

ПОЛУЧЕНИЕ Ti_3SiC_2 СИЛИЦИРОВАНИЕМ КАРБИДОВ И ОКСИКАРБИДОВ ТИТАНА ПАРАМИ SiO

Истомина Е.И., Истомин П.В., Надуткин А.В.

Институт химии Коми научного центра УрО РАН, 167982, Российская Федерация,
Сыктывкар, ул. Первомайская, 48
e-mail: Istomina-ei@chemi.komisc.ru

Материалы на основе Ti_3SiC_2 привлекают всеобщее внимание благодаря наноламинатному строению из зёрен (см. рис. 1). Слоистая кристаллическая структура Ti_3SiC_2 допускает локальные деформации зёрен в виде их расслаивания и сминания, которые не приводят к макроскопическому разрушению материала. Это обеспечивает материалам на основе Ti_3SiC_2 высокую прочность, хорошую трещиностойкость, легкообрабатываемость и нечувствительность к термоудару. Поэтому можно надеяться, что такие материалы уже в скором времени смогут найти применение в различных областях техники.

Мы предлагаем новый подход к получению Ti_3SiC_2 путём силицирования карбидов титана TiC_x и оксикарбидов титана TiO_yC_x газообразным монооксидом кремния при $1350^\circ C$ в условиях динамического вакуума. Предполагается, что нестехиометрия исходных соединений может существенно влиять на процессы фазообразования и кинетику взаимодействия. Поэтому мы изучали это взаимодействие на образцах TiC_x и TiO_yC_x различного состава. Особое внимание было уделено использованию в качестве исходных реагентов однофазных образцов карбидов и оксикарбидов. Газообразный SiO генерировался *in situ* по реакции между Si и SiO_2 , компактированные порошковые смеси которых подвергались термической обработке совместно с исследуемым образцом. При температуре проведения процесса расчётное парциальное давление паров SiO над системой $SiO_2 - Si$ составляло около 270 Па.

Установлено, что процесс силицирования сопровождается образованием монооксида углерода CO и может быть описан следующей суммарной реакцией: $TiC_x + z \cdot SiO = TiSi_zC_{x-z} + z \cdot CO$. В этом уравнении брутто-формула $TiSi_zC_{x-z}$ означает безкислородные соединения, которыми могут быть Ti_3SiC_2 , $TiSi_2$ и Ti_5Si_3 в зависимости от степени протекания процесса и стехиометрии исходного карбида или оксикарбида. Нами показано, что

стехиометрия реагентов является ключевым фактором, определяющим состав конечных продуктов. При силицировании карбидов титана с низким содержанием углерода ($x < 0.8$) единственным продуктом взаимодействия является Ti_5Si_3 . Такая же ситуация имеет место при использовании оксикарбидов с малым содержанием углерода. Напротив, при использовании карбидов, близких к стехиометрическому составу ($x \rightarrow 1$), процесс силицирования приводит к образованию Ti_3SiC_2 в качестве первичного продукта взаимодействия. Другие силицидные фазы, а именно, Ti_5Si_3 и $TiSi_2$ формируются на поверхности образца по мере дальнейшего протекания процесса силицирования. Та же тенденция наблюдается в случаях, когда использовались оксикарбиды титана с высоким содержанием углерода. Если в исходном образце присутствовал свободный углерод, тогда в продуктах силицирования, помимо основных фаз, обнаруживался также карбид кремния.

Таким образом, мы установили характер фазообразования при силицировании карбидов и оксикарбидов титана парами SiO и определили условия, способствующие преимущественному образованию Ti_3SiC_2 в ходе этого процесса.

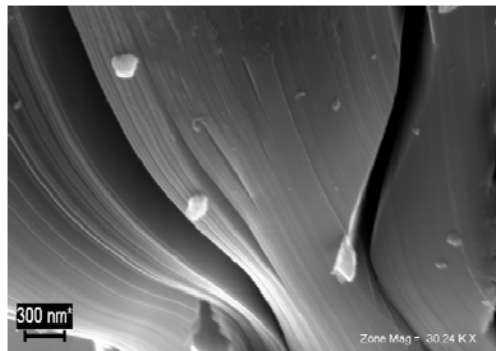


Рис. 1 Наноламинатное строение зёрен Ti_3SiC_2

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ, проект 11-03-00529