 2 – газопроводящий канал, 3 – перфорированная перегородка.

В случае экспериментов с титановыми полосами реакционную смесь Si+SiO₂ в виде таблеток массой 0.2-2 г помещали в секцию 1. Титановые полоски массой 0.9-1.6 г помещали в секции 2 и 3. Режим термообработки включал в себя нагрев со скоростью 1000 °C/час, изотермическую выдержку при 1350°C в течение 15 и 60 минут, охлаждение со скоростью 2000 °C/час до 100°C и далее охлаждение с выключенной печью.

Для определения фазового состава титановые полоски после эксперимента измельчали путем перетирания в ступке. Образец ТП2, а также исходный образец титана измельчить не удалось, поэтому фазовый состав для них определяли на непорошковых формах.

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

Для проведения химических процессов с участием газа SiO и карбидных порошков было разработано и использовано 4 вида лабораторных реакторов открытого и полузакрытого (с углеродным войлоком) типов (рисунок 2.3).

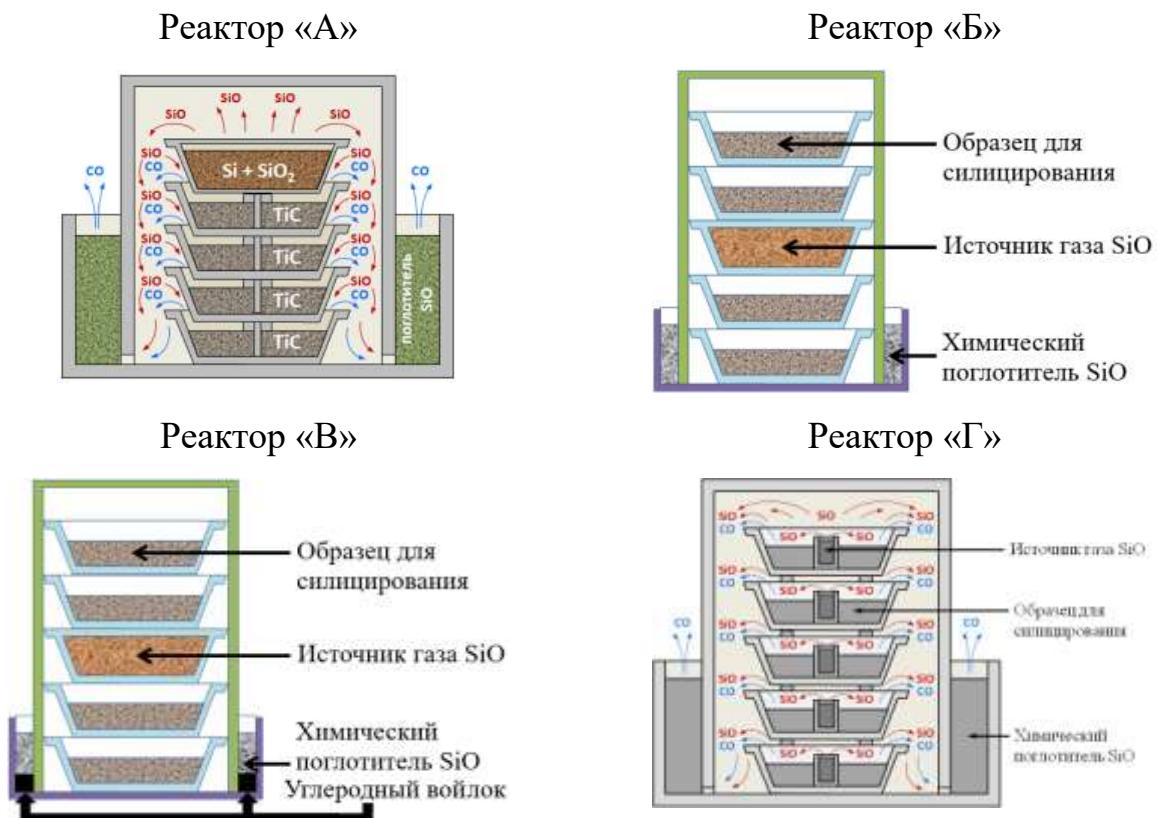


Рисунок 2.3 – Схемы реакторов для силицирования карбидных порошков.

В главе 4 более подробно рассмотрены эти типы лабораторных реакторов для проведения реакции силицирования газом SiO карбидных порошков. В общем случае методика силицирования заключается в следующем. Силицирование порошков карбидов TiC, TaC, ZrC и их твёрдых растворов проводили в лабораторном реакторе, обеспечивающем равномерное распределение потока газа SiO над зоной реакции и защиту печного оборудования от нежелательного воздействия паров SiO. Реактор состоял из последовательно поставленных друг на друга корундовых тиглей тарельчатой формы марки КВПТ, в каждый из которых помещали исследуемый порошок. Тигельную сборку накрывали корундовым колпаком для удерживания над исследуемыми порошками газовой атмосферы с высоким содержанием SiO. Газовые продукты силицирования и непрореагировавший SiO через технологические зазоры попадали в секцию с химическим поглотителем SiO. В качестве химического поглотителя газа SiO использовали металлический титан или активированный уголь марки БАУ-А. Собранный и загруженный реактор помещали в вакуумную шахтную электропечь сопротивления СШВЭ-1.2.5/25-И2 и проводили термическую обработку при непрерывной откачке газообразных продуктов. Совместно с вакуумной печью использовали ионизационно-термопарный вакуумметр ВИТ-3 с манометрическими преобразователями ПМИ-10-2 и ПМИ-2.

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 включал в себя: механическое нагружение образца до 25 МПа, нагрев со скоростью 1500°C/час до 1600°C, изотермическую выдержку 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 включал в себя: механическое нагружение образца до 25 МПа, нагрев со скоростью 2000°C/час до 1600°C, далее нагрев со скоростью 1500°C/час до 1700°C, изотермическую выдержку 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, ρ_f – конечная объемная плотность, ρ_{th} – теоретическая плотность образца.

Спекание силицированных и несилицированных порошков ZrC проводили методом одноосевого горячего прессования (ГП) на лабораторном прессе горячего прессования HP20-3560-20 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 ($\text{Cu}K_{\alpha}$ – излучение, $\lambda = 1.54056 \text{ \AA}$, угловой интервал 2θ от 5° до 90°). 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 α -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 Tecnai 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 2.4.

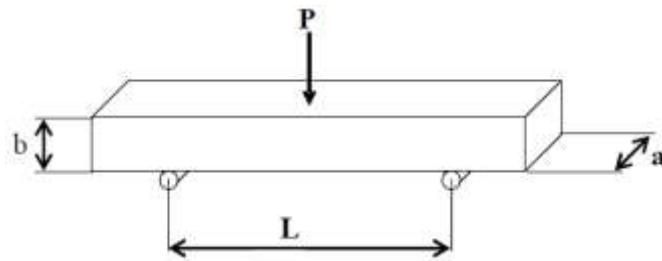


Рисунок 2.4 – Схема испытаний балок на трехточечном изгибе.

Обработку результатов испытаний проводили по формуле:

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

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

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

$$f\left(\frac{a_0}{W}\right) = \frac{3\left(\frac{a_0}{W}\right)^{0.5} \left[1.99 - \left(\frac{a_0}{W}\right) \left(1 - \frac{a_0}{W}\right) \left(2.15 - \frac{3.93a_0}{W} + \frac{2.7a_0^2}{W^2} \right) \right]}{2 \left(1 + \frac{2a_0}{W}\right) \left(1 - \frac{a_0}{W}\right)^{1.5}}$$

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° . 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: $X = \text{Si/Ti}$, $X = \text{Si/Zr}$ [ат.%/ат.%].

ГЛАВА 3. ХИМИЧЕСКИЕ ПОГЛОТИТЕЛИ ГАЗА SiO

В качестве реакционного источника газа SiO в исследованиях по силицированию карбидных и некарбидных материалов использовалась эквимолярная порошковая или компактированная смесь кремния и диоксида кремния (Si+SiO₂). Силицирование материалов газом SiO проводили в высокотемпературных реакторах, помещённых в вакуумную печь. Согласно литературным данным при температуре 1350°C парциальное давление газа SiO над смесью Si+SiO₂ 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%. Из этого следует, что в ходе термообработки реакционная смесь Si+SiO₂ нацело расходуется на образование газа SiO согласно реакции:



К тому же, во всех экспериментах по силицированию того или иного материала наблюдается значительное уменьшение исходной массы реакционной смеси Si+SiO₂. Потери массы при различной загрузке и продолжительности термообработки составляют 80-99 %.

Использование газа SiO в качестве высокотемпературного силицирующего агента имеет одно важное техническое ограничение, которое связано с тем, что при температурах ниже 1200°C газ SiO конденсируется в виде плотного трудноудаляемого налёта, который может оказывать негативное и даже вредное воздействие на внутренние элементы печного оборудования. В связи с этим необходимо предпринимать дополнительные меры для улавливания газа SiO, покидающего зону реакции, и необходимо учитывать конструкции химических реакторов, предназначенных для проведения процессов высокотемпературного силицирования материалов газом SiO. Для того, чтобы исключить загрязнение печного оборудования в результате конденсации газа SiO, необходимо предусмотреть возможность максимально полного улавливания газа SiO, покидающего зону силицирования, непосредственно внутри реактора.

В частности, в качестве высокотемпературного химического поглотителя газа SiO предлагается использовать активированный уголь, который легко вступает с газом SiO в химическое взаимодействие по реакции (3.2), связывая его в твёрдофазный продукт – SiC. Эффективность этого поглотителя была показана и многократно подтверждена ранее в работах по высокотемпературной химии SiO [96, 97].



Однако такое химическое связывание сопровождается обогащением газовой фазы CO, что увеличивает нагрузку на вакуумную систему. Вследствие этого целесообразно проводить химическое связывание SiO с поглотителями без образования побочных газообразных продуктов. Для этого в качестве газопоглотителя 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 газа CO. Однако этот процесс не был изучен ранее, что осложняет практическое применение металлического титана в качестве поглотителя газа SiO. Помимо этого, альтернативным вариантом выглядит ситуация с использованием оксидных газопоглотителей, например в нашем случае это может быть диоксид титана TiO₂.

С этой целью были предприняты экспериментальные попытки найти более подходящий химический поглотитель, который бы химически связывал ту часть газа SiO, которая не участвовала в процессах силицирования. В качестве высокотемпературных химических поглотителей газа SiO предлагается использовать: TiO₂ в виде гранул, титан в виде порошка (ТПП-8) и в металлическом виде (титановые полоски и фольга марок ВТ 1-00).

Для оценки эффективности того или иного газопоглотителя проводили замеры давления газов в вакуумной камере в ходе проведения термообработки. Например, на рисунке 3.1 представлены кривые – барограммы и термограммы термической обработки реакционного источника газа SiO с гранулами TiO₂ и с титановым порошком ТПП-8. Первые пики на барограммах были зафиксированы в интервале температур 300-700 °C, что объясняется выгоранием поливинилового спирта в реагентах, который служил временной технологической связкой. Далее вторая волна газовыделения связана непосредственно с процессами испарения газа SiO и его связыванием с химическими улавливателями. Давление газов в камере при этом составляло порядка 60 Па. В ходе изотермической выдержки давление в вакуумной камере постепенно уменьшалось и к концу термообработки газовыделение не наблюдалось.

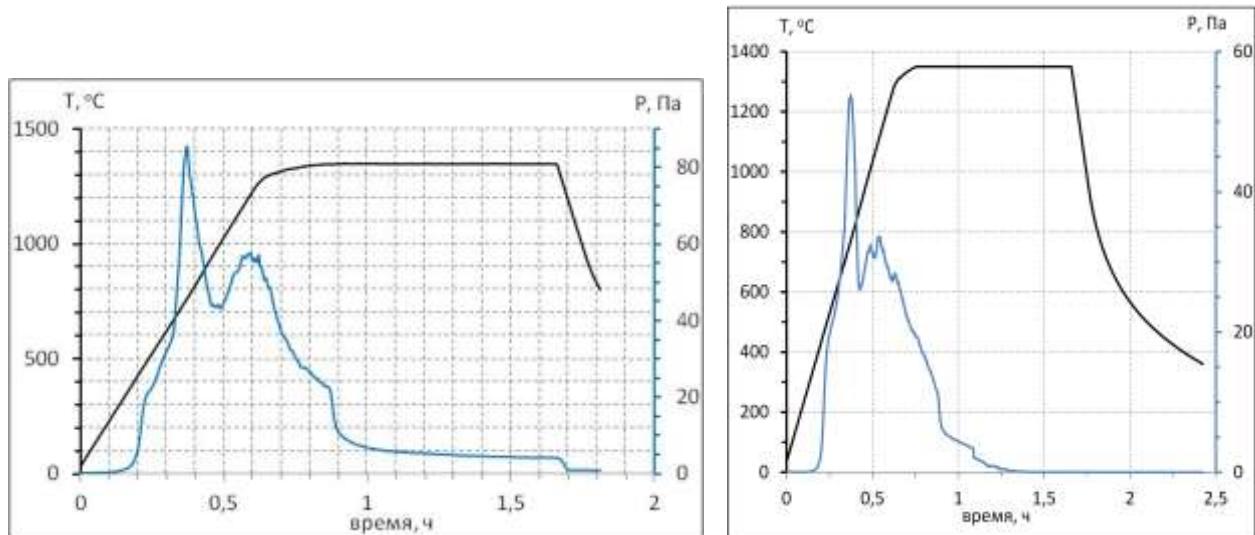


Рисунок 3.1 – Баро- и термограммы термообработки газа SiO с газопоглотителями: TiO₂, ТПП-8.

В ходе термической обработки изменялись массы участвующих компонентов. В случае с реакционным источником газа SiO потери его массы составили до 40% от исходной. В случае с титаном ТПП-8 прибавка массы составила 9% от исходной. В случае с TiO₂ изменений масс не было. После термообработки исследовали поверхность гранул TiO₂ и ТПП-8 с помощью электронной микроскопии и EDX-анализа. На рисунке 3.2 представлена

фотография микроструктуры поверхности гранулы TiO_2 после взаимодействия с газом SiO и EDX-спектры локального элементного анализа. Установлено, что на всей поверхности гранул диоксида титана TiO_2 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_2 с образованием кремнийсодержащей фазы. Помимо этого слой содержит кислород и титан, что закономерно. Эти данные согласуются с результатами рентгенофазового анализа, по которым установлено, что в продуктах взаимодействия TiO_2 с газом SiO присутствует несколько фаз: фаза рутила TiO_2 , силицид титана TiSi , а также фазы Магнели с общей формулой $\text{Ti}_n\text{O}_{2n-1}$.

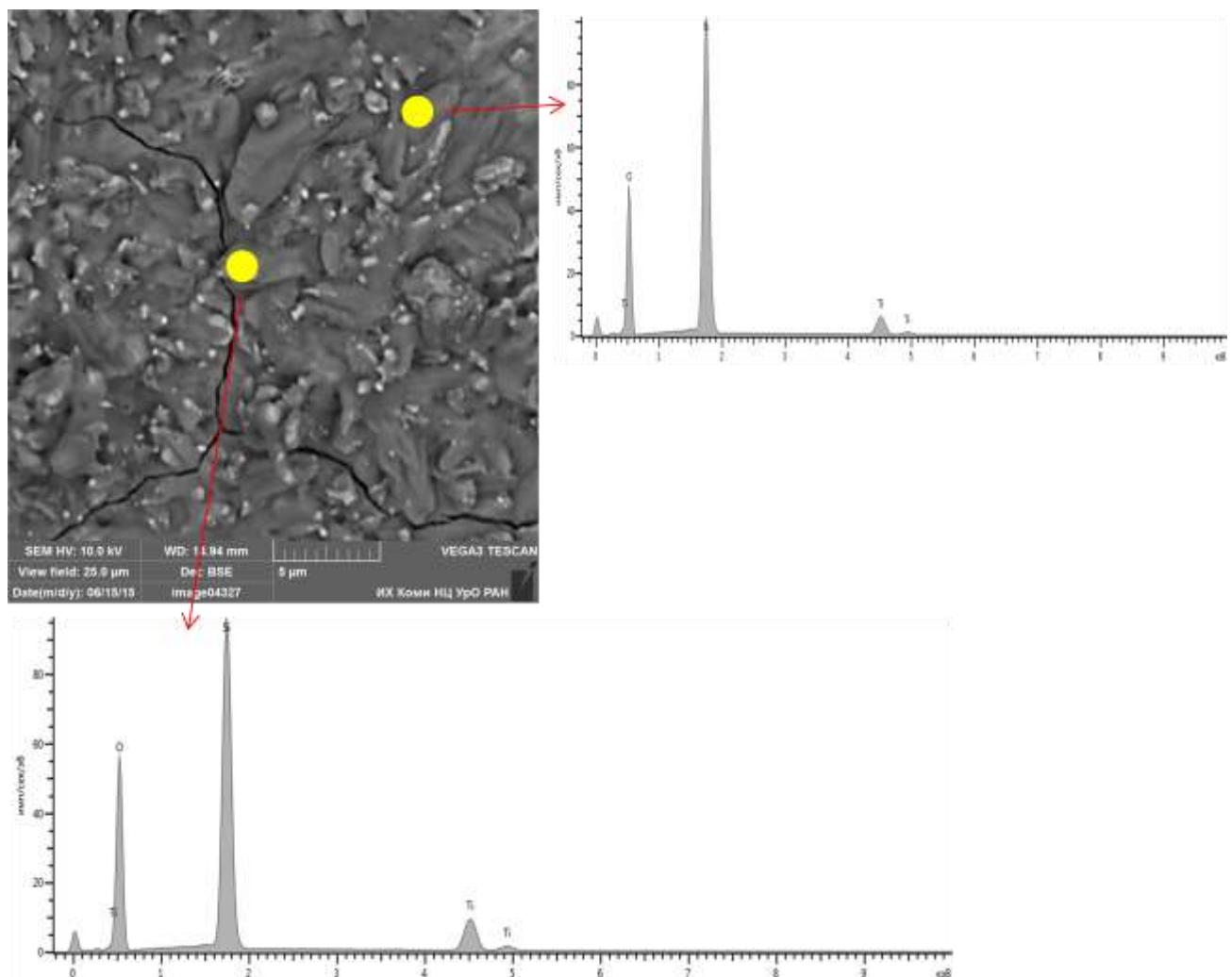


Рисунок 3.2 – Микроструктура и EDX-спектры поверхности гранулы TiO_2 после взаимодействия с газом SiO .

В продуктах взаимодействия титана ТПП-8 с газом SiO присутствуют преимущественно 2 фазы: Ti_5Si_3 и TiO. При этом оксидная фаза TiO обнаруживается лишь в образце, который во время термообработки находился в самой верхней секции реактора. Микроанализ поверхности ТПП-8 после взаимодействия с газом SiO показал картину, схожую с экспериментом с гранулами TiO_2 . На зернах титана растет кремнийсодержащая фаза, кислород сосредоточен в основном внутри титанового зерна (рисунок 3.3).

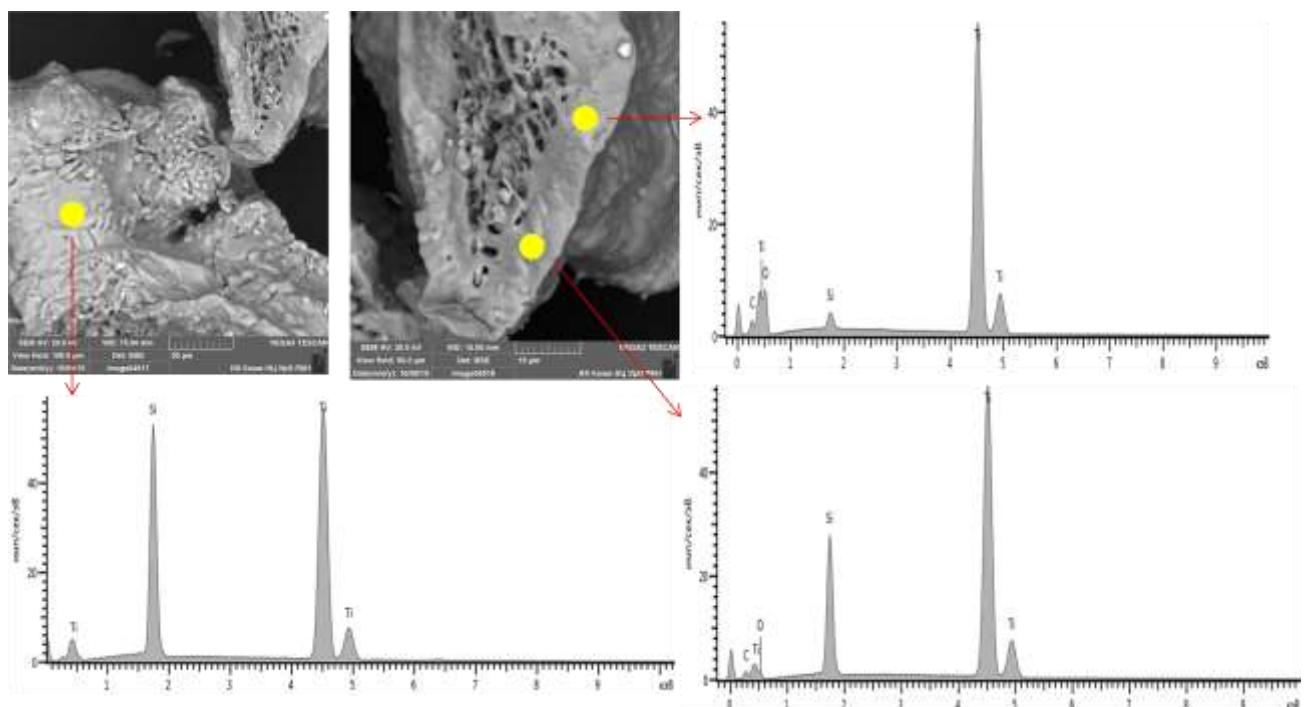


Рисунок 3.3 – Микроструктура и EDX-спектры поверхности зерна ТПП-8 после взаимодействия с газом SiO.

Проведенные эксперименты по химическому улавливанию газа SiO показали свою эффективность, но в тоже время выявили недостатки в разрабатываемой методике. Прежде всего, это касается выбора поглотителя. Кислородсодержащее соединение достаточно плохо улавливает газ SiO по сравнению с элементным титаном. На это указывает очень сильная газодинамика – порядка 60 Па в ходе термообработки, и 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.

Суммируя все эти факторы, были внесены некоторые изменения в разработку методики по высокотемпературному химическому улавливанию газа SiO. Для химического поглощения газа SiO мы взяли титан, но в металлической форме – достаточно узкие полоски, полученные вальцеванием титановой проволоки. Помимо этого снизили исходное количество источника газа SiO и уменьшили конструкцию реактора на одну секцию (см. рисунок 2.2. в разделе 2.5). Образцы титана (титановые полоски) после термообработки в газовой атмосфере SiO имеют обозначение ТП1, ТП2, ТП3, ТП4, ТП5, ТП6. Продолжительность термообработки для образцов ТП1 и ТП2 составляла 15 минут, для образцов ТП3-ТП6 – 60 минут.

