

*На правах рукописи*



**Истомина Елена Иннокентьевна**

**КРЕМНИЙСОДЕРЖАЩИЕ МАХ ФАЗЫ И КАРБИДНЫЕ МАТЕРИАЛЫ  
В РЕАКЦИЯХ С УЧАСТИЕМ МОНООКСИДА КРЕМНИЯ**

Специальность 2.6.14 – Технология силикатных и тугоплавких  
неметаллических материалов

**АВТОРЕФЕРАТ**

диссертации на соискание ученой степени

доктора технических наук

Москва – 2026 г.

Работа выполнена в Институте химии Федерального исследовательского центра «Коми научный центр Уральского отделения Российской академии наук» (Институт химии ФИЦ Коми НЦ УрО РАН) и Федеральном государственном бюджетном учреждении науки Институт металлургии и материаловедения имени А.А. Байкова Российской академии наук (ИМЕТ РАН).

**Научный консультант:** **Комлев Владимир Сергеевич**  
член-корреспондент РАН, доктор технических наук,  
профессор, ИМЕТ РАН

**Официальные оппоненты:** **Левашов Евгений Александрович**  
член-корреспондент РАН, доктор технических наук,  
профессор, заведующий кафедрой порошковой металлургии  
и функциональных покрытий, директор НУЦ СВС МИСИС-  
ИСМАН, Федеральное государственное автономное  
образовательное учреждение высшего образования  
«Национального исследовательского технологического  
университета «МИСИС»

**Пантелеев Игорь Борисович**  
доктор технических наук, профессор, заведующий кафедрой  
химической технологии тугоплавких неметаллических и  
силикатных материалов, Федеральное государственное  
бюджетное образовательное учреждение высшего  
образования «Санкт-Петербургский Государственный  
Технологический институт (Технический университет)»

**Симоненко Елизавета Петровна**  
доктор химических наук, главный научный сотрудник  
лаборатории физикохимии керамических материалов,  
Федеральное государственное бюджетное учреждение науки  
Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова  
Российской академии наук (ИОНХ РАН)

**Ведущая организация:**  
Институт структурной макрокинетики и проблем  
материаловедения им. А.Г. Мержанова Российской академии  
наук (ИСМАН РАН)

Защита состоится «\_\_» \_\_\_\_\_ 2026 года в \_\_ часов на заседании диссертационного совета Д24.1.078.04 при Федеральном государственном бюджетном учреждении науки Институт металлургии и материаловедения имени А.А. Байкова Российской академии наук» по адресу: 119334, г. Москва, Ленинский пр., д. 49.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке Федеральном государственном бюджетном учреждении науки Институт металлургии и материаловедения имени А.А. Байкова Российской академии наук на официальном сайте <https://imet.ac.ru>.

Отзывы на автореферат в двух экземплярах, заверенные печатью организации, просим направлять по адресу: 119334, г. Москва, Ленинский пр., д. 49, ученому секретарю диссертационного совета Ивичевой Светлане Николаевне и по электронной почте [ivitcheva@mail.ru](mailto:ivitcheva@mail.ru).

Автореферат диссертации разослан «\_\_» \_\_\_\_\_ 2026 года.

Ученый секретарь  
Диссертационного совета 24.1.078.04,  
кандидат геолого-минералогических наук

Ивичева С.Н.

## ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

### Актуальность работы

Одним из приоритетных направлений развития современного керамического материаловедения является создание нового поколения высокотемпературных конструкционных материалов для жёстких условий эксплуатации, характеризующихся повышенным эксплуатационным ресурсом и способных длительно противостоять комбинированному действию нескольких разрушающих факторов, таких как высокие температуры, агрессивные среды, ударные механические и термические воздействия. Потребность в подобных материалах актуальна во многих областях реального сектора экономики, таких как авиация, энергетика, транспорт, ракетно-космическая отрасль и др. Материалы, способные длительно противостоять действию перечисленных разрушающих факторов, должны удовлетворять целому комплексу требований, главными среди которых являются высокие показатели прочности, трещиностойкости, усталостной прочности, термической стабильности и химической стойкости, сохраняющие свои значения в широком диапазоне температур и при термоциклировании. Состав материалов, способных обеспечить достижение требуемого уровня эксплуатационных характеристик, весьма ограничен. В основном сюда входят тугоплавкие бескислородные двойные и тройные соединения, в том числе карбид кремния. Особый интерес представляют материалы на основе кремнийсодержащих *MAX* фаз, в частности  $Ti_3SiC_2$ , и структурированный в виде волокон карбид кремния (SiC).

Для получения кремнийсодержащих *MAX* фаз применяют различные способы, включая горячее прессование, горячее изостатическое прессование, химическое осаждение из газовой фазы, искровое плазменное спекание, самораспространяющийся высокотемпературный синтез (СВС) и др. Здесь следует особо отметить научную школу Института структурной макрокинетики РАН (г. Черноголовка), а также научные школы Национального исследовательского технологического университета «МИСИС» и Всероссийского научно-исследовательского института авиационных материалов НИЦ "Курчатовский институт". Для получения непрерывных волокон карбида кремния, как правило, используют два подхода: химическое осаждение из газовой фазы на нить подложку и пиролиз полимерных нитей на основе поликарбосилана. В ГНЦ РФ АО «Государственный научно-исследовательский институт химии и технологии элементоорганических соединений» получают бескерновые SiC волокна на основе поликарбосиланов.

Все перечисленные выше подходы по синтезу и получению материалов на основе кремнийсодержащих *MAX* фаз и волокон SiC имеют свои ограничения и технологические сложности. Поэтому разработка альтернативных способов получения этих соединений и материалов на их основе является весьма актуальной задачей.

В связи с этим целью диссертационной работы являлась разработка химико-технологических основ получения кремнийсодержащих *MAX* фаз и волокон карбида кремния, а также керамических материалов на их основе, используя в качестве прекурсоров оксиды металлов 4–5 группы и карбид кремния в качестве восстановителя для синтеза кремнийсодержащих *MAX* фаз, и монооксид кремния в качестве силицирующего агента для синтеза  $Ti_3SiC_2$  и волокон SiC.

Учитывая комплексный характер работы, сочетающей высокотемпературный вакуумный синтез порошков и волокон с образованием реакционно-активных газообразных продуктов, а также получение из них керамических материалов методом одноосного горячего прессования, необходимо выделить ряд конкретных задач:

- провести термодинамический анализ фазовых равновесий и химических реакций с участием SiO в системе Ti–Si–C–O;
- разработать метод синтеза кремнийсодержащих *MAX* фаз в объёме, в основе которого лежит совмещение в рамках одного химического процесса карботермическое и силикотермическое восстановление оксидов переходных металлов 4–5 групп, в качестве восстановителя использовать карбид кремния;

- изучить влияние соотношения исходных компонентов и дополнительных восстановителей углерода и кремния, а также режимов термообработки на фазовый состав конечного продукта;
- выявить концентрационные границы существования отдельных кремнийсодержащих *MAX* фаз системы Ti – Zr – Si – C, их структурную устойчивость, и дать их кристаллографическое описание;
- изучить керамические материалы на основе кремнийсодержащих *MAX* фаз, исследовать их прочностные и термомеханические характеристики;
- изучить закономерности фазообразования и микроструктуру при силицировании — десилицировании карбидов и оксикарбидов титана различного состава в газовой атмосфере, содержащей CO и SiO;
- разработать метод синтеза непрерывных композитных волокон C/SiC со структурой "сердцевина–оболочка" с применением высокотемпературной силицирующей обработки углеволоконных прекурсоров в газовой атмосфере SiO.

### **Научная новизна диссертационной работы**

- Предложен метод получения кремнийсодержащих *MAX* фаз, совмещающий в рамках одного высокотемпературного химического процесса карботермическое и силикотермическое восстановление оксидов металлов, где в качестве восстановителя использовался карбид кремния.
- Синтезированы новые кремнийсодержащие *MAX* фазы  $Ti_4SiC_3$ ,  $Zr_3TiSiC_3$ ,  $Zr_2TiSiC_2$  в объёме. Изучена микроструктура и кристаллографические параметры. Показано, что формирование  $Ti_4SiC_3$ ,  $Zr_3TiSiC_3$ ,  $Zr_2TiSiC_2$  происходит с участием газообразного реагента SiO.
- Изучены прочностные и термомеханические свойства полученных керамических материалов на основе новых кремнийсодержащих *MAX* фаз.
- Методом вакуумного карбосиликотермического восстановления оксидов получены высокоэнтропийные карбиды состава (Ti,Zr,Hf,Nb,Ta)C, установлены параметры процесса.
- Предложено использование газообразного монооксида кремния SiO в качестве силицирующего агента для синтеза  $Ti_3SiC_2$  и карбидокремниевых материалов.
- Для улучшения спекания и термомеханических характеристик порошков TiC предложено модифицировать порошки путём силицирования в газовой атмосфере SiO.
- Изучена высокотемпературная коррозия материалов на основе  $Ti_3SiC_2$  в атмосфере газа CO.
- Предложен новый способ синтеза непрерывных композитных волокон C/SiC со структурой "сердцевина–оболочка" и тканей из них путём силицирования углеволоконных материалов газом SiO при 1350°C в условиях затруднённого отвода газообразных продуктов.

### **Практическая и теоретическая значимость**

Полученные результаты являются научной основой для развития технологии получения кремнийсодержащих *MAX* фаз путем вакуумного карбосиликотермического восстановления оксидов отличающегося от используемых в настоящее время методов синтеза (самораспространяющийся высокотемпературный синтез, химическое осаждение из газовой фазы и др.) относительной простотой, а также возможностью получения целевого продукта в малотоннажном производстве. Разработан технологический регламент изготовления порошков на основе кремнийсодержащих *MAX* фаз. Полученные согласно регламенту и технологической схеме керамические материалы (заготовки) на основе кремнийсодержащих *MAX* фаз поддаются токарно-фрезерной обработке стандартным металлорежущим инструментом, о чем свидетельствует протокол испытаний на РМУ АО СЛПК (г. Сыктывкар). Имеется соответствующий акт внедрения материала, как материала для торцевых уплотнителей и колец пар трения для насосов в целлюлозно-бумажной промышленности.

В рамках выполнения работы было получено 7 патентов на изобретение РФ (№ 2553111, 2622067, 2694340, 2718682, 2744543, 2749387, 2771029), один патент на полезную модель РФ № 206768 U1 «Реактор для получения композитных углерод - карбидокремниевых волокон со структурой “сердцевина-оболочка».

Разработан технологический регламент изготовления непрерывных волокон C/SiC; изготовлены партии материалов; сформулированы технические требования для технического задания на разработку продукции. Полученные согласно регламенту, композитные волокна C/SiC со структурой «сердцевина-оболочка» были использованы при формировании научно-технического задела по созданию экспериментальных образцов металоматричного композита, состоящего из титановой оболочки и магниевой матрицы, армированной непрерывными волокнами C/SiC, в условиях низкотемпературной сверхпластичности. Создание металломатричных композитов направлены на возможность их практической реализации в интересах отраслей авиационной промышленности. Имеется соответствующий акт внедрения с УУНиТ (г. Уфа).

Получен акт №182-01/025 от 06.06.2025 г. Акционерного общества «Научно-исследовательский институт Научно-производственное объединение «Луч» (АО «НИИ НПО «ЛУЧ», г. Подольск) Государственная корпорация по атомной энергии «Росатом» о внедрении результатов диссертационной работы Истоминой Е.И. на тему: “Кремнийсодержащие МАХ фазы и карбидные материалы в реакциях с участием монооксида кремния”.

Результаты диссертационной работы используются при чтении курса лекций и проведении практических занятий по дисциплинам «Физико-химические основы получения керамических материалов» и «Электронная микроскопия, дериватография, рентгенография» для обучающихся по направлению подготовки магистров 04.04.01 «Химия» Института естественных наук Сыктывкарского Государственного Университета им. Питирима Сорокина, а также могут быть рекомендованы для использования при чтении курсов лекций и проведения практических занятий для студентов инженерных и химических специальностей. Имеется соответствующий акт внедрения № 41/500 от 16.09.2025 г.

### **Методы исследования**

Для определения химического и фазового состава исходных реагентов, получаемых порошков, волокон и спеченной керамики применяли комплекс физико-химических методов исследования. Общее содержание отдельных элементов в порошках определяли методом рентгенофлуоресцентного анализа на спектрометре Horiba MESA 500 (РФЛА). Фазовый состав порошков и спеченной керамики исследовали с применением метода порошковой рентгеновской дифрактометрии на дифрактометре SHIMADZU XRD 6000 с использованием  $\text{CuK}\alpha$ -излучения и Ni-фильтр (РФА). Количественное содержание кристаллических фаз оценивали по рентгеновским данным методом Ритвельда с помощью программ PowderCell и FullProf. Исследования микроструктуры проводили с применением сканирующей электронной микроскопии на микроскопах Tescan Vega III SBU и Tescan MIRA III LMH (ЦКП “Химия” и ЦКП “Геология” ФИЦ Коми НЦ УрО РАН) (СЭМ) и просвечивающей электронной микроскопии высокого разрешения на микроскопе Titan 80-300 (НИЦ “Курчатовский институт” РЦ “Нанозонд”) (ПЭМ). Локальный элементный состав образцов определяли методом рентгеноспектрального микроанализа с помощью системы для микроанализа INCA Energy X-ACT совмещенной с микроскопом (РСМА), и с помощью анализа дифракции обратного рассеяния электронов кристаллитов для керамических образцов на микроскопе, оснащённом EBSD детектором (SymmetryTM, ООО “ТЕСКАН” Демонстрационная лаборатория, г. Санкт-Петербург). Термическое поведение реагентов, волокон, получаемых порошков исследовали с применением совмещенного ДСК/ТГА/ДТА на приборе NETZSCH STA 449F5 в токе воздуха или аргона. Механические свойства керамических образцов определяли по стандартным методикам: прочность при изгибе методом трехточечного и четырёхточечного нагружения с надрезом и без надреза на испытательных машинах Shimadzu AG-300kNX, ИР 5057-50

и МИМ.2-50; микротвердость – на микротвердомере ПМТ-3; коэффициент трещиностойкости – методом индентирования при вдавливании в образец пирамиды Виккерса (исследования проводили на испытательной машине ТП-7р-1) (ЦКП ИМЕТ РАН, ЦКП “Химия” ФИЦ Коми НЦ УрО РАН). Термодинамические расчёты проводились по методологии CALPHAD с помощью специализированной системы компьютерной алгебры МАХИМА.

Синтез экспериментальных образцов (порошков и волокон) осуществили в специально разработанных реакторах из стеклоуглеродных и корундовых тиглей в высокотемпературных вакуумных печах СШВЭ-1.2.5/25-И2. Одноосное горячее прессование синтезированных порошков проводили в графитовых пресс-формах на установке горячего прессования (ГП).

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

- Метод получения керамических материалов на основе новых кремнийсодержащих МАХ фаз, состоящий из синтеза порошков вакуумным карбосиликотермическим восстановлением оксидов с последующим горячим прессованием;
- Условия проведения синтезов, влияние дополнительных восстановителей углерода и кремния, обеспечивающих максимальный выход кремнийсодержащих МАХ фаз;
- Результаты комплексного исследования физико-химических свойств, микроструктурные изменения и фазовые превращения, происходящие при карбосиликотермическом восстановлении оксидов и последующем горячем прессовании;
- Результаты по изучению влияния содержания углерода в карбидах и оксикарбидах титана на образование  $Ti_3SiC_2$ , и силицидных фаз при их силицировании в газовой атмосфере SiO;
- Равномерное силицирование углеволоконных материалов в газовой атмосфере SiO в реакторах открытого и полужакрытого типа.

#### **Степень достоверности результатов**

Достоверность результатов исследований, представленных в диссертационной работе, подтверждается комплексом современных физико-химических методов исследования с использованием современного аттестованного оборудования для изучения элементного состава, структуры и фазового состава, исследования механических свойств с применением современных испытательных машин, а также воспроизводимостью результатов. Полученные экспериментальные результаты подтверждены корреляцией и сопоставлением с данными, полученными разными методами и описанными в современных российских и зарубежных научных публикациях, в том числе с использованием современных методов компьютерной обработки.

#### **Апробация работы**

Результаты диссертационного исследования были представлены и обсуждались на следующих научных мероприятиях международного и всероссийского уровня: XIX, XX, XXI и XXII Менделеевских съездах по общей и прикладной химии (Волгоград 2011 г., Екатеринбург, 2016 г., Санкт-Петербург, 2019 г., Сочи “Сириус”, 2024 г.); VIII и X “International Conference on High Temperature Ceramic Matrix Composites” (“НТ-СМС 8”, Сиань, Китай, 2013 г., “НТ-СМС 10”, Бордо, Франция, 2019 г.); XV и XVI Российско-Китайских симпозиумах “Новые материалы и технологии” (Сочи, Россия, 2019 г., Хайкоу, Пекин, Китай, 2024 г.); “Химия твердого тела и функциональные материалы” (Екатеринбург, 2008 г., 2012 г., Санкт-Петербург, 2018 г.); “Функциональные наноматериалы и высокочистые вещества” (Суздаль, с 2018 г. по 2022 г.); III Международной школеконференции “Получение, структура и свойства высокоэнтропийных материалов” (Екатеринбург, 2021 г.); “XVIII Международной конференции огнеупорщиков и металлургов” (Москва, 2021 г.); “II Байкальский материаловедческий форум” (Улан-Удэ, 2016 г.); “Материаловедение тугоплавких соединений” (Киев, 2012 г.); “Materials Science and Engineering” (Дармштадт (Германия), 2012 г.); Междисциплинарные научные форумы с

международным участием "Новые материалы и перспективные технологии" (Москва, с 2018 г. по 2020 г.); VII, VIII, IX и X Всероссийские конференции "Керамика и композиционные материалы" (Сыктывкар, с 2010 г. по 2021 г.); "Физико-химические основы формирования и модификации микро- и наноструктур ФММН-2011" (Харьков, 2011 г.); VI и VII Всероссийских конференциях по наноматериалам с элементами научной школы для молодежи «НАНО 2016» и «НАНО 2020» (Москва, 2016 г., 2020 г.); Ежегодных Всероссийских молодежных конференциях "Химия и технология новых веществ и материалов" (Сыктывкар, с 2011 г. по 2016г.); "Деформация и разрушение материалов и наноматериалов" (Москва, 2017 г.) "Физикохимия и технология неорганических материалов" (Москва, 2012 г. 2019 г.); Международные Научные чтения им. чл.-корр. РАН И.А. Одингга «Механические свойства современных конструкционных материалов» (Москва, 2014 г.); "Актуальные проблемы современной неорганической химии" (Москва, Звенигород, 2008 г, 2015 г.) и других научных мероприятиях.

Диссертационная работа выполнена в рамках программы фундаментальных научных исследований государственных академий наук в рамках планов научных исследований Института химии ФИЦ Коми НЦ УрО РАН (НИР №№ 115022410061, АААА-А18-118020690233-5, АААА-А21-121012090133-3); при финансовой поддержке: Программ Президиума Уральского отделения РАН гранты №№ 15-6-3-42, 18-3-3-31; Российского фонда фундаментальных исследований, гранты №№ 18-08-01460, 19-08-00131; Российского научного фонда, гранты №№ 23-29-00392, 25-19-00788. Работа удостоена Премии Правительства Республики Коми в области научных исследований за 2020 г. (в составе авторского коллектива).

#### **Личный вклад автора**

В диссертацию вошли результаты научных исследований, выполненных в период с 2008 по 2025 гг. лично автором и при участии сотрудников отдела "Химии и физики твёрдого тела" Института химии ФИЦ Коми НЦ УрО РАН (г. Сыктывкар) и сотрудников ИМЕТ РАН (г. Москва). Личный вклад автора в настоящую работу состоит в постановке целей и задач, разработке и осуществлении экспериментальных методик, проведении экспериментов, обработке, анализе и обобщении полученных результатов.

#### **Публикации**

По результатам приведённых исследований опубликовано 100 работ, в том числе 41 статья в рецензируемых российских и международных научных журналах, рекомендованных перечнем ВАК, 8 патентов.

#### **Объем и структура работы**

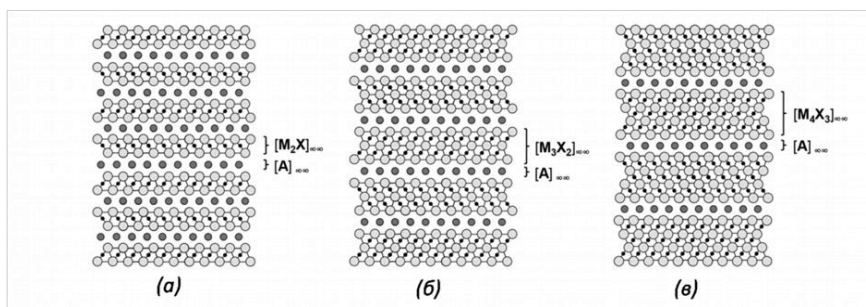
Диссертация изложена на 374 страницах машинописного текста, состоит из введения, литературного обзора, пяти основных глав, заключения и списка цитируемой литературы, содержащего 334 ссылки, в работе представлено 171 рисунок и 35 таблиц.

### **ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ**

Во **введении** обоснована актуальность темы, сформулированы цели и задачи работы, приведена информация о научной новизне и практической значимости полученных результатов, сформулированы положения, выносимые на защиту.

**Глава 1. Литературный обзор по тематике** диссертационной работы состоит из 4-х разделов. В первом разделе содержится обзор данных по общей характеристике МАХ, отмечается особенность строения и свойства. МАХ фазы представляют собой сложные карбиды и нитриды переходных металлов с общей формулой  $M_{n+1}AX_n$ . Символ М в формуле означает переходный металл групп IVB или VB. Символ А в формуле означает элемент групп IIIA (Al, Ga, In) или IVA (Si, Ge, Sn, Pb). Символ X в формуле соответствует атому углерода или азота. Индекс n в формуле может принимать значения от 1 до 6. Особенностью строения МАХ фаз является слоистость. Их кристаллическая структура может быть представлена как последовательность карбидных или нитридных блоков  $[M_{n+1}X_n]_{\infty}$ , разделённых между собой

монослоями, состоящими из А-элементов (рис. 1). Как следствие, частицы МАХ фаз имеют выраженное наноламинатное строение, и это позволяет рассматривать МАХ фазы как слоистые нанокомпозиты –



наноламнаты (рис. 2). Благодаря такому строению в

Рис. 1. Структура МАХ фаз:  $M_2AX$  (а);  $M_3AX_2$  (б);  $M_4AX_3$  (в).

МАХ фазах реализуется уникальная комбинация

важных эксплуатационных характеристик, а именно сочетание керамических и металлических свойств. Поэтому по комплексу свойств МАХ фазы лучше других материалов подходят для работы в жёстких условиях, предполагающих совместное действие высоких температур, агрессивных сред, ударных механических и термических воздействий. **Во втором разделе**

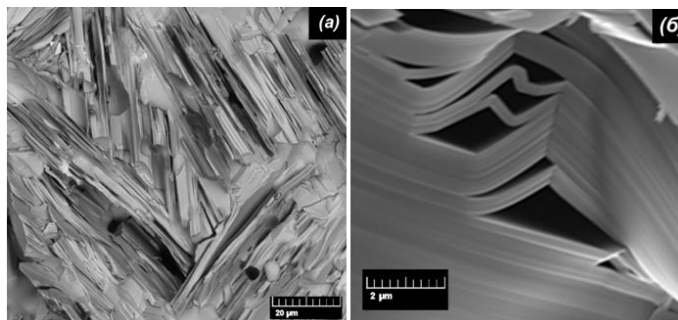


Рис. 2. Наноламинатное строение (а) и характер деформации (б) МАХ фаз.

содержится обзор данных по

кремнийсодержащим МАХ фазам, в частности, наиболее исследованной фазы  $Ti_3SiC_2$ , а также малоисследованной и синтезированной только в виде тонких плёнок фазы  $Ti_4SiC_3$ . В разделе отмечены факторы, сдерживающие промышленное внедрение МАХ фаз. Одним из факторов, является высокая стоимость и сложность получения по сравнению с материалами-конкурентами. В связи с этим особую актуальность приобретают исследования, направленные на разработку альтернативных подходов к синтезу кремнийсодержащих МАХ фаз с целью малотоннажного производства синтезируемых материалов. Перспективным подходом является вовлечение в синтез более дешевых и доступных оксидных соединений. Отмечено, так же, что внедрение МАХ фаз в сферу практического использования также сильно ограничено и тем, что при высоких температурах МАХ фазы склонны к пластической деформации [1]. Это накладывает верхний предел на рабочую температуру использования МАХ фаз в качестве конструкционного материала, который, в частности, можно оценить по температуре перехода из хрупкого состояния в пластичное (BDTT – от англ. «brittle-to-ductile transition temperature»). Наиболее высокие значения BDTT следует ожидать от МАХ фаз, химический состав которых соответствует следующим трем критериям: 1) Такие МАХ фазы должны по возможности содержать переходные металлы 4-й и 5-й групп (а именно Zr, Hf, Nb и Ta), поскольку эти элементы способны образовывать сверхтугоплавкие карбиды. В этой связи цирконий представляется, пожалуй, наиболее привлекательным выбором из-за его широкой технической и коммерческой доступности. 2) Значение  $n$  в  $[M_{n+1}C_n]$ -блоках должно быть, как можно выше, чтобы максимально приблизить структуру МАХ-фазы к карбидной структуре. С этой точки зрения МАХ фазы 413-типа могут быть предпочтительнее, чем МАХ фазы 211- и 312-типа. 3) Элементом А-группы должен быть кремний. Это непосредственно следует из характера химической связи МАХ фаз. В частности, как показали квантовохимические расчеты [2–4], связи М–А имеют тенденцию быть более прочными, когда элементом А-группы является кремний. Другим убедительным аргументом в пользу кремния является тот факт, что силициды, как правило, имеют довольно высокие температуры плавления, заметно превосходящие температуры плавления алюминидов, германидов и других интерметаллидных соединений. **Третий раздел** посвящён обзору публикаций по физико-химическим свойствам и микроструктурным особенностям волокон

SiC, а также композитных волокон C/SiC со структурой "сердцевина-оболочка", у которых сердцевина образована углеродом, а оболочка – карбидом кремния. Особое внимание уделено основным подходам к получению. Из всех рассмотренных способов к получению волокон подход с участием газа SiO представляется наиболее перспективным для дальнейшего развития. В четвертом разделе содержится обзор данных по химии монооксида кремния, его структуре, условиях существования в газообразном состоянии, основным способом получения. Особенность использования SiO в качестве силицирующего агента состоит в том, что этот низший оксид кремния существует в газообразном состоянии только при высоких температурах. Ниже 1200°C происходит десублимация SiO.

В главе 2 представлены результаты термодинамического анализа фазовых равновесий и химических реакций с участием SiO в системе Ti-Si-C-O. Расчёты выполнены с использованием программы символьных вычислений MAXIMA, при этом основой для всех вычислений служили температурные зависимости энергии Гиббса для простых веществ, бинарных и тройных соединений, а также фаз переменного состава  $TiC_x$ ,  $Ti_5Si_3C_x$  и титан-кремний-углеродного расплава  $Ti_{1-x-y}Si_xC_y$ . Построены изотермические разрезы диаграмм устойчивости конденсированных фаз для систем Si-C-O и Ti-Si-C-O, отражающие влияние состава газовой фазы на фазовые равновесия (рис. 3). Установлено, что реакционная пара SiO<sub>2</sub>-Si при высоких температурах и пониженном давлении служит эффективным источником газа SiO, а его парциальное давление определяется температурой. Показано, что среди реакций с участием SiO в качестве реагента наиболее выгодными с термодинамической точки зрения являются процессы силицирования углерода с образованием SiC и карбида титана с образованием МАХ фазы Ti<sub>3</sub>SiC<sub>2</sub>. Проведён подробный анализ карбосиликотермического восстановления TiO<sub>2</sub> с использованием SiC в качестве восстановителя, выявлены условия, при которых образование Ti<sub>3</sub>SiC<sub>2</sub> становится наиболее вероятным: оптимальное соотношение парциальных давлений SiO и CO в газовой фазе находится в интервале  $0,01 < P_{SiO}/P_{CO} < 10$ , а отклонение от этих условий приводит к преимущественному формированию либо TiC, либо TiSi<sub>2</sub>.

Глава 3 посвящена развитию фундаментальных основ создания кремнийсодержащих МАХ фаз и карбидных материалов методом вакуумного карбосиликотермического восстановления (ВКСТВ) оксидов. Метод, совмещающий в рамках одного высокотемпературного химического процесса карботермическое и силикотермическое восстановление оксидов металлов, где в качестве восстановителя использовался карбид кремния. В первом разделе подробно описана методология синтеза, а также используемые материалы, реагенты и методы исследования. Все эксперименты по ВКСТВ проводили специально разработанном высокотемпературном лабораторном реакторе. Реактор обеспечивал защиту печи от газа SiO и представлял собой систему из трёх вложенных друг в друга стеклоуглеродных тиглей марки СУ-2000. Внутренние объёмы тиглей были соединены между собой газопроводящими каналами. Схема представлена на рис. 4. Гранулированные образцы оксидов металлов с восстановителем загружали в нижнюю секцию реактора. В три верхние секции загружали поглотитель SiO, в качестве которого использовали активированный уголь марки БАУ-А фракции 1.6 – 2.5 мм. Термическую обработку образцов проводили при постоянной откачке газообразных продуктов. Режим

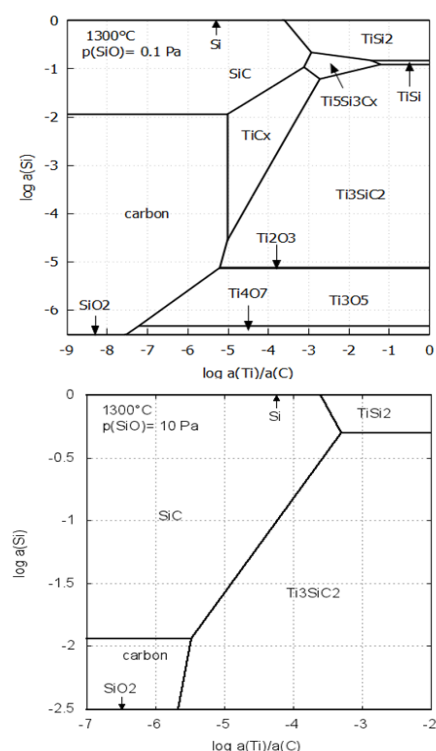
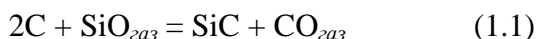


Рис. 3. Диаграммы устойчивости конденсированных фаз системы Ti-Si-C-O при 1300°C и фиксированном парциальном давлении SiO.

термообработки включал: нагрев со скоростью 2000 град/ч; изотермическую выдержку при 1380 – 1650 °С в течение 15 – 600 мин; охлаждение со скоростью 4000 град/ч. В ходе термической обработки во всех экспериментах по карбосиликотермическому восстановлению наблюдалось активное газообразование. Это приводило к непродолжительному возрастанию давления в вакуумной камере до 20 – 40 Па. На рис. 5 представлены типичные кривые изменения давления в процессе термообработки. Для образцов, содержащих элементарный кремний в исходной шихте, фаза активного газообразования начиналась при 1330 °С. Для образцов, в состав которых элементарный кремний не вводился, температура начала газообразования была несколько выше и составляла 1350 °С. Во всех случаях продолжительность фазы активного газообразования не превышала 20 мин, после чего вакуум в камере восстанавливался. Общее количество газов, выделившихся в ходе термической обработки, составляло 50 – 60 % от исходной массы образца в зависимости от исходного состава реакционной смеси. Подтверждением образования SiO являлось присутствие SiC в углеродном поглотителе, располагавшемся в двух верхних секциях реактора. Типичные дифрактограммы углеродного поглотителя до и после термической обработки образцов представлены на рис. 6. Образование SiC происходит в результате взаимодействия SiO с углеродом по реакции 1.1:



**Во втором разделе** описаны условия проведения синтеза, обеспечивающие максимальный выход целевой фазы  $Ti_3SiC_2$ . Наибольший выход  $Ti_3SiC_2$  в количестве 96 об.% достигнут для образца с исходным составом шихты  $TiO_2 + 1.03SiC + 0.94Si$ , при температуре синтеза 1600 °С и изотермической выдержке 15 мин. Рентгенограмма этого образца представлены на рис. 7. Микрофотографии поверхности и поперечного разреза этого образца (рис. 8 (а) и 8 (б)) показывают, что его микроструктура составлена в основном частицами призматической формы, размер которых, как правило, составляет 5 – 10 мкм по высоте призмы и 10 – 20 мкм по основанию. По данным РСМА атомное отношение Si/Ti в этих частицах находится на уровне 0.31 – 0.32, что близко к отношению Si/Ti в  $Ti_3SiC_2$ . Атомное отношение C/Ti составляет 0.77 – 0.80, что несколько выше, чем предписанное химической формулой

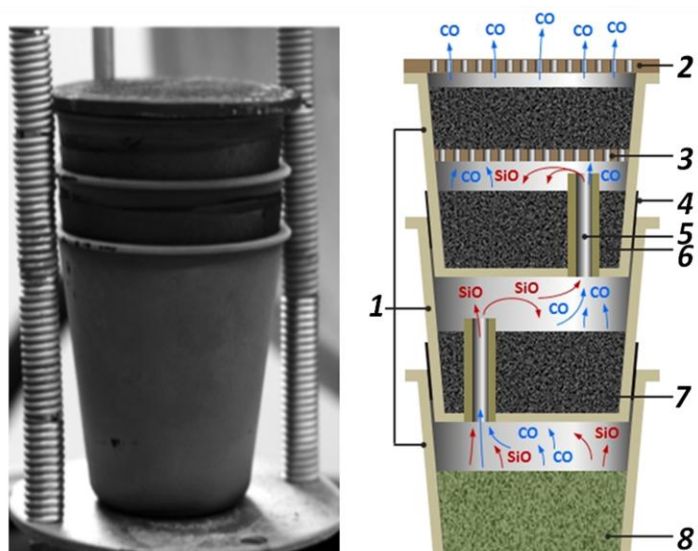


Рис. 4. Высокотемпературный лабораторный реактор для карбосиликотермического восстановления оксидов переходных металлов. (а) - общий вид; (б) - схема загрузки, обозначения: 1 – стеклоглеродные тигли; 2 – перфорированная графитовая крышка; 3 – перфорированная графитовая перегородка; 4 – прокладка из графитовой фольги; 5 – газопроводящий канал из графитовой фольги; 6,7 – химический поглотитель газа SiO; 8 – гранулированная реакционная смесь.

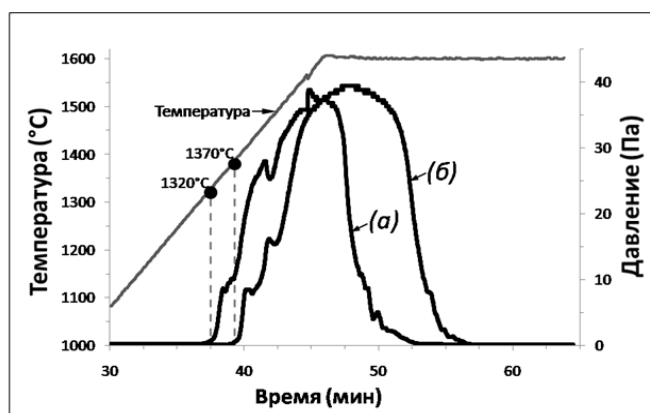
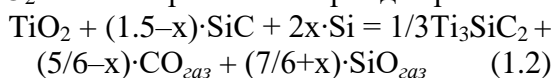
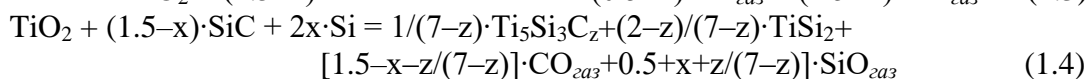
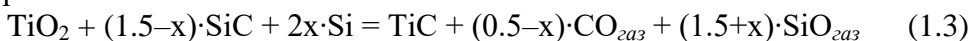


Рис. 5. Барограммы карбосиликотермического восстановления образцов с исходным составом:  $TiO_2 + 1.5SiC$  (а);  $TiO_2 + 1.03SiC + 0.94Si$  (б).

значение 0.67. Однако известно, что некоторое завышение количества углерода в карбидных материалах является характерной систематической ошибкой для метода РСМА, поэтому с учётом сказанного данную фазу следует идентифицировать как  $Ti_3SiC_2$ . Следует отметить, что для всех синтезируемых образцов в этой серии по данным РФА основным продуктом восстановления является  $Ti_3SiC_2$ . Также в составе продуктов могут присутствовать фазы  $TiC$ ,  $Ti_5Si_3C_z$  и  $TiSi_2$ , причём количество силицидных фаз закономерно возрастает с увеличением содержания кремния в исходной шихте. Рентгеновские пики, соответствующие  $TiO_2$ , либо другим оксидным фазам, на рентгенограммах не обнаружены. Полученные результаты позволяют составить суммарное уравнение реакции образования целевого продукта  $Ti_3SiC_2$  при вакуумном карбосиликотермическом восстановлении  $TiO_2$  смесью кремния и карбида кремния:



По аналогии с этим, уравнения образования сопутствующих продуктов карбосиликотермического восстановления  $TiO_2$ , таких как  $TiC$ ,  $Ti_5Si_3C_z$  и  $TiSi_2$ , могут быть записаны следующим образом:



Таким образом, можно заключить, что использование комбинированного восстановителя, состоящего из  $SiC$  с элементарным  $Si$ , позволяет получать МАХ фазу  $Ti_3SiC_2$  с высоким выходом.

**Третий раздел** посвящён синтезу и

условиям, обеспечивающим максимальный выход новой кремнийсодержащей МАХ фазы  $Ti_4SiC_3$ , впервые полученной в объёмном виде. Наибольший выход  $Ti_4SiC_3$  (92 об.%) был достигнут при использовании исходного состава  $TiO_2+1.2SiC+0.6Si$  в результате термической обработки при 1600 °С в течение 360 мин. (Табл. 1). РФА на рис. 9. Выявлены три основных фактора, влияющих на образование  $Ti_4SiC_3$ : температура синтеза,

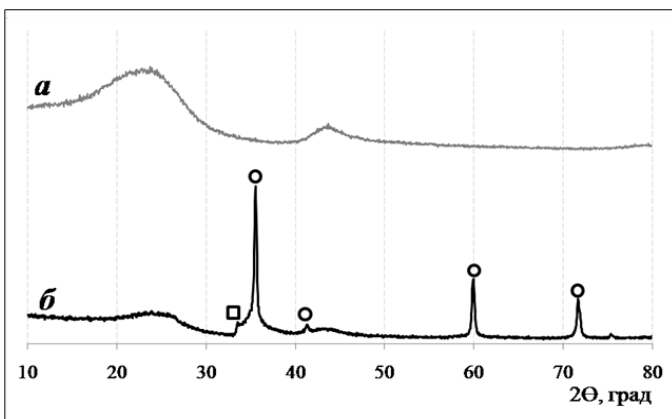


Рис. 6. Рентгенограммы поглотителя  $SiO_2$  взятого из второй секции реактора: до эксперимента (а); после эксперимента (б). □ –  $\alpha$ - $SiC$ ; ○ –  $\beta$ - $SiC$ .

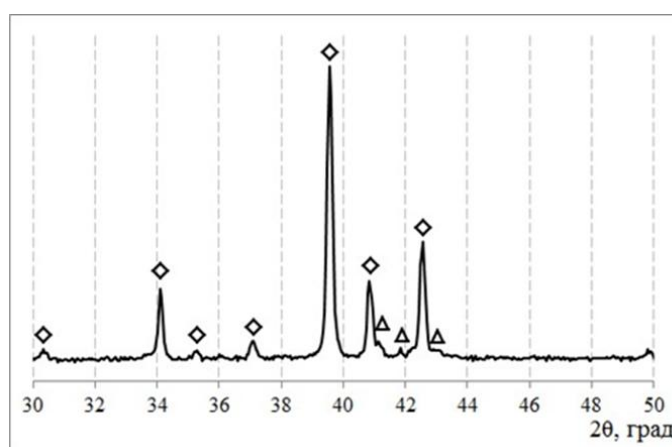


Рис. 7. Рентгенограмма продукта восстановления образца с максимальным выходом  $Ti_3SiC_2$ . Обозначения на рисунке: ◇ –  $Ti_3SiC_2$ ; Δ –  $Ti_5Si_3C_x$ .

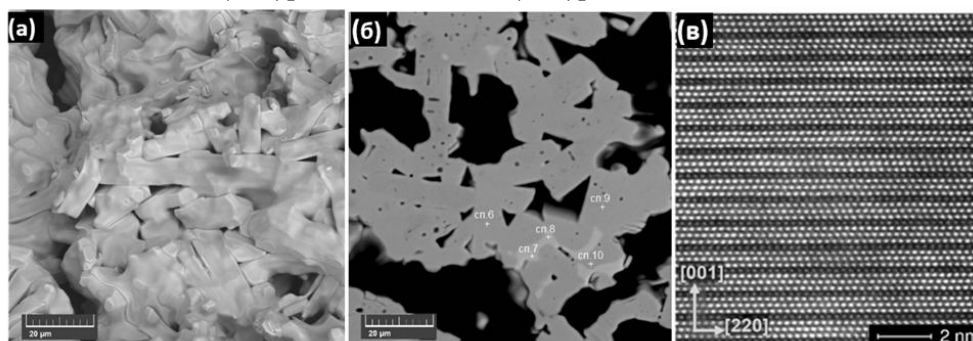


Рис. 8. СЭМ поверхности (а), поперечного разреза (б), ПЭМ высокого разрешения (в) образца  $Ti_3SiC_2$  полученного методом ВКСТВ.

продолжительность изотермической выдержки и содержание кремния в исходной шихте. (См. Табл. 1).

Таблица 1. Исходные составы образцов  $TiO_2 + (1.5-x) \cdot SiC + 2x \cdot Si$ , режимы термообработки, потери массы, состав продуктов по данным РФЛА и РФА.

№ образца	x	Состав шихты	Режим термообработки		Потери массы, %	Состав продуктов восстановления					
			T, °C	Время, мин.		Si, ат. %		Фазовый состав, об. %			
						Ti, ат. %	TiC	Ti <sub>3</sub> SiC <sub>2</sub>	Ti <sub>4</sub> SiC <sub>3</sub>	Ti <sub>5</sub> Si <sub>3</sub>	
1	0.3	TiO <sub>2</sub> +1.2SiC+0.6Si	1380	420	56.0	–	58	42	0	0	
2			1550	15	59.0	0.24	20	80	0	0	
3			1600	15	64.5	0.25	15	85	0	0	
4				120	62.9	0.22	6	30	64	0	
5				360	66.0	0.22	2	6	92	0	
6	0.4	TiO <sub>2</sub> +1.1SiC+0.8Si	1550	15	59.0	0.28	8	92	0	0	
7			1600	30	57.0	0.25	6	94	0	0	
8				120	63.4	0.26	5	95	0	0	
9				360	64.4	0.24	3	28	69	0	
10	0.47	TiO <sub>2</sub> +1.03SiC+0.94Si	1550	15	56.0	0.28	0	96	0	4	
11				120	55.6	0.29	0	100	0	0	
12			1600	120	55.9	–	0	100	0	0	
13				360	62.8	0.27	0	75	25	0	

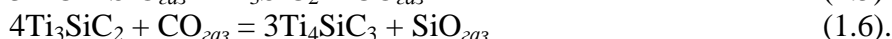
Методом РФА среди продуктов карбосиликотермического восстановления TiO<sub>2</sub> обнаружены бескислородные фазы TiC, Ti<sub>3</sub>SiC<sub>2</sub>, Ti<sub>4</sub>SiC<sub>3</sub>, Ti<sub>5</sub>Si<sub>3</sub> и TiSi<sub>2</sub>. Микроструктура (рис. 10) представлена в основном частицами Ti<sub>4</sub>SiC<sub>3</sub>, которые имели характерную для МАХ фаз пластинчатую форму и были соединены между собой преимущественно в базальной плоскости, образуя достаточно крупные агрегаты неправильной формы. Размер частиц Ti<sub>4</sub>SiC<sub>3</sub> составлял 5 – 30 мкм. Согласно спектрам РСМА, снятым с плоской полированной поверхности образца (рис. 10 б), атомное отношение Si/Ti в частицах составляло 0.23 – 0.24, что с учётом погрешности РСМА анализа фактически соответствует формуле Ti<sub>4</sub>SiC<sub>3</sub>. Основываясь на наблюдаемых закономерностях фазообразования, можно заключить, что формирование фазы Ti<sub>4</sub>SiC<sub>3</sub> происходило при участии TiC и Ti<sub>3</sub>SiC<sub>2</sub>. Однако прямое твёрдофазное взаимодействие между этими соединениями представляется крайне маловероятным.

Убедительным аргументом против возможности такого взаимодействия служит тот факт, что TiC является одним из самых часто встречающихся побочных продуктов при синтезе Ti<sub>3</sub>SiC<sub>2</sub> различными методами, но, несмотря на это, образование Ti<sub>4</sub>SiC<sub>3</sub> в системах, содержащих TiC и Ti<sub>3</sub>SiC<sub>2</sub>, никогда ранее зафиксировано не было. По-видимому, химическое взаимодействие между TiC и Ti<sub>3</sub>SiC<sub>2</sub>, приводящее к росту Ti<sub>4</sub>SiC<sub>3</sub>, происходило при участии газовой фазы, компоненты которой обеспечивали транспорт вещества между твёрдофазными реагентами.



Рис. 9. Рентгенограмма продукта восстановления образца с максимальным выходом Ti<sub>4</sub>SiC<sub>3</sub>. Обозначения: + – TiC; ◇ – Ti<sub>3</sub>SiC<sub>2</sub>; ● – Ti<sub>4</sub>SiC<sub>3</sub>.

Поскольку при карбосиликотермическом восстановлении  $TiO_2$  газовая фаза в основном состояла из CO и SiO, можно предположить, что именно эти газы участвовали в образовании  $Ti_4SiC_3$ . Возможный механизм образования  $Ti_4SiC_3$  включал следующие две гетерогенные реакции твёрдое тело – газ:



Реакция (1.5) забирала из газовой фазы SiO и при этом генерировала CO, а реакция (1.6), напротив, потребляла CO и генерировала SiO. Таким образом, происходила "перекачка" углерода и кремния между твёрдофазными реагентами. При этом для образования значительного количества  $Ti_4SiC_3$  требовалось сравнительно небольшое количество газовой фазы. Поддерживание необходимой газовой среды над зоной реакции в течение длительного времени в условиях непрерывной вакуумной откачки обеспечивалось за счёт конструктивной особенности реактора, которая заключалась в наличии нескольких сообщающихся между собой квазизамкнутых объёмов, частично заполненных химическим поглотителем SiO. В четвертом разделе проведено изучение кристаллического строения  $Ti_4SiC_3$ . Кристаллическая решётка  $Ti_4SiC_3$  относится к пространственной группе  $R\bar{6}_3/mmc$  (гексагональная сингония). Поскольку кристаллы  $Ti_4SiC_3$  имели выраженную преимущественную ориентацию в кристаллографическом направлении [001], характерную для МАХ фаз, в процессе уточнения кристаллической структуры была использована корректировка по модели Ритвельда-Торая [5]. При допущении 2.5 % дефицита атомов кремния в соответствующих кристаллографических позициях структуры  $Ti_4SiC_3$ , экспериментальные рентгеновские дифракционные данные описывались наилучшим образом, давая высокие показатели сходимости. Расчётные и измеренные показатели пиков  $Ti_4SiC_3$ , представлены в приложениях. В табл. 2. полученные в работе кристаллографические характеристики  $Ti_4SiC_3$  сопоставлены с литературными данными.

Таблица 2. Параметры кристаллической структуры МАХ фазы  $Ti_4SiC_3$ .

Ссылка	Объект	Параметры решётки		Атомные координаты		
		a, нм	c, нм	Z <sub>1</sub>	Z <sub>2</sub>	Z <sub>3</sub>
[6]	плёнка	0.305	2.267–2.273	–	–	–
[7]	расчёт <i>ab initio</i>	0.308	2.270	0.053	0.112	0.160
[8]	расчёт <i>ab initio</i>	0.3077	2.2651	0.0532	0.1117	0.1598
Данная работа	объёмная фаза	0.30716	2.2606	0.0540	0.1105	0.1595

Согласно представленным данным, числовые значения структурных параметров синтезированной нами МАХ фазы  $Ti_4SiC_3$  находятся в хорошем соответствии с данными квантово-химических расчётов. Для подтверждения кристаллического строения МАХ фазы  $Ti_4SiC_3$  было проведено исследование этого соединения методом ПЭМ высокого разрешения. Микрофотография атомного разрешения МАХ фазы  $Ti_4SiC_3$  представлена на рис. 11. Светлые шарообразные области на рисунке соответствуют атомам титана, а более тёмные – атомам кремния. Хорошо видно, что в представленной структуре каждые четыре атомных слоя титана чередуются с одним слоем атомов кремния, что соответствует мольному соотношению Si:Ti = 0.25. Наблюдаемая последовательность укладки атомных слоёв титана и кремния для исследуемой фазы в направлении кристаллографической оси [001] имеет вид: ... A<sub>Si</sub>B<sub>Ti</sub>A<sub>Ti</sub>C<sub>Ti</sub>B<sub>Ti</sub>C<sub>Si</sub>B<sub>Ti</sub>C<sub>Ti</sub>A<sub>Ti</sub>B<sub>Ti</sub>A<sub>Si</sub> ... , что совпадает с последовательностью, определённой

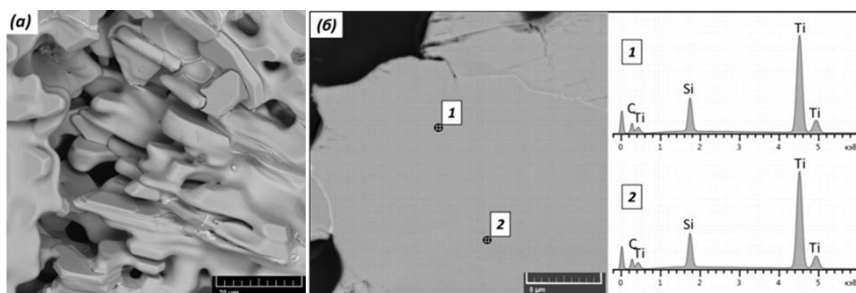


Рис. 10. Микроструктура и спектры РСМА образца  $Ti_4SiC_3$ , полученного ВКСТВ: неполированный образец (а); анилиф образца (б) и спектры РСМА.

для этой фазы методом рентгеноструктурного анализа. Совпадение данных двух методов доказывает кристаллическую структуру  $Ti_4SiC_3$ . В пятом разделе синтезированные методом ВКСТВ порошки  $Ti_3SiC_2$ ,  $Ti_4SiC_3$  и  $Ti_3SiC_2-Ti_4SiC_3-SiC$  подвергались горячему прессованию при температуре 1600 °С под давлением 25 МПа с выдержкой 120 мин. Анализ приведённых кривых уплотнения (рис. 12) показывает, что порошки начинали уплотняться при температурах выше 1050 – 1100 °С. Процесс уплотнения протекал быстро до стадии изотермической выдержки, а затем постепенно замедлялся. Достигнутые плотности образцов приведены в табл. 3. Динамика уплотнения коррелировала с фазовым составом порошков. Наибольшее уплотнение наблюдалось для образцов, содержащих  $Ti_3SiC_2$  в качестве основного компонента.

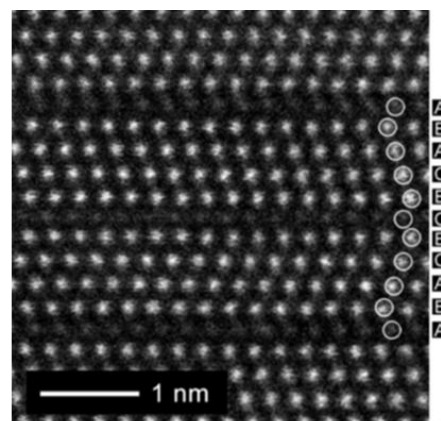


Рис. 11. Микрофотография атомного разрешения МАХ фазы  $Ti_4SiC_3$ .

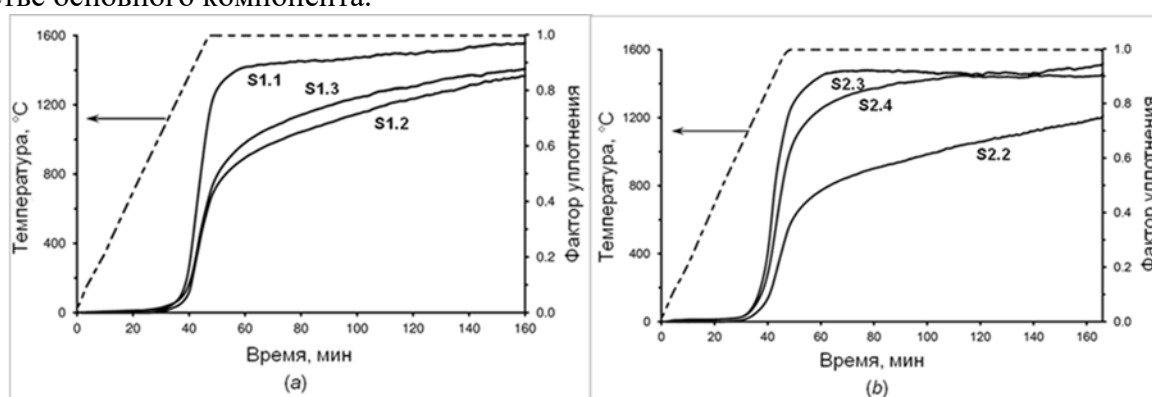


Рис. 12. Динамика уплотнения образцов при горячем прессовании.

Обозначения и составы образцов: S1.1 -  $Ti_3SiC_2$  (65 об. %), TiC (35 об. %); S1.2 -  $Ti_3SiC_2$  (15 об. %),  $Ti_4SiC_3$  (70 об. %), TiC (5 об. %); S1.3 -  $Ti_4SiC_3$  (85 об. %), TiC (15 об. %); S2.2 -  $Ti_4SiC_3$  (67 об. %), TiC (3 об. %); SiC (30 об. %); S2.3 -  $Ti_3SiC_2$  (64 об. %), TiC (3 об. %); SiC (33 об. %); S2.4 -  $Ti_3SiC_2$  (31 об. %),  $Ti_4SiC_3$  (39 об. %), TiC (1 об. %); SiC (29 об. %).

Таблица 3. Плотность, прочность на изгиб и трещиностойкость керамики, полученной путём горячего прессования образцов.

Образец	$\rho_f$ , г/см <sup>3</sup>	$\rho_r$	$\sigma$ , МПа	$K_{IC}$ , МПа·м <sup>1/2</sup>
S1.1	4.56	0.99	363 ± 35	5.35 ± 0.27
S1.2	4.33	0.94	241 ± 21	4.60 ± 0.42
S1.3	4.58	0.94	232 ± 9	4.25 ± 0.15
S2.2	3.66	0.87	190 ± 21	4.1 ± 0.1
S2.3	4.00	0.98	424 ± 27	5.7 ± 0.9
S2.4	3.97	0.95	321 ± 40	5.7 ± 0.3
0.3V <sub>f</sub> TiC– $Ti_3SiC_2$ [10]	4.58	≈1.0	365	5.5
0.3V <sub>f</sub> SiC– $Ti_3SiC_2$ [10]	4.02	0.97	315	7.3

Для образцов, которые содержали как  $Ti_3SiC_2$ , так и  $Ti_4SiC_3$ , уплотнение протекало немного медленнее, а образцы, где  $Ti_4SiC_3$  выступал основным компонентом, уплотнялись труднее прочих. Это связано с различием термомеханических свойств МАХ фаз  $Ti_3SiC_2$  и  $Ti_4SiC_3$ . Известно, что температура перехода в пластичное состояние для  $Ti_3SiC_2$  находится выше 950–1000 °С. [9]. Для  $Ti_4SiC_3$  до настоящей диссертационной работы подобные исследования не проводились. Однако, очевидный факт, что структура МАХ фаз  $Ti_{n+1}SiC_n$  с увеличением коэффициента  $n$  приближается к TiC, позволяет с высокой вероятностью ожидать, что  $Ti_4SiC_3$  обладает заметно меньшей пластичностью по сравнению с  $Ti_3SiC_2$  и, следовательно,

более трудно уплотняется при горячем прессовании. Результаты испытаний горячепрессованных керамических образцов на прочность, трещиностойкость представлены в табл. 3. Образцы, относительная плотность которых превышала 98%, проявляли прочностные характеристики на уровне типичном для плотной крупнозернистой керамики на основе МАХ фаз. В частности, измеренные значения прочности на изгиб находились в интервале 363 – 424 МПа, а трещиностойкость составляла 5.35 – 5.7 МПа·м<sup>1/2</sup>. Подобные значения сопоставимы с данными, приводимыми в литературных источниках [10] для керамических материалов схожего состава.

Следует отметить, что относительно невысокий уровень прочностных свойств для образцов, содержащих Ti<sub>4</sub>SiC<sub>3</sub>, главным образом связан с их недостаточной спечённостью.

Морфология излома во всех изученных случаях имела вид характерный для керамики на основе МАХ фаз. Как показано

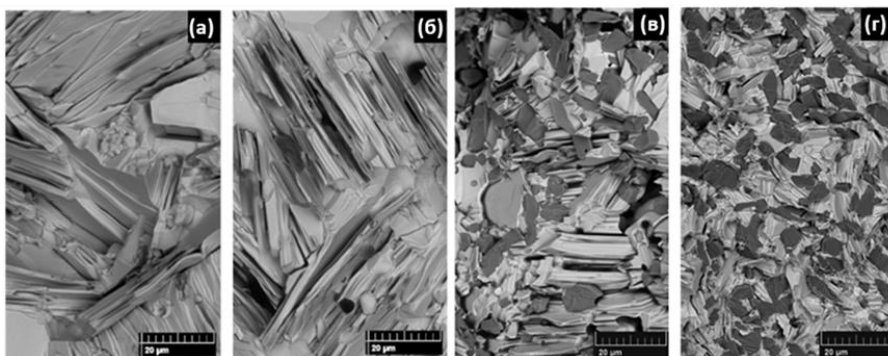


Рис. 13. СЭМ изображения поверхности излома для образцов S1.1 (a), S1.3 (b), S2.2 (v) и S2.3 (z).

на рис. 13, поверхность излома имела множественные признаки расслоения и расщепления зёрен. Испытания полученной керамики на микротвёрдость выявили бимодальное распределение измеренных значений. Области локализации МАХ фаз демонстрировали микротвёрдость около 5 ГПа, а области карбидных включений (TiC) – около 20 ГПа. Таким образом, разработан подход к изготовлению керамических материалов с матрицей на основе МАХ фаз Ti<sub>3</sub>SiC<sub>2</sub> и Ti<sub>4</sub>SiC<sub>3</sub>. Подход заключается в проведении ВКСТВ-синтеза с последующим горячим прессованием продуктов. Показано, что плотные керамические материалы с матрицей на основе МАХ фаз могут быть получены методом горячего прессования синтезированных порошков при давлении 25 МПа и температуре 1600 °С. Процедура горячего прессования не оказывает заметного влияния на фазовый состав продуктов, что указывает на стабильность Ti<sub>3</sub>SiC<sub>2</sub> и Ti<sub>4</sub>SiC<sub>3</sub> в условиях приложенных термобарических нагрузок. Анализ динамики уплотнения выявил, что образцы, содержащие Ti<sub>4</sub>SiC<sub>3</sub>, при горячим прессовании уплотняются труднее, что указывает на более низкую пластичность Ti<sub>4</sub>SiC<sub>3</sub>, по сравнению с Ti<sub>3</sub>SiC<sub>2</sub>. Уровень прочностных характеристик синтезированных керамических материалов соответствует типичным значениям для плотной крупнозернистой керамики на основе МАХ фаз. **Шестой раздел** посвящен синтезу МАХ фаз 312-типа в системе Zr – Ti – Si – С методом ВКСТВ. Известно, что монокарбиды переходных металлов 4 и 5 групп, а именно Zr, Hf, Nb и Ta, изоструктурны TiC и характеризуются рекордными для неорганических соединений температурами плавления, приближающимися к 4000°С. Можно ожидать, что частичное замещение атомов Ti в карбидных блоках [Ti<sub>3</sub>C<sub>2</sub>] кристаллической структуры МАХ фазы Ti<sub>3</sub>SiC<sub>2</sub> переходными металлами 4 и 5 групп будет способствовать увеличению механических

и прочностных свойств при высоких температурах. Zr представляется наиболее привлекательным выбором, т.к. он является наиболее доступным среди перечисленных кандидатов-заместителей. На рис. 14

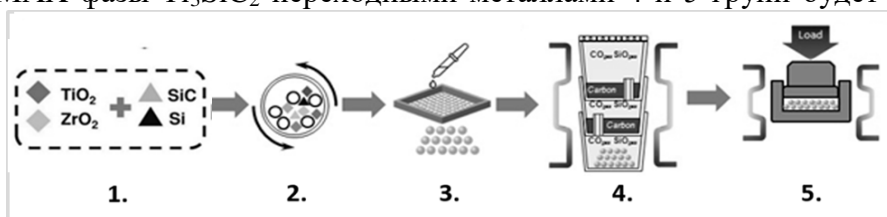
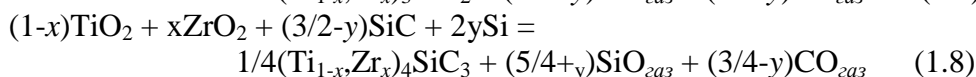
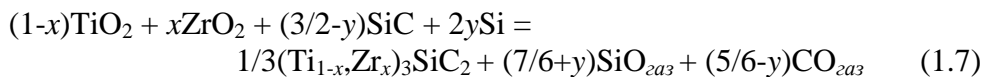
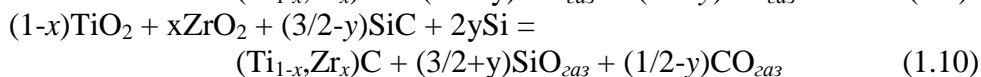
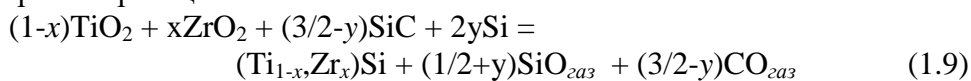


Рис. 14. Технологическая схема получения керамики: 1 – исходная смесь; 2 – механическое смешивание в течение 10 часов; 3 – гранулирование через сито 2.5 мм; 4 – ВКСТВ при 1600 °С; 5 – горячее прессование при P = 30 МПа, t = 1750 °С.

представлена технологическая схема процедуры приготовления образцов в системе Zr – Ti – Si – C. Порошки смешивали в различных соотношениях, задаваемых следующим выражением:  $(1-x)\text{TiO}_2 + x\text{ZrO}_2 + (1,5-y)\text{SiC} + 2y\text{Si}$ . Параметры  $x$  и  $y$  варьировали в диапазонах 0,00–1,00 и 0,00–0,80, соответственно. Как было показано в предыдущих разделах главы, процесс ВКСТВ обязательно сопровождается выделением газов SiO и CO, которые обеспечивают удаление кислорода из реакционной системы. С учётом этого уравнения суммарных реакций карбосиликотермического синтеза МАХ-фазных твёрдых растворов в системе Zr-Ti-Si-C следует записать следующим образом:



Кроме того, в ходе ВКСТВ возможно протекание конкурирующих процессов, приводящее к образованию карбидных и силицидных фаз в соответствии со следующими суммарными реакциями:



Исследование синтезированных образцов методами РФА, СЭМ и РСМА выявило образование в ходе ВКСТВ двух рядов МАХ-фазных твёрдых растворов, имеющих структуру аналогичную МАХ фазе  $\text{Ti}_3\text{SiC}_2$  (312-тип), но сильно различающихся по параметрам кристаллической решётки. Два этих ряда твёрдых растворов существенно отличались друг от друга содержанием Zr. В первом случае это были твёрдые растворы с высоким содержанием Ti, а содержание Zr в их металлической подрешетке не превышало 22 ат.%. В дальнейшем этот ряд обозначим как  $(\text{Ti},\text{Zr})_3\text{SiC}_2$  МАХ фазы. Второй ряд МАХ-фазных твёрдых растворов был обогащён цирконием и характеризовался достаточно узкой областью гомогенности – содержание Zr в металлической подрешетке этих твёрдых растворов варьировалось в диапазоне от 55 до 66 ат.%. В дальнейшем этот ряд обозначим как  $(\text{Zr},\text{Ti})_3\text{SiC}_2$  МАХ фазы. Микрофотографии поверхности  $(\text{Ti},\text{Zr})_3\text{SiC}_2$  и  $(\text{Zr},\text{Ti})_3\text{SiC}_2$  представлены на рис. 15 а и 15 б, соответственно. Хорошо видно, что оба ряда твёрдых растворов демонстрируют схожую морфологию зерен, состоящую из сильно ориентированных пластинчатых кристаллов, что в целом типично для кремнийсодержащих МАХ фаз, полученных методом ВКСТВ. В некоторых синтезах наряду с МАХ фазами 312-типа наблюдалось также присутствие в небольшом количестве МАХ-фазы 413-типа  $(\text{Zr},\text{Ti})_4\text{SiC}_3$ , содержащей в металлической подрешетке приблизительно 72–73 ат.% Zr (подробно эта МАХ фаза будет обсуждаться в следующем разделе). Установлено, что фазовый состав продуктов ВКСТВ сложным образом зависит как от соотношения  $\text{ZrO}_2:\text{TiO}_2$ , так и от соотношения Si:SiC в составе исходных реакционных композиций. Учитывая это для дальнейшего изучения в рамках исследования из каждой группы образцов, характеризующихся одинаковыми значениями переменной  $x$ , были отобраны только образцы с более высоким выходом твёрдорастворных МАХ-фаз 312-типа. Для каждого образца определен фазовый состав и относительное содержание Zr в металлической подрешетке,

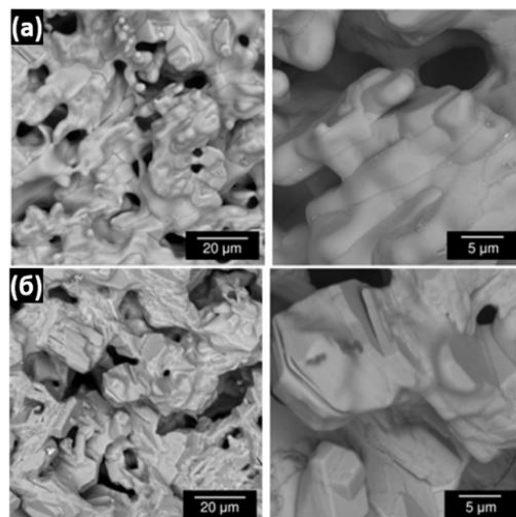


Рис. 15. Микроизображения  $(\text{Ti},\text{Zr})_3\text{SiC}_2$  МАХ фаз (а) и  $(\text{Zr},\text{Ti})_3\text{SiC}_2$  МАХ фаз (б), полученных методом ВКСТВ.

представительные участки СЭМ со спектрами РСМА на рис. 16. РФА представительных образцов представлены на рис. 17. Во всем диапазоне значений переменной  $x$  наблюдалось три концентрационных интервала, различающихся там МАХ-фазами. В диапазоне значений  $x$  от 0 до 0,22 в продуктах синтеза образовывались только обогащённые титаном твердые растворы МАХ фазы  $(Ti,Zr)_3SiC_2$ . Следует отметить, что в этом концентрационном интервале атомные отношения  $\left(\frac{Zr}{Zr+Ti}\right)$  в  $(Ti,Zr)_3SiC_2$ , определенные по данным РСМА, примерно равны соответствующим

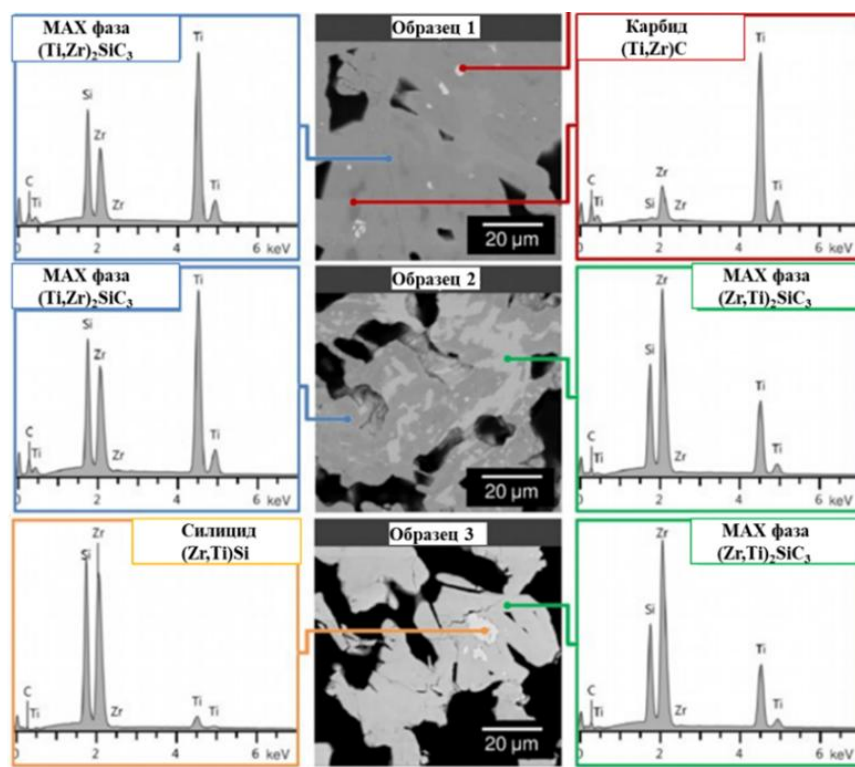


Рис. 16. СЭМ шлифов и спектры РСМА представительных образцов. Обр. 1 (исходный состав:  $x = 0.18, y = 0.21$ ); Обр. 2 ( $x = 0.33, y = 0.3$ ); Обр. 3 ( $x = 0.58, y = 0,20$ ).

значениям переменной  $x$ , что характерно для твердых растворов замещения. В следующем интервале значений  $x$  от 0,22 до 0,56 обнаружено присутствие как обогащённых титаном МАХ фаз  $(Ti,Zr)_3SiC_2$ , так и обогащённых кремнием МАХ фаз  $(Zr,Ti)_3SiC_2$ . От начала и до конца этого интервала объемные доли МАХ фаз  $(Ti,Zr)_3SiC_2$  и  $(Zr,Ti)_3SiC_2$  в образцах изменялись таким образом: содержание  $(Ti,Zr)_3SiC_2$  уменьшалось от полностью преобладающего до совершенно незначительного; содержание  $(Zr,Ti)_3SiC_2$ , напротив, возросло в той же степени. Примечательно, что в этом интервале значений переменной  $x$  содержание циркония в металлических подрешетках обеих МАХ фаз заметно не менялось. При этом атомные отношения  $\left(\frac{Zr}{Zr+Ti}\right)$  оценивались как 0,21–0,22 и 0,55–0,58 для МАХ фазы  $(Ti,Zr)_3SiC_2$  и МАХ фазы  $(Zr,Ti)_3SiC_2$ , соответственно. В третьем концентрационном интервале, когда значения переменной  $x$  было больше 0,56, зафиксировано образование силицидного твердого раствора  $(Zr,Ti)Si$ , содержащего в металлической подрешетке примерно 86–87 ат.% атомов циркония. На конце интервала  $(Zr,Ti)Si$  становится преобладающей фазой. В то же время с увеличением переменной  $x$  выход МАХ фазы  $(Zr,Ti)_3SiC_2$  постепенно снижался. Также следует отметить, что внутри третьего

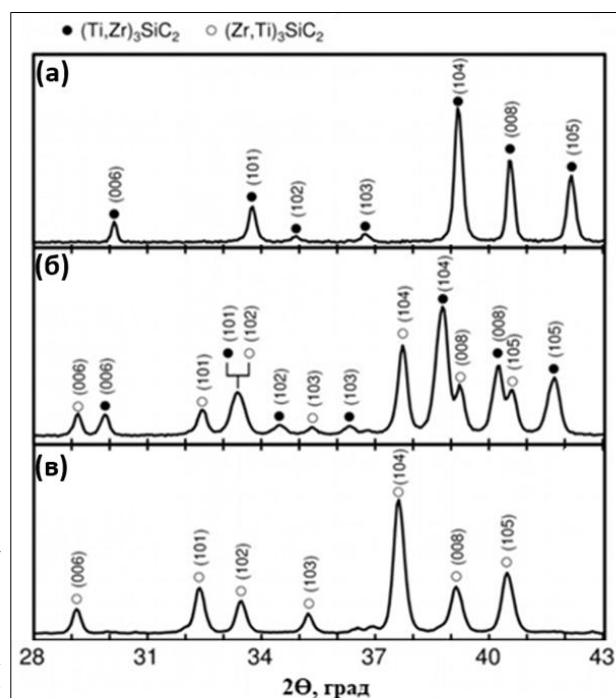


Рис. 17. РФА представительных образцов, полученных методом ВКСТВ. (а) - Обр. 1; (б) - Обр. 2.; (в) - Обр. 3.

концентрационного интервала с увеличением  $x$  наблюдалось небольшое возрастание содержания циркония в МАХ фазе  $(Zr,Ti)_3SiC_2$ , такое что атомное отношение  $\left(\frac{Zr}{Zr+Ti}\right)$  приближалось к 0,66. Графики изменения параметров элементарной ячейки синтезированных твёрдорастворных МАХ фаз 312-типа в зависимости от содержания атомов циркония в металлической подрешетке представлены на рис. 18. Также на рис. 18 представлены для сравнения, данные по твёрдорастворным МАХ фазам с низким содержанием циркония  $(Ti,Zr)_3SiC_2$ , взятым из работы [11]. Видно, что параметры элементарной ячейки находятся в полном соответствии с законом Вегарда и линейно возрастают с увеличением содержания циркония в металлической подрешетке  $\left(\frac{Zr}{Zr+Ti}\right)$ , демонстрируя тем самым поведение, типичное для твердых растворов замещения.

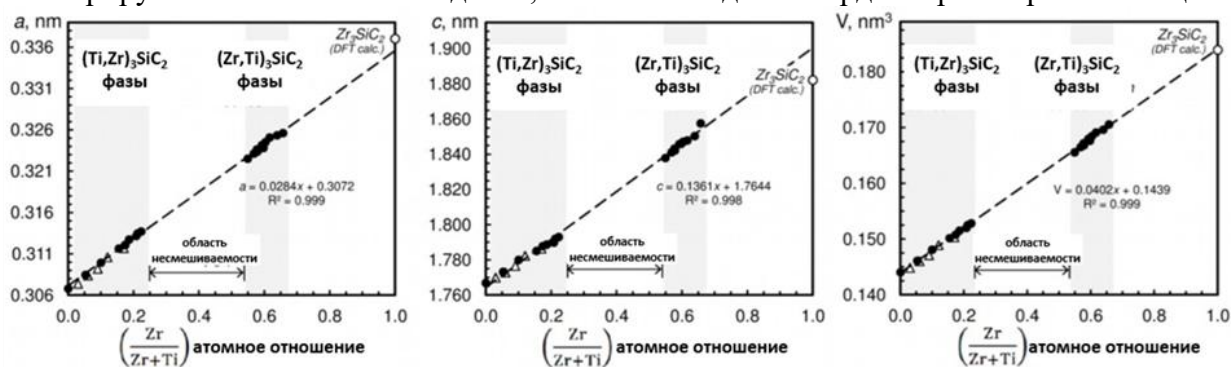


Рис. 18. Параметры элементарной ячейки твёрдорастворных МАХ фаз в зависимости от содержания циркония в металлической подрешетке (чёрные кружки – экспериментальные данные диссертационной работы; белые треугольники – литературные данные [11]; белый кружок – квантовохимический расчет для гипотетической МАХ фазы  $Zr_3SiC_2$  из литературы [12]; пунктирная линия – линейная аппроксимация экспериментальных данных диссертационной работы.

Ряд твёрдорастворных МАХ фаз с низким содержанием циркония  $(Ti,Zr)_3SiC_2$  ограничен с одной стороны МАХ фазой  $Ti_3SiC_2$ , а с другой стороны твёрдым раствором, содержащим примерно 22 ат.% Zr в металлической подрешетке. При этом параметры элементарной ячейки находятся в следующих диапазонах:  $a = 0,3068–0,3137$  нм;  $c = 1,7669–1,7930$  нм. Что касается ряда твёрдорастворных МАХ фаз с высоким содержанием циркония  $(Zr,Ti)_3SiC_2$ , то для него нижний и верхний пределы содержания циркония в металлической подрешетке составляют приблизительно 55 ат.% и 66 ат.%, соответственно. При этом параметры элементарной ячейки находятся в следующих диапазонах:  $a = 0,3225–0,3256$  нм;  $c = 1,8380–1,8576$  нм. Линейная экстраполяция экспериментальных данных в точку  $\left(\frac{Zr}{Zr+Ti}\right)=1$  даёт теоретические константы решетки для гипотетической МАХ фазы  $Zr_3SiC_2$ , предсказанной ранее квантовохимическими расчётами [12]. Следует отметить, что константы решетки, найденные в настоящей работе, хорошо согласуются с рассчитанными теоретически. Однако, несмотря на имеющиеся в литературе предсказания, стабильное существование МАХ фазы  $Zr_3SiC_2$  представляется весьма маловероятным, поскольку все попытки синтезировать эту фазу до сих пор не увенчались успехом [13,14]. Результаты, представленные выше, показывают, что между рядами МАХ-фазных твердых растворов с высоким и низким содержанием циркония –  $(Ti,Zr)_3SiC_2$  и  $(Zr,Ti)_3SiC_2$ , соответственно – существует широкая область несмешиваемости. Похожее поведение было отмечено ранее для системы Ti-Zr-Al-C [15], где было обнаружено, что ряд МАХ-фазных твердых растворов между крайними членами  $Ti_3AlC_2$  и  $Zr_3AlC_2$  также имеет область несмешиваемости при содержании циркония в металлической подрешетке в интервале 20–55 ат.%. В отличие от этого случая, в системе Ti-Zr-Si-C имеется только один крайний член, а именно МАХ фаза  $Ti_3SiC_2$ . Что касается противоположного крайнего члена ряда, то, как нам кажется, наиболее подходящим

кандидатом на эту роль является гипотетическая МАХ фаза со стехиометрической формулой  $Zr_2TiSiC_2$ , поскольку ее химический состав очень близко соответствует верхнему пределу содержания циркония в экспериментально обнаруженных твердорастворных МАХ фазах. Принимая это во внимание, все синтезированные в данной работе твёрдые растворы со структурой МАХ фазы 312-типа следует рассматривать как представителей одного общего ряда твердых растворов, который в качестве крайних членов имеет МАХ фазы  $Ti_3SiC_2$  и  $Zr_2TiSiC_2$ , а при содержании циркония в металлической подрешетке в интервале 22–55 ат.% имеет достаточно широкую область несмешиваемости. Важным вопросом при описании кристаллической структуры синтезированных нами твердорастворных МАХ фаз является распределение атомов циркония и титана в металлической подрешетке. Для того чтобы более подробно изучить этот кристаллографический аспект, образец 2, содержащий как МАХ фазу с низким содержанием циркония, так и МАХ фазу с высоким содержанием Zr, был исследован методом ПЭМ высокого разрешения. На рис. 19 а представлено микроизображение атомного разрешения обр. 2 в области, содержащей как твердорастворную МАХ фазу с низким содержанием циркония  $(Ti,Zr)_3SiC_2$ , так и МАХ фазу с высоким содержанием циркония  $(Zr,Ti)_3SiC_2$ . На рис. 19 б показана денситограмма, построенная вдоль линии АВ на рис 19 а, которая отражает профиль распределения атомов вдоль этой линии и позволяет судить о локальном элементном составе образца на атомном уровне, исходя из того, что более тяжёлые атомы генерируют сигналы большей интенсивности. Данные, представленные на рис. 19, ясно демонстрирует, что основными структурными мотивами обеих МАХ фаз являются карбидные блоки  $[M_3C_2]$ . В МАХ фазах 312-типа каждый  $[M_3C_2]$ -блок содержит три слоя, образованные переходными металлами. Атомный номер и, следовательно, Z-контраст на ПЭМ изображениях у атомов Zr значительно выше, чем у атомов титана. Отсюда можно заключить, что последовательность  $[(Ti,Zr)_3C_2]$ -блоков, представленных на рис. 19 б триплетами более низкой интенсивности, соответствует МАХ фазе с низким содержанием циркония  $(Ti,Zr)_3SiC_2$ , тогда как последовательность  $[(Zr,Ti)_3C_2]$ -блоков, представленных на рис. 19 б триплетами более высокой интенсивности, соответствует МАХ фазе с высоким содержанием циркония  $(Zr,Ti)_3SiC_2$ . Слои атомов кремния, которые в кристаллической структуре МАХ фаз чередуются с карбидными блоками, также можно заметить на денситограмме в виде очень слабых пиков, лежащих между карбидными триплетами и сильно перекрывающихся с ними. На денситограмме также присутствует одиночный квадруплет, который, очевидно, соответствует карбидному блоку  $[(Zr,Ti)_4C_3]$ , и который, скорее всего, представляет собой межзёрненную границу между МАХ фазами  $(Ti,Zr)_3SiC_2$  и  $(Zr,Ti)_3SiC_2$ , выровненными вдоль кристаллографического направления  $[001]$ . **Седьмой раздел** посвящен синтезу методом ВКСТВ МАХ фазы 413-типа  $Zr_3TiSiC_3$ . В предыдущем разделе было показано, что при ВКСТВ-синтезе твердорастворных МАХ фаз 312-типа высокий выход целевого продукта достигался при использовании элементарного кремния в качестве вспомогательного восстановителя. Также было показано, что оптимальное молярное соотношение Si:SiC снижается примерно с 0,91 в случае без циркониевой МАХ

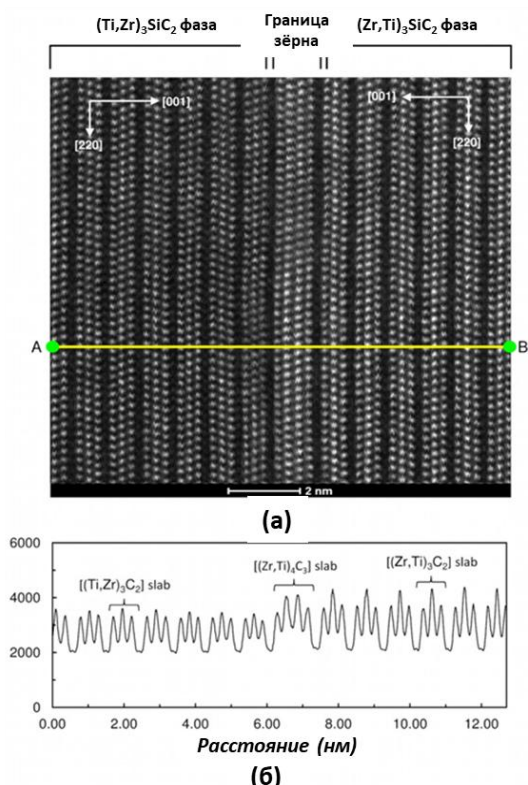


Рис. 19. Микроизображение атомного разрешения образца 2 (а) и денситограмма, построенная вдоль линии АВ на рис 19а (б).

фазы  $Ti_3SiC_2$  до примерно 0,34 в случае МАХ-фазы с высоким содержанием циркония  $(Zr_{0,6}Ti_{0,4})_3SiC_2$ . Отсюда можно заключить, что чем выше содержание циркония в целевой МАХ фазе, тем меньше должен быть вклад силикотермического восстановления и, следовательно, тем больше должен быть вклад карботермического восстановления. Точно такой же стратегии, основанной на необходимости увеличения вклада карботермического восстановления, следует придерживаться и при синтезе МАХ-фаз с более высоким значением  $n$  в  $[M_{n+1}X_n]$ -блоках, поскольку их структура, очевидно, ближе к карбидной. В частности, в пользу этого говорит тот факт, что оптимальные мольные соотношения Si:SiC, соответствующие синтезу МАХ фаз 312-типа и 413-типа в системе Ti–Si–C, составляют, как установили ранее, приблизительно 0,91 и 0,50, соответственно. Возвращаясь к проблеме получения МАХ фазы  $Zr_3TiSiC_3$ , необходимо учитывать, что это соединение имеет как более высокое содержание циркония, так и более высокое значение  $n$  в  $[M_{n+1}X_n]$ -блоках. Следовательно, вклад карботермического восстановления должен быть существенно увеличен, и соответственно использования в качестве вспомогательного восстановителя углерода, а не элементарного кремния. В этом случае ВКСТВ  $Zr_3TiSiC_3$  будет описываться следующей суммарной реакцией:

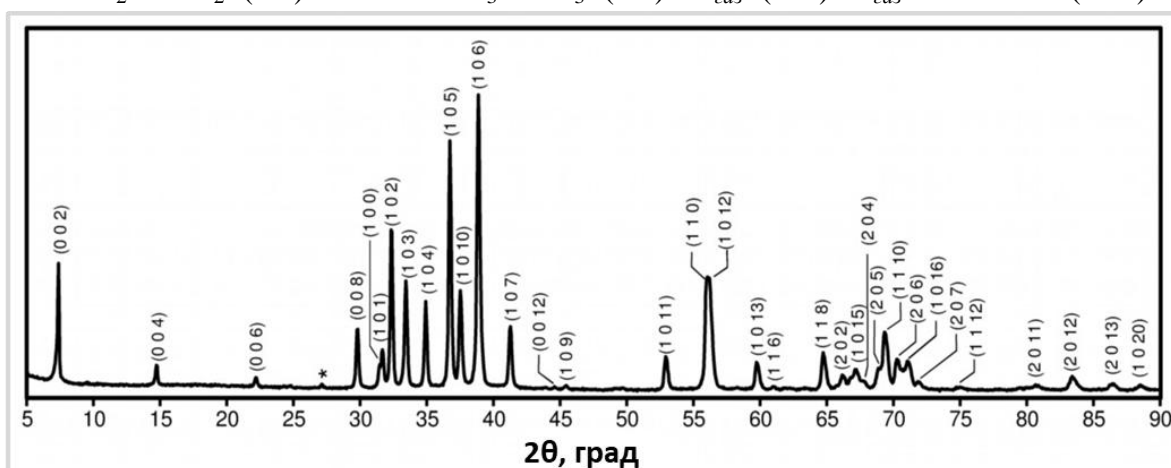
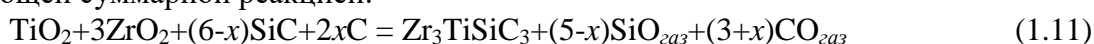


Рис. 20. Рентгенограмма образца. Пики МАХ фазы  $Zr_3TiSiC_3$  отмечены соответствующими индексами Миллера, пик примесной фазы силицида  $(Zr_{0,85}Ti_{0,15})Si_{2-\delta}$  обозначен звездочкой.

Оптимальное значение  $x$  в этой реакции можно найти эмпирически. Эксперименты показали, что мольное соотношение C:SiC около 0,4, соответствующее  $x=1$ , приводит к максимальному выходу МАХ фазы  $Zr_3TiSiC_3$ . Поэтому в дальнейшем именно это соотношение восстановителей было выбрано для ВКСТВ-синтеза МАХ фазы  $Zr_3TiSiC_3$  с целью детального изучения её кристаллической структуры. Синтез проводили, как описано в разделе шесть и по схеме на рис. 14., соотношение исходных компонентов соответствовало уравнению  $TiO_2 + 3ZrO_2 + 5SiC + 2C$ , время изотермической выдержки составляло 6 ч. Рентгенограмма полученного образца представлена на рис. 19. Микрофотографии гранул синтезированной МАХ фазы  $Zr_3TiSiC_3$  показаны на рис. 21 а (общий вид) и 21 б (поперечное сечение). Спектры РСМА присутствующих в образце фаз представлены на рис. 21 в и 21 г. Установлено, что полученные образцы являются почти однофазными и, согласно результатам уточнения кристаллической структуры методом Ритвельда, содержит примерно 97 мас.% МАХ фазы  $Zr_3TiSiC_3$ . Зерна  $Zr_3TiSiC_3$  имеют характерную пластинчатую морфологию, типичную для кремнийсодержащих МАХ фаз, полученных методом ВКСТВ. Стехиометрия этой МАХ фазы  $Zr_3TiSiC_3$  была подтверждена результатами РСМА. Атомные отношения для этой фазы оказались следующими:  $\left(\frac{Zr}{Zr+Ti}\right)=0,74\pm 0,01$  и  $\left(\frac{Si}{Zr+Ti}\right)=0,25\pm 0,01$ . Полученные значения практически точно совпадают со стехиометрической формулой

$Zr_3TiSiC_3$ . Кристаллическая структура синтезированной МАХ фазы  $Zr_3TiSiC_3$  относится к гексагональной сингонии с пространственной группой симметрии  $P63/mmc$ , что характерно для МАХ фаз типа 413. Элементарная ячейка МАХ фазы  $Zr_3TiSiC_3$  показана на рис. 22. Результаты рентгеноструктурного анализ рассчитанные методом Ритвельда представлены в табл. 4.

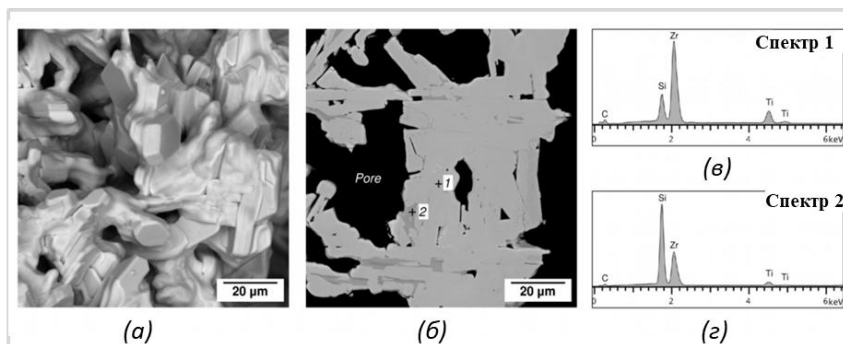


Рис. 21. Микрофотографии синтезированного образца: общий вид гранул (а); поперечное сечение гранул (б); спектры РСМА фаз: МАХ фаза  $Zr_3TiSiC_3$  (в) и примесная силицидная фаза  $(Zr_{0.85}Ti_{0.15})Si_{2-\delta}$  (г).

Таблица 4. Параметры кристаллической структуры фазы МАХ  $Zr_3TiSiC_3$ , полученные в результате уточнения по Ритвельда.

Позиция	Элемент	Символы Вика	Относительные атомные координаты			Заселённость
			x	y	z	
M1	Zr	4e	0	0	0.16375(8)	0.674(3)
	Ti					0.326(3)
M2	Zr	4f	1/3	2/3	0.05489(8)	0.826(3)
	Ti					0.174(3)
Si	Si	2c	1/3	2/3	1/4	1
C1	C	4f	2/3	1/3	0.1187(6)	1
C2	C	2a	0	0	0	1

В результате уточнения структуры были получены следующие значения для параметров элементарной ячейки МАХ фазы  $Zr_3TiSiC_3$ :  $a = 0,328292(5)$  нм и  $c = 2,39651(6)$  нм. Постоянная решетки вдоль кристаллографической оси  $a$  для синтезированной МАХ фазы  $Zr_3TiSiC_3$  хорошо согласуется с аналогичными параметрами для твёрдорастворных МАХ фаз 312-типа в системе Zr-Ti-Si-C, о которых говорилось в разделе 6. Как видно из рис. 23, точка, соответствующая 413-МАХ фазе  $Zr_3TiSiC_3$ , практически точно ложится на экстраполированную область линейной зависимости, построенной для МАХ фаз 312-типа в системе Zr-Ti-Si-C. По-видимому, для МАХ фаз в системе Zr-Ti-Si-C межатомные расстояния в  $[M_{n+1}C_n]$ -блоках вдоль направлений, перпендикулярных оси  $c$ , не специфичны для конкретных значений  $n$  и подчиняются «правилу аддитивности». Последнее предположение косвенно указывает на то, что распределение атомов Zr и Ti в базисной плоскости, вероятно, является равномерным. Что касается распределения Zr и Ti вдоль оси  $c$ , рентгеноструктурный анализ выявил что оно в МАХ фазе  $Zr_3TiSiC_3$  является заметно неоднородным: атомы циркония преимущественно занимают внутренние слои в  $[M_4C_3]$ -блоках. Про ВКСТВ отдельных оксидов переходных металлов 4 – 5 групп подробно описано в восьмом разделе. На основании полученных данных были выявлены следующие особенности ВКСТВ исследованных оксидов переходных металлов 4–6 групп в условиях избытка карбидокремниевого восстановителя: 1) ни в одном из рассмотренных случаев не образуются соединения смешанного карбидосилицидного состава со структурой МАХ фаз; 2) при восстановлении оксида гафния образуется только карбид HfC; 3) при восстановлении оксидов циркония, ниобия и тантала образуются как карбиды ZrC, NbC, TaC, так и силициды

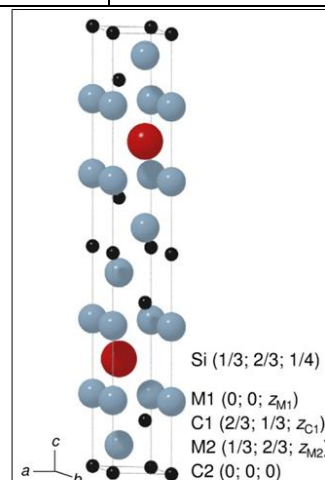


Рис. 22. Элементарная ячейка МАХ фазы  $Zr_3TiSiC_3$

ZrSi, NbSi<sub>2</sub>, TaSi<sub>2</sub> соответствующих переходных металлов; 3) при восстановлении оксида ванадия и хрома образуются только силициды V<sub>5</sub>Si<sub>3</sub>, CrSi и Cr<sub>5</sub>Si<sub>3</sub>.

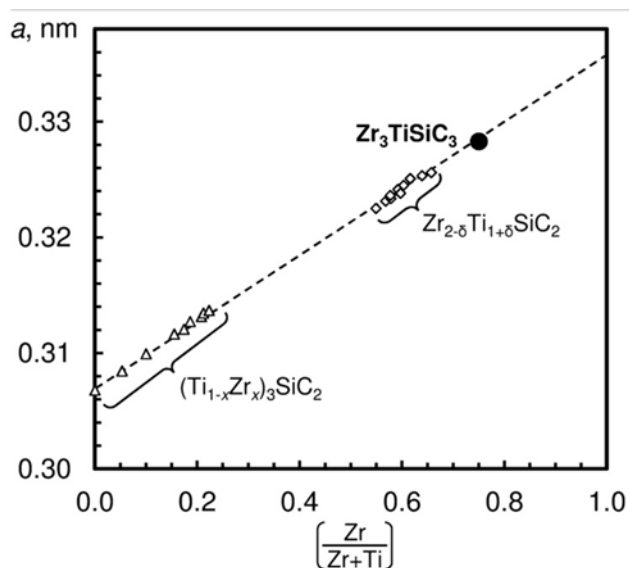
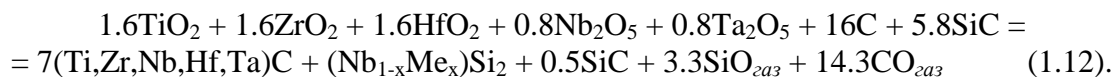


Рис. 23. Постоянная кристаллической решетки по оси *a* для различных MAX фаз в системе Zr-Ti-Si-C в зависимости от содержания циркония в металлической подрешетке.

Светлые треугольники и ромбы соответствуют ряду твердых растворов MAX фаз  $(\text{Ti}_{1-x}\text{Zr}_x)_3\text{SiC}_2$  и  $\text{Zr}_{2-\delta}\text{Ti}_{1+\delta}\text{SiC}_2$ , о которых сообщалось в разделе 6; закрашенный кружок соответствует MAX фазе  $\text{Zr}_3\text{TiSiC}_3$ .

видимо, это указывает на недостаточно равномерное распределение атомов переходных металлов в металлической подрешетке ВЭК. Кроме того, в образце присутствует твердый раствор на основе дисилицида ниобия  $(\text{Nb}_{1-x}\text{Me}_x)\text{Si}_2$  (где Me = Ti, Zr, Hf, Ta) со структурным типом CrSi<sub>2</sub> (C40) в качестве минорной фазы. Количественное содержание кристаллических фаз в образце после стадии ВКСТВ, оцененное методом Ритвельда, было следующим: 75 об.% ВЭК; 20 об.%  $(\text{Nb}_{1-x}\text{Me}_x)\text{Si}_2$ ; 5 об.% SiC. Принимая во внимание фактические размеры элементарных ячеек кристаллических фаз, мольные отношения между фазами в образцах в некотором приближении можно оценить следующими значениями: ВЭК: $(\text{Nb}_{1-x}\text{Me}_x)\text{Si}_2$  = 7:1 и ВЭК:SiC = 7:0.5. Это позволяет записать суммарную реакцию карбосиликотермического восстановления исходной механической смеси оксидов переходных металлов 4–5 групп следующим виде:



В девятом разделе подробно описан синтез высокоэнтропийного карбида (Ti,Zr,Hf,Nb,Ta)C (далее ВЭК) методом ВКСТВ и получение из него керамики методом ГП. Общая технологическая схема получения аналогична схеме получения MAX с цирконием (шестой раздел, рис. 14), только в качестве исходных реагентов смешивались порошки оксидов переходных металлов 4 - 5 групп с порошком SiC и печной сажей в соотношении:  $0.2\text{TiO}_2 + 0.2\text{ZrO}_2 + 0.2\text{HfO}_2 + 0.1\text{Nb}_2\text{O}_5 + 0.1\text{Ta}_2\text{O}_5 + 2\text{C} + 0.725\text{SiC}$ . Дифрактограмма образца, полученного в результате проведения стадии ВКСТВ, представлена на рис. 24 а. Параметр элементарной ячейки синтезированного ВЭК равен  $a = 0.4521$  нм, что достаточно хорошо совпадает со средневзвешенным значением, рассчитанным в соответствии с законом Вегарда по пяти индивидуальным карбидам ( $a(\text{TiC}) = 0.43247$ ;  $a(\text{ZrC}) = 0.46911$ ;  $a(\text{HfC}) = 0.46308$ ;  $a(\text{NbC}) = 0.44544$ ;  $a(\text{TaC}) = 0.44530$ ) образующим ВЭК. Вместе с тем ширина рентгеновских пиков синтезированного ВЭК заметно больше, чем ширина пиков, типичная для индивидуальных карбидов. По-

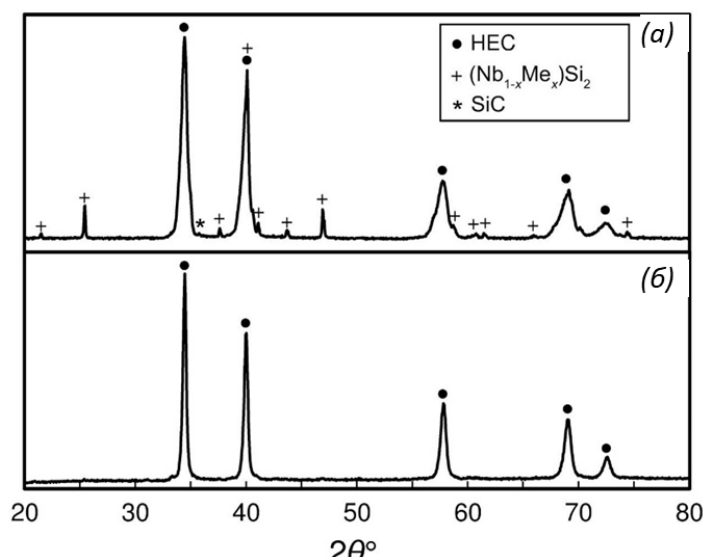


Рис. 24. Рентгенограмма образца после стадии ВКСТВ (а) и после стадии ГП (б).

Следует отметить, что рассчитанное в соответствии с реакцией (1.12) уменьшение массы образцов вследствие образования газов SiO и CO составляет 33.0%, что хорошо согласуется с экспериментально наблюдаемым уменьшением массы 34.1%. Это ещё раз подтверждает предложенный механизм вакуумного карбосиликотермического восстановления оксидов через удаление кислорода из системы в виде газов SiO и CO. Рентгеновская дифрактограмма образцов после стадии ГП представлена на рис. 24 б. Как видно из рисунка, на рентгенограмме присутствовали только пики фазы ВЭК. Рентгеновские пики, соответствующие фазе дисилицида ниобия  $(\text{Nb}_{1-x}\text{Me}_x)\text{Si}_2$ , на рентгенограмме ГП образцов полностью отсутствовали. Таким образом, образцы после ГП являются однофазным, состоящим из фазы ВЭК. Также в ГП образцах рентгеновские пики стали более узкими это указывает на некоторую гомогенизацию фазы ВЭК, происшедшую, очевидно, за счёт перераспределения атомов переходных металлов и выравнивания их концентраций в металлической подрешётке ВЭК в результате сильного и продолжительного термобарического воздействия. Более того, после стадии ГП параметр кристаллической решётки ВЭК немного уменьшился до величины  $a = 0.45177$  нм. Рассчитанная из этого

кристаллографическая плотность фазы ВЭК составила  $9.372$  г/см<sup>3</sup>. Относительная плотность образца составляет приблизительно 99.4%, что указывает на хорошую спекаемость материала, а также доказывает, что при использованных в данной работе условиях горячего прессования, ВЭК керамика достигает практически безпористого состояния. Детали пространственного распределения кристаллических фаз в микроструктуре горячепрессованного образца, полученные методом дифракции отражённых электронов с использованием электронного микроскопа, снабжённого детектором представлены на рис. 25. Средний размер частиц остаётся, как и до применения стадии ГП, меньше 2 мкм. Это указывает на тот факт, что в ходе ГП роста частиц не происходило. По своим механическим характеристикам (прочность на изгиб - 438 МПа, трещиностойкость -  $4.0$  МПа·м<sup>0.5</sup>, микротвёрдость - 32.1 ГПа) ВЭК, полученная через стадию ВКСