

На правах рукописи

ИСТОМИНА

Елена Иннокентьевна

**СИЛИЦИРОВАНИЕ  
КАРБИДОВ ТИТАНА И ОКСИКАРБИДОВ ТИТАНА  
ГАЗООБРАЗНЫМ МОНООКСИДОМ КРЕМНИЯ**

Специальность 02.00.01 - Неорганическая химия

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени  
кандидата химических наук

Сыктывкар

2013 г.

Работа выполнена в Федеральном государственном бюджетном учреждении науки Институте химии Коми научного центра УрО РАН

Научный руководитель: Кандидат химических наук, доцент  
Истомин Павел Валентинович

Официальные оппоненты: Доктор химических наук, профессор,  
член-корреспондент РАН  
Бамбуров Виталий Григорьевич (ИХТТ  
УрО РАН)  
Доктор химических наук, профессор  
Кецко Валерий Александрович (ИОНХ  
РАН)

Ведущая организация: Институт структурной макрокинетики и  
проблем материаловедения Российской  
академии наук (ИСМАН РАН)

Защита состоится 18 апреля 2013 г. в 14<sup>00</sup> часов на заседании диссертационного совета Д.002.060.04 при Федеральном государственном учреждении науки Институте металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова Российской академии наук по адресу: 119991, Москва, Ленинский проспект, 49.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке Федерального государственного бюджетного учреждения науки Института металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова Российской академии наук и на сайте института [www.imet.ac.ru](http://www.imet.ac.ru).

Автореферат разослан " \_\_\_\_ " \_\_\_\_\_ 2013 г.

Ученый секретарь  
диссертационного совета Д.002.060.04,  
д.т.н.

КОМЛЕВ В.С.

## ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

**Актуальность темы.** В настоящее время во всем мире ведется активное изучение МАХ-фаз – сложных карбидных и нитридных соединений переходных металлов с общей формулой  $M_{n+1}AX_n$  (где  $M = Ti, V, Zr, Hf, Nb$ ;  $A = Al, Si, Ge, Sn$ ;  $X = C, N$ ). Эти соединения имеют слоистую кристаллическую решётку, в которой карбидные или нитридные блоки  $[M_{n+1}X_n]_{\infty}$  разделены монослоями атомов IIIA и IVA элементов.  $Ti_3SiC_2$  является типичным представителем МАХ-фаз. Слоистость на уровне кристаллической структуры приводит к тому, что зёрна  $Ti_3SiC_2$  имеют выраженное наноламинатное строение. Такое строение дает возможность локально в зоне концентрации механических напряжений деформировать зерна без макроскопического разрушения материала. Характер деформаций не типичен для большинства керамических материалов и проявляется через расслаивание, изгиб и сминание зерен. Это обеспечивает материалам на основе  $Ti_3SiC_2$  высокие прочностные характеристики, трещиностойкость и нечувствительность к термоудару в сочетании с хорошей механической обрабатываемостью и химической стойкостью. Такое сочетание ценных эксплуатационных свойств дает возможность широкого технического применения материалов на основе  $Ti_3SiC_2$ .

Исследования по карботермической переработке титанового минерального сырья, проводимые в Институте химии Коми научного центра УрО РАН, показали, что  $Ti_3SiC_2$  может образовываться в достаточно больших количествах (до 70 мас.%) при совместном вакуумном карботермическом восстановлении оксидов титана и кремния [1]. Была выдвинута гипотеза о формировании  $Ti_3SiC_2$  в результате силицирования промежуточных продуктов карботермического процесса – карбидов и оксикарбидов титана – газообразным SiO. Однако этот процесс ранее не изучался, в связи с чем возникла задача проведения подобного исследования.

Работа выполнена в соответствии с темой НИР Института химии Коми НЦ УрО РАН “Разработка физико-химических основ создания конструкционных керамических и композиционных материалов с анизотропными структурными элементами на основе природных и синтетических оксидных и карбидных соединений р- и d-элементов” (номер гос. регистрации 01.2.00102728) и при поддержке РФФИ (проект № 11-03-00529–а).

### **Цель и задачи работы.**

Цель работы заключается в изучении высокотемпературного взаимодействия между карбидами титана  $TiC_x$  и оксикарбидами титана  $TiO_yC_x$  различного состава с газообразным монооксидом кремния. Основными задачами исследования являются:

1. Термодинамический анализ окислительно-восстановительных реакций, протекающих в системах:  $Ti(тв.) - SiO(г.)$ ,  $TiC_x(тв.) - SiO(г.)$ ,  $C(тв.) - SiO(г.)$  и приводящих к формированию силицидных фаз.
2. Экспериментальное исследование закономерностей фазообразования в системах  $TiC_x - SiO$ ,  $TiC_xO_y - SiO$ , при температуре  $1350^\circ C$  и давлении газовой фазы  $10^{-3} \div 10^{-2}$  Па.
3. Изучение микроструктуры продуктов силицирования и характера пространственного распределения кремнийсодержащих фаз в зависимости от содержания углерода в исходных образцах и продолжительности силицирования.

### **Научная новизна работы.**

1. Впервые предложено использование газообразного монооксида кремния  $SiO$  в качестве силицирующего агента.
2. Предложен новый метод получения материалов на основе  $Ti_3SiC_2$  путём высокотемпературного силицирования карбидов титана  $TiC_x$  и оксикарбидов титана  $TiO_yC_x$  газообразным монооксидом кремния в условиях вакуума.
3. Впервые исследована зависимость фазового состава продуктов силицирования и их пространственного распределения от содержания углерода в исходных карбидах и оксикарбидах титана и от продолжительности силицирования.
4. Предложен новый способ получения высокопористого биоморфного  $SiC$ , характеризующегося канальной микроструктурой, путём силицирования углеродного темплата парами  $SiO$  при  $1350^\circ C$  в условиях вакуума.

### **Практическая значимость работы**

1. Проведенные в работе исследования являются развитием практики синтеза силицидных и карбидкремниевых материалов и покрытий с использованием нового перспективного силицирующего агента  $SiO$ .
2. Полученные результаты являются научной основой для развития нового способа получения  $Ti_3SiC_2$  путём силицирования карбидов и окси-

карбидов титана, выгодно отличающегося от используемых в настоящее время методов синтеза (химическое осаждение из газовой фазы, самораспространяющийся высокотемпературный синтез) относительной простотой и низкой стоимостью исходных реагентов, а также возможностью получения целевого продукта в больших масштабах.

### **Основные положения, выносимые на защиту**

1. Взаимодействие карбидов титана с газообразным SiO происходит преимущественно через восстановление атомов кремния и окисление атомов углерода с образованием CO, силицидов и карбидосилицидов титана. Процессы, сопровождающиеся окислением углерода до CO<sub>2</sub> и окислением титана до TiO и Ti<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, являются второстепенными и в большей степени характерны для карбидов титана с низким содержанием углерода.

2. Содержание углерода в карбидах титана TiC<sub>x</sub> и оксикарбидах титана TiO<sub>y</sub>C<sub>x</sub> является ключевым фактором, определяющим конечный состав продуктов силицирования под действием газообразного SiO.

3. Первичными продуктами силицирования под действием газообразного силицирующего агента являются пластинчатые кристаллы Ti<sub>3</sub>SiC<sub>2</sub>, прорастающие вглубь карбидной фазы. По мере дальнейшего протекания процесса силицирования на поверхности Ti<sub>3</sub>SiC<sub>2</sub> формируется слой силицидов титана Ti<sub>5</sub>Si<sub>3</sub>C<sub>x</sub> и TiSi<sub>2</sub>.

### **Апробация работы**

Основные результаты диссертации были представлены на следующих научных конференциях: “Актуальные проблемы современной неорганической химии и материаловедения” (Москва, 2008г.); “Структура, вещество, история литосферы титано-североуральского сегмента” (Сыктывкар, 2010г., 2011г.); “Керамика и композиционные материалы” (Сыктывкар, 2010г.); “XIX Менделеевский съезд по общей и прикладной химии” (Волгоград, 2011г.); “Физико-химические основы формирования и модификации микро- и наноструктур ФММН-2011” (Харьков, 2011г.); “Химия твердого тела и функциональные материалы” (Екатеринбург, 2008г., 2012г.); “Химия и технология новых веществ и материалов” (Сыктывкар, 2011г., 2012г.); “Материаловедение тугоплавких соединений” (Киев, 2012г.); “Функциональные наноматериалы и высокочистые вещества” (Москва,

2012г.); “Materials Science and Engineering” (Darmstadt, Germany, 2012г.); “Физико-химия и технология неорганических материалов” (Москва, 2012).

### **Публикации**

По теме диссертационной работы опубликовано 20 печатных работ, из них 2 статьи в рецензируемых журналах, рекомендованных ВАК, 2 статьи приняты к публикации в рецензируемых журналах, рекомендованных ВАК, 1 статья в сборнике, 7 статей в сборниках материалов конференций, 10 тезисов докладов.

### **Структура и объем работы**

Диссертация изложена на 106 страницах машинописного текста, содержит 51 рисунок и 9 таблиц. Список цитируемой литературы включает 132 наименования. Работа состоит из введения, семи глав, выводов, списка литературы и приложения.

## **ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ**

**Во введении** обоснована актуальность темы диссертации, определена цель и сформулированы конкретные задачи исследования. Отмечены научная новизна и практическая значимость.

**В первой главе** представлен обзор литературы, который состоит из 3-х основных разделов. В первом разделе рассмотрены вопросы, связанные с изучением силицирования как процесса химико-термической обработки, состоящей в насыщении поверхности образца кремнием. Во втором обсуждены особенности химии монооксида кремния и его термической устойчивости в конденсированном состоянии, рассмотрены способы получения SiO. В третьем разделе проведен обзор подсистем системы Si–Ti–O–C. Рассмотрены свойства, структура, условия образования оксидных и карбидных соединений кремния и титана. Особое внимание уделено соединению Ti<sub>3</sub>SiC<sub>2</sub>, зёрна которого имеют выраженное наноламинатное строение. Благодаря этому материалы на основе Ti<sub>3</sub>SiC<sub>2</sub> характеризуются высокими прочностью и трещиностойкостью, нечувствительны к термоудару и легко поддаются механической обработке, также они имеют хорошую химическую стойкость. Поэтому со стороны исследователей в области химического материаловедения наблюдается устойчивый рост интереса к этому соединению. Несмотря на большое разнообразие способов синтеза Ti<sub>3</sub>SiC<sub>2</sub>,

все они предполагают использование только бескислородных соединений в качестве исходных реагентов. Данных о применении монооксида кремния, либо других оксидных соединений при получении  $Ti_3SiC_2$  в научной литературе не обнаружено.

**Во второй главе** изложены использованные в работе способы синтеза и методы исследования образцов до и после силицирования. Образцы карбидов титана с различным содержанием углерода получали вакуумной термической обработкой при 1350 – 1550 °С компактированных порошковых смесей титана и активированного угля. Образцы оксикарида титана получали карботермическим восстановлением диоксида титана  $TiO_2$  активированным углем в аналогичных термобарических условиях. Особое внимание при синтезе карбидов титана  $TiC_x$  и оксикаридов титана  $TiO_yC_x$  уделялось получению однофазных образцов. С этой целью образцы повторно измельчались, компактировались и отжигались. Такую процедуру повторяли несколько раз. Однофазность образцов контролировали после каждого цикла термообработки по профилю рентгеновского дифракционного пика, отвечающего кристаллографической плоскости (422) кристаллической решетки карбида титана.

Эксперименты по силицированию проводили при постоянной откачке газообразных продуктов и остаточном давлении в вакуумной камере  $10^{-3} \div 10^{-2}$  Па. Реакционная установка состояла из зоны нагрева, где непосредственно и осуществлялось силицирование образцов, и зоны охлаждения, в которой происходила физическая конденсация монооксида кремния. В отдельных экспериментах для улавливания SiO использовался подход, основанный на химическом связывании молекул SiO в карбид кремния при пропускании газового потока через угольную засыпку-поглотитель непосредственно в зоне нагрева. Режим термообработки включал в себя: нагрев со скоростью 500 °С/час; изотермическую выдержку при 1350 °С; охлаждение со скоростью 1000 °С/час до температуры 700 °С и далее свободное охлаждение. Количество загружаемой реакционной смеси Si + SiO<sub>2</sub> подбиралось таким образом, чтобы на образование SiO расходовалось 30 – 50 % от исходной загрузки. Во всех экспериментах контролировалось изменение массы образцов после термической обработки. Интенсивность образования

газообразных продуктов регистрировалась по изменению давления в вакуумной камере.

Фазовый состав образцов исследовали методом порошковой рентгеновской дифрактометрии на дифрактометре SHIMADZU XRD 6000 (CuK $\alpha$ -излучение, Ni-фильтр). Количественное содержание кристаллических фаз оценивали по дифракционным данным с помощью программы Powder Cell 2.4. Для определения параметра кристаллической решётки карбидов и оксикарбидов титана съёмку образцов проводили в присутствии внутреннего стандарта, в качестве которого использовался кремний. Параметр решетки TiC $_x$  и TiC $_x$ O $_y$  рассчитывали по рефлексу (422) с коррекцией его положения относительно рефлекса (620) для кремния. Количественно углерод в образцах определяли на CHNOS-анализаторе VARIO MICRO CUBE. Термогравиметрический анализ образцов проводили на приборе NETZSCH STA 409 PS/PG. Содержание углерода и кислорода в оксикарбидах титана рассчитывали по данным весового анализа и CHNOS-анализа. Элементное содержание кремния и титана в продуктах силицирования определяли методом рентгенофлуоресцентного анализа на энергодисперсионном спектрометре Horiba MESA 500. Количественно степень силицирования ( $z$ ) оценивалась как атомное отношение кремния к титану  $z = \text{Si/Ti}$ , [ат.%/ат.%]. Микроструктуру образцов до и после силицирования исследовали методами сканирующей электронной микроскопии и энергодисперсионной спектроскопии (EDX) на электронных микроскопах TESCAN VEGA 3 SBU, JEOL JSM-6400 и CARL ZEISS Ultra 55.

Термодинамические расчёты проводились с использованием специализированной свободно распространяемой компьютерной программы символьных вычислений MAXIMA. Для реакций, описывающих взаимодействие между различными компонентами исследуемой системы, были рассчитаны температурные зависимости изменения стандартной энергии Гиббса  $\Delta G^\circ(T)$ , тепловых эффектов  $\Delta H^\circ(T)$ , логарифмов констант равновесия  $\lg K_p(T)$ , равновесных давлений газообразных компонентов  $\lg P_i(T)$ .

**В третьей главе** представлены результаты термодинамических расчётов. Расчёт равновесного состава газовой фазы над системой SiO $_2$  – Si, которая использовалась в экспериментах по силицированию в качестве реакционного источника газообразного SiO, показал, что SiO является практи-

чески единственным компонентом газовой фазы над указанной системой, и при 1350 °С его равновесное парциальное давление оставляет 400 Па.

Термодинамический анализ окислительно-восстановительных реакций, протекание которых возможно при силицировании газообразным SiO карбидов титана различной стехиометрии, а также металлического титана и углерода, показал, что взаимодействие может протекать по одному из четырёх направлений: 1) окисление углерода до CO; 2) окисление углерода до CO<sub>2</sub>; 3) окисление титана до TiO; 4) окисление титана до степеней окисления +3 и +4. Во всех случаях SiO является окислителем. Кремний из состояния Si<sup>+2</sup> восстанавливается до Si<sup>0</sup>, образуя в зависимости от химического состава окружающих его фаз либо карбид кремния, либо силициды титана, либо сохраняется в элементном виде. Из всех рассмотренных случаев окисление атомов углерода с образованием CO является основным химическим процессом, а окисление углерода до CO<sub>2</sub> и окисление титана до TiO и Ti<sub>2</sub>O<sub>3</sub> проявляются лишь как второстепенные процессы, которые в большей степени характерны для карбидов титана с низким содержанием углерода.

**В четвертой главе** проведено исследование процессов фазообразования, происходящих при силицировании карбидов титана TiC<sub>x</sub> с различным содержанием углерода (x) при температуре 1350°С и давлении газовой фазы 10<sup>-3</sup>÷ 10<sup>-2</sup> Па. Рентгенофлуоресцентным анализом в продуктах силицирования подтвердилось присутствие кремния. Степень силицирования (z) возрастала при увеличении времени термической обработки. По данным рентгенофазового анализа в продуктах обнаружены только бескислородные кристаллические фазы: Ti<sub>3</sub>SiC<sub>2</sub>, Ti<sub>5</sub>Si<sub>3</sub>C<sub>x</sub>, TiSi<sub>2</sub>, и SiC. Содержание углерода в исходном карбиде титана является ключевым фактором, определяющим состав конечных продуктов (рис.1 и 2). При силицировании карбидов титана с низким содержанием углерода (x < 0.8) единственным продуктом взаимодействия является Ti<sub>5</sub>Si<sub>3</sub>C<sub>x</sub> (рис. 1а). При использовании карбидов титана, близких к стехиометрическому составу (x → 1), процесс силицирования приводит к образованию Ti<sub>3</sub>SiC<sub>2</sub> в качестве первичного продукта взаимодействия (рис. 1б). Другие силицидные фазы Ti<sub>5</sub>Si<sub>3</sub>C<sub>x</sub> и TiSi<sub>2</sub> формируются на поверхности образца по мере дальнейшего протекания процесса силицирования.

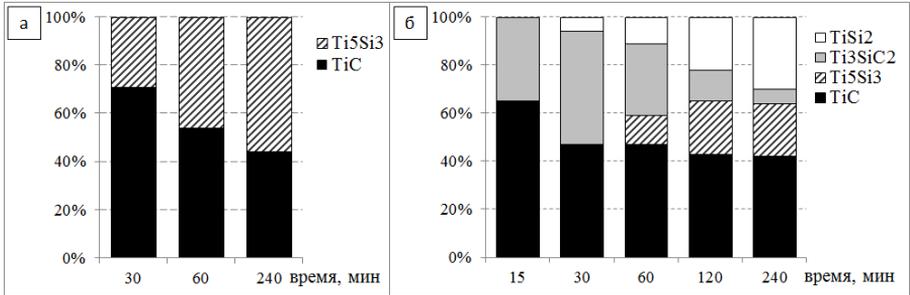


Рис. 1 Фазовый состав продуктов в зависимости от времени силицирования: а – образцов  $TiC_{0.69}$ , б – образцов  $TiC_{0.96}$

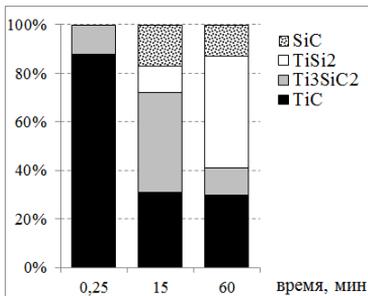


Рис. 2 Фазовый состав продуктов в зависимости от времени силицирования образцов с избытком углерода ( $C/Ti = 1.41$ )

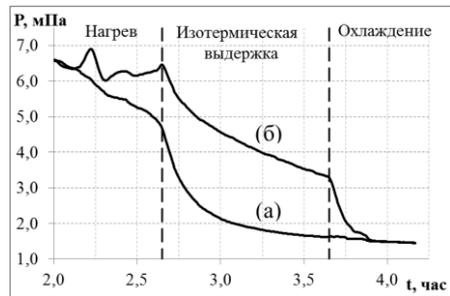
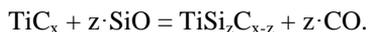


Рис. 3 Барограммы: а – холостого эксперимента без загрузки карбида титана, б – силицирования образца  $TiC_{0.96}$

Если в исходном образце присутствовал свободный углерод, то в продуктах силицирования, помимо фаз  $Ti_3SiC_2$ ,  $Ti_5Si_3C_x$  и  $TiSi_2$  обнаруживался также карбид кремния (рис. 2). Фаза  $Ti_3SiC_2$  начинает формироваться ещё на стадии нагревания и при времени изотермической выдержки 15 сек в образце содержится уже 12 об.%  $Ti_3SiC_2$ , тогда как образование  $SiC$  происходит позже. Продуктами силицирования порошка титана по данным РФА являются фазы:  $Ti_5Si_3$ ,  $Ti_2O_3$  и  $TiO$ , что хорошо согласуется с термодинамическими расчётами, выполненными в главе 3.

Процесс силицирования карбидов титана сопровождается образованием газообразных продуктов, приводящим к росту давления в вакуумной камере. Это подтверждают барограммы, полученные в ходе термической обработки образцов. Типичные кривые изменения давления представлены на рис. 3. Кривая (а) соответствует холостому эксперименту без загрузки

карбида титана, в котором термообработке подвергалась только реакционная смесь  $\text{SiO}_2 + \text{Si}$ . Кривая (б) получена в ходе эксперимента по силицированию образца  $\text{TiC}_{0,96}$ . Максимальная разность давлений достигает 2.5 мПа в начальный период изотермической выдержки. Наблюдаемый эффект обусловлен выделением газообразных продуктов в ходе силицирования. Согласно термодинамическим расчётам, наиболее вероятным газообразным продуктом является CO. В этом случае процесс силицирования в общем виде может быть описано суммарной реакцией:



В этом уравнении брутто-формула  $\text{TiSi}_z\text{C}_{x-z}$  представляет собой смесь бескислородных соединений  $\text{Ti}_3\text{SiC}_2$ ,  $\text{TiSi}_2$  и  $\text{Ti}_5\text{Si}_3\text{C}_x$ .

**В пятой главе** проведено исследование процессов фазообразования, происходящих при силицировании оксикарбидов титана  $\text{TiC}_x\text{O}_y$  с различным содержанием углерода (x) при температуре 1350°C и давлении газовой фазы  $10^{-3} \div 10^{-2}$  Па. По данным РФА все оксикарбиды титана были однофазны за исключением образца  $\text{TiC}_{0,09}\text{O}_{1,07}$ , в котором помимо оксикарбидной фазы присутствовало 40 об.%  $\text{Ti}_2\text{O}_3$ . Как и в случае с карбидами в продуктах силицирования оксикарбидов титана рентгенофлуорисцентным анализом подтвердилось присутствие кремния. Степень силицирования (z) возрастала с увеличением содержания углерода в исходных образцах. По данным РФА в продуктах силицирования обнаружены фазы  $\text{Ti}_5\text{Si}_3\text{C}_x$ ,  $\text{Ti}_3\text{SiC}_2$ ,  $\text{TiSi}_2$  (рис. 4). Для образцов с низким содержанием углерода ( $x < 0.70$ ) единственной кремнийсодержащей фазой является  $\text{Ti}_5\text{Si}_3\text{C}_x$ . С увеличением количества углерода в исходных образцах доля этой фазы в продуктах силицирования возрастает. Для образца  $\text{TiC}_{0,77}\text{O}_{0,14}$  с более высоким содержанием углерода, фаза  $\text{Ti}_5\text{Si}_3\text{C}_x$  по-прежнему остаётся основным продуктом силицирования, однако наряду с  $\text{Ti}_5\text{Si}_3\text{C}_x$  в образце присутствует  $\text{Ti}_3\text{SiC}_2$ . Для образца  $\text{TiC}_{0,85}\text{O}_{0,08}$  с еще более высоким содержанием углерода наряду с фазами  $\text{Ti}_5\text{Si}_3\text{C}_x$  и  $\text{Ti}_3\text{SiC}_2$  в продуктах появляется силицид титана  $\text{TiSi}_2$ . Следует отметить, что количество фазы  $\text{Ti}_5\text{Si}_3\text{C}_x$  для этого образца значительно меньше, чем для силицированных образцов с содержанием углерода  $x < 0.8$ .

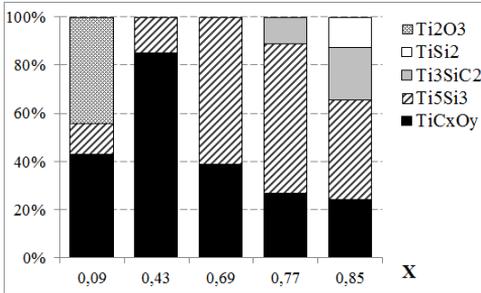


Рис. 4 Фазовый состав продуктов силицирования в течение 60 мин оксикарбидов титана  $TiC_xO_y$  с различным содержанием углерода (x)

Процесс силицирования оксикарбидов титана, как и силицирование карбидов титана сопровождается образованием газообразных продуктов, что приводит к росту давления в вакуумной камере. Обнаружена чёткая корреляция между количеством углерода в твёрдофазном реагенте и количеством выделяемого газа (рис. 5). С увеличением содержания углерода в силицируемых образцах превышение давления относительно холостого эксперимента возрастает. С учётом того, что процесс протекает в условиях высокого вакуума, газообразным продуктом реакции силицирования, по-видимому, является CO. Очевидно, что силицирование оксикарбидов титана происходит преимущественно через окисление углерода. В общем виде силицирование может быть описано суммарной реакцией:

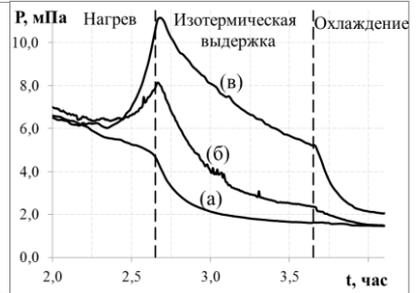
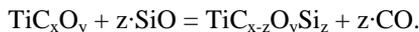


Рис. 5 Барограммы: а – холостого эксперимента, б – силицирования образца  $TiC_{0,43}O_{0,50}$ , в – силицирования образца  $TiC_{0,85}O_{0,08}$

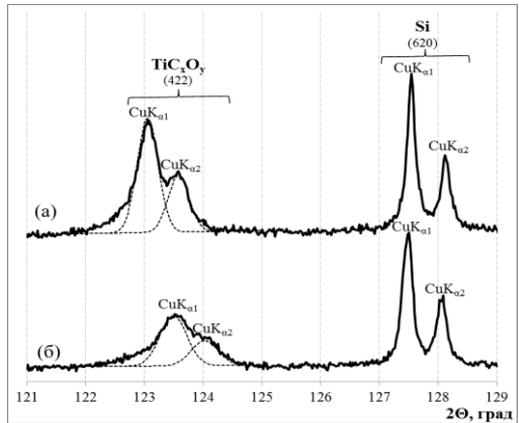


Рис. 6 Рентгенограммы образца  $TiC_{0,43}O_{0,50}$  в области больших углов, снятые в присутствии внутреннего стандарта кремния: а – до силицирования, б – после силицирования

Брутто-формула  $TiC_{x-z}O_ySi_z$  в уравнении представляет собой смесь  $Ti_5Si_3C_x$ ,  $Ti_3SiC_2$ ,  $TiSi_2$  и  $TiC_{x1}O_{y1}$ . Следует отметить, что состав фазы  $TiC_{x1}O_{y1}$  после силицирования отличается от состава исходного  $TiC_xO_y$  более высоким содержанием кислорода в анионной подрешётке. Это проявляется в некотором уменьшении параметра элементарной ячейки. На рис. 6 представлены рентгенограммы образца  $TiC_{0,43}O_{0,50}$  до и после силицирования, где хорошо видно смещение пика (422) на 0.50 град в сторону больших углов, что соответствует уменьшению параметра решетки  $TiC_xO_y$  с 0,429 нм в исходном образце до 0,428 нм в образце после силицирования.

**В шестой главе** изучена микроструктура образцов после силицирования; выявлены морфологические особенности формирующихся силицидных фаз и характер их распределения в слое продуктов.

При силицировании карбидов с низким содержанием углерода (образец  $TiC_{0,8}$ ) на поверхности образца образуется слой продуктов, представленный зёрнами изометрической формы со средним размером ~2 мкм, плотно спечёнными друг с другом (рис. 7). Элементный состав зёрен по данным энергодисперсионного микроанализа соответствует фазе  $Ti_5Si_3$  (спектры 1 – 3 в табл. 1). Это согласуется с данными РФА, который также идентифицирует  $Ti_5Si_3$  как основной продукт силицирования  $TiC_{0,8}$ .

Продукты силицирования карбидов титана с содержанием углерода близким к стехиометрическому (образец  $TiC_{0,96}$ ) имеют существенно другую морфологию. При времени силицирования порядка 30 мин в слое продуктов встречаются участки, составленные из зёрен с выраженным наноламинатным строением (рис. 8а), которые по данным микроанализа соответствуют фазе  $Ti_3SiC_2$  (спектры 5 и 7 в табл. 1). Характерно, что зёрна  $Ti_3SiC_2$  ориентированы преимущественно вглубь образца, что, по-видимому, обусловлено спецификой их роста. Остальная часть образца покрыта силицид-

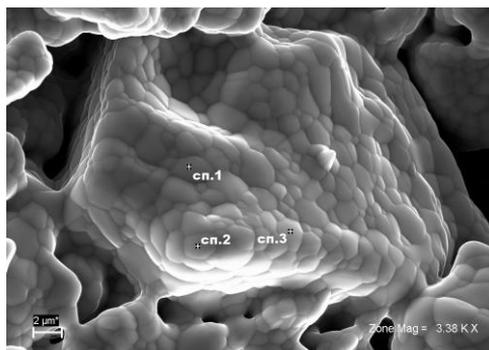


Рис. 7 Микрофотография поверхности зерна  $TiC_{0,8}$ , силицированного 60 мин

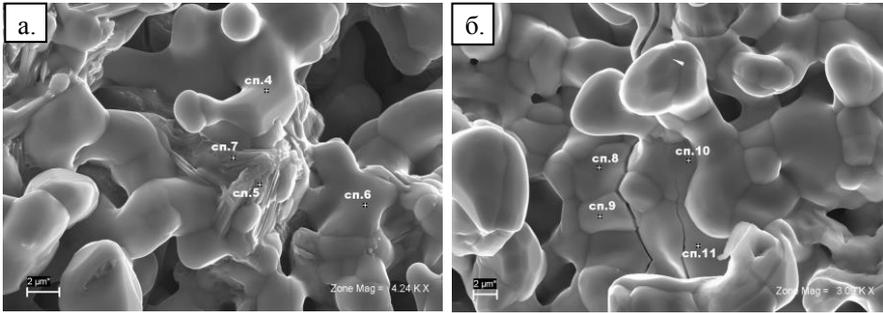


Рис. 8 Микрофотографии поверхности  $TiC_{0,96}$ , силицированного в течение: а – 30 мин., б – 60 мин

ным слоем, в котором по данным микроанализа содержание кремния составляет около 50 ат.% (спектры 4 – 6 в табл. 1).

При более длительном силицировании вся поверхность образца покрывается плотным слоем кремнийсодержащих фаз (рис. 8 б). Энергодисперсионный микроанализ показал, что поверхностный слой соответствует фазе  $TiSi_2$  (спектры 8 – 11 в табл. 1). Очевидно, что на поверхности, находящейся в контакте с газообразным силицирующим агентом  $SiO$ , должна концентрироваться фаза с самым высоким содержанием кремния, т.е.  $TiSi_2$ . При длительном силицировании образуется достаточное количество  $TiSi_2$ , чтобы покрыть всю поверхность образца. Соответственно, другие продукты силицирования ( $Ti_3SiC_2$  и  $Ti_5Si_3$ ), присутствие которых выявлено методом РФА, находятся под слоем  $TiSi_2$  и не обнаруживаются электронной микроскопией.

Микронзондовый анализ аншлифа образца  $TiC_{0,96}$ , силицированного в течение 120 мин, подтверждает присутствие других силицидных фаз под

Таблица 1 Нормированный локальный элементный состав продуктов силицирования по данным энергодисперсионного микроанализа

Образец	Точка	C, % ат.	Si, % ат.	Ti, % ат.
$TiC_{0,8}$ , силицирование 60 мин	сп. 1	-	32	68
	сп. 2	-	40	60
	сп. 3	-	20	80
$TiC_{0,96}$ , силицирование 30 мин	сп. 4	-	52	48
	сп. 5	29	16	55
	сп. 6	-	51	49
	сп. 7	38	13	49
$TiC_{0,96}$ , силицирование 60 мин	сп. 8	-	67	33
	сп. 9	-	66	34
	сп. 10	-	67	33
	сп. 11	-	62	38

Микронзондовый анализ аншлифа образца  $TiC_{0,96}$ , силицированного в течение 120 мин, подтверждает присутствие других силицидных фаз под

слоем  $\text{TiSi}_2$  (рис. 9). При перемещении от центра образца к периферии содержание кремния закономерно возрастает, а содержание титана остается приблизительно на одном уровне. В точке 1 состав образца близок к исходному карбиду титана; в точке 2 состав близок к фазе  $\text{Ti}_3\text{SiC}_2$ ; в точке 3 состав близок к  $\text{Ti}_5\text{Si}_3\text{C}_x$ ; в точке 4 – к  $\text{TiSi}_2$ .

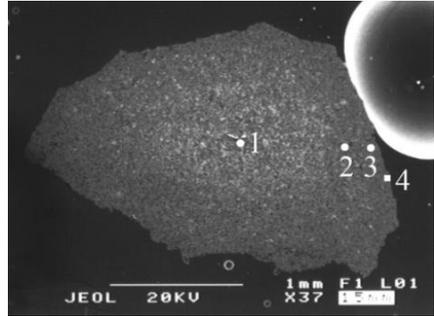


Рис. 9 Аншлиф силицированного образца  $\text{TiC}_{0.96}$

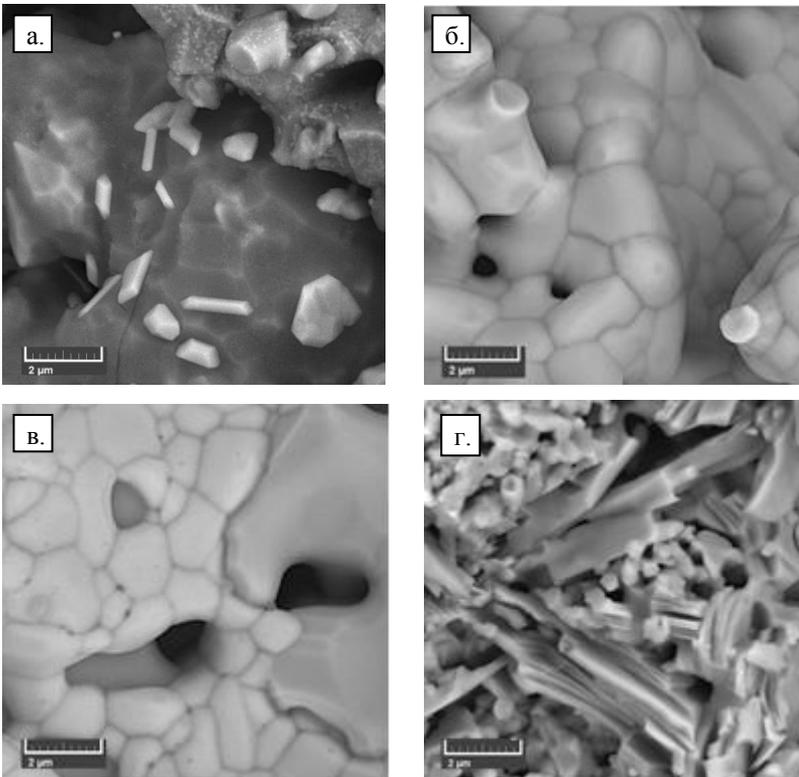


Рис. 10 Микрофотографии силицированных образцов оксикарбидов титана: а –  $\text{TiC}_{0.09}\text{O}_{1.07}$ ; б –  $\text{TiC}_{0.77}\text{O}_{0.14}$ ; в –  $\text{TiC}_{0.85}\text{O}_{0.08}$ ; г –  $\text{TiC}_{0.85}\text{O}_{0.08}$  (после измельчения)

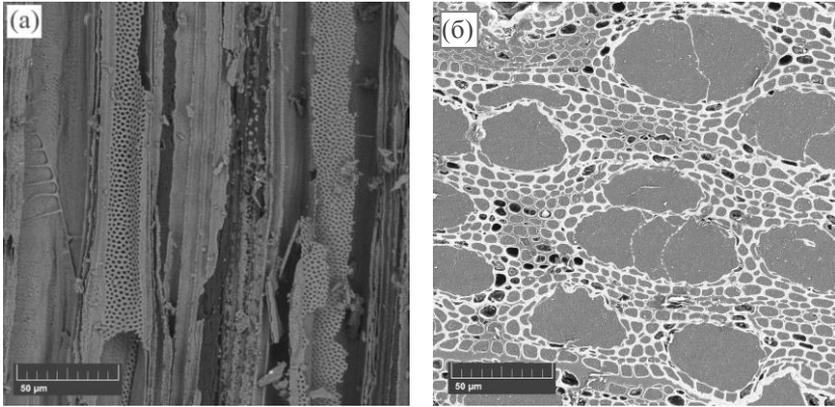
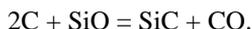


Рис. 11 Микроструктура биоморфного SiC: а – продольный разреза; б – поперечный разрез (аншлиф)

Аналогичные закономерности наблюдаются при изучении микроструктуры оксикарбидов титана после силицирования. При исследовании методом СЭМ в режиме BSE образцов с малым содержанием углерода ( $\text{TiC}_{0,09}\text{O}_{1,07}$ ) фаза  $\text{Ti}_5\text{Si}_3\text{C}_x$  обнаруживается в виде светлых кристаллов микронного размера на поверхности исходных фаз, имеющих в режиме BSE более тёмный оттенок (рис. 10а). С увеличением содержания углерода в исходных образцах количество кристаллов  $\text{Ti}_5\text{Si}_3\text{C}_x$  растёт, и в образце  $\text{TiC}_{0,77}\text{O}_{0,14}$  кристаллы  $\text{Ti}_5\text{Si}_3\text{C}_x$  образуют уже плотный слой, который покрывает всю поверхность (рис. 10б). При ещё большем содержании углерода (образец  $\text{TiC}_{0,85}\text{O}_{0,08}$ ) часть поверхности образца после силицирования покрывается фазой с более крупными зёрнами ( $\sim 10$  мкм), содержание кремния в которых по данным EDX-анализа составляет 43 - 45 мас. %, а титана 45 – 47 мас.%, что соответствует  $\text{TiSi}_2$  (рис. 10в). Фаза  $\text{Ti}_3\text{SiC}_2$  находится под слоем  $\text{Ti}_5\text{Si}_3\text{C}_x$  и  $\text{TiSi}_2$  и обнаруживается методом СЭМ в виде характерных слоистых кристаллов только при измельчении продуктов силицирования (рис. 10 г).

**В седьмой главе** изучено образование биоморфного карбида кремния путём силицирования углеродного темплата газообразным SiO. В качестве углеродного темплата использовались заготовки пиролизованной древесины берёзы. Силицирование проводили в условиях вакуумной откачки при  $1350^\circ\text{C}$  и 13-ти кратном избытке SiO. При этих условиях конверсия угле-

родного темплата в карбид превышала 90 %. Полученный продукт представлял собой смесь  $\alpha$ - и  $\beta$ -модификаций карбида кремния, образующихся согласно реакции:



Микроструктура полученного материала имела выраженное трубчатое строение и практически полностью повторяла строение исходного углеродного темплата. Трубки ориентированы в одном направлении и находятся в плотном контакте друг с другом, образуя единую взаимосвязанную систему каналов (рис. 11 а). Стенки трубок образованы субмикронными частицами карбида кремния, которые, имели волокнистое строение. Толщина стенок составляла  $\approx 1$  мкм. В поперечном направлении трубки имели выраженное бимодальное распределение по размеру с модами в области 5 мкм и 30 мкм (рис. 11 б). Пористость полученного материала составляла 80%; плотность 0,7 г/см<sup>3</sup>; предел прочности на сжатие в аксиальном направлении 35 МПа.

## ВЫВОДЫ

1. Впервые исследовано силицирование газообразным монооксидом кремния карбидов и оксикарбидов титана с различным содержанием углерода при температуре 1350°C и давлении газовой фазы  $10^{-3} \div 10^{-2}$  Па.
2. Установлено, что взаимодействие карбидов и оксикарбидов титана с газообразным SiO происходит преимущественно через восстановление атомов кремния и окисление атомов углерода с образованием CO, карбидо-силицида титана  $Ti_3SiC_2$ ,  $Ti_5Si_3C_x$  и  $TiSi_2$ .
3. Показано, что при использовании газообразного SiO в качестве силицирующего агента окисление атомов титана до TiO и  $Ti_2O_3$  наблюдается только при силицировании металлического титана.
4. Показано, что содержание углерода в карбидах титана  $TiC_x$  и оксикарбидах титана  $TiC_xO_y$  является ключевым фактором, определяющим конечный состав продуктов силицирования под действием газообразного SiO. При  $x < 0.8$  образуется только  $Ti_5Si_3C_x$ ; при  $x > 0.8$  образуются  $Ti_3SiC_2$ ,  $Ti_5Si_3C_x$  и  $TiSi_2$ ; при наличии свободного углерода в исходном образце в продуктах силицирования, помимо основных фаз, присутствует SiC.

5. Установлено, что фаза  $Ti_3SiC_2$  является первичным продуктом силицирования карбидов титана. Зёрна  $Ti_3SiC_2$  имеют пластинчатую форму и прорастают вглубь карбидной фазы. По мере дальнейшего протекания процесса силицирования на поверхности  $Ti_3SiC_2$  формируется слой силицидов титана  $Ti_5Si_3C_x$  и  $TiSi_2$ .

6. Предложен новый способ получения высокопористого биоморфного SiC, характеризующегося канальной микроструктурой, путём силицирования углеродного темплата парами SiO при 1350°C в условиях вакуума.

### **СПИСОК ЦИТИРУЕМОЙ ЛИТЕРАТУРЫ:**

1. Голдин Б.А., Истомин П.В., Рябков Ю.И. Восстановительный твердофазный синтез карбосилицида титана  $Ti_3SiC_2$ // Неорганические материалы. 1997. Т. 33. № 6. С. 691 - 693.

### **СПИСОК РАБОТ АВТОРА ПО ТЕМЕ ДИССЕРТАЦИИ**

1. Истомина Е.И., Истомин П.В., Надуткин А.В. Силицирование карбидов титана парами SiO.// Журнал неорганической химии. 2012. Т. 57. № 8. С. 1134 - 1139.
2. Истомина Е.И., Истомин П.В., Надуткин А.В. Влияние стехиометрии карбидов титана на формирование фазы  $Ti_3SiC_2$  в системе TiC-SiO.// Известия Коми НЦ УрО РАН. 2011. № 4(8). С. 24-28.
3. Истомина Е.И., Истомин П.В., Надуткин А.В. Силицирование оксикарбидов титана монооксидом кремния.// Журнал неорганической химии. 2013. № 6. (принято к публикации)
4. Истомина Е.И., Истомин П.В., Надуткин А.В. Получение биоморфного карбида кремния.// Неорганические материалы. 2013. (принято к публикации)
5. Истомина Е.И., Истомин П.В., Надуткин А.В. Получение биоморфного карбида кремния. // Ежегодник ИХ Коми НЦ УрО РАН. Сыктывкар. 2012. С 66-72.
6. Надуткин А.В., Истомин П.В., Истомина Е.И. Синтез и микроструктура керамических наноламинатов на основе  $Ti_3SiC_2$ . // Материалы VIII международной научной конференции "Химия твердого тела и современные микро- и нанотехнологии" Кисловодск. Россия. 2008. С.60-62
7. Истомина Е.И. Взаимодействие карбидов титана с парами SiO. // Материалы X международной молодежной научной конференции "Севергеозкотех - 2009". Ухта. 2009. С.244-247.
8. Истомина Е.И. Силицирование карбидов и оксикарбидов титана парами SiO как способ получения MAX – фаз. // Материалы 19-й научной конференции Института геологии Коми НЦ УрО РАН "Структура, ве-

- щество, история литосферы тимано-североуральского сегмента". Сыктывкар 2010. С.70-73.
9. Истомина Е.И., Истомин П.В., Надуткин А.В. Гетерофазное взаимодействие карбидов и оксикарбидов титана с газообразным монооксидом кремния. // Материалы V Международной конференции "Физико-химические основы формирования и модификации микро- и наноструктур. ФММН-2011." Харьков. 2011. С. 46 – 50.
  10. Истомина Е.И. Влияние стехиометрии карбида титана на формирование фазы  $Ti_3SiC_2$  при гетерофазном взаимодействии с газообразным  $SiO$ . // Материалы 20-й научной конференции Института геологии Коми НЦ Уро РАН "Структура, вещество, история литосферы тимано-североуральского сегмента". Сыктывкар 2011. С. 65 – 66.
  11. Истомина Е.И., Надуткин А.В. Получение биоморфного  $SiC$ . // III Всероссийская молодежная конференция с элементами научной школы «Функциональные материалы и высокочистые вещества». Москва. / Сборник материалов. М: ИМЕТ РАН, РХТУ им. Д.И. Менделеева, 2012. С. 279 – 280.
  12. Истомина Е.И. Силицирование Ti-C-содержащих соединений в вакууме. // IX Российская ежегодная конференция молодых научных сотрудников и аспирантов «Физико-химия и технология неорганических материалов». Москва. / Сборник материалов. М: ИМЕТ РАН, 2012. С. 284 – 285.
  13. Истомина Е.И., Истомин П.В. Взаимодействие карбидов титана с парами  $SiO$ . // Тезисы Всероссийской конференции "Химия твердого тела и функциональные материалы". Екатеринбург. 2008. С.160
  14. Истомина Е.И. Взаимодействие карбидов титана с парами  $SiO$ . // Тезисы VIII конференции молодых ученых "Актуальные проблемы современной неорганической химии и материаловедения". Москва. 2008. С.18
  15. Истомина Е.И., Истомин П.В., Надуткин А.В. Силицирование карбидов титана парами  $SiO$ . // Тезисы докладов Второй Всероссийской конференции с международным интернет – участием "От наноструктур, наноматериалов и нанотехнологий к nanoиндустрии". Ижевск. 2009. С.49
  16. Истомина Е.И., Истомин П.В. Силицирование карбидов и оксикарбидов титана парами  $SiO$ . // Тезисы докладов VII Всероссийской научной конференции "Керамика и композиционные материалы". Сыктывкар. 2010. С.92.
  17. Истомина Е.И. Гетерофазное взаимодействие между карбидами титана и газообразным монооксидом кремния. // Тезисы Всероссийской молодежной научной конференции "Химия и технология новых веществ и материалов" Сыктывкар. 2011. С. 9.

18. Истомина Е.И., Истомин П.В., Надуткин А.В. Получение  $Ti_3SiC_2$  силицированием карбидов и оксикарбидов титана парами  $SiO$ . // Тезисы докладов “XIX Менделеевского съезда по общей и прикладной химии”. Волгоград. 2011. С. 332.
19. Истомина Е.И., Истомин П.В., Надуткин А.В. Получение  $Ti_3SiC_2$  силицированием карбидов и оксикарбидов титана. // Тезисы докладов Всероссийской конференции “Химия твердого тела и функциональные материалы”. Екатеринбург. 2012. С.82.
20. Истомина Е.И., Истомин П.В., Надуткин А.В. Получение биоморфного карбида кремния. // Тезисы докладов Всероссийской конференции “Химия твердого тела и функциональные материалы”. Екатеринбург 2012. С.81.
21. Истомина Е.И. Получение  $Ti_3SiC_2$  силицированием оксикарбидов титана газообразным монооксидом кремния. // Тезисы докладов II Всероссийской молодежной научной конференции “Химия и технология новых веществ и материалов”. Сыктывкар. 2012. С.12.
22. Истомина Е.И., Истомин П.В., Надуткин А.В. Получение  $Ti_3SiC_2$  силицированием карбидов и оксикарбидов титана парами  $SiO$ . // Тезисы III Международной Самсоновской конференции “Материаловедение тугоплавких соединений”. Киев. 2012.

Заказ № 9 Тираж 100 экз.

Издательство Коми научного центра УрО РАН  
167982, ГСП, г. Сыктывкар, ул. Первомайская, 48