Таблица 3.1 – Изменение масс образцов после термообработки титана в газовой атмосфере SiO₂

Образец	Секция реактора	Масса титана, г		Масса смеси Si+SiO ₂ , г		δm , %
		до термо-обработки	после термообработки	до термо-обработки	после термообработки	
ТП1	2	1.52	1.67	0.20	0.02	10.2
ТП2	3	0.98	0.10			0.9
ТП3	2	1.58	1.99	0.66	0.01	25.4
ТП4	3	0.92	1.04			13.4
ТП5	2	1.64	2.08	1.95	0.15	26.8
ТП6	3	0.91	1.13			24.1

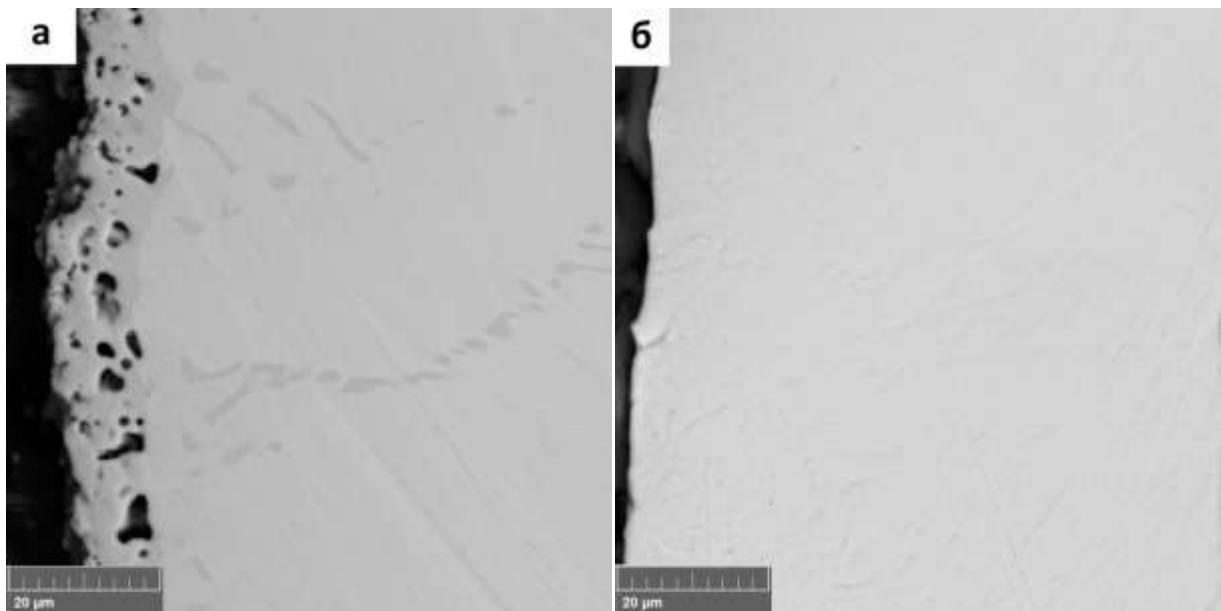
В таблице 3.1 приведены массы реакционной смеси Si+SiO₂ и титановых полосок до и после термической обработки. Данные показывают, что в процессе термообработки происходит увеличение массы титановых образцов ТП1-ТП6. По результатам взвешивания для них было рассчитано относительное увеличение массы (δm) (таблица 3.1). Эта величина напрямую связана со степенью протекания реакции взаимодействия титана с газом SiO, что в нашем случае можно рассматривать как реакцию силицирования титана. Величина δm может быть использована в качестве количественной характеристики степени силицирования титана. Установлено, что распределение значений δm образцов титана по секциям реактора носит неравномерный характер. Это обусловлено особенностями взаимного расположения секций реактора (глава 2, рисунок 2.2). Образование газа SiO происходит в секции 1, и далее поток SiO поступает в секцию 2, где расходуется на силицирование титана. Это ограничивает проникновение SiO в секцию 3 в начальный момент времени. В дальнейшем интенсивность химического взаимодействия газа SiO с титаном в секции 2 уменьшается, и он начинает проникать в секцию 3. Поэтому силицирование титана в секции 3 происходит в последнюю очередь.

Приведенные рассуждения хорошо согласуются с экспериментальными данными по прибавке массы образцов. При малой загрузке реакционной смеси Si+SiO₂ ($m = 0.20$ г) силицированию подвергся преимущественно образец, находившийся в секции 2, для него величина δm составила 10.2%. Силицирование образца, находившегося в секции 3, фактически не произошло, для него $\delta m = 0.9\%$. При более высокой загрузке смеси Si+SiO₂ ($m = 0.66$ г) и большем времени термообработки (60 мин) силицированию в разной степени подверглись образцы, находившиеся как в секции 2, так и в секции 3. Для них δm составило 25.4% и 13.4% соответственно. При еще более высокой загрузке реакционной смеси Si+SiO₂ ($m = 1.95$ г) образцы титана в секциях 2 и 3 просилицировались приблизительно в равной степени. Для них δm составило 26.8% и 24.1% соответственно. Сопоставляя изменения масс образцов, можно утверждать, что химическое связывание газа SiO с титаном уменьшается по мере его

силицирования. При величине δm , равной 26-27 %, достигается насыщение, и дальнейшее взаимодействие газа SiO с титаном прекращается.

Помимо увеличения массы образцов титана наблюдается значительное уменьшение массы реакционной смеси Si+SiO₂. Потери массы при различной загрузке и продолжительности термообработки составляют 92-99 %.

На рисунке 3.4 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, который в ходе эксперимента контактировал с газом SiO в наименьшей степени. На поверхности этого образца слой не обнаружен. В целом можно заключить, что толщина слоя, сформировавшегося на титановых полосках, коррелирует с относительным увеличением массы образцов (δm), т.е. чем толще слой, тем величина δm больше. Так, например, для образца ТП5 величина δm равна 26.8%, а для образца ТП2 величина δm составляет всего лишь 0.9%.



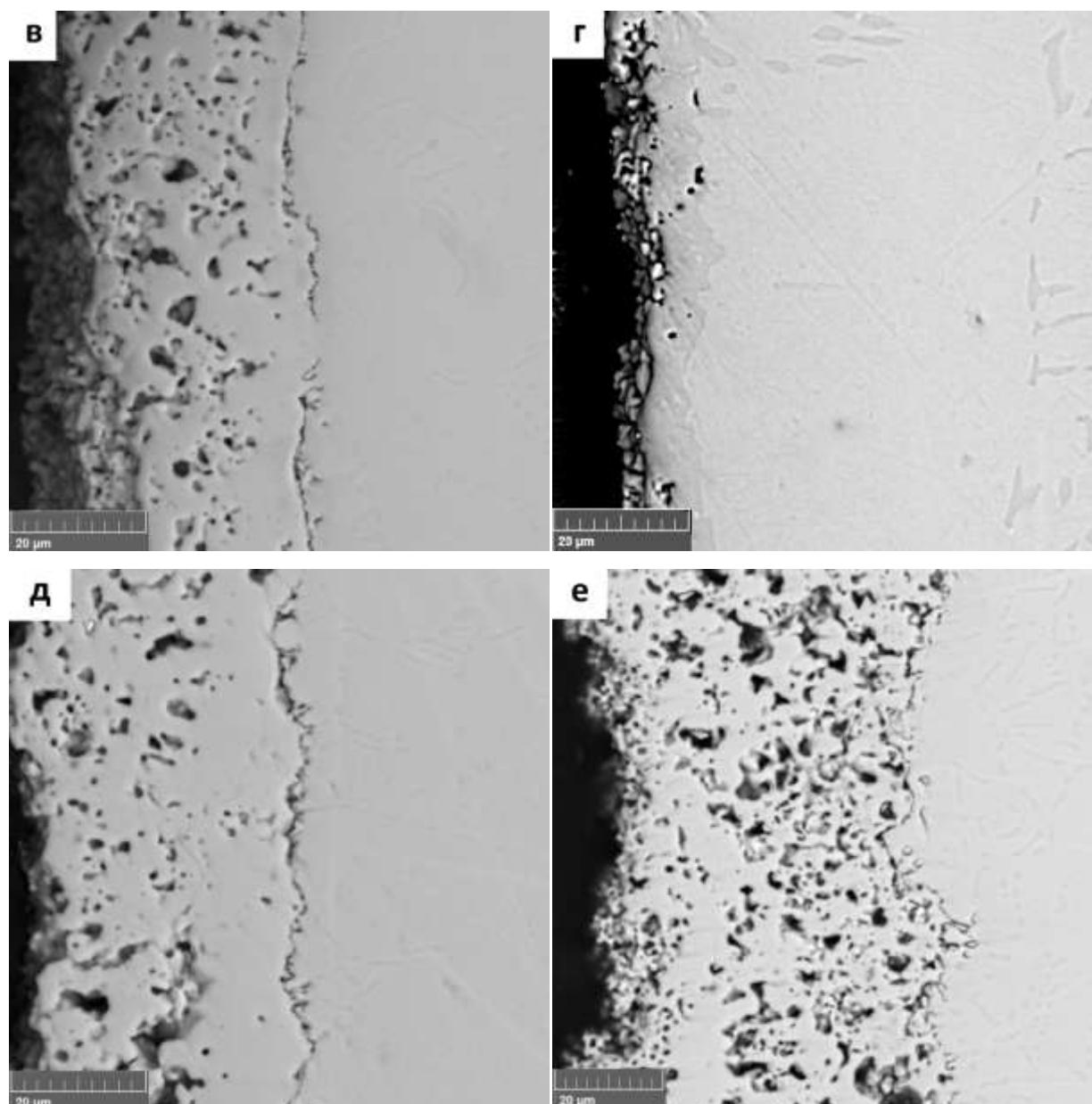


Рисунок 3.4 – Микроструктура титановых полосок после термообработки в газовой атмосфере SiO: а-ТП1, б-ТП2, в-ТП3, г-ТП4, д-ТП5, е-ТП6.

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 3.2). 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 3.5, 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 решётку 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 $0.4 \leq x \leq 1$.

Таблица 3.2 – Результаты локального EDX-анализа титановых полосок после их термообработки в газовой атмосфере SiO.

Образец	δm , %	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	$TiO_{0.7}$

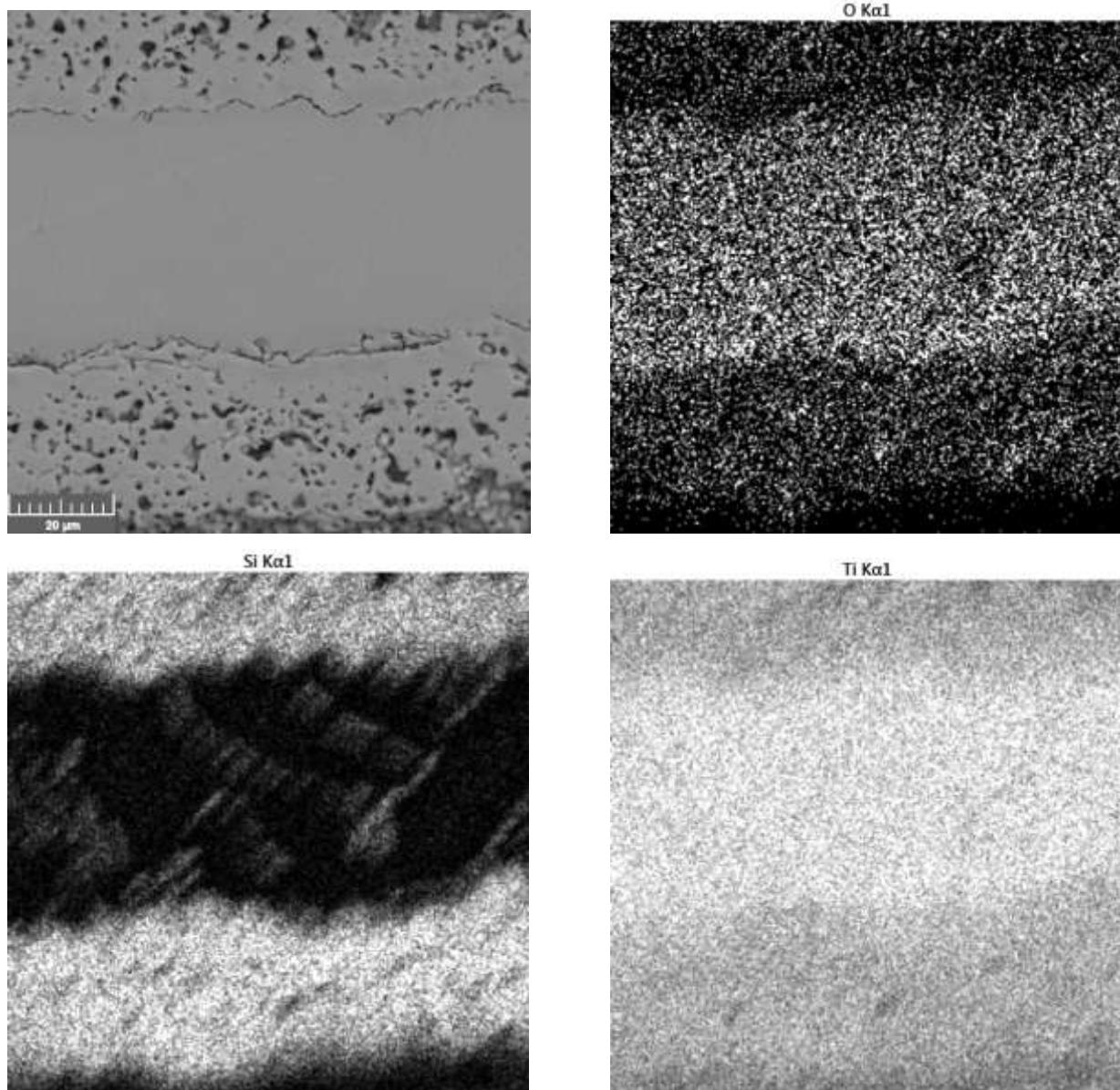


Рисунок 3.5 – Микроструктура и данные EDX-картирования по элементам образца ТПЗ.

Наличие кремния в сформировавшемся слое и его распределение по образцу титана после силицирования также определено локальным микроанализом по линии профиля титановой полоски после силицирования (рисунок 3.6). Установлено, что максимальное содержание кремния детектируется в слое, а во внутренней части образца содержание кремния незначительное. Микроструктура слоя имеет вид оплавленных зерен, спекшихся между собой. В целом такая структура характерна для силицидов, что и подтверждается EDX-анализом – основная фаза слоя это силицид титана.

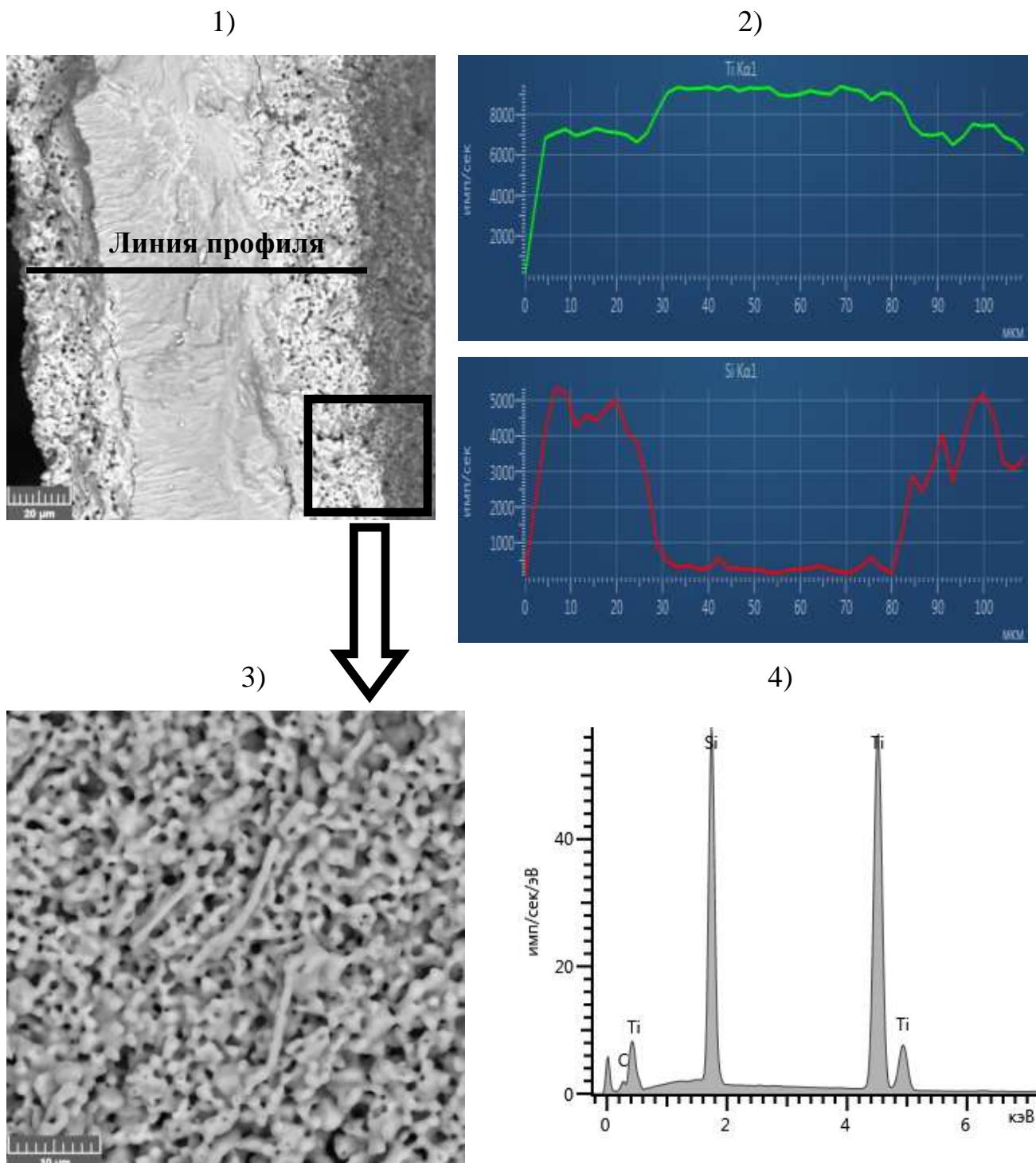
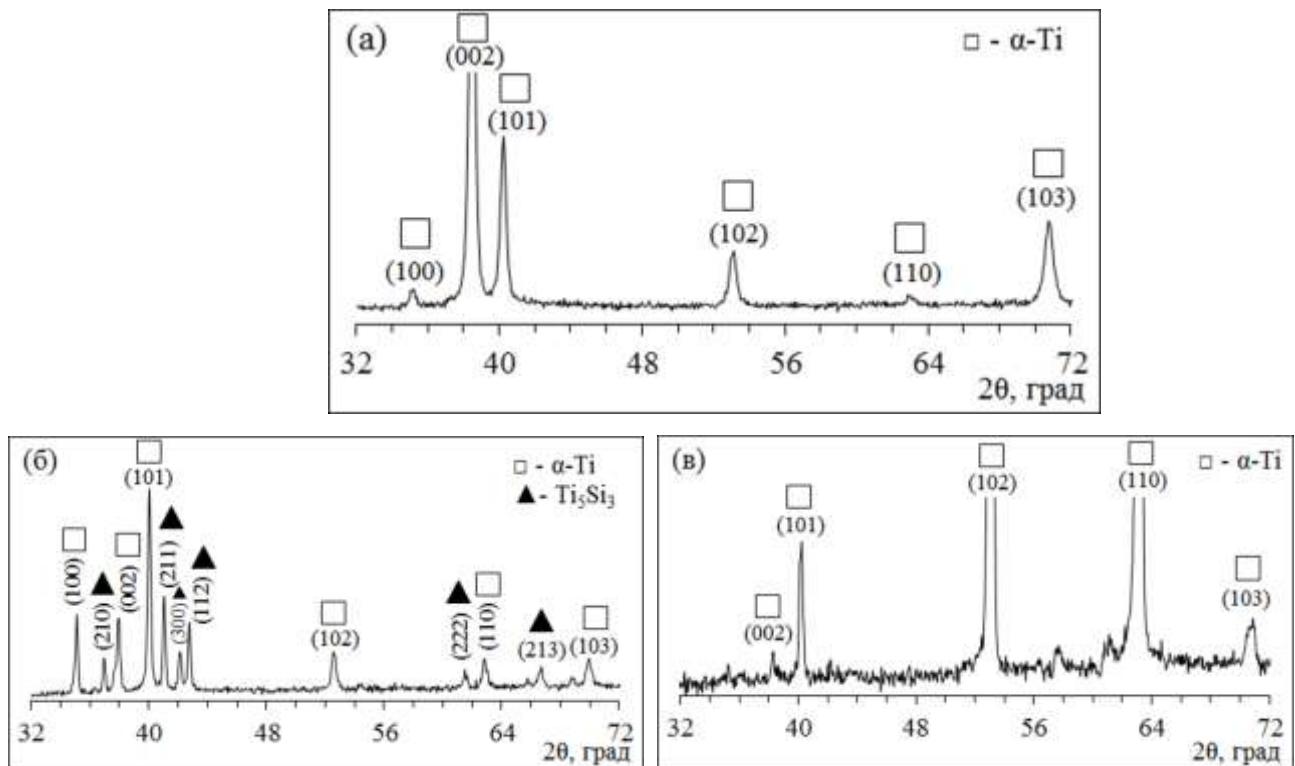


Рисунок 3.6 – Микроструктура и EDX-анализ образца ТП3. 1 – микроструктура поперечного среза, 2 – данные EDX-анализа в профиль на поперечном срезе, 3 – увеличенный вид поверхности силицидного слоя на титане, 4 – EDX-спектр поверхности силицидного слоя.

Во внутренней части образца титановых полосок после силицирования газом SiO наблюдается высокое содержание кислорода (таблица 3.2, рисунок 3.5).

Атомы кислорода распределены равномерно по всему объему фазы $\alpha\text{-Ti(O}_y\text{)}$, и их содержание изменяется от 10 до 34 ат. % в зависимости от величины δm . В пересчёте на химическую формулу концентрация кислорода в $\alpha\text{-Ti(O}_y\text{)}$ варьируется в интервале $y = 0.1 \div 0.5$.

На рисунке 3.7 представлены участки дифрактограмм образцов титана до и после силицирования в газовой атмосфере SiO . В таблице 3.3 представлен фазовый состав этих образцов на основе обработанных дифрактограмм. Согласно этим данным, основным продуктом силицирования титана является фаза, близкая по структуре к Ti_5Si_3 . На это указывают рентгеновские пики в области углов 2θ : $36^\circ\text{-}38^\circ$, $41^\circ\text{-}43^\circ$, $61^\circ\text{-}62^\circ$, $66^\circ\text{-}68^\circ$. Однако положения пиков несколько смещены в сторону больших углов 2θ по отношению к чистому силициду Ti_5Si_3 , что указывает на образование твердого раствора. Очевидно, фазой, образующейся при силицировании титана, является $\text{Ti}_5\text{Si}_3\text{O}_x$. В образцах ТП3, ТП5, ТП6 содержание $\text{Ti}_5\text{Si}_3\text{O}_x$ является наибольшим, что согласуется с прибавкой массы образцов титана после термообработки. В образце ТП2 фаза $\text{Ti}_5\text{Si}_3\text{O}_x$ не обнаружена.



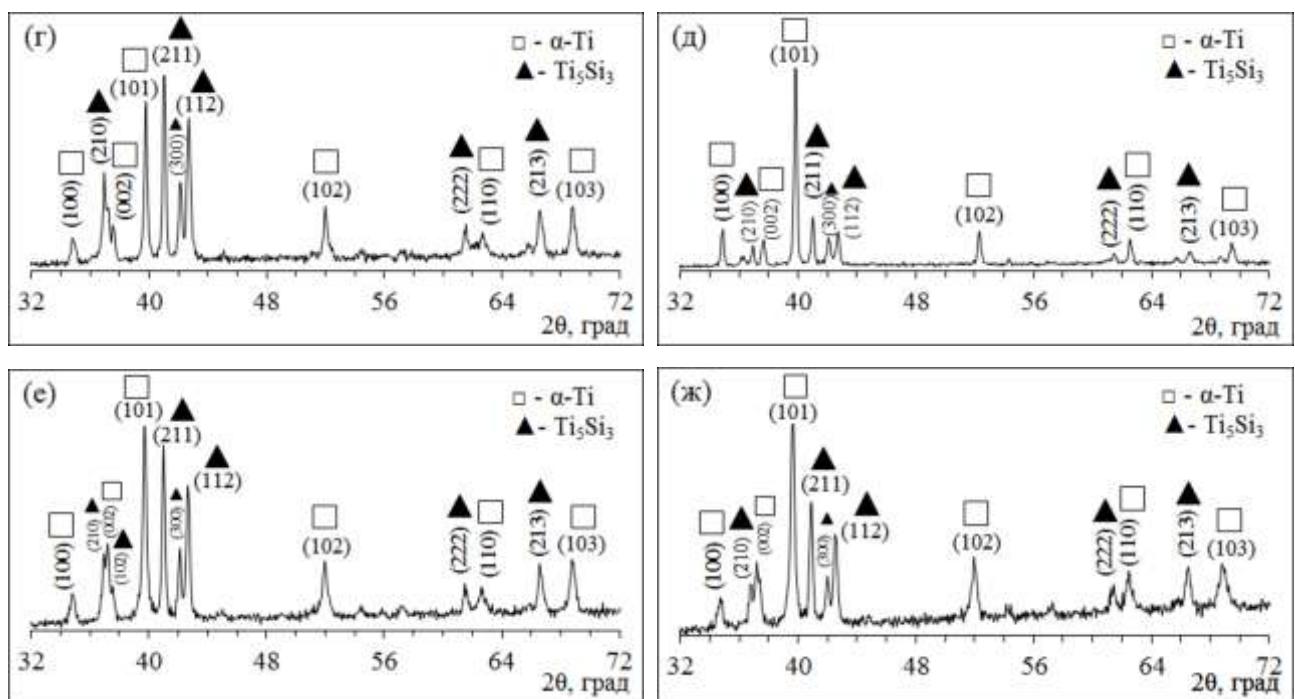


Рисунок 3.7 – Дифрактограммы титановых полосок до и после термообработки: а-исходный образец титана, б-ТП1, в-ТП2, г-ТП3, д-ТП4, е-ТП5, ж-ТП6.

Таблица 3.3 – Фазовый состав образцов титана после силицирования в газовой атмосфере SiO (по данным РФА).

Образец	α -Ti (α -Ti(O _y)), об.%	Ti ₅ Si ₃ (Ti ₅ Si ₃ O _x), об.%
ТП1	52	48
ТП2	100	-
ТП3	21	79
ТП4	60	40
ТП5	26	74
ТП6	25	75

На рисунке 3.8 представлена зависимость объема элементарной ячейки фазы Ti₅Si₃O_x от относительной прибавки массы образцов в ходе силицирования (δm). С увеличением величины δm объем элементарной ячейки Ti₅Si₃O_x уменьшается. Согласно литературным данным [172-174], внедрение атомов

кислорода в Ti_5Si_3 приводит к уменьшению объема его кристаллической решетки. Таким образом, можно заключить, что с увеличением δm концентрация кислорода в силициде титана возрастает. Это согласуется с данными EDX-анализа для фазы $Ti_5Si_3O_x$.

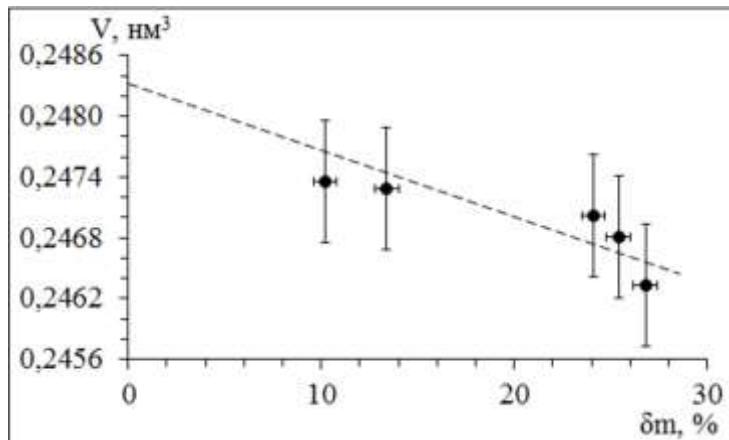


Рисунок 3.8 – График зависимости объема элементарной ячейки фазы $Ti_5Si_3O_x$ от относительной прибавки массы образцов (δm).

После силицирования образцов титана рентгеновские пики фазы α -Ti смещаются в область меньших углов (рисунок 3.7), что указывает на изменение параметров ее кристаллической решетки. На рисунке 3.9 представлена зависимость объема элементарной ячейки α -Ti от относительной прибавки массы образцов в ходе силицирования (δm). С увеличением δm значения объема элементарной ячейки возрастают. Согласно литературным данным [175-178], увеличение объема элементарной ячейки может происходить в результате внедрения атомов кислорода в кристаллическую решетку α -Ti. Это приводит к образованию твердого раствора α -Ti(O_y) с максимальным содержанием кислорода 33.3 ат. %, что соответствует субоксиду титана $TiO_{0.5}$. Присутствие кислорода в фазе α -Ti после ее силицирования газом SiO также подтверждается данными EDX-анализа (таблица 3.2, рисунок 3.5).

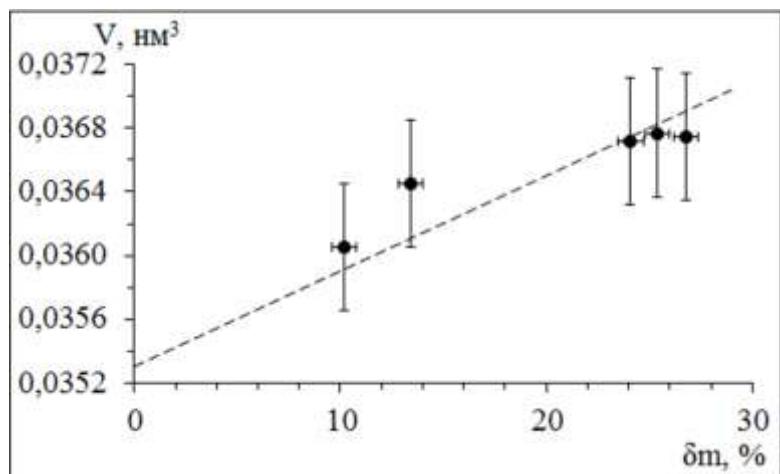


Рисунок 3.9 – График зависимости объема элементарной ячейки α -Ti от относительной прибавки массы образцов (δm).

Таким образом, термическая обработка металлического титана в газовой атмосфере SiO при 1350°C приводит к силицированию титана с формированием на его поверхности пористого слоя $\text{Ti}_5\text{Si}_3\text{O}_x$ ($0.4 \leq x \leq 1$). Одновременно с этим происходит внедрение атомов кислорода в кристаллическую решетку α -титана с образованием твердого раствора $\alpha\text{-Ti(O}_y\text{)}$ ($0.1 \leq y \leq 0.5$). 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. Однако по мере силицирования эффективность поглощения газа SiO ухудшается, и в условиях эксперимента, реализованных в настоящей работе, максимальное поглощение SiO составило 26-27 % от исходной массы титана. С учетом этого титан можно рекомендовать в качестве химического поглотителя газа SiO при проведении высокотемпературных химических процессов с участием SiO в лабораторных условиях. Вместе с тем, силицирование металлического титана в газом SiO можно использовать для формирования на титановых изделиях функциональных покрытий на основе $\text{Ti}_5\text{Si}_3\text{O}_x$, характеризующихся хорошей адгезией к субстрату. Это потенциально позволяет расширить области технического и биомедицинского использования титана.

ГЛАВА 4. СИЛИЦИРОВАНИЕ КАРБИДОВ ПЕРЕХОДНЫХ МЕТАЛЛОВ ГАЗОМ SiO

Проведение исследований по силицированию титана показало, что процессы с участием газа SiO имеют свои особенности. Поэтому использование трехсекционного реактора, который мы использовали для силицирования титана, для изучения процессов силицирования карбидных порошковых материалов недопустимо по ряду причин. Во-первых, неравномерное воздействие газа SiO на исследуемые образцы, обусловленное особенностями взаимного расположения секций реактора. 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,monoоксид кремния SiO 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. 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. Принимая во внимание все эти важные особенности, были спроектированы несколько видов лабораторных реакторов, в которых проводили эксперименты по силицированию карбидных порошков.

4.1 Силицирование порошков TiC газом SiO

Исследования по силицированию порошков карбида титана TiC в газовой атмосфере SiO проводили в реакторе (реактор «А»), схема которого представлена на рисунке 4.1. Это первоначальная схема реактора открытого типа (реактор «А»), состоящего из корундовых тиглей тарельчатой формы марки КВПТ, в каждый из которых помещали исследуемый порошок (в данном случае карбид титана TiC). Реакционным источником газа SiO являлась эквимолярная смесь порошков Si и SiO₂ в виде компактированной таблетки. Тигель с источником газа SiO размещали в верхней части конструкции. Всю конструкцию из тиглей размещали на корундовом поддоне. Тигельную сборку накрывали корундовым колпаком для удерживания над исследуемыми порошками газовой атмосферы с высоким содержанием SiO. Газовые продукты силицирования (газ CO) и непрореагировавший SiO через технологические зазоры попадали в секцию с химическим поглотителем SiO. В качестве химического поглотителя газа SiO использовали металлический титан.

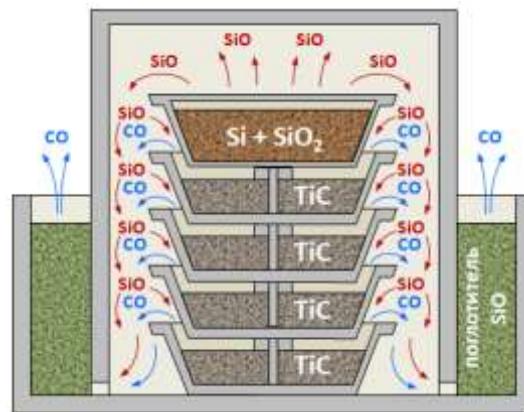


Рисунок 4.1 – Схема лабораторного реактора для силицирования карбидных порошковых материалов (реактор «А»).

Термическую обработку собранного и загруженного реактора проводили в вакуумной шахтной электропечи сопротивления при непрерывной откачке газообразных продуктов. Совместно с вакуумной печью использовали ионизационно-термопарный вакуумметр ВИТ-3 с манометрическими преобразователями ПМИ-10-2 и ПМИ-2. Режим термообработки включал в себя

нагрев со скоростью 500 °С/ч, изотермическую выдержку при 1350°С в течение 1 часа, охлаждение со скоростью 500 °С/ч до 500°С и далее свободное охлаждение с выключенной печью.

Особенность реактора «А» состояла в том, что газ SiO, генерируемый в верхнем тигле, постепенно распространяется внутри объема реактора сверху вниз и взаимодействует с порошком TiC. Однако на практике силицирование порошков TiC произошло неравномерно. Это выражено в неравномерном прибавлении 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 (разница в прибавке 0.6 %). В тиглях посередине прибавка массы составила 1.9 % и 1.7 %.

Анализ рентгенограмм образцов TiC после силицирования в газовой атмосфере SiO показал, что основным продуктом силицирования порошков TiC в газовой атмосфере SiO является карбидосилицид титана Ti_3SiC_2 (рисунок 4.2). Оценка количественного содержания Ti_3SiC_2 в образцах TiC после силицирования показала явный разброс в зависимости от расположения тиглей в реакторе. Так, в нижних тиглях содержание Ti_3SiC_2 составляло всего 2 об.%, а в верхних достигало 10 об.%. В тиглях, расположенных посередине, содержание Ti_3SiC_2 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.

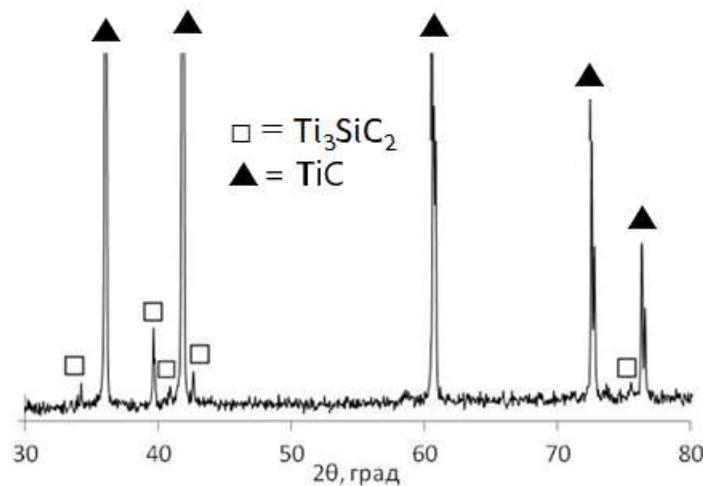


Рисунок 4.2 – Рентгенограмма образца карбида титана после силицирования газом SiO .

Однако стоит заметить, что суть процесса силицирования как раз заключается в том, чтобы количественное содержание MAX-фазы Ti_3SiC_2 было не слишком значительным по отношению к основной фазе – карбиду титана. Нам важно, чтобы фаза TiC осталась структурно неизменной в ходе силицирующей обработки, а MAX-фаза Ti_3SiC_2 , которая образовалась, улучшила термомеханические свойства порошков. Таким образом, силицирование газом SiO должно привести к химическому модифицированию карбидных порошков, а не к их деформации или химическому превращению в другое соединение. В связи с этим особое внимание будет уделено микроструктуре карбидных порошков, прошедших стадию силицирования в сравнении с исходными карбидными порошками. 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.

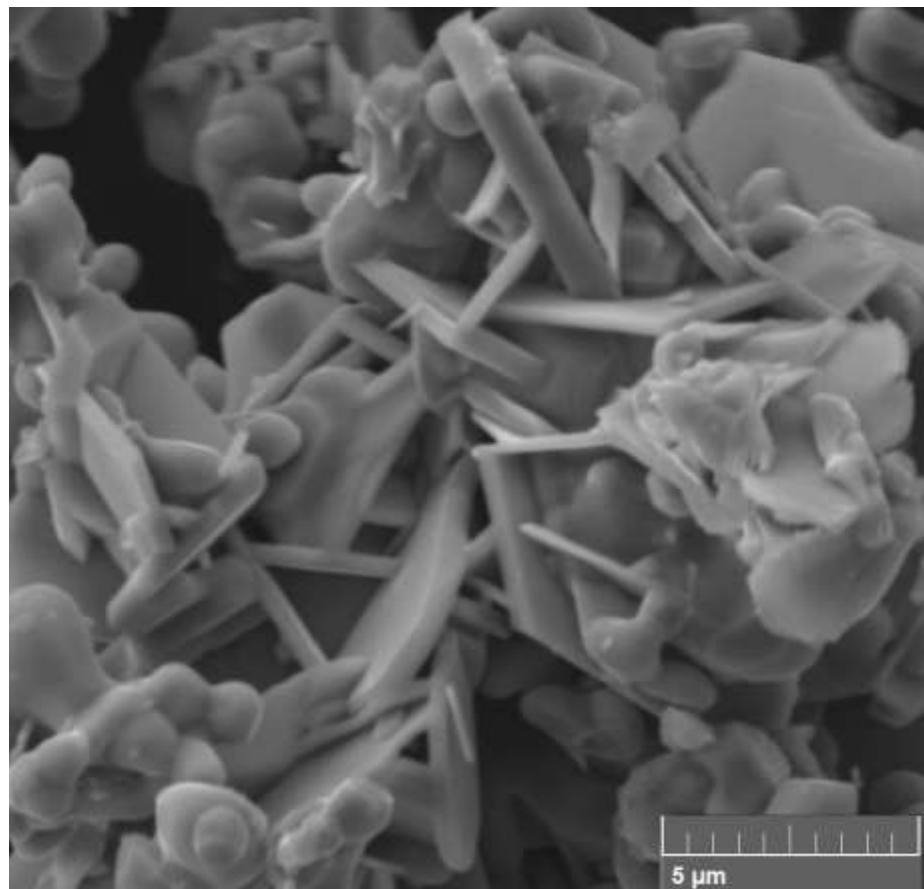
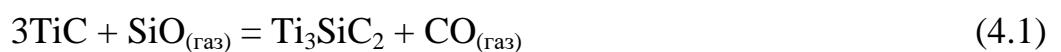


Рисунок 4.3 – Микроструктура порошка TiC после силицирования газом SiO.

Исходя из представленных результатов, можно заключить, что силицирование порошков TiC газом SiO протекало в соответствии с реакцией:



Однако градиент в прибавке массы и в количественном содержании Ti_3SiC_2 не позволяет в полной мере использовать реактор «А» для проведения дальнейших исследований. Для улучшения эффективности протекания процессов силицирования карбидных порошков, схему реактора изменили, поместив тигель с источником газа SiO (эквимолярная смесь порошков Si и SiO_2 в виде компактированной таблетки) в центр конструкции (реактор «Б», рисунок 4.4). В результате использования этой схемы реактора удалось существенно улучшить разброс в прибавке массы образцов TiC после силицирования газом SiO. Так, прибавка массы на порошках карбида титана в тиглях составила 2.5 – 2.8 %

(разница в прибавке 0.3 %). Как и в предыдущем случае, основным продуктом силицирования порошков TiC был карбидосилицид титана Ti_3SiC_2 .

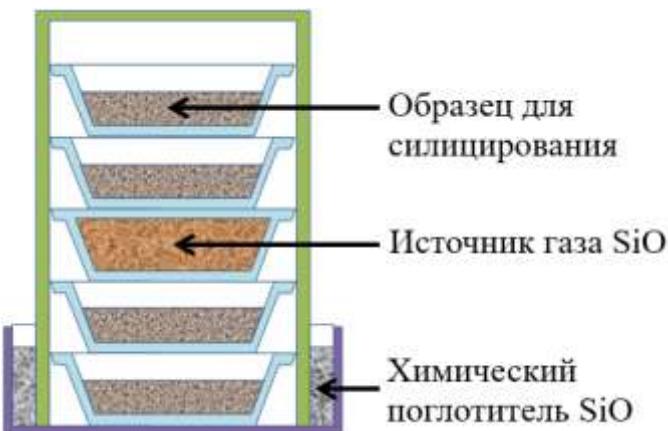


Рисунок 4.4 – Схема лабораторного реактора для силицирования карбидных порошковых материалов (реактор «Б»).

Проведение силицирующей обработки карбидных порошков TiC газом SiO в условиях открытого реактора показало неравномерность силицирования. Это, по всей видимости, обусловлено возникновением высоких градиентов концентрации газов SiO и CO вдоль направления их течения. Изначально предполагалось, что свободное удаление из реакционного объема газообразных продуктов, в частности газа CO, будет происходить через специальные технологические зазоры. Однако и реакция силицирования заканчивается очень быстро, потому что эквимолярная смесь Si+SiO₂ при 1350°C расходуется достаточно быстро.

Для того чтобы выровнять концентрацию газов SiO и CO внутри реактора, мы изменили тип реактора с открытого на полузакрытый тип (реактор «В»), где отвод газов из реакционного объема существенно затруднен. Однако в этом случае газ CO, который является продуктом реакции (4.1), 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 СО непосредственно внутри реактора. При этом особенно выигрышно выглядела бы ситуация, при которой газ СО 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+SiO₂, содержащей в своем составе существенный избыток элементарного кремния. В частности, для силицирования порошков TiC в качестве материала, генерирующего при нагревании газ SiO, мы использовали гранулированную механическую смесь состава x·Si + SiO₂, где x = 9 (т.е. 9Si+SiO₂).

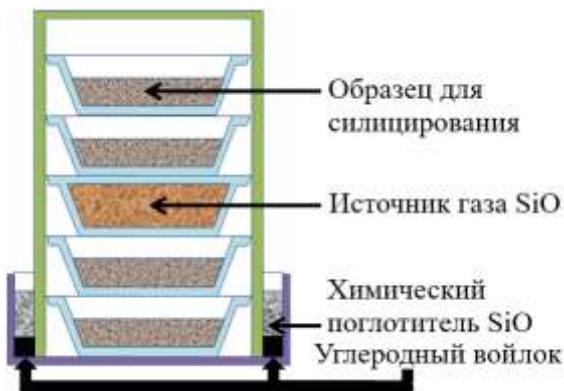


Рисунок 4.5 – Схема лабораторного реактора для силицирования карбидных порошковых материалов (реактор «B2»).

Эксперименты по силицированию порошков TiC в условиях полузакрытого типа реактора (реактор «В») проводили в двух вариантах. В первом из них («В1»), тигель с гранулированной смесью 9Si+SiO₂ располагали вверху реактора (как в случае с реактором «А»). Особенность полузакрытого реактора заключается в том, что технологические зазоры в конструкции реактора были плотно закрыты углеродным войлоком. В качестве химического поглотителя газа SiO использовали активированный уголь марки БАУ-А фракции 1.6-2.5 мм. Термическую обработку собранного и загруженного реактора проводили в вакуумной электропечи при непрерывной откачке газообразных продуктов.

Режим термообработки включал в себя нагрев со скоростью 500°C/ч до 1200°C, 200°C/ч до 1300°C, 100°C/ч до 1350°C, изотермическую выдержку при 1350°C в течение 3 часов, охлаждение со скоростью 500°C/ч до 500°C и далее свободное охлаждение с выключенной печью.

Как и в случае с реактором «А», силицирование порошков TiC прошло несколько неравномерно, что выражено в различной прибавке массы образцов после завершения реакции и различном содержании продукта реакции силицирования – карбидосилицида Ti_3SiC_2 . Но стоит отметить, что это различие достаточно закономерно. Содержание Ti_3SiC_2 в верхнем тигле, находящемся ближе всего к источнику газа SiO, составило порядка 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 полузакрытого реактора («В2») (рисунок 4.5), тигель с гранулированной смесью 9Si+SiO₂ располагали посередине реактора, по два тигля с порошком TiC располагали сверху и снизу от тигля с источником SiO (как в случае с реактором «Б»). Как и в первом случае («В1»), технологические зазоры в конструкции реактора были плотно закрыты углеродным войлоком. В качестве химического поглотителя газа SiO использовали активированный уголь марки БАУ-А фракции 1.6-2.5 мм. Термическую обработку собранного и загруженного реактора проводили в вакуумной электропечи при непрерывной откачке газообразных продуктов. Режим термообработки включал в себя нагрев со скоростью 500°C/ч до 1000°C, 200°C/ч до 1300°C, 100°C/ч до 1380°C, изотермическую выдержку при 1380°C в течение 3 часов, охлаждение со скоростью 500°C/ч до 500°C и далее свободное охлаждение с выключенной печью.

В данном эксперименте разброс по прибавке массы образцов на порошках TiC имеется, но его характер немного сглажен по сравнению с экспериментом в реакторе «В1». Так, наибольшая прибавка массы составила 3.54 % в самом

нижнем тигле с порошком TiC. В остальных тиглях прибавка массы была несколько ниже и составила 2.2 – 2.86 %. При этом, содержание продукта реакции силицирования – карбидосилицида титана Ti_3SiC_2 было практически одинаковым по всем тиглям и составило порядка 3 – 5 об.%. По данным рентгенофлуоресцентного анализа отношение содержания кремния к титану составляет 0.04.

Использование в реакторе «В» гранулированной смеси 9Si+SiO₂ 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+SiO₂. Т.е. кремний взаимодействует и с диоксидом кремния в указанной реакционной смеси, и с газом CO, образующимся при силицировании карбида титана по реакции (4.1).

Для того чтобы полностью нивелировать разницу в прибавке массы образцов и в содержании Ti_3SiC_2 в продуктах силицирования, источник с газом SiO был помещен непосредственно в тигель с образцом для силицирования (реактор «Г», рисунок 4.6). Реактор состоял из пяти последовательно поставленных друг на друга корундовых тиглей тарельчатой формы марки КВПТ, в каждый из которых помещали исследуемый порошок. В этих же тиглях размещали тигли меньшего размера с реакционной порошковой смесью Si+SiO₂ (эквимолярная смесь). Тигельную сборку накрывали корундовым колпаком для удерживания над исследуемыми порошками газовой атмосферы с высоким содержанием SiO. Газовые продукты силицирования и непрореагировавший SiO через технологические зазоры попадали в секцию с химическим поглотителем SiO. В качестве химического поглотителя газа SiO использовали металлический титан или активированный уголь марки БАУ-А. Термическую обработку

собранного и загруженного реактора проводили в вакуумной электропечи при непрерывной откачке газообразных продуктов. Режим термообработки включал в себя нагрев со скоростью 500 °C/час, изотермическую выдержку при температурах 1350 – 1500°C в течение 30 – 60 минут, охлаждение со скоростью 500 °C/час до 700°C и далее свободное охлаждение с выключенной печью.

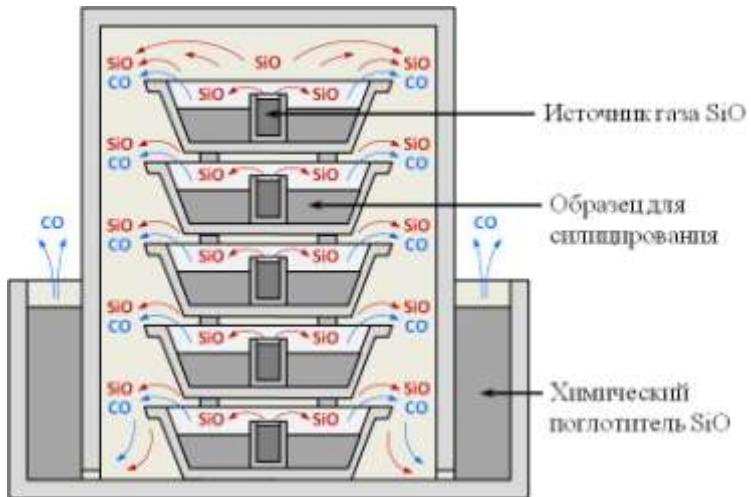


Рисунок 4.6 – Схема лабораторного реактора для силицирования карбидных порошковых материалов (реактор «Г»).

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 4.1 приведены массы реакционной смеси $\text{Si}+\text{SiO}_2$ и порошков карбида титана до термической обработки, относительное увеличение массы порошков TiC после силицирования, результаты РФА образцов карбида титана после силицирования. 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 $\text{Si}+\text{SiO}_2$, которое во всех экспериментах составило 66 – 96%. Минимальные потери массы смеси $\text{Si}+\text{SiO}_2$ наблюдались в экспериментах с продолжительностью изотермической выдержки в 30 минут, тогда как при выдержке в 60 минут потери массы составляли более 85%.

Таблица 4.1 – Исходные массы компонентов и результаты РФА после силицирования порошков TiC.

№ опыта	Масса, г		T _{обжига} , °C	Время обжига, мин	Δm, %	Фазовый состав порошков TiC после силицирования (по данным РФА), об.%	
	TiC	Si+SiO ₂				TiC	Ti ₃ SiC ₂
1	25	1	1350	30	2.1	98	2
2	25	2	1350	30	3.1	98	2
3	25	2	1350	60	4.1	97	3
4	10	2	1350	60	4.8	86	14
5	20	2.5	1350	60	3.1	90	10
6	20	2.5	1400	60	3.2	92	8
7	25	2	1500	60	2.2	75	25

Δm – относительное увеличение массы порошков TiC после силицирования газом SiO

В результате силицирующей обработки газом SiO наблюдалось увеличение массы порошков TiC. Было установлено, что изменение массы образцов TiC после силицирования равномерное по всему реактору, независимо от местоположения тиглей в реакторе. По результатам взвешивания образцов TiC после силицирования было рассчитано относительное увеличение массы Δm. Эта величина напрямую связана со степенью протекания реакции силицирования карбida титана в газовой атмосфере SiO и может быть использована в качестве количественной характеристики степени силицирования. Установлено, что прибавка массы образцов TiC происходит независимо от исходной загрузки исходных реагентов и режима термообработки.

Анализ рентгенограмм показал, что в результате силицирования порошков карбida титана в газовой атмосфере SiO при температурах 1350 – 1500°C происходит образование бескислородного кремнийсодержащего соединения –

карбосилицида титана Ti_3SiC_2 (таблица 4.1). Количественное содержание фазы Ti_3SiC_2 в образцах варьируется в зависимости от величины Δm , исходной загрузки порошков TiC и реакционной смеси Si+ SiO_2 . При силицировании порошков TiC были получены образцы с содержанием в них Ti_3SiC_2 в интервале 2 – 25 об.%. На рисунке 4.7 представлены рентгенограммы образцов карбида титана после силицирования газом SiO. Интенсивность пиков фазы Ti_3SiC_2 на рентгенограммах закономерно возрастает с увеличением содержания карбосилицида титана в продуктах силицирования.

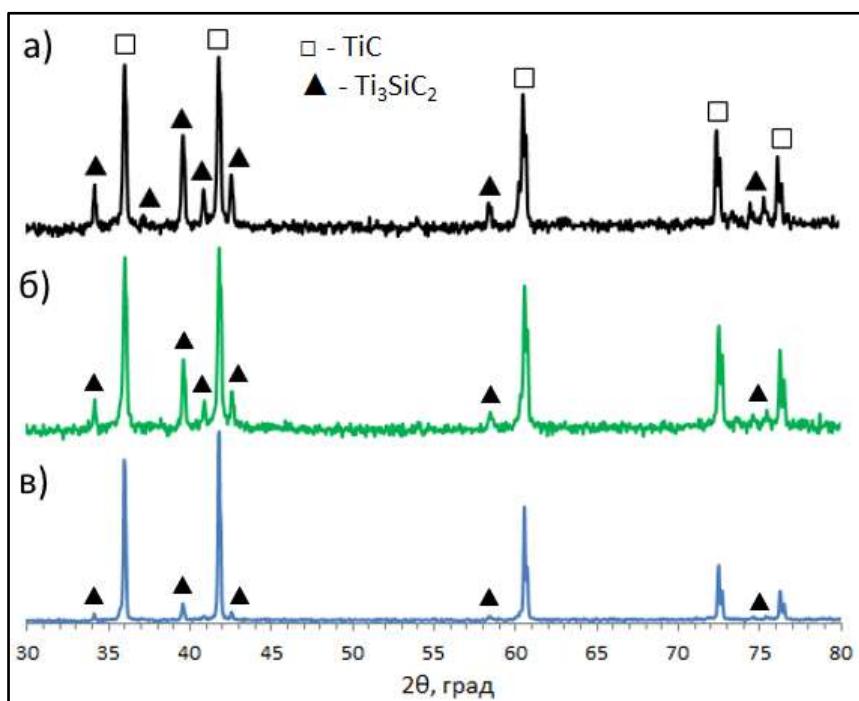


Рисунок 4.7 – Рентгенограммы порошков TiC после силицирования: а – образец 7, б – образец 4, в – образец 3.

Микроструктура порошка карбида титана TiC после силицирования в газовой атмосфере SiO представлена на рисунке 4.8. Зёरна 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.

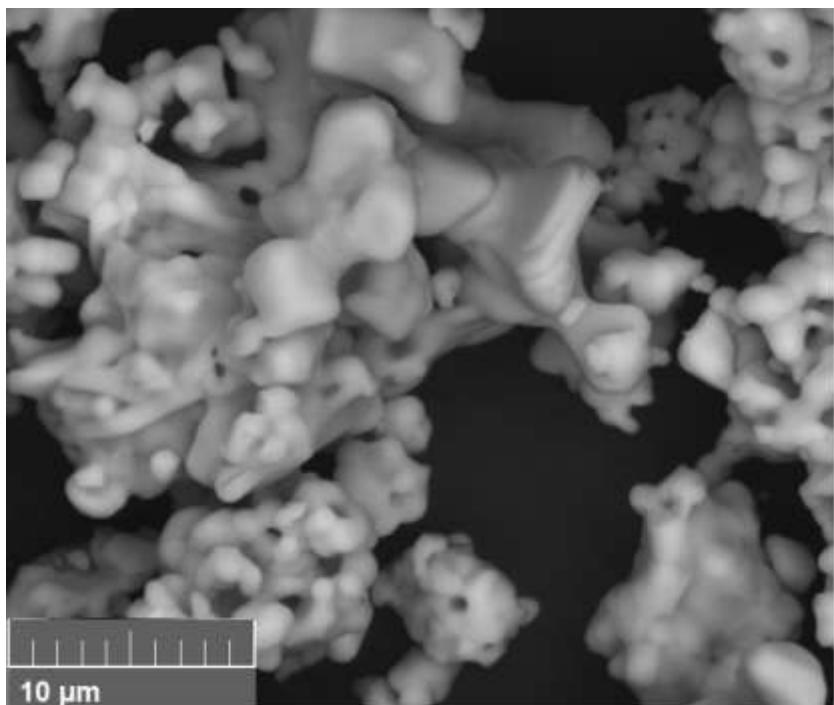


Рисунок 4.8 – Микроструктура порошка TiC после силицирования газом SiO.

На основании представленных экспериментальных данных установлено и подтверждено, что термическая обработка порошков TiC в газовой атмосфере SiO при температурах 1350 – 1500°C приводит к их силицированию. В результате силицирования на поверхности порошков карбида титана образуется бескислородное кремнийсодержащее соединение – карбосилицид титана Ti_3SiC_2 . Количество содержание его напрямую зависит от исходной загрузки реакционной смеси $Si+SiO_2$, т.е. от суммарного количества газа SiO, поступившего в реакционную зону в ходе силицирования. В целом процессы силицирования порошков TiC в газовой атмосфере SiO можно описать реакцией (4.1). Кроме того, представленный процесс силицирования порошков TiC можно рассматривать как химическое модифицирование порошков TiC, при котором не изменяется исходная структура самого карбида, а заметные изменения происходят на микроуровне.

Анализ титановых полосок из секции с химическим поглотителем SiO показал, что в ходе эксперимента происходит увеличение массы металлического титана, взятого в качестве химического поглотителя SiO. Установлено, что прибавка массы титана (δm) в различных экспериментах составляла от 15 до 19 %. Анализ фазового состава титана из секции с химическим поглотителем SiO после проведения высокотемпературного силицирования карбидных порошков показал наличие фазы силицида титана Ti_5Si_3 . Однако положения рентгеновских пиков этой фазы немного смещены в сторону больших углов 2θ по сравнению с пиками для Ti_5Si_3 из справочных данных, а рентгеновские пики фазы α -Ti смещены в область меньших углов. Этот результат закономерен и полностью совпадает с результатами, описанными в главе 3.

4.2 Силицирование порошков TaC газом SiO

Эксперименты по высокотемпературному силицированию порошков карбида тантала TaC газом SiO проводили в лабораторном реакторе «Г» (см. рисунок 4.6). Реактор состоял из пяти последовательно поставленных друг на друга корундовых тиглей тарельчатой формы марки КВПТ, в каждый из которых помещали исследуемый порошок карбида тантала. В этих же тиглях размещали тигли меньшего размера с реакционной порошковой смесью $Si+SiO_2$ (эквимолярная смесь). Тигельную сборку накрывали корундовым колпаком для удерживания над исследуемыми порошками газовой атмосферы с высоким содержанием SiO. Газовые продукты силицирования и непрореагировавший SiO через технологические зазоры попадали в секцию с химическим поглотителем SiO. В качестве химического поглотителя газа SiO использовали металлический титан. Термическую обработку собранного и загруженного реактора проводили в вакуумной электропечи при непрерывной откачке газообразных продуктов. Режим термообработки включал в себя нагрев со скоростью 500 °C/ч, изотермическую выдержку при температуре 1400°C в течение 1 часа, охлаждение со скоростью 500 °C/ч до 700°C и далее свободное охлаждение с выключенной печью. Общая загрузка порошков TaC во всех экспериментах составляла 25 г (в

каждом тигле по 5 г). В таблице 4.2 приведены массы реакционной смеси Si+SiO₂ до и после термической обработки, 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 смеси Si+SiO ₂ , г		Относительное увеличение массы порошков карбида тантала (δm), %	Степень силици- рования (α), %	Обозначение после силициро- вания
	до термо- обработки	после термооб- работки			
КТ-I	2.0	0.1	0.4	5.1	KTC 1
	3.5	0.5	0.8	9.0	KTC 2
	8.0	1.4	1.6	19.5	KTC 3
КТ-II	8.0	1.0	2.5	30.0	KTC 4

В результате силицирующей обработки газом SiO наблюдалось увеличение массы порошков TaC. С увеличением загрузки реакционной смеси Si+SiO₂ 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 (δm) для образцов TaC от общего количества SiO, образовавшегося в ходе термической обработки, представлены на рисунке 4.9.

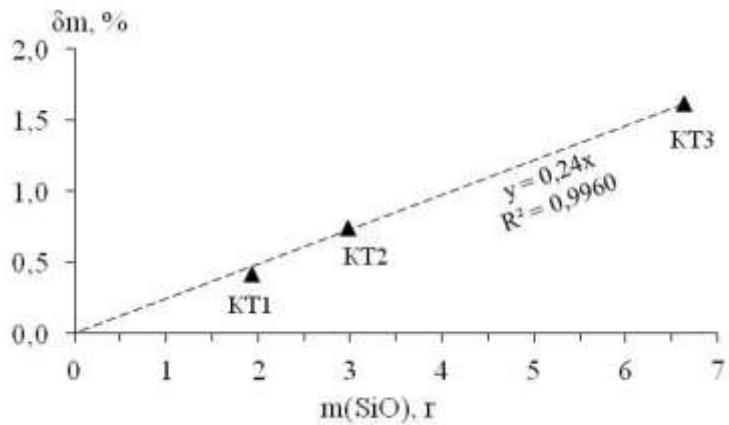
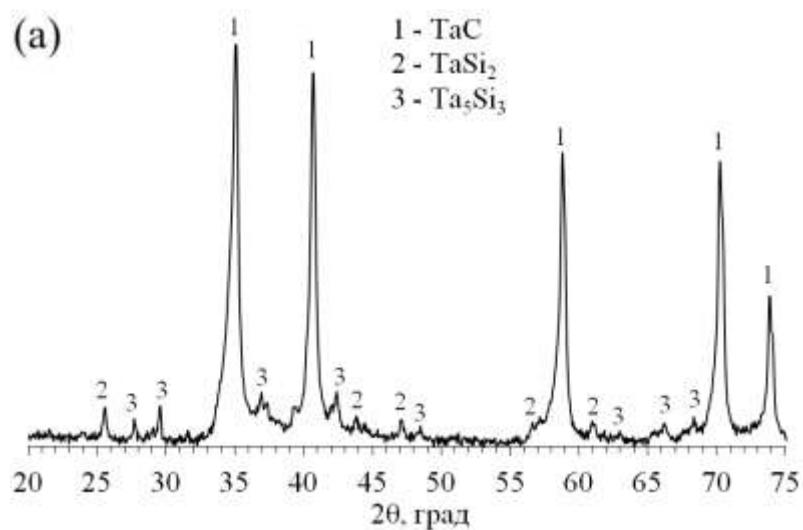


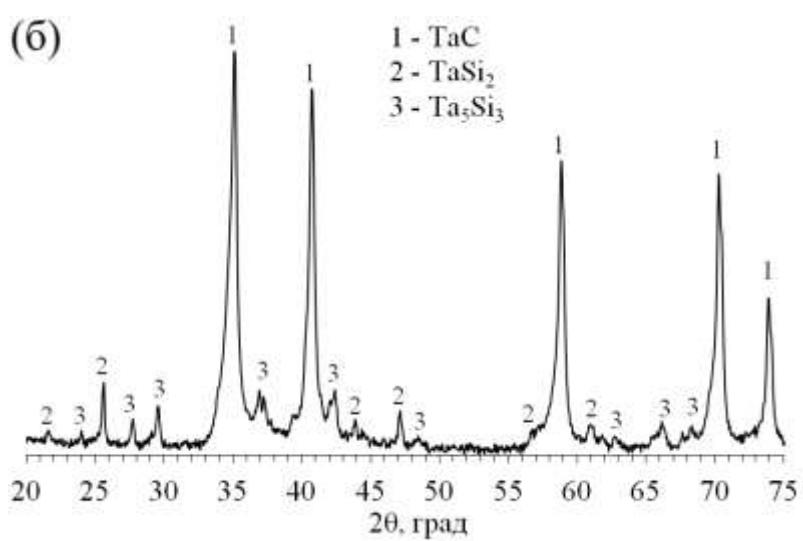
Рисунок 4.9 – График относительного увеличения массы образцов TaC (δm) в зависимости от общего количества SiO , образовавшегося в ходе термообработки.

Рентгенограммы порошков карбида тантала после силицирования газом SiO представлены на рисунке 4.10, 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 Ta_5Si_3 и TaSi_2 . Количественное содержание силицидов тантала напрямую зависит от исходной загрузки реакционной смеси $\text{Si} + \text{SiO}_2$, т.е. от количества газа SiO , поступившего в реакционную зону в ходе силицирования. Содержание силицидов в продуктах закономерно возрастает с увеличением загрузки реакционной смеси $\text{Si} + \text{SiO}_2$. Интенсивность пиков фаз Ta_5Si_3 и TaSi_2 на рентгенограммах закономерно возрастает с увеличением содержания соответствующих силицидов в образце. Максимальное содержание силицидов тантала в продуктах силицирования составило около 30 об.%.

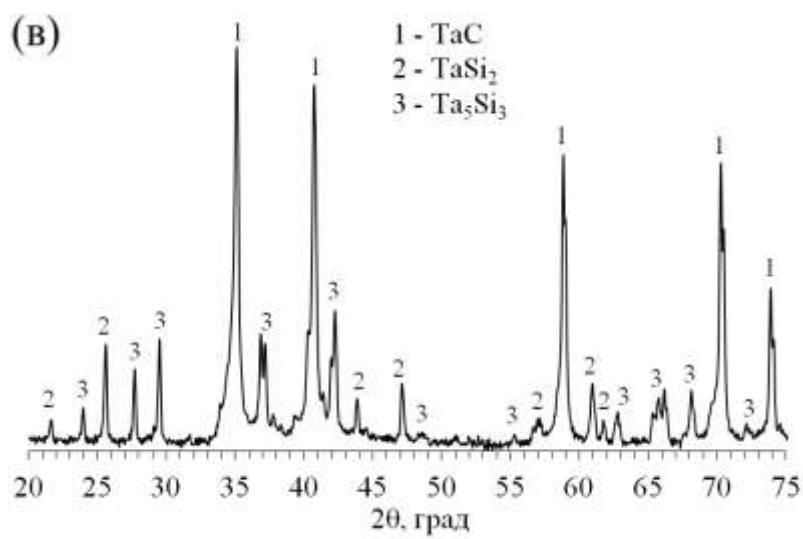
(а)



(б)



(в)



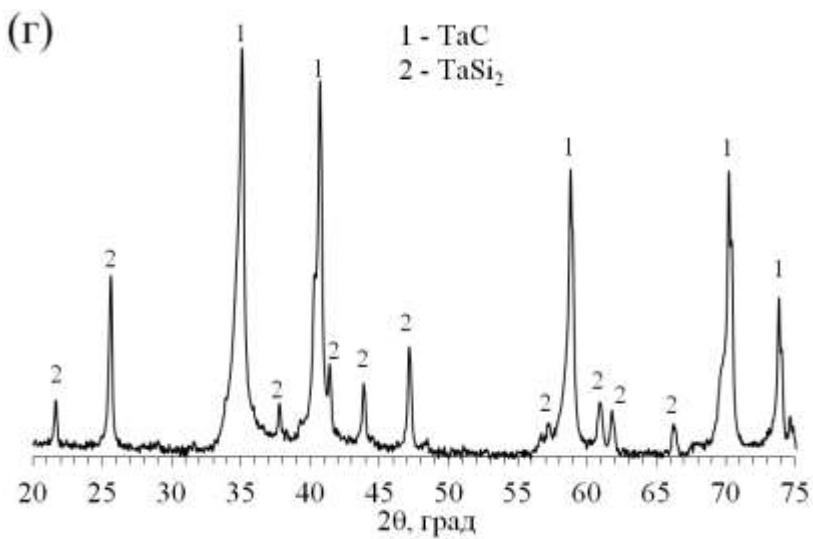


Рисунок 4.10 – Рентгенограммы порошков TaC после силицирования: а – образец КТС 1, б – образец КТС 2, в – образец КТС 3, г – образец КТС 4.

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 ₂	Ta ₅ Si ₃
КТС 1	91	4	5
КТС 2	78	7	15
КТС 3	70	10	20
КТС 4	70	30	-

В таблице 4.4 представлены кристаллохимические данные и параметры кристаллических решеток силицидных фаз Ta_5Si_3 и TaSi_2 , образовавшихся в ходе силицирования порошков TaC в газовой атмосфере SiO .

Таблица 4.4 – Кристаллохимические данные фаз Ta_5Si_3 и TaSi_2 .

Структура	Структурный тип	Сингония	Пространственная группа (№)	Параметры решеток		
				a, нм	b, нм	c, нм
Ta_5Si_3	Mn_5Si_3	Гексагональная	P6 ₃ /mcm (193)	0.7484	0.7484	0.5223
TaSi_2	CrSi_2		P6 ₂ 22 (180)	0.4773	0.4773	0.6552

Микроструктура порошков карбида тантала TaC до и после силицирования в газовой атмосфере SiO₂, а также результаты EDX-картирования и EDX-анализа этих порошков представлены на рисунках 4.11 – 4.13. Зёरна 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 КТС 3 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.

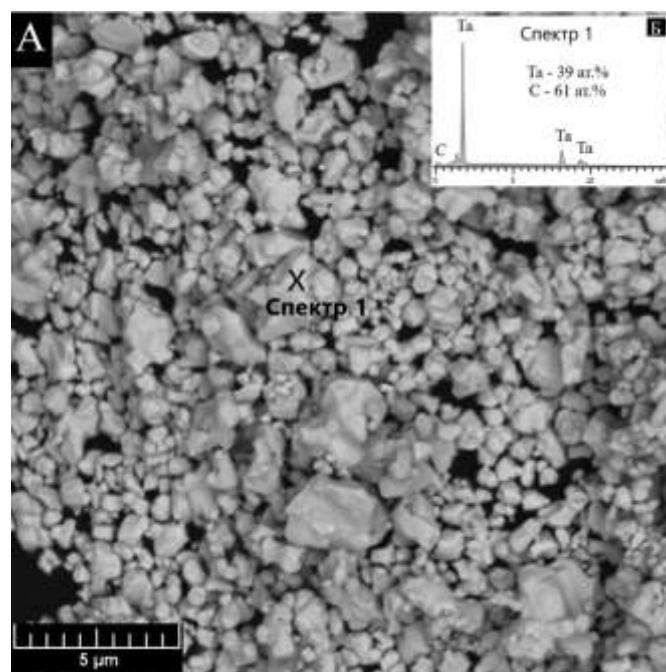


Рисунок 4.11 – Микроструктура и EDX-спектр порошка TaC до силицирования (образец КТ-І): а – СЭМ-изображение, б – EDX-спектр и элементный состав в точке.

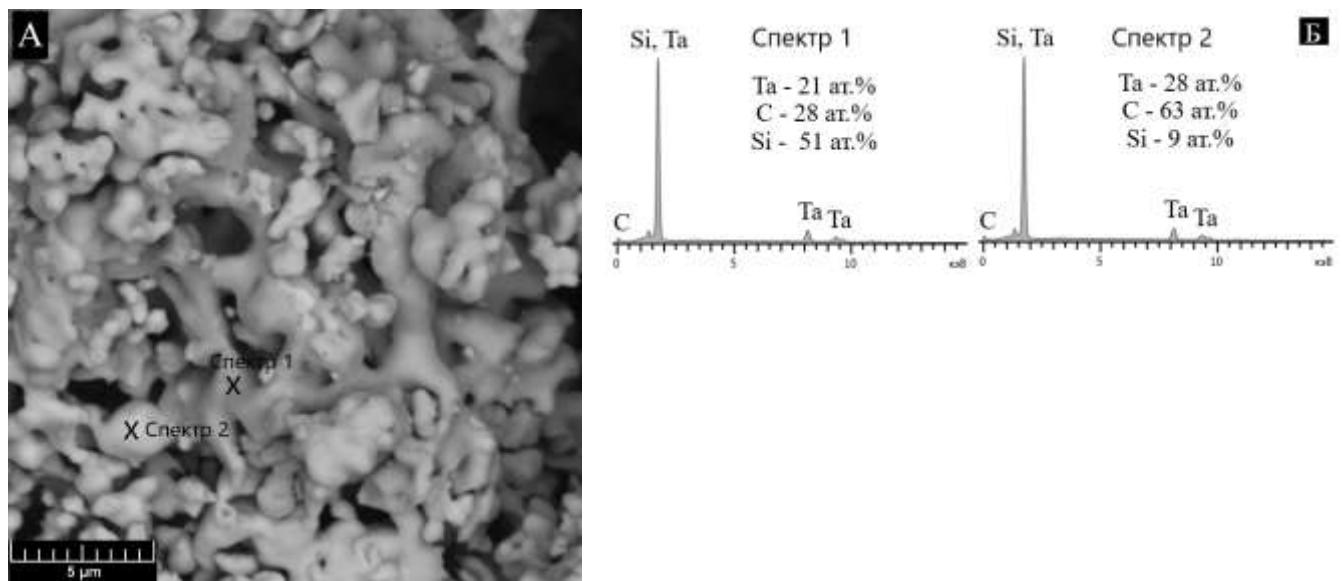
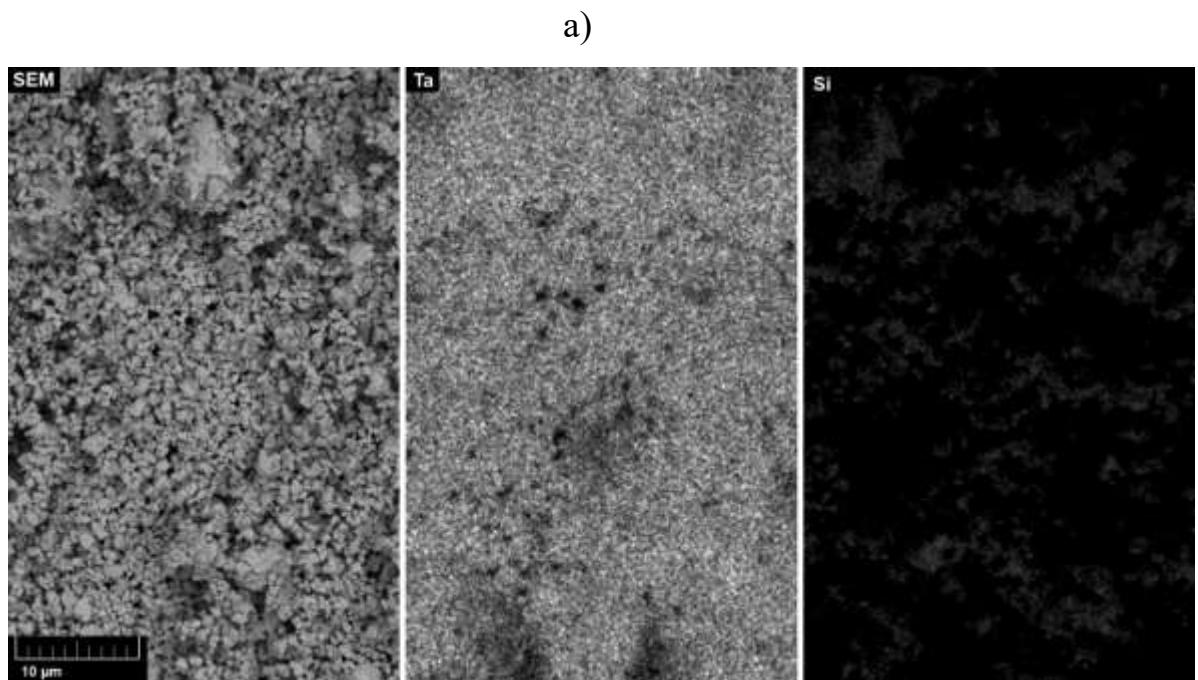


Рисунок 4.12 – Микроструктура и EDX-спектр порошка TaC после силицирования (образец КТС 3): а – СЭМ-изображение, б – EDX-спектр и элементный состав в точках.



б)

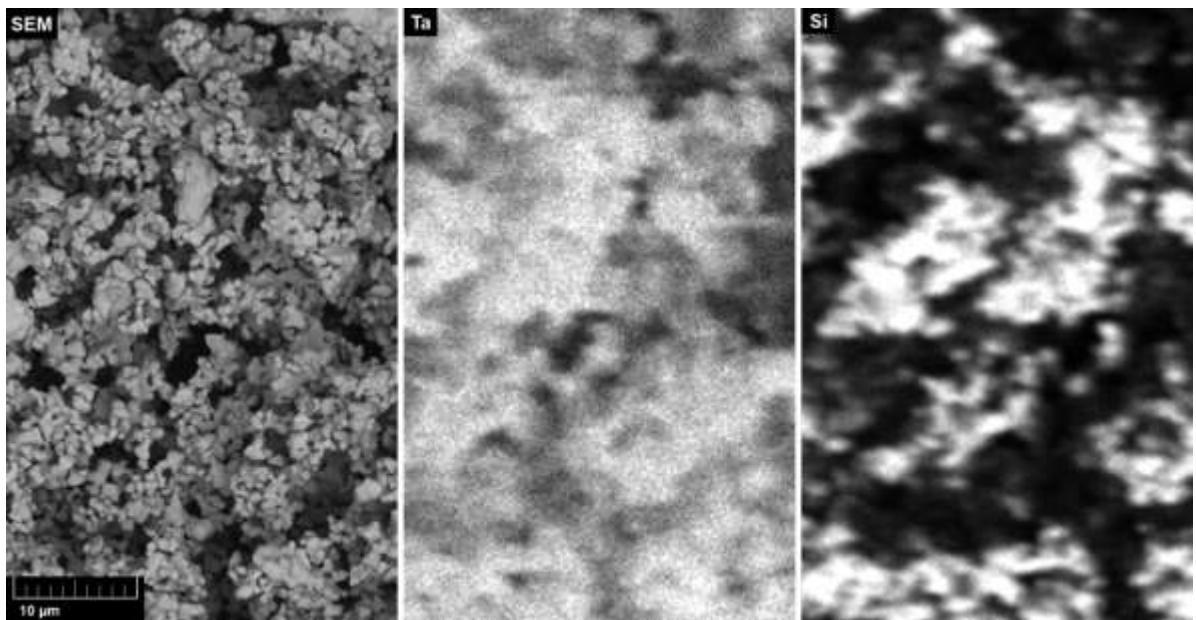


Рисунок 4.13 – Микроструктура и EDX-картирование порошков: а – исходный порошок TaC до силицирования, б – порошок TaC после силицирования (образец КТС 1).

На рисунке 4.14 представлены кривые изменения давления в вакуумной камере, полученные в ходе силицирования порошков карбида тантала TaC, а также смеси Si+SiO₂ 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.

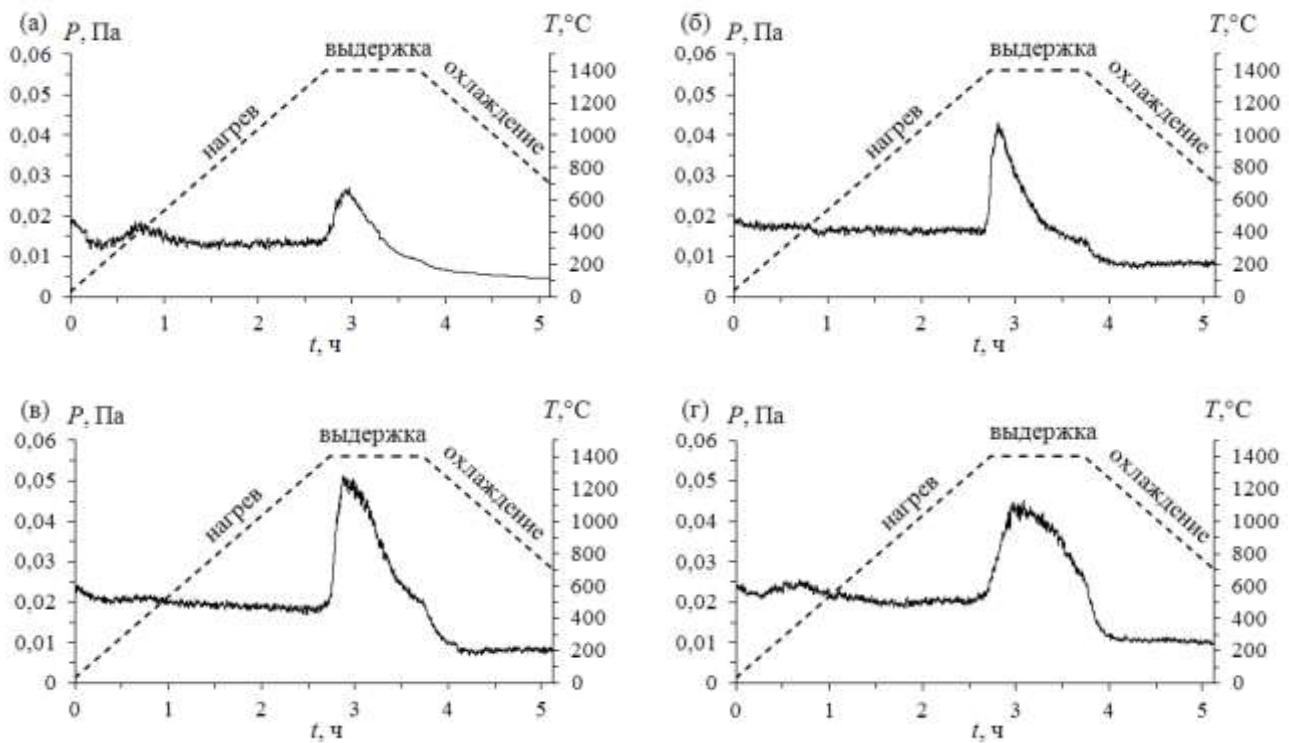
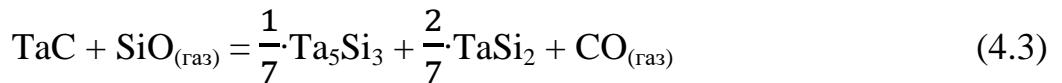


Рисунок 4.14 – Кривые изменения давления в вакуумной камере в ходе силицирования: а – холостой эксперимент без загрузки порошков ТаС, б – образец КТС 1, в – образец КТС 2, г – образец КТС 3.

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 CO₂ следует исключить, так как согласно термодинамическим данным о фазовых равновесиях газ – твёрдое тело в системах Ta–C–O, в условиях вакуума парциальное давление CO₂ над карбидами на несколько порядков ниже, чем парциальное давление CO [166, 167]. Различный ход кривых давления на стадии изотермической выдержки связан с величиной загрузки реакционной смеси Si+SiO₂. 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 (4.3) полная конверсия карбида TaC в силициды должна сопровождаться увеличением массы образцов (δm_{\max}) на 8.29%. Исходя из этого, степень протекания этой реакции (α) можно оценить как процентное отношение наблюдаемой в ходе эксперимента прибавки массы образцов к δm_{\max} :

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

Соответствующие значения α 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 α , полученными из данных весового анализа, и фазовым составом образцов, полученным по данным РФА.

Важно отметить, что в образцах КТС 1 – КТС 3 присутствовали два силицида тантала, тогда как образец КТС 4, полученный силицированием предварительно подшихтованного углеродом порошка TaC (образец КТ-II), содержал только один силицидный продукт – TaSi₂. Отсутствие фазы Ta₅Si₃ в КТС 4 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 Ta₅Si₃ по реакции:



Температурные зависимости изменений стандартной свободной энергии Гиббса (ΔG°_p) и константы равновесия (K_p) для реакции (4.3) показаны на

рисунках 4.15 и 4.16, соответственно. Как видно из рисунка 4.15, в стандартных условиях протекание реакции (4.3) 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:

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

Согласно рисунку 4.16, при температуре 1400°C константа равновесия реакции (4.3) равна 0.18. Отсюда следует, что для силицирования TaC газом SiO по реакции (4.3) 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 (4.3) в ходе силицирующей обработки газом SiO следует считать термодинамически обоснованной.

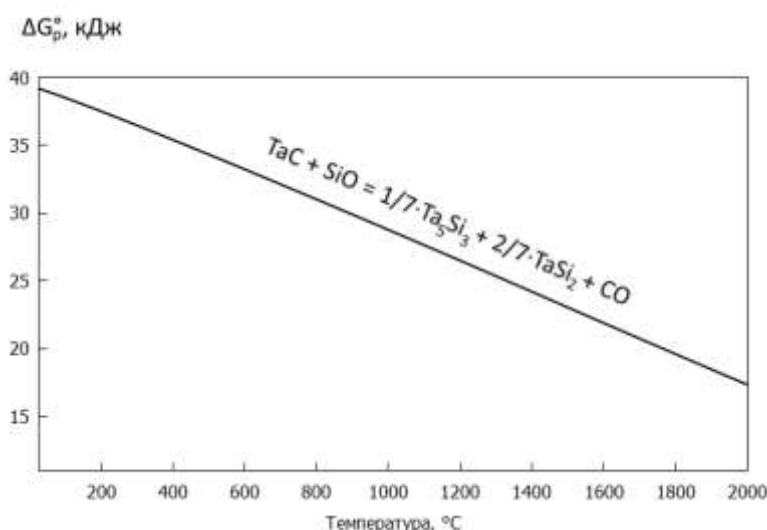


Рисунок 4.16 – Температурная зависимость изменения свободной энергии Гиббса $\Delta G^\circ(a)$ для реакции (4.3).

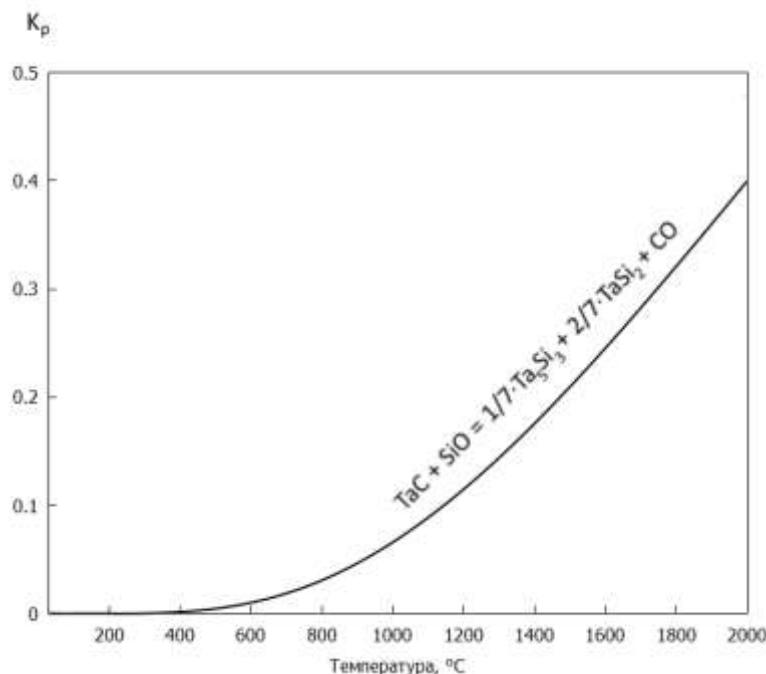


Рисунок 4.16 – Температурная зависимость константы равновесия $K_p(T)$ для реакции (4.3).

Таким образом, на основании представленных экспериментальных данных установлено, что термическая обработка порошков ТаC 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 $TaSi_2$. Количественное содержание силицидов напрямую зависит от исходной загрузки реакционной смеси Si+SiO₂, т.е. от суммарного количества газа SiO, поступившего в реакционную зону в ходе силицирования. В целом процессы силицирования порошков ТаC в газовой атмосфере SiO можно описать реакцией (4.3). Достигнутая степень силицирования ТаC составила около 30%.

4.3 Силицирование порошков ZrC газом SiO

Эксперименты по высокотемпературному силицированию порошков карбида циркония ZrC газом SiO проводили в двух лабораторных реакторах: в реакторе полузакрытого типа «B2» и в реакторе «Г» (рисунок 4.17). В полузакрытом реакторе («B2»), тигель с гранулированной смесью 9Si+SiO₂

располагали посередине реактора, по два тигля с порошком ZrC располагали сверху и снизу от тигля с источником SiO. Технологические зазоры в конструкции реактора были плотно закрыты углеродным войлоком. В качестве химического поглотителя газа SiO использовали активированный уголь марки БАУ-А фракции 1.6-2.5 мм. Термическую обработку собранного и загруженного реактора проводили в вакуумной электропечи при непрерывной откачке газообразных продуктов. Режим термообработки включал в себя нагрев со скоростью 500°C/ч до 1000°C, 200°C/ч до 1300°C, 100°C/ч до 1350°C, изотермическую выдержку при 1350°C в течение 3 часов, охлаждение со скоростью 500°C/ч до 500°C и далее свободное охлаждение с выключенной печью. Общая загрузка порошков ZrC составляла 34 г (в каждом тигле по 8.5 г). Загрузка гранулированной смеси 9Si+SiO₂ составляла 0.825 г.



Рисунок 4.17 – Схемы лабораторных реакторов для силицирования карбидных порошков ZrC (реактор «В2» и реактор «Г»).

Прибавка массы на порошках карбида циркония составила 0.39 – 0.46 %, потеря массы смеси 9Si+SiO₂ составила 51 %. Анализ фазового состава порошков ZrC после силицирования газом SiO показал наличие кремнийсодержащей фазы – силицида циркония (около 1-3 об.%). По данным EDX-анализа на зернах порошка ZrC после силицирования газом SiO присутствуют фазы с кремнием до 10 ат.%. По данным рентгенофлуоресцентного анализа отношение содержания кремния к цирконию составляет 0.01.

Порошки ZrC силицировали газом SiO в реакторе открытого типа (реактор «Г»). Реактор состоял из пяти последовательно поставленных друг на друга корундовых тиглей тарельчатой формы марки КВПТ, в каждый из которых помещали исследуемый порошок карбida циркония. В этих же тиглях размещали тигли меньшего размера с реакционной порошковой смесью Si+SiO₂ (эквимолярная смесь). Тигельную сборку накрывали корундовым колпаком для удерживания над исследуемыми порошками газовой атмосферы с высоким содержанием SiO. Газовые продукты силицирования и непрореагировавший SiO через технологические зазоры попадали в секцию с химическим поглотителем SiO. В качестве химического поглотителя газа SiO использовали металлический титан. Термическую обработку собранного и загруженного реактора проводили в вакуумной электропечи при непрерывной откачке газообразных продуктов. Режим термообработки включал в себя нагрев со скоростью 500 °С/ч, изотермическую выдержку при температуре 1400°С в течение 1 часа, охлаждение со скоростью 500 °С/ч до 700°С и далее свободное охлаждение с выключенной печью. Общая загрузка порошков ZrC во всех экспериментах составляла 25 г (в каждом тигле по 5 г). В таблице 4.5 приведены массы реакционной смеси Si+SiO₂ до и после термической обработки, значения относительного увеличения массы порошков ZrC после силицирования, степень силицирования порошков ZrC.

В результате силицирующей обработки газом SiO наблюдалось увеличение массы порошков ZrC. С увеличением загрузки реакционной смеси Si+SiO₂ прибавка массы образцов линейно возрастала. По результатам взвешивания для них было рассчитано относительное увеличение массы (δm) (таблица 4.5). Эта величина напрямую связана со степенью протекания реакции силицирования карбida циркония газом SiO и может быть использована в качестве количественной характеристики степени силицирования. Зависимости относительной прибавки массы (δm) для образцов КЦ1 – КЦ3 от общего количества SiO, образовавшегося в ходе термической обработки, представлены на рисунке 4.18.

Таблица 4.5 – Данные весового и рентгенофазового анализов для образцов карбида циркония после силицирования газом SiO.

Образец	Масса смеси Si+SiO ₂ , г		Относительное увеличение массы порошков ZrC (δm), %	Степень силициро- вания (α), %	Фазовый состав порошков после силицирования (по данным РФА), об. %	
	до термо- обработки	после термообра- ботки			ZrC	ZrSi
КЦ1	2.0	0.1	0.8	5.2	97	3
КЦ2	3.5	0.3	1.2	7.5	94	6
КЦ3	7.0	0.4	2.4	15.5	80	20

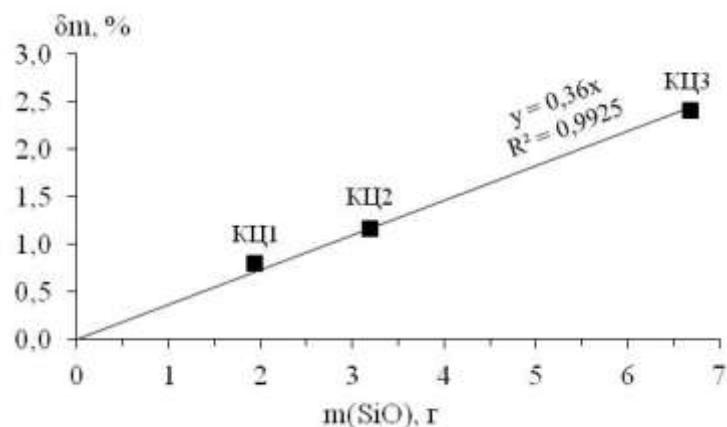


Рисунок 4.18 – График относительного увеличения массы образцов карбида циркония (δm) в зависимости от массы SiO, образовавшегося в ходе термической обработки.

Рентгенограммы порошков ZrC после силицирования в газовой атмосфере SiO представлены на рисунке 4.19; фазовый состав продуктов приведён в таблице 4.5. 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+SiO₂. 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).

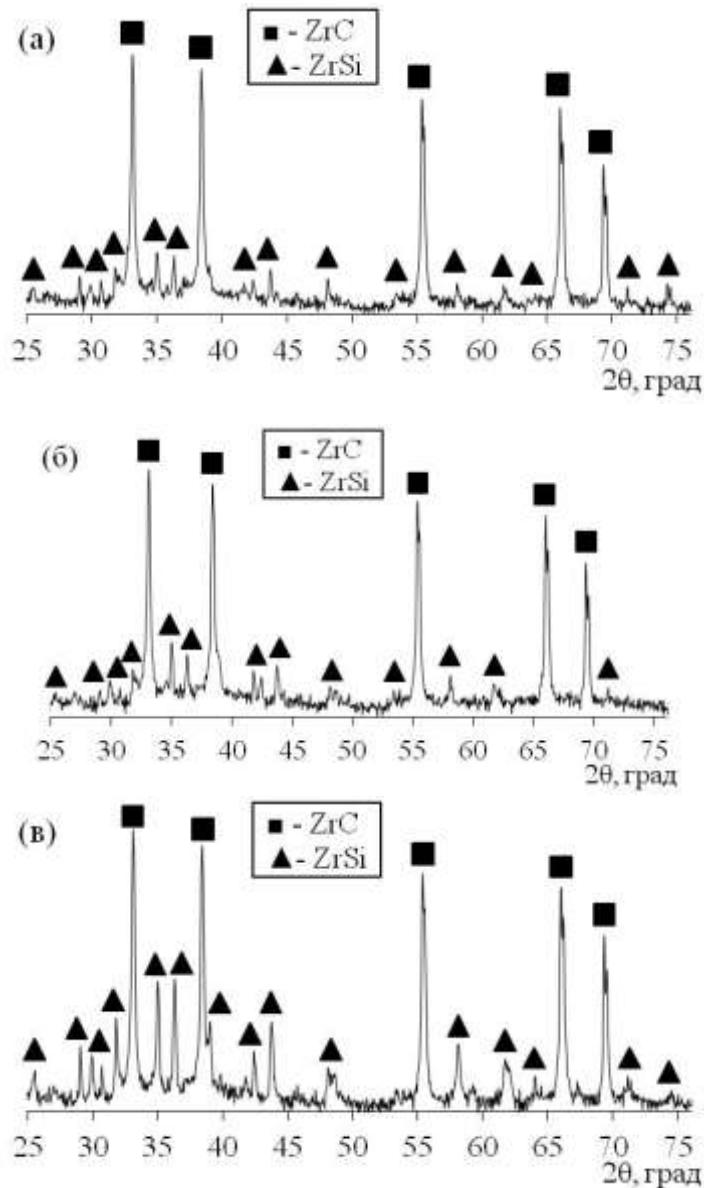


Рисунок 4.19 – Рентгенограммы порошков ZrC после силицирования: а – образец КЦ1, б – образец КЦ2, в – образец КЦ3.

На рисунке 4.20 представлена микроструктура исходного порошка карбида циркония до силицирования газом SiO. Зёरна порошка ZrC имеют вид агломератов размером 2 – 3 мкм, хорошо различимых между собой.

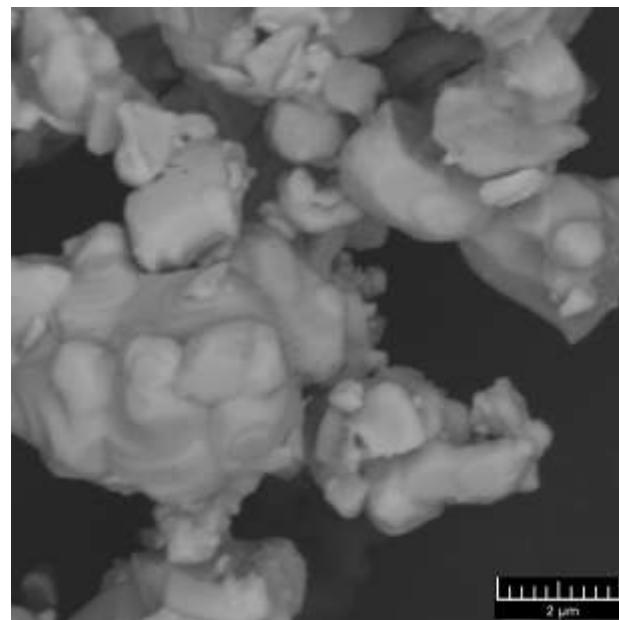


Рисунок 4.20 – Микроструктура исходного порошка ZrC до силицирования.

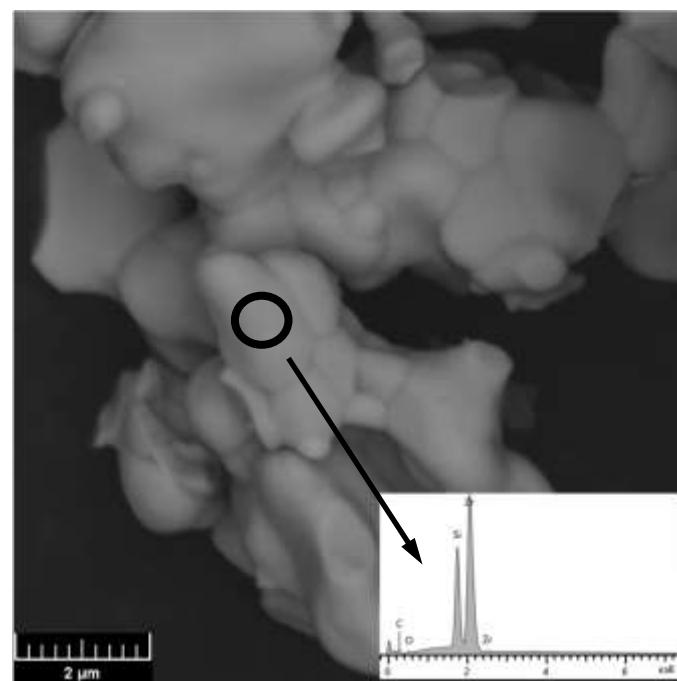


Рисунок 4.21 – Микроструктура и EDX-спектр порошка ZrC после силицирования газом SiO (образец КЦ1).

После силицирования газом SiO микроструктура порошка ZrC претерпевает заметные изменения. Даже небольшое силицирование оказывает влияние на морфологию зёрен порошка карбida циркония (рисунок 4.21, образец КЦ1) вследствие чего зёरна 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 4.22, 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 окружной формы на поверхности агломератов, образованных частицами ZrC.

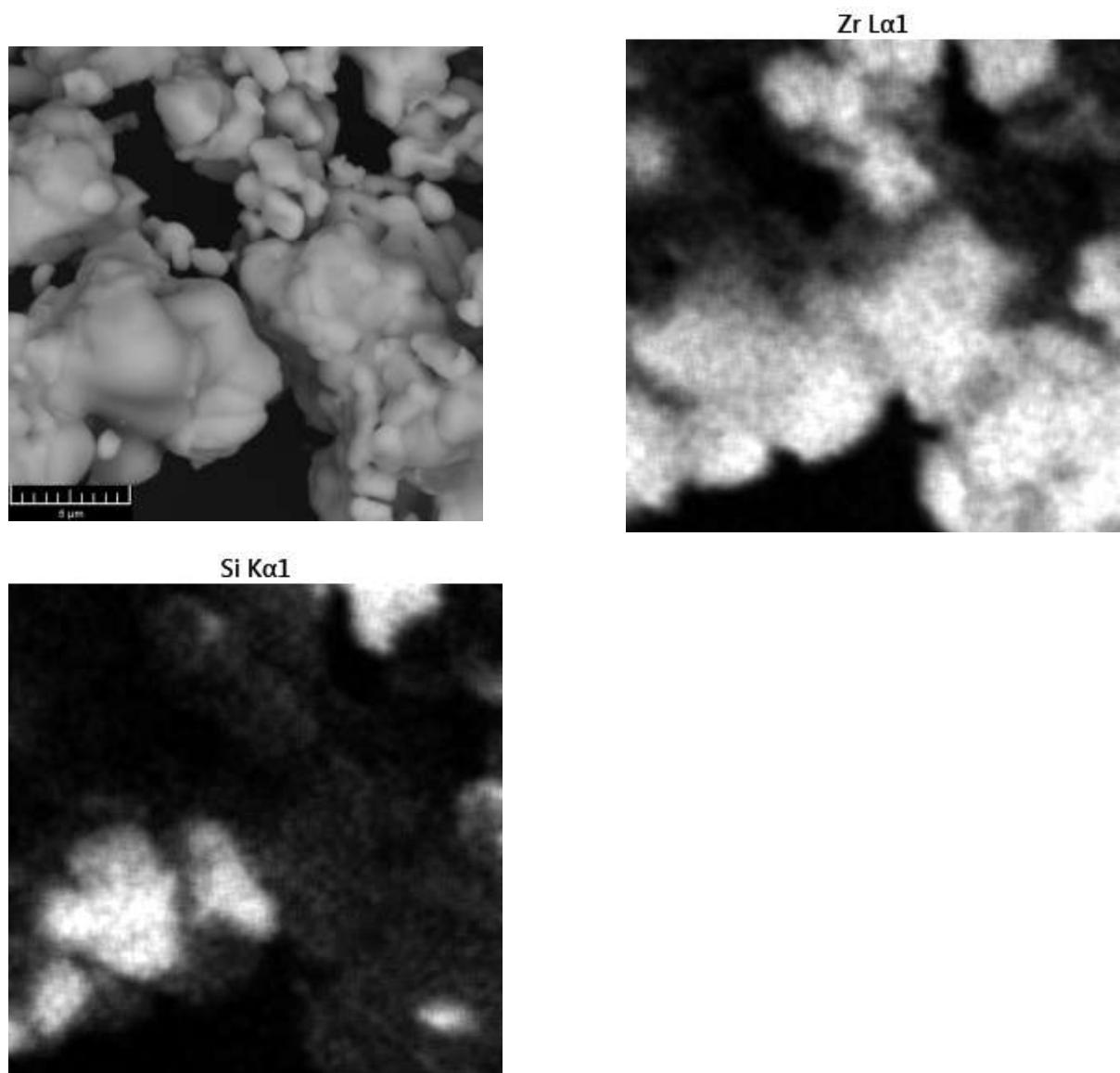


Рисунок 4.22 – Микроструктура и EDX-картирование по элементам порошка ZrC после силицирования газом SiO (образец КЦ3).

На рисунке 4.23 представлены кривые изменения давления в вакуумной камере, полученные в ходе силицирования порошков ZrC, а также смеси Si+SiO₂ 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.

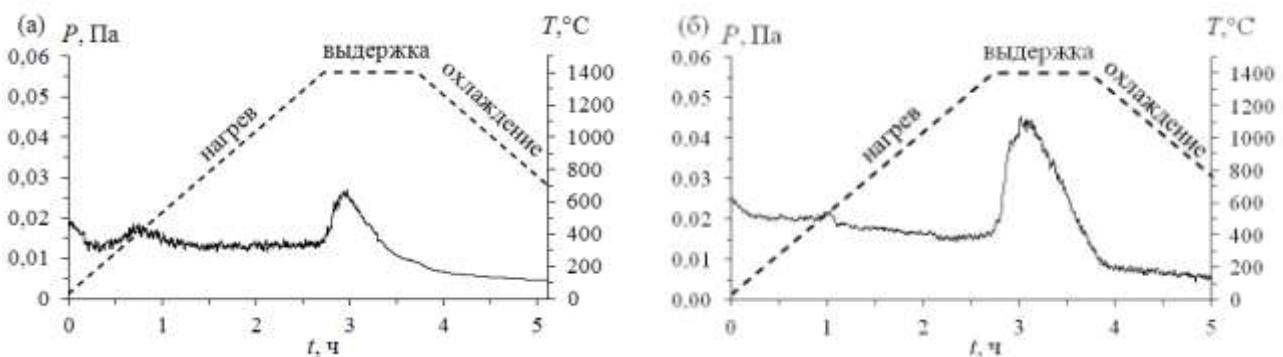
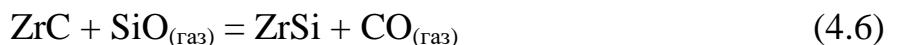


Рисунок 4.23 – Кривые изменения давления в вакуумной камере в ходе силицирования: а – холостой эксперимент без загрузки порошков ZrC, б – образец КЦЗ.

По аналогии с газодинамикой при силицировании порошков карбидов тантала и титана, 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 CO₂ исключено, т.к. согласно термодинамическим данным о фазовых равновесиях газ – твёрдое тело в системе Zr–C–O, в условиях вакуума парциальное давление CO₂ 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 (4.6) полная конверсия карбида циркония ZrC в силицид должна сопровождаться увеличением массы образцов (δm_{max}) на 15.50%. Исходя из этого, степень протекания этой реакции (α) можно оценить как процентное отношение наблюдаемой в ходе эксперимента прибавки массы образцов к δm_{max} :

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

Соответствующие значения α для всех образцов приведены в таблице 4.5. Достигнутая в работе степень силицирования в случае карбида циркония ZrC составила около 16%. Следует отметить, что наблюдается хорошая корреляция между значениями α , полученными из данных весового анализа, и фазовым составом образцов, полученным по данным РФА.

Температурные зависимости изменений стандартной свободной энергии Гиббса (ΔG_p°) и константы равновесия (K_p) для реакции (4.6) показаны на рисунках 4.24 и 4.25, соответственно.

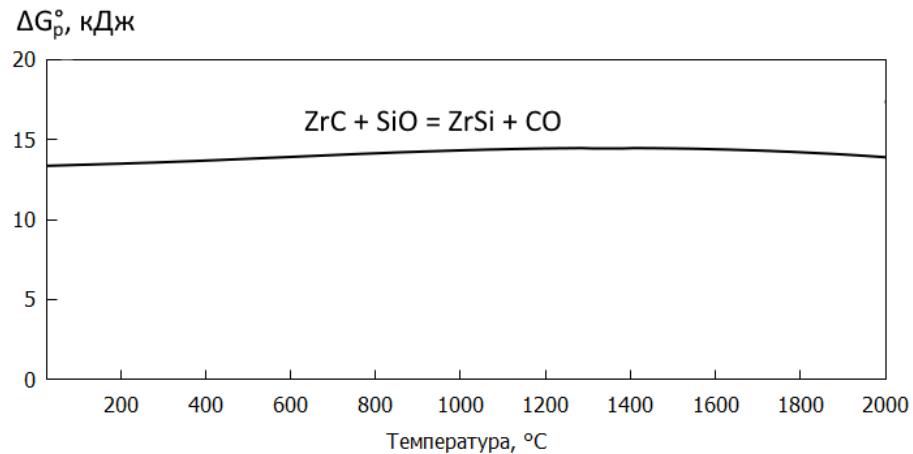


Рисунок 4.24 – Температурная зависимость изменения свободной энергии Гиббса $\Delta G^\circ(a)$ для реакции (4.6).

Как видно из рисунка 4.24, в стандартных условиях протекание реакции (4.6) 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:

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

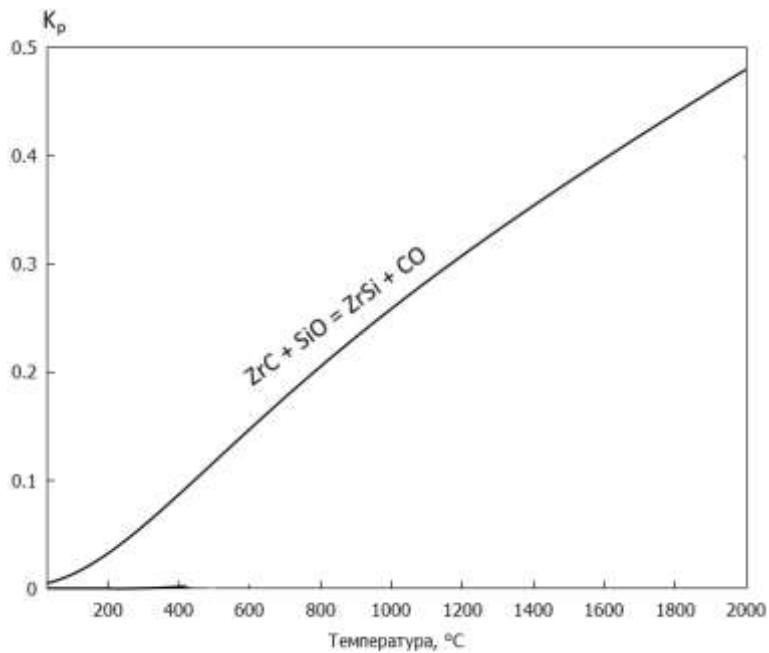


Рисунок 4.25 – Температурная зависимость константы равновесия $K_p(T)$ для реакции (4.6).

Согласно рисунку 4.25, при температуре 1400°C константа равновесия реакции (4.6) равна 0.35. Отсюда следует, что для силицирования карбида циркония газом SiO по реакции (4.6) 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 (4.6) 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 карбida циркония образуется бескислородное кремнийсодержащее соединение – моносилицид циркония ZrSi. Количество содержание силицида напрямую зависит от исходной загрузки реакционной смеси Si+SiO₂, 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 (4.6). Достигнутая степень силицирования составила около 16%.

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 4.6. Рентгенограммы образцов карбидных смесей TiC-TaC и TiC-ZrC, прошедших термообработку при 1700°C представлены на рисунке 4.26.

Таблица 4.6 – 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	

Установлено, что в результате многократной термической обработки при 1700°C в порошковых смесях, содержащих пары индивидуальных карбидов, происходит образование следующих твёрдых растворов: 1) карбида tantalа, допированного титаном $(\text{Ta},\text{Ti})\text{C}$; 2) карбида титана, допированного tantalом $(\text{Ti},\text{Ta})\text{C}$; 3) карбида циркония, допированного титаном $(\text{Zr},\text{Ti})\text{C}$; 4) карбида титана, допированного цирконием $(\text{Ti},\text{Zr})\text{C}$. На рентгенограммах всех образцов наблюдается смещение и уширение рентгеновских пиков твердых растворов по сравнению с пиками соответствующих индивидуальных карбидов. Уширение пиков, особенно в дальней области углов 2θ , указывает на то, что в ходе продолжительного спекания смесей карбидов происходит внедрение атомов титана в кристаллическую решётку карбидов tantalа и циркония с формированием твердых растворов. Смещение рентгеновских пиков это подтверждает. Так, рентгеновские пики твердых растворов на основе карбида титана $(\text{Ti},\text{Ta})\text{C}$ и $(\text{Ti},\text{Zr})\text{C}$ смешены в сторону меньших углов 2θ , пики твердых растворов на основе карбидов tantalа и циркония $(\text{Ta},\text{Ti})\text{C}$ и $(\text{Zr},\text{Ti})\text{C}$ смешены в сторону больших углов 2θ . Количественное содержание твердых растворов в образцах, рассчитанное по рентгеновским данным, зависит от исходного состава карбидных порошковых смесей и от взаимной растворимости титана в кристаллических решётках карбидов tantalа и циркония.

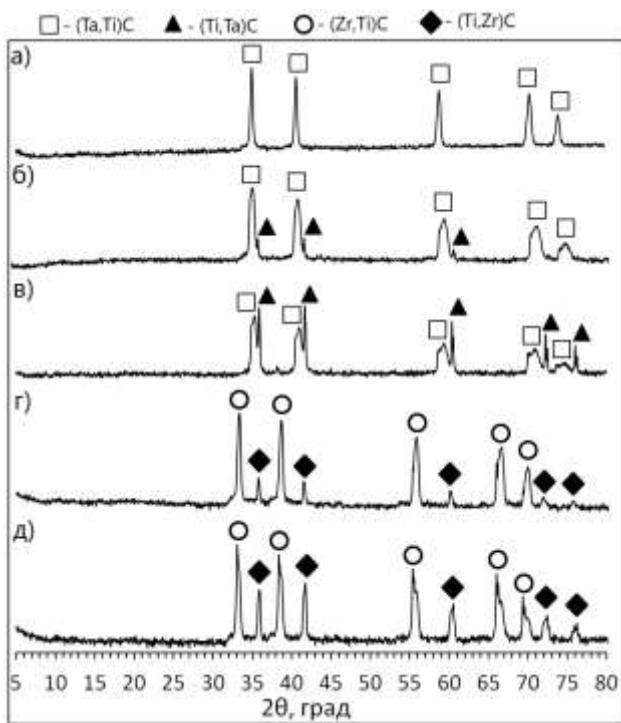


Рисунок 4.26 – Рентгенограммы образцов карбидных смесей TiC-TaC и TiC-ZrC, прошедших термообработку при 1700°C: а) I; б) II; в) III; г) IV; д) V.

Микроструктуры образцов карбидных смесей, прошедших термообработку при 1700°C, показаны на рисунке 4.27. 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 – (Ti,Ta)C и (Ti,Zr)C. Фаза, имеющая светлый оттенок – это твердые растворы на основе карбида тантала (Ta,Ti)C либо карбида циркония (Zr,Ti)C. Количественное содержание элементов в образцах, идентифицированное методом EDX, представлено в таблице 4.7. В целом эти результаты согласуются с рентгеновскими данными.

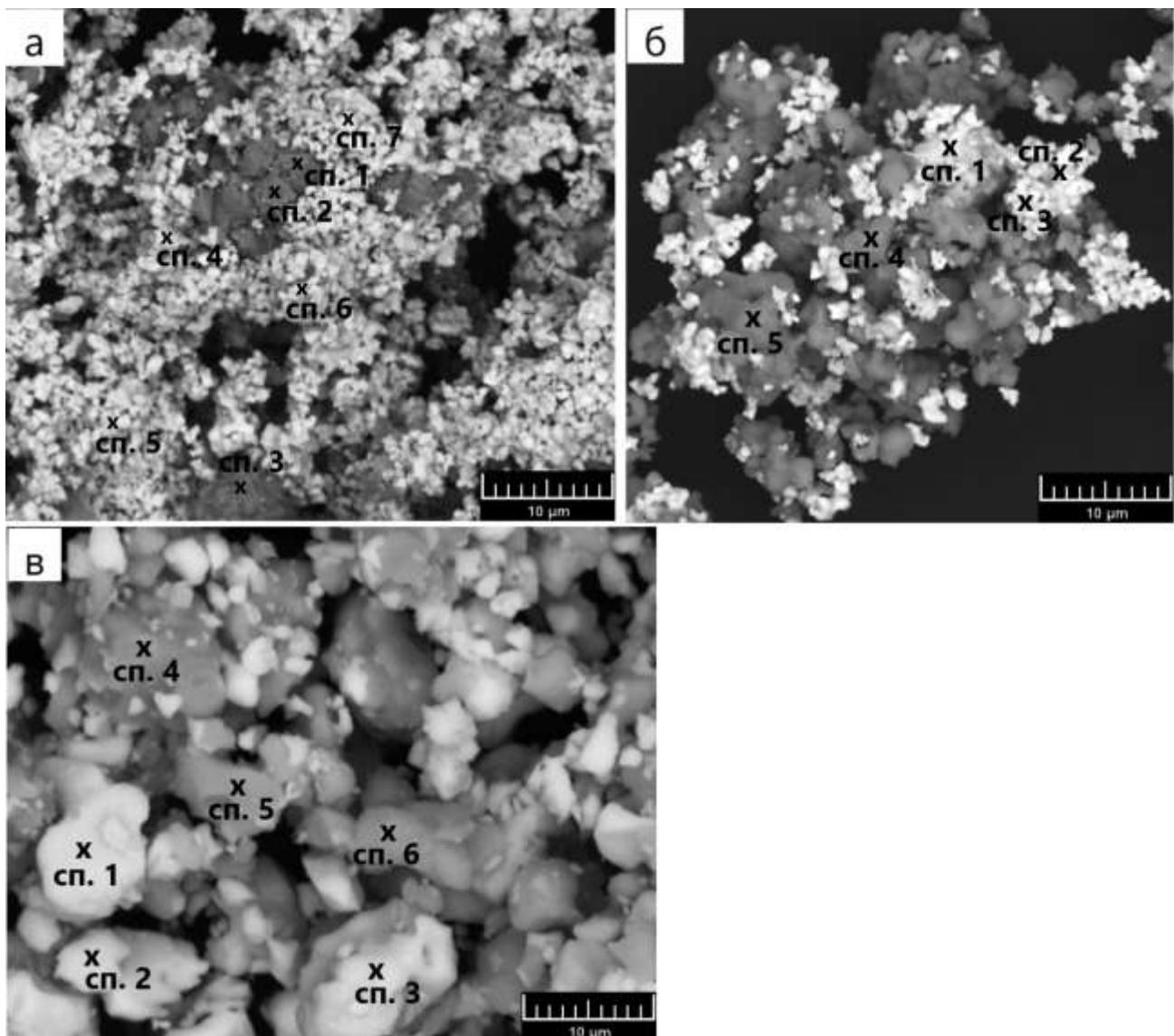


Рисунок 4.27 – Микроструктуры образцов карбидных смесей TiC-TaC и TiC-ZrC, прошедших термообработку при 1700°C: а) II, б) III, в) V.

Таблица 4.7 – Локальный элементный состав карбидных смесей TiC-TaC и TiC-ZrC, прошедших термообработку при 1700°С.

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+SiO₂, используемой в качестве источника SiO, представлены в таблицах 4.8 – 4.9.

Таблица 4.8 – 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 ₂		Смесь TiC-TaC							
				(Ta,Ti)C	(Ti,Ta)C	TaSi ₂	Ta ₅ Si ₃	Ti ₃ SiC ₂			
I	15	3.5	0.5	82	-	7	11	-	I-1		
	25	7.0	1.3	70	-	10	20	-	I-2		
II	25	3.5	0.7	90	6	2	2	-	II-1		
	25	7.0	1.2	83	6	6	5	-	II-2		
III	10	2.5	2.6	20	60	-	-	20	III-1		
	10	5.0	3.4	18	57	-	-	25	III-2		
	10	7.0	3.9	17	55	-	-	28	III-3		
Δm – относительное увеличение массы порошков твердых растворов после силицирования в газовой атмосфере SiO											

Таблица 4.9 – 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 ₂		Смесь TiC-ZrC					
				(Zr,Ti)C	(Ti,Zr)C	ZrSi			
IV	15	3.5	3.0	75	15	10	IV-1		
	25	7.0	4.3	67	15	18	IV-2		
V	20	3.5	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°C происходит уменьшение массы

реакционной смеси Si+SiO₂, 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 SiO происходит увеличение массы образцов. По результатам весового анализа было рассчитано относительное увеличение массы образцов (Δm). 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 Si+SiO₂. С увеличением исходной массы источника газа SiO прибавка массы карбидных смесей линейно возрастала. Это свидетельствует о том, что в ходе силицирующей термообработки образующийся газ SiO взаимодействовал с твердыми растворами.

Анализ фазового состава образцов после силицирования газом SiO показал, что в продуктах присутствовали только бескислородные кремнийсодержащие кристаллические фазы (рисунки 4.28-4.29, таблицы 4.8-4.9). В случае силицирования образцов I и II происходит образование силицидов тантала Ta₅Si₃ и TaSi₂, 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 (Ti,Ta)C составляло 80 об.%, происходит образование карбидосилицида титана Ti₃SiC₂ без присутствия других силицидных фаз. Содержание Ti₃SiC₂ может достигать 28 об.% в зависимости от степени силицирования. Силицирование образцов IV и V в газовой атмосфере SiO приводит к образованию силицида циркония ZrSi независимо от состава твердых растворов. Количественное содержание фазы ZrSi в образцах IV и V после силицирования может достигать 20 об.% в зависимости от степени силицирования.

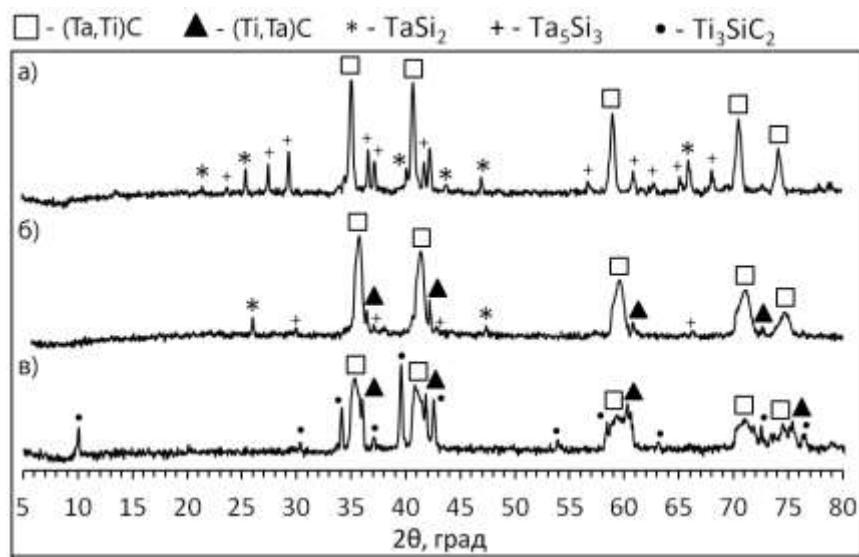


Рисунок 4.28 – Рентгенограммы образцов твердых растворов (Ta,Ti)C и (Ti,Ta)C после силицирования газом SiO: а) I-1, б) II-1, в) III-1.

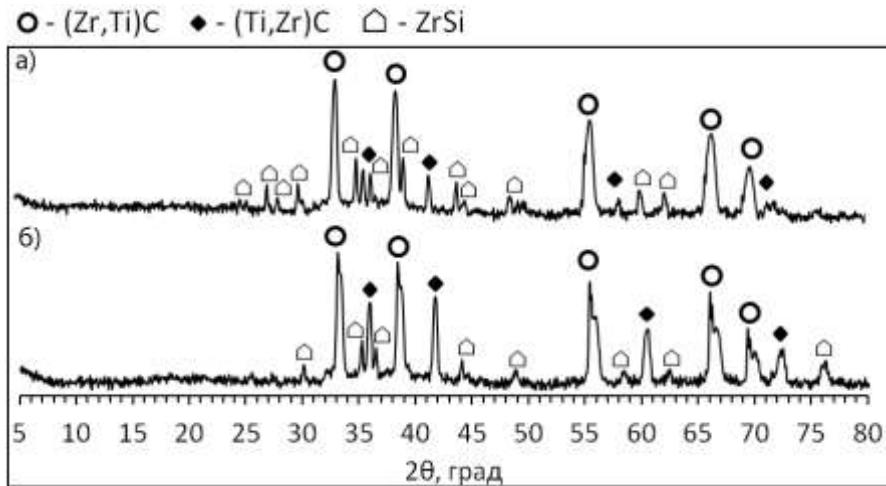


Рисунок 4.29 – Рентгенограммы образцов твердых растворов (Zr,Ti)C и (Ti,Zr)C после силицирования газом SiO: а) IV-1, б) V-1.

Полученные результаты согласуются с исследованиями по силицированию монокарбидов, в которых было показано, что высокотемпературное силицирование стехиометрических монокарбидов титана, тантала и циркония газом SiO сопровождается образованием MAX фазы Ti₃SiC₂, силицидов тантала и циркония соответственно. В связи с этим ожидали 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 MAX 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 MAX 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 4.30 представлены микроструктуры образцов твердых растворов после силицирования в газовой атмосфере SiO . В таблице 4.10 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.

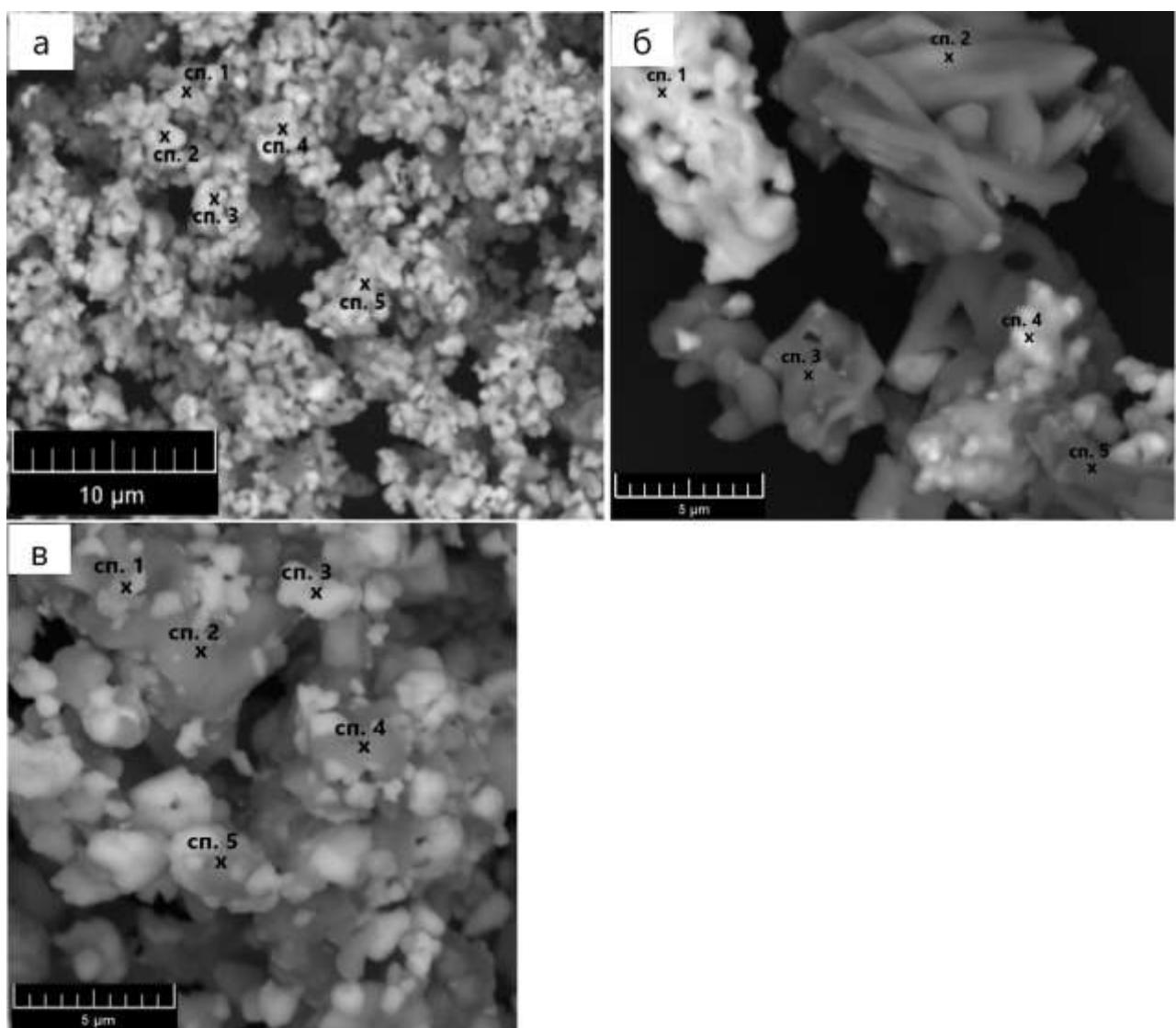


Рисунок 4.30 – Микроструктуры образцов твердых растворов после силицирования газом SiO: а) II-1; б) III-2; в) V-1.

Таблица 4.10 – 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

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 4.31 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 – $(\text{Ti}, \text{Ta})\text{C}$. Известно, что такую микроструктуру имеют MAX фазы, к которым в том числе относится карбидосилицид титана Ti_3SiC_2 , наличие которого было выявлено методом РФА.

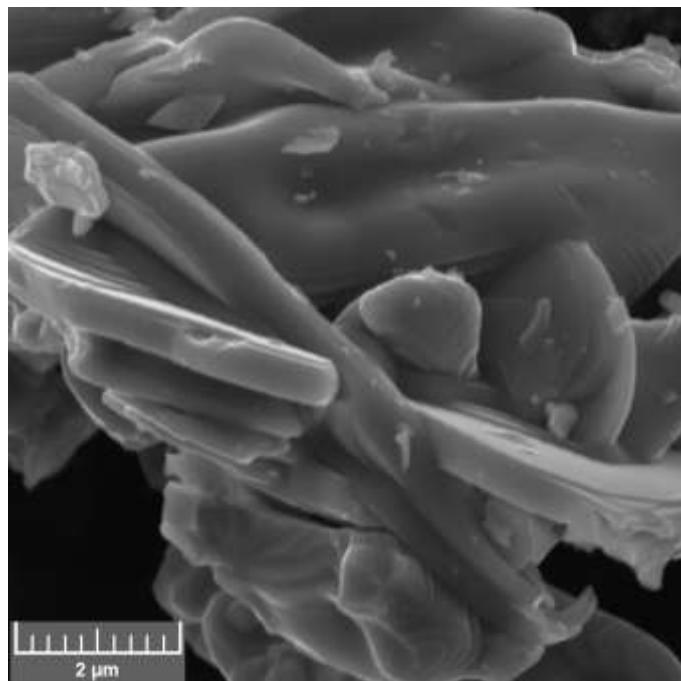


Рисунок 4.31 – Микроструктура образца III-2.

Таким образом, на основании представленных экспериментальных данных установлено, что термическая обработка карбидных порошковых смесей, содержащих твёрдые растворы $(\text{Ti},\text{Ta})\text{C}$, $(\text{Ta},\text{Ti})\text{C}$, $(\text{Ti},\text{Zr})\text{C}$ и $(\text{Zr},\text{Ti})\text{C}$, газом SiO при температуре 1400°C приводит к их силицированию. Фазовый состав твердых растворов после силицирования газом SiO зависит от исходного состава карбидных смесей, т.е. процесс силицирования имеет селективный характер. Так, для образцов, содержащих до 50 мол. % TiC и TaC , характерно образование силицидов тантала Ta_5Si_3 и TaSi_2 , а для образца, содержащего 80 мол. % TiC и 20 мол. % TaC , характерно образование карбидосилицида титана Ti_3SiC_2 . В случае силицирования смеси твердых растворов $(\text{Ti},\text{Zr})\text{C}$ и $(\text{Zr},\text{Ti})\text{C}$ основным продуктом является силицид циркония 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°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 850-900°C, тогда как несилицированный порошок TiC начинает уплотняться при температурах на 50-100°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.

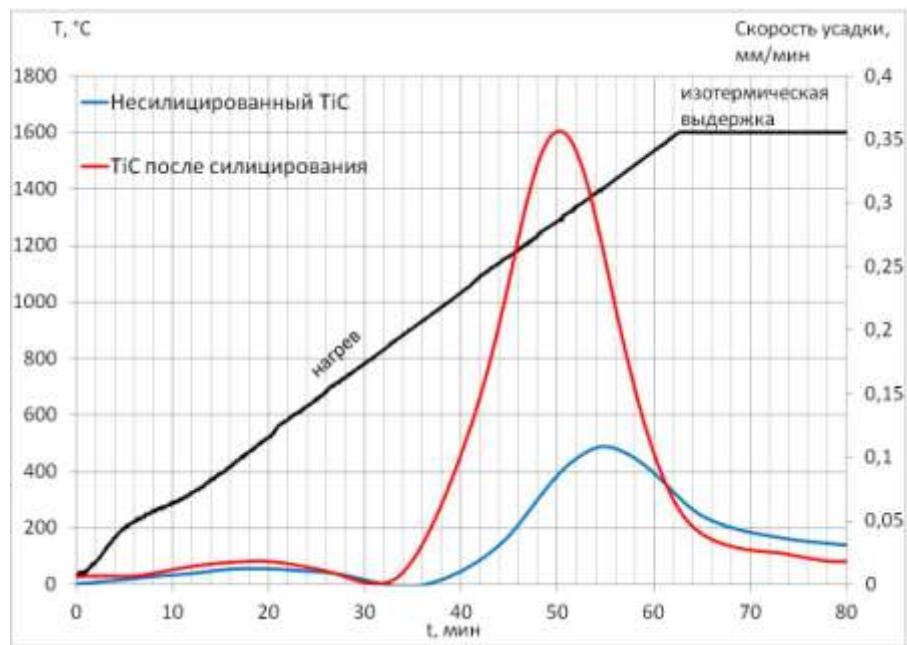


Рисунок 5.1 – График скорости уплотнения несилицированного и химически модифицированного порошка TiC.

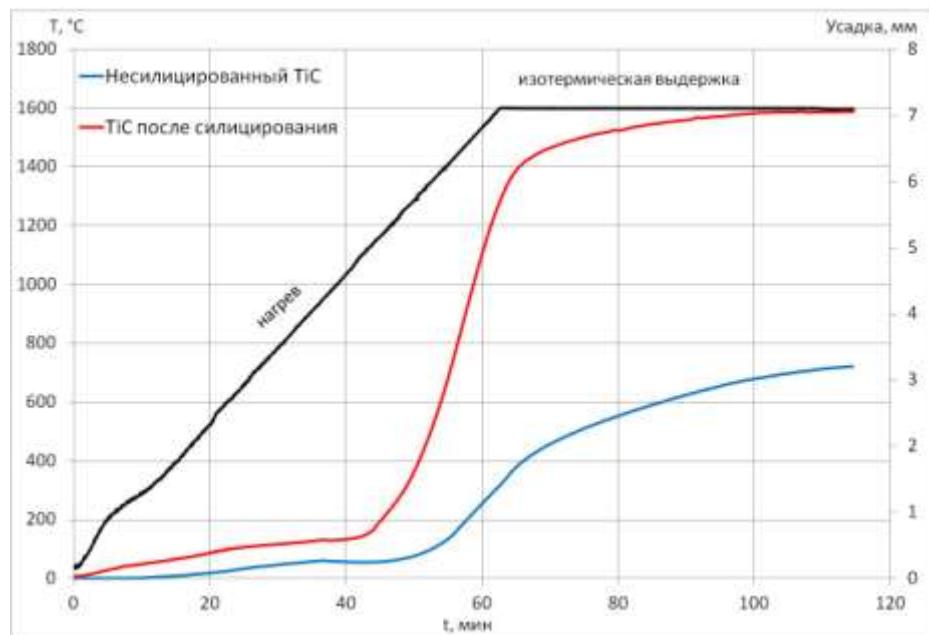


Рисунок 5.2 – График уплотнения несилицированного и химически модифицированного порошка TiC.

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 некую оболочку вокруг зерен карбида титана, заполнив тем самым пустоты между карбидными зернами. 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.

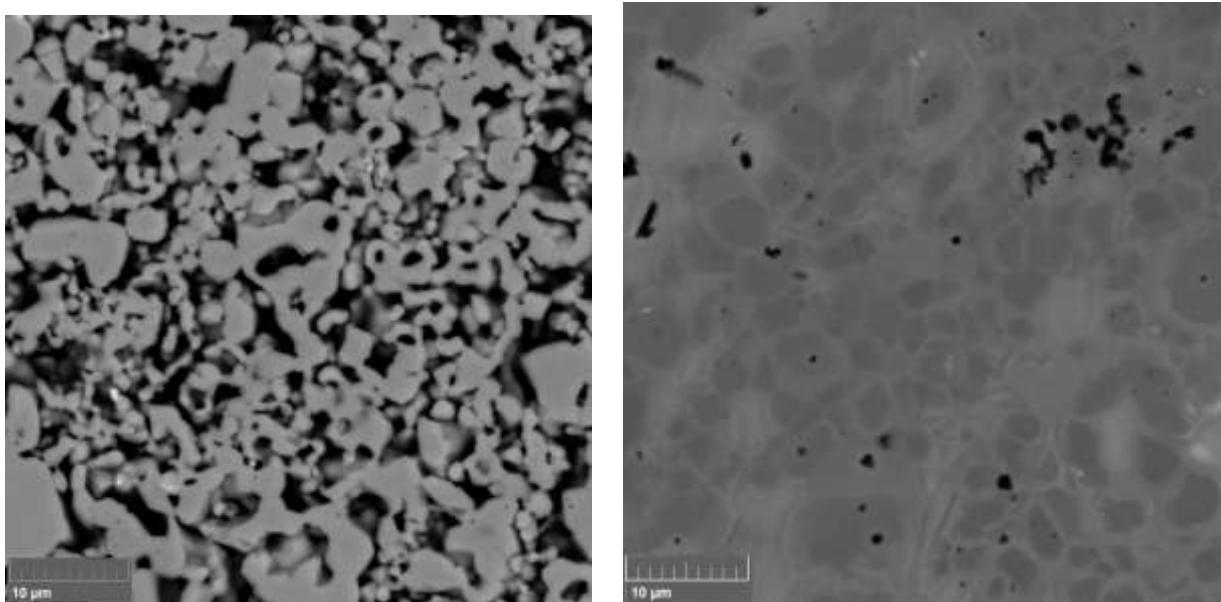


Рисунок 5.3 – Микроструктура (СЭМ) керамики после спекания несилицированного и силицированного TiC.

Этот образец керамики состава TiC/Ti_3SiC_2 , полученный из химически модифицированного TiC, был исследован методом просвечивающей электронной микроскопии совместно с высокоугловой кольцевой визуализации 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.

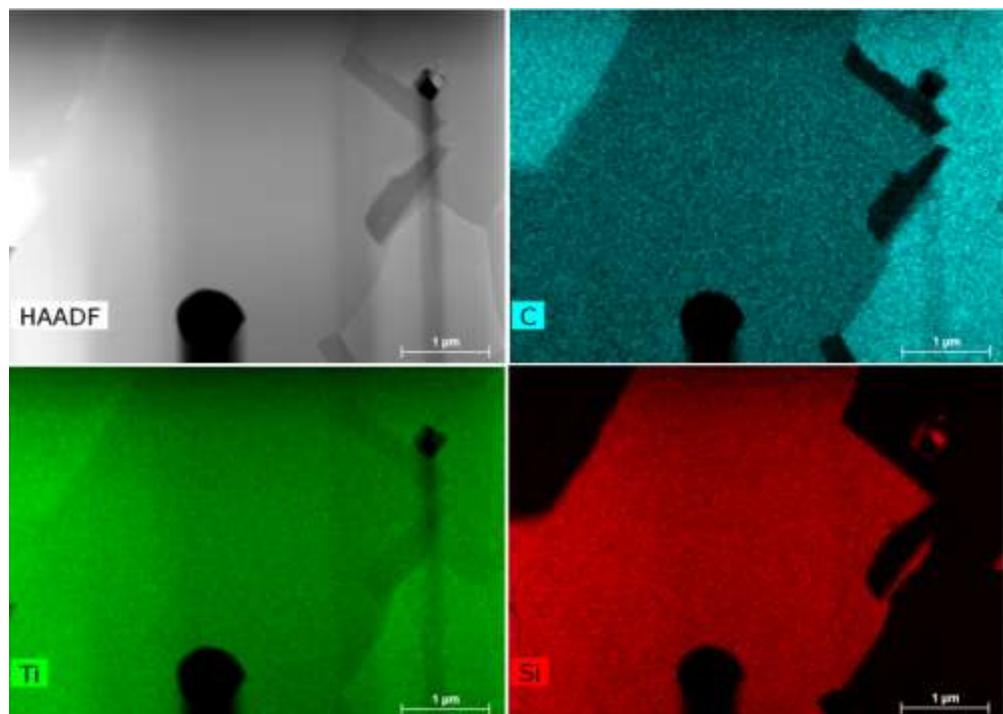


Рисунок 5.4 – Микроструктура (ПЭМ) и результаты картирования керамики, полученной из химически модифицированных порошков TiC.

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).

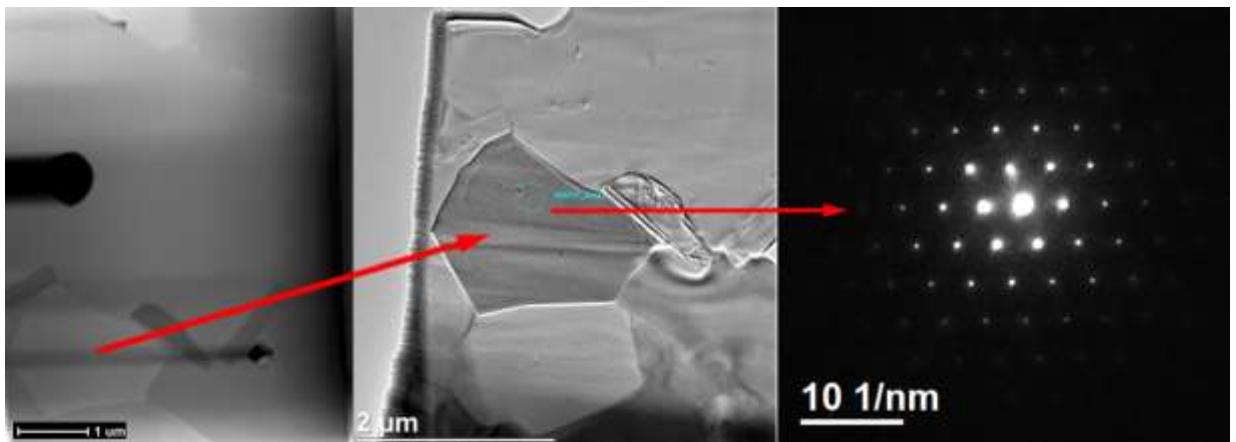


Рисунок 5.5 – Микроструктура и дифракционное изображение зерна TiC, находящегося в керамике TiC/Ti₃SiC₂ (метод SAED-HAADF).

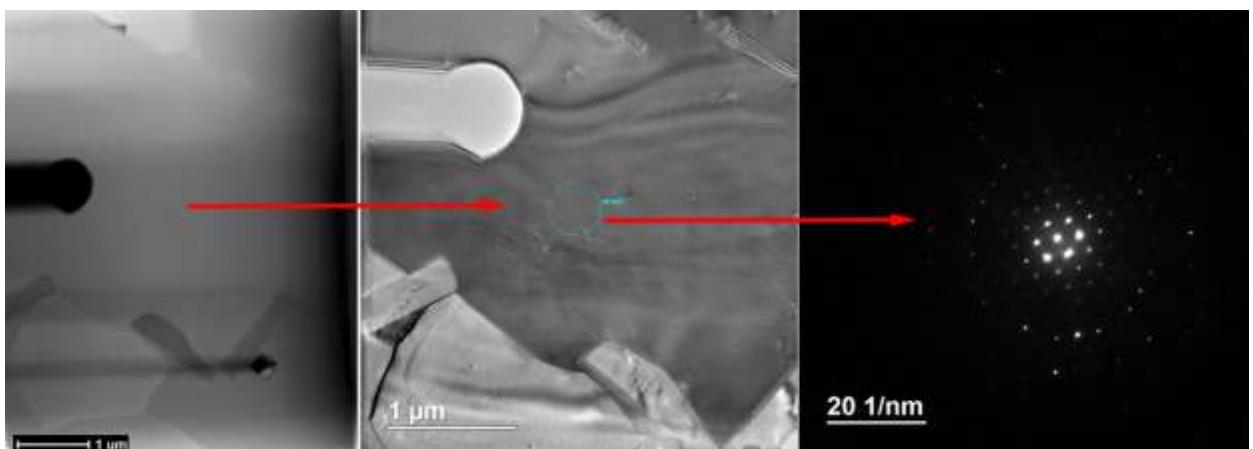


Рисунок 5.6 – Микроструктура и дифракционное изображение зерна Ti₃SiC₂, находящегося в керамике TiC/Ti₃SiC₂ (метод SAED-HAADF).

5.2 Спекание порошков TaC

Полученные силицированные композиционные карбидные порошки состава TaC/TaSi₂/Ta₅Si₃ 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 5.1 – Составы порошков TaC спеченные методом горячего прессования и прочностные характеристики полученной керамики.

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

H_v , ГПа – микротвердость
 $\sigma_{изг}$, МПа – пределы прочности при изгибе
 K_{1C} , МПа·м^{0.5} – трещиностойкость

Кривые уплотнения химически модифицированных порошков карбида тантала (KTC 1 – KTC 4), полученные в ходе горячего прессования, представлены на рисунке 5.7. Установлено, что спекание порошка карбида тантала, в котором не содержится фаза Ta₅Si₃ (образец KTC 4), протекает лучше по сравнению с другими образцами. Образец KTC 4 начинает уплотняться раньше остальных образцов (через 40 минут после начала нагрева) и при более низких температурах (~1200°C). Образцы KTC 1 – KTC 3 имеют однотипный характер уплотнения и спекания, и эти образцы начинают уплотняться позже по сравнению с образцом KTC 4. Для образца KTC 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 и с температурой плавления силицидов. Так, фаза дисилицида тантала TaSi₂ имеет температуру плавления 2200°C, а фаза Ta₅Si₃ – 2500°C, вследствие чего TaSi₂ оказывает явный положительный эффект на процесс спекания химически модифицированного порошка TaC, в то время как фаза Ta₅Si₃ не оказывает видимого эффекта на спекание порошков в силу своей большей тугоплавкости.

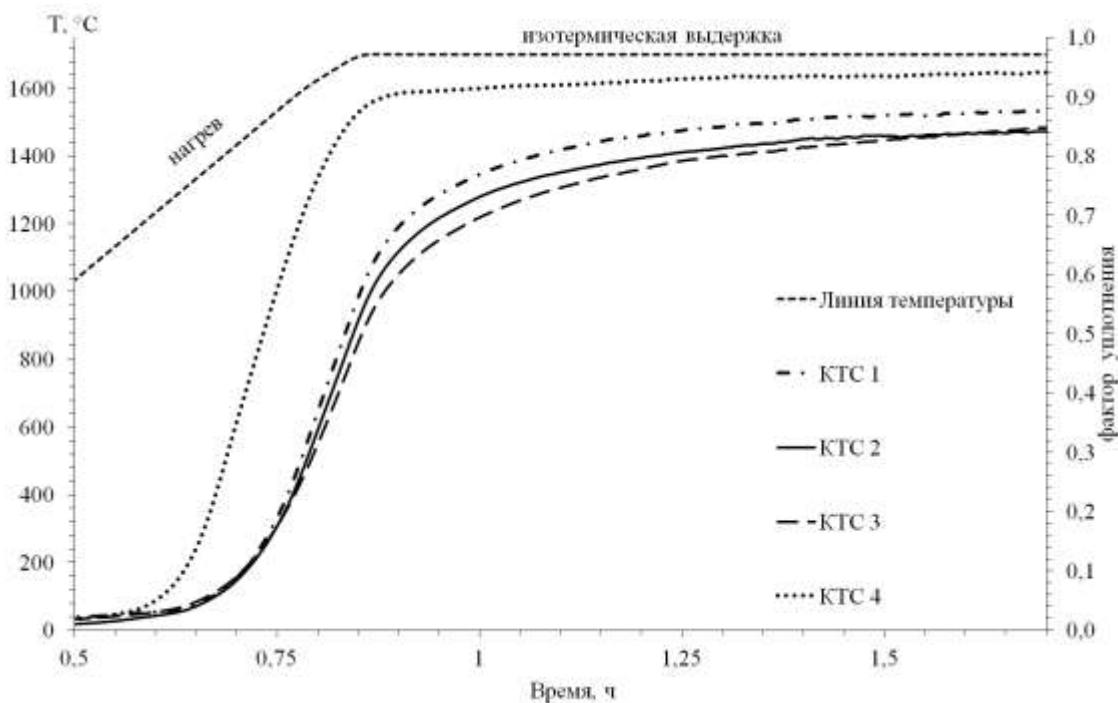


Рисунок 5.7 – График уплотнения карбидных порошков состава TaC/TaSi₂/Ta₅Si₃ в ходе горячего прессования.

Методом рентгенофазового анализа было установлено, что в ходе проведения горячего прессования не происходит никаких химических реакций, и 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-ГП 3 и КТС-ГП 4 после горячего прессования представлены на рисунках 5.8 и 5.9 соответственно. Установлено, что полученная керамика имеет однотипную плотную микроструктуру с единичными изолированными порами размером около 1 мкм. Микроструктура образца КТС-ГП 3 образована тремя фазами, имеющими различный оттенок: фазой карбида тантала TaC – светлая, фазой Ta₅Si₃ – светло-серая, фазой TaSi₂ – темная. Микроструктура образца КТС-ГП 4 образована двумя фазами: фазой карбида тантала TaC – светлая и фазой TaSi₂ – темная. В целом, во всех керамических образцах силицидная фаза равномерно распределена между частицами карбида тантала, и таким образом, выполнила функцию спекающей добавки.

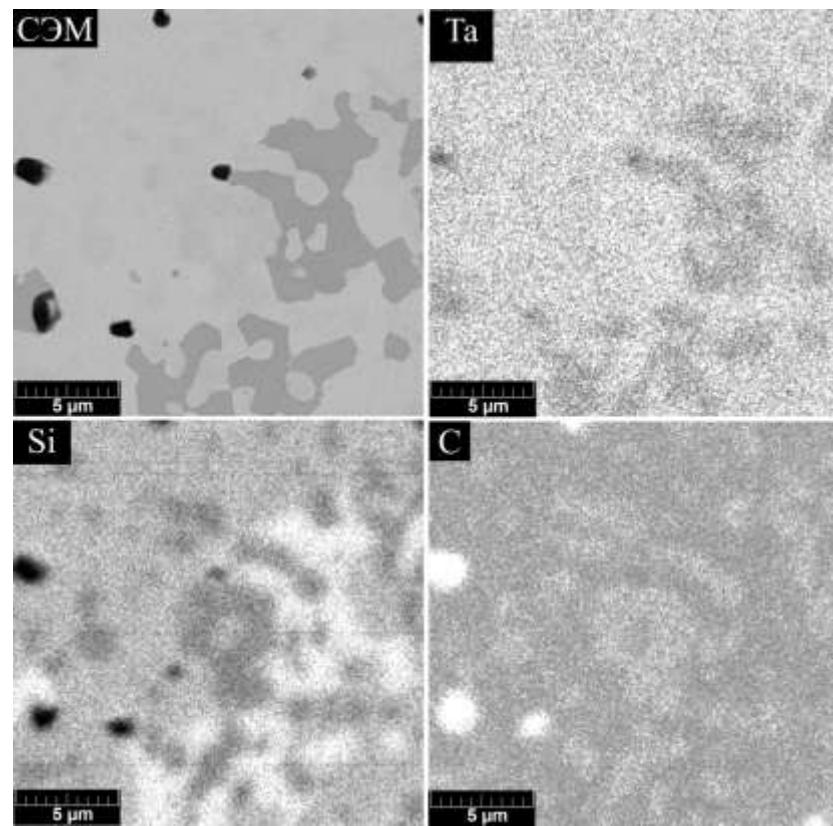


Рисунок 5.8 – Микроструктура и EDX-картирование по элементам образца КТС-ГП 3.

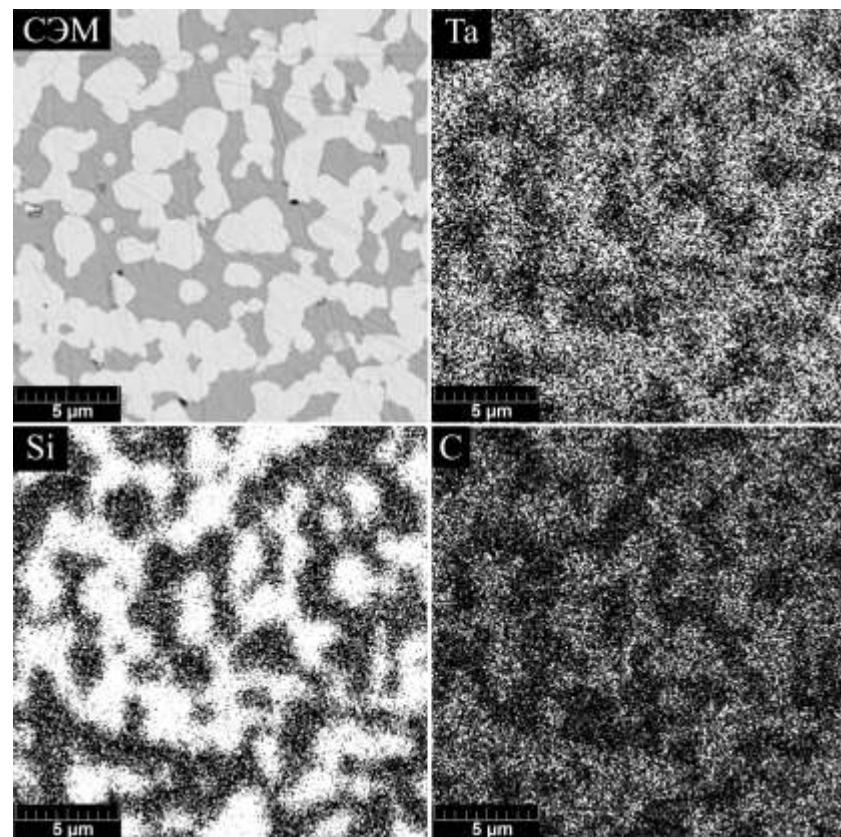


Рисунок 5.9 – Микроструктура и EDX-картирование по элементам образца КТС-ГП 4.

Прочностные характеристики полученной керамики представлены в таблице 5.1. Установлено, что наилучшую микротвердость показал образец КТС-ГП 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-ГП 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-ГП 1 и КТС-ГП 4 показали наилучшую трещиностойкость. Это обусловлено, по всей видимости, тем, что фаза $TaSi_2$ способствует локализации повреждений, как например, в случае с КТС-ГП 4 (содержание $TaSi_2$ 30 об.%).

5.3 Спекание порошков ZrC

Полученные модифицированные композиционные карбидные порошки состава ZrC/ZrSi с различным содержанием силицида циркония ZrSi были подвергнуты спеканию методом одноосевого горячего прессования при температуре 1900°C в течение 15 минут при механической нагрузке 30 МПа и при 1750°C в течение 1 часа при механической нагрузке 25 МПа, в условиях вакуума. До проведения стадии горячего прессования образцы имеют обозначение КЦ 1 – КЦ 3 (спечены при 1900°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 – КЦ-ГП 2 после горячего прессования представлены на рисунках 5.10 и 5.11. 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.

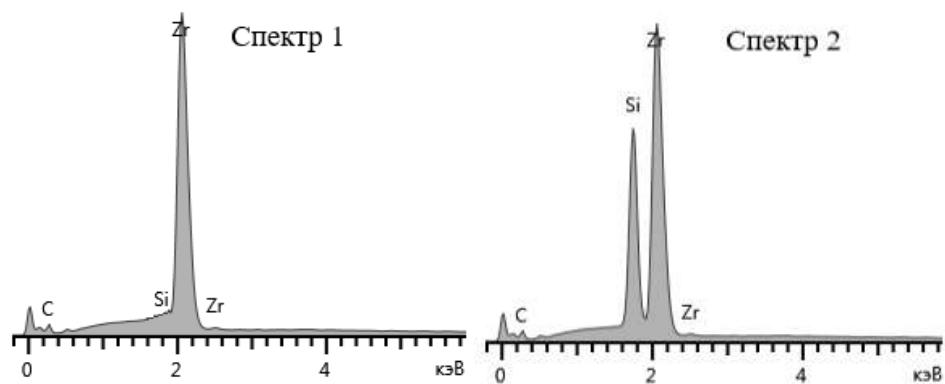
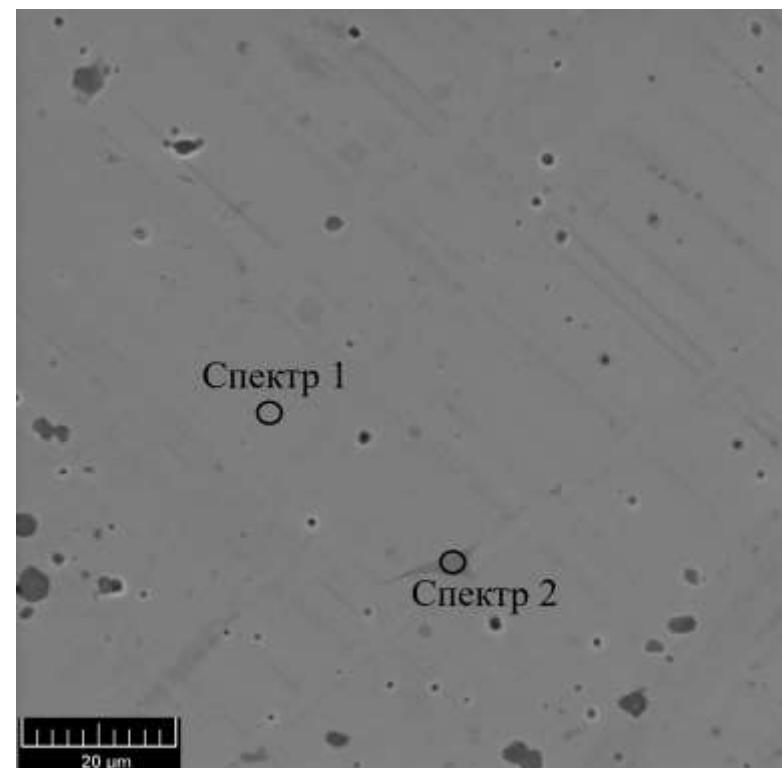


Рисунок 5.10 – Микроструктура и EDX-спектры в локальных точках образца КЦ-ГП 1.

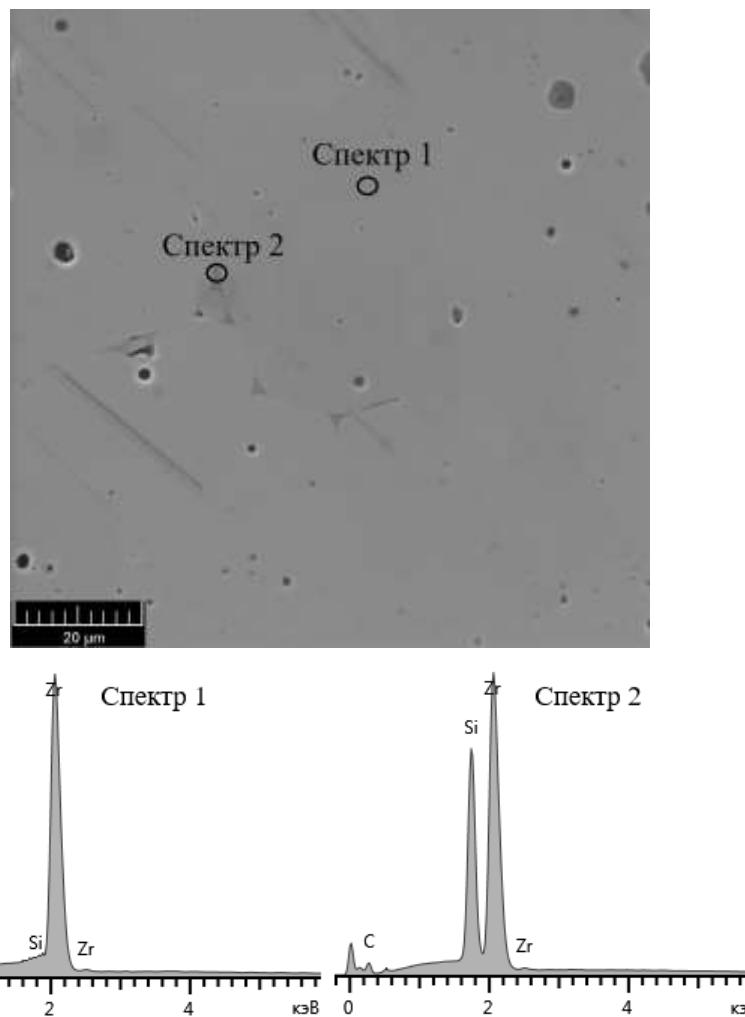


Рисунок 5.11 – Микроструктура и EDX-спектры в локальных точках образца КЦ-ГП 2.

Прочностные характеристики полученной керамики представлены в таблице 5.2. 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 5.2. Прочностные характеристики керамики, полученной из химически модифицированных порошков ZrC.

Образец	Пределы прочности при изгибе ($\sigma_{изг}$), МПа	Трещиностойкость (K_{IC}), МПа·м ^{0.5}
ZrC (несилицированный)	284±29	3.2±0.3
КЦ-ГП 1	273±30	3.0±0.4
КЦ-ГП 2	246±15	2.8±0.2
КЦ-ГП 3	315±34	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 5.12 и 5.13. 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 кремния в химически модифицированном порошке ZrC оказывает положительное влияние на характер спекания и уплотнения.

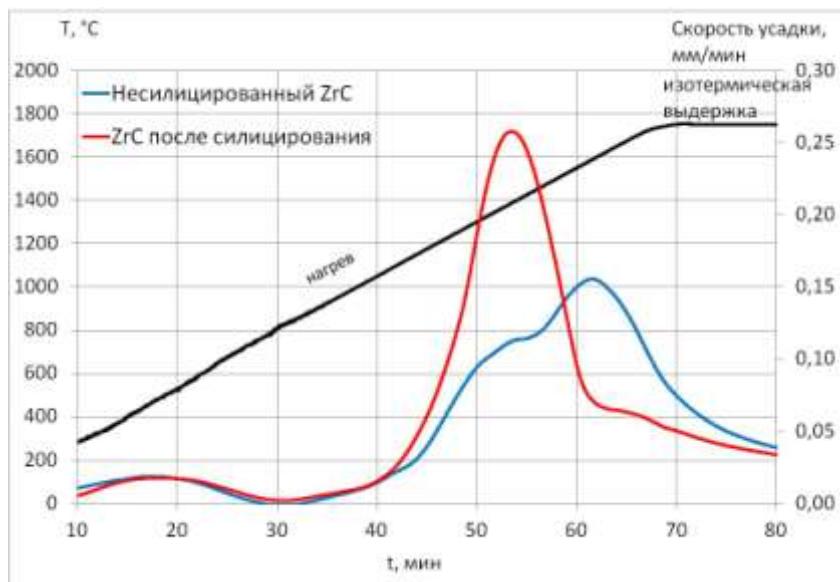


Рисунок 5.12 – График скорости уплотнения несилицированного и химически модифицированного порошка ZrC.

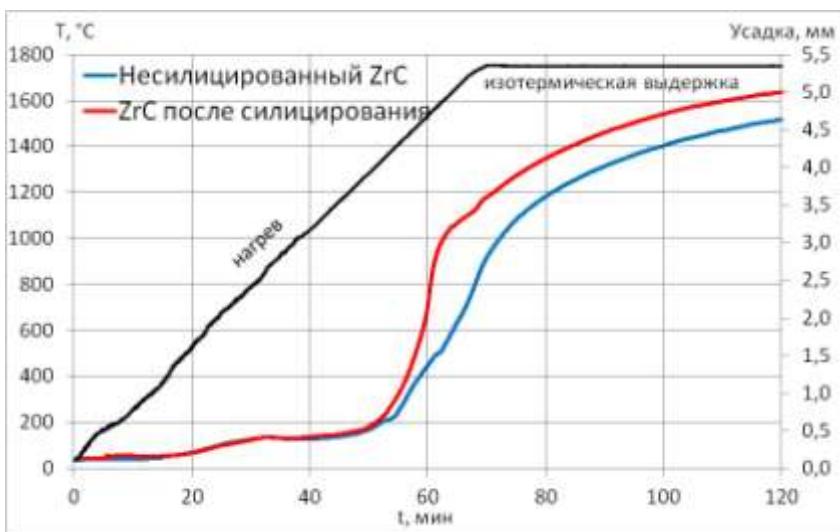


Рисунок 5.13 – График уплотнения несилицированного и химически модифицированного порошка ZrC.

Анализ микроструктуры этих керамических химически модифицированных образцов ZrC показал, что кремний преимущественно сосредоточен на межзеренной границе карбидных частиц (рисунок 5.14). Картирование микроструктуры керамики показало, что кремний детектируется как по всей локальной области микроструктуры, так и в виде тонкой полоски между карбидными зернами 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.

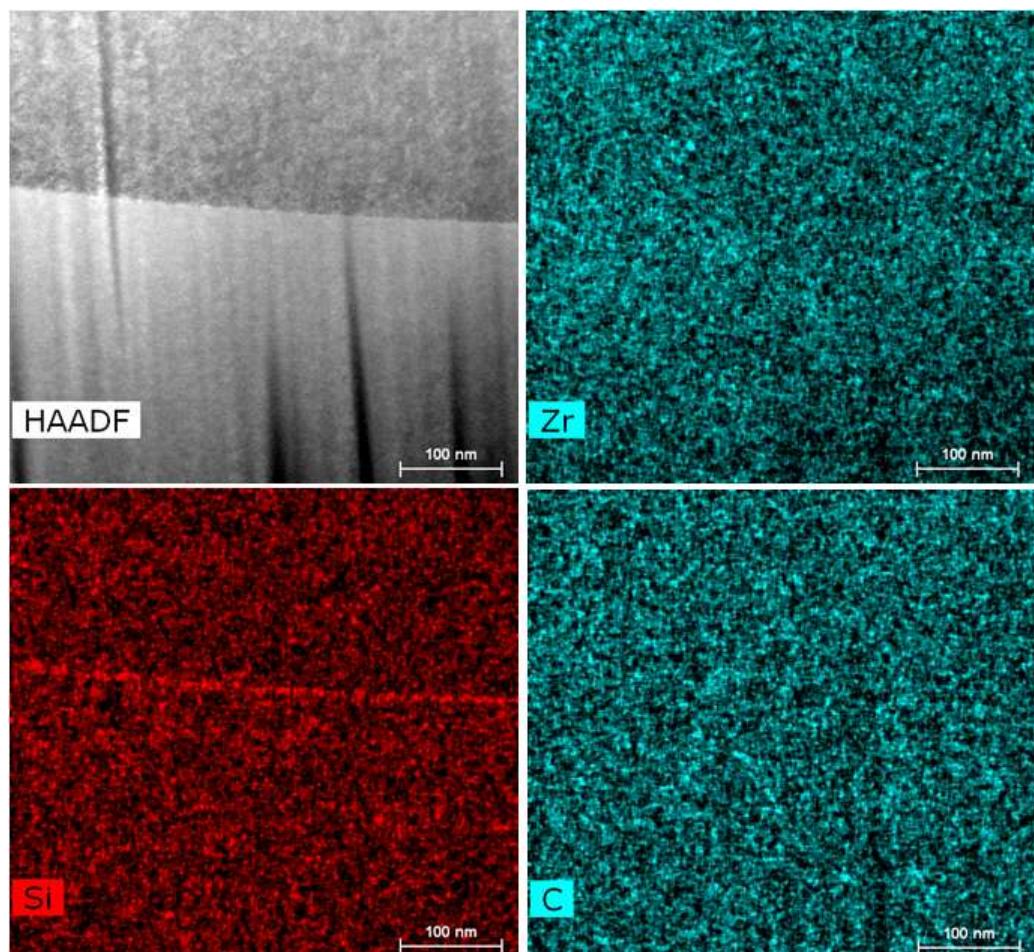
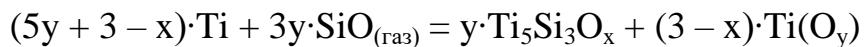


Рисунок 5.14 – Картирование керамики, полученной из химически модифицированных порошков ZrC.

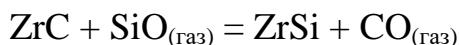
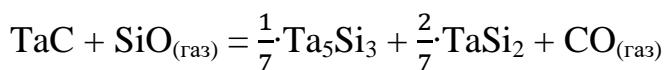
ВЫВОДЫ

1. Разработана методика силицирования тугоплавких карбидов газом SiO в лабораторном химическом реакторе, обеспечивающем равномерное распределение потока газа SiO над зоной реакции.

2. Впервые 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 силицированию титана с формированием на его поверхности пористого слоя Ti₅Si₃O_x (0.4 ≤ x ≤ 1). Одновременно с этим происходит внедрение атомов кислорода в кристаллическую решетку α-титана с образованием твердого раствора α-Ti(O_y) (0.1 ≤ y ≤ 0.5). Высокотемпературное взаимодействие титана с газом SiO можно описать реакцией:



3. Впервые исследовано силицирование карбидов тантала и циркония в газовой атмосфере SiO при температуре 1400°C. Установлено, что в результате силицирования на поверхности карбидов образуются бескислородные кремнийсодержащие соединения – силициды тантала Ta₅Si₃ и TaSi₂ в случае силицирования карбида тантала и моносилицид циркония ZrSi в случае силицирования карбида циркония. Процессы силицирования порошков TaC и ZrC в газовой атмосфере SiO можно описать реакциями:



4. Впервые выявлен селективный характер силицирования газом SiO порошковых смесей карбидных твердых растворов (Ti,Zr)C-(Zr,Ti)C. Силицированию подвергаются только карбидные фазы, обогащенные цирконием, с образованием силицида циркония ZrSi, образование MAX фазы Ti₃SiC₂ в этом случае не происходит.

5. 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.

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 3т.: 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. Виницкий 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 нестехиометрических 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., Упадхая 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. Винницкий. – 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, Uedi 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., Reeceb 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% TaSi₂ or MoSi₂.// 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-MoSi₂ 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., Reeceb 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., Kakroudji 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-TaSi₂ 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_{N+1}AX_N 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., Sacerdoti-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 komplexcarbid-typ// 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 газофазной 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. CBC 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., Kalidinidi 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 MAX-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 MAX 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_4SiC_3 compound // Physica B. 2011. V. 406. № 2. P. 275–279.
115. Sankaran K., Moors K., Tokei Z., Adelmann 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_3SiC_2 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. Гладцевский, Е.И. Кристаллохимия силицидов и германидов / Е.И. Гладцевский, 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 моноокиси 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. $\text{SiO}_2 + \text{SiC}$ 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_2Si from solid silicon monoxide, and solid-state comproportionation between Mg_2Si 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 наноэлектроники. – 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. Paccaud 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_3SiC_2 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_3SiC_2 -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., Kyulenstierna 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 α -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 ТаC 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) - temperatute dependance 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)$
```

//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] //

-->

$$G_{\text{ZrSi_a}}(T) := -199090 + 263.3889 * T - 45.18631 * T * \log(T) - 0.004393865 * T^2 + 5.49699 * (10^{-11}) * T^3 + 148517.5 / T$$

//Reactions of siliciding TaC and ZrC with SiO gas

-->

$$G_{\text{4_2}}(T) := G_{\text{Ta}_5\text{Si}_3\text{_a}}(T)/7 + 2/7 * G_{\text{TaSi}_2}(T) + G_{\text{CO}}(T) - G_{\text{TaCx}}(T, u) - G_{\text{SiO}}(T)$$

$$G_{\text{4_5}}(T) := G_{\text{ZrSi_a}}(T) + G_{\text{CO}}(T) - G_{\text{ZrCx}}(T, u) - G_{\text{SiO}}(T)$$

-->

$$\lg K_{\text{4_2}}(T) := -G_{\text{4_2}}(T) / (\log(10) * R * T)$$

$$\lg K_{\text{4_5}}(T) := -G_{\text{4_5}}(T) / (\log(10) * R * T)$$

-->

$$K_{\text{4_2}}(T) := 10^{(\lg K_{\text{4_2}}(T))}$$

$$K_{\text{4_5}}(T) := 10^{(\lg K_{\text{4_5}}(T))}$$

ПРИЛОЖЕНИЕ 2

Расчет параметров кристаллической решетки фаз α -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 α -Ti; (300) и (211) фазы Ti_5Si_3 ; (220) и (311) кремния.

Формула расчета параметров для гексагональной пространственной группы:

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

Преобразуем и упростим формулу для нахождения параметра a для фазы α -Ti, учитывая, что:

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

Получаем:

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

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

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

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

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

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

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

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

Получаем:

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

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

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

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

Пример расчета параметров кристаллической решетки для фазы α -Ti образца ТП1. Для этого будем использовать рефлексы дифракционных пиков.

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

Найдем параметр a :

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

Найдем параметр c :

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

Аналогичные расчеты параметров кристаллической решетки фазы α -Ti были проведены для образцов ТП3-ТП6.

Проведем расчет для фазы Ti_5Si_3 . Преобразуем и упростим формулу для нахождения параметра a для фазы Ti_5Si_3 , учитывая, что:

$$h = 3, k = 0, l = 0 \text{ для } d(300) Ti_5Si_3.$$

Получаем:

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

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

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

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

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

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

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

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

$$h = 2, k = 1, l = 1 \text{ для } d(211) Ti_5Si_3$$

Получаем:

$$\begin{aligned}
 \frac{1}{d_{211}^2} &= \frac{4}{3} \times \frac{4+2+1}{a^2} + \frac{1}{c^2} \\
 \frac{1}{d_{211}^2} &= \frac{28}{3a^2} + \frac{1}{c^2} \\
 \frac{1}{c^2} &= \frac{1}{d_{211}^2} - \frac{28}{3a^2} \\
 c^2 &= \frac{1}{\frac{1}{d_{211}^2} - \frac{28}{3a^2}} \\
 c &= \sqrt{\frac{1}{\frac{1}{d_{211}^2} - \frac{28}{3a^2}}}
 \end{aligned}$$

Пример расчета параметров кристаллической решетки для фазы Ti_5Si_3 образца ТП1. Для этого будем использовать рефлексы дифракционных пиков.

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

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

$2\theta_{\text{эксп.}(300)Ti_5Si_3}$ и $2\theta_{\text{эксп.}(211)Ti_5Si_3}$ – положения рефлексов Ti_5Si_3 из эксперимента.

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

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

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

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

$$2\theta_{(300)Ti_5Si_3} = 2\theta_{\text{эксп.}(300)Ti_5Si_3} - 2\theta_{\text{korr.}} = 42.0594^\circ - 0.0394^\circ = 42.02^\circ$$

$$d_{(300)Ti_5Si_3} = \frac{\lambda}{2 \sin(\frac{2\theta}{2})} = \frac{1.540598}{2 \sin(\frac{42.02}{2})} = 2.1485 \text{ \AA}$$

$$2\theta_{(211)Ti_5Si_3} = 2\theta_{\text{эксп.}(211)Ti_5Si_3} - 2\theta_{\text{korr.}} = 40.9787^\circ - 0.0394^\circ = 40.9393^\circ$$

$$d_{(211)Ti_5Si_3} = \frac{\lambda}{2 \sin(\frac{2\theta}{2})} = \frac{1.540598}{2 \sin(\frac{40.9393}{2})} = 2.2027 \text{ \AA}$$

Найдем параметр a :

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

Найдем параметр c :

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

Аналогичные расчеты параметров кристаллической решетки фазы Ti_5Si_3 были проведены для образцов ТП3-ТП6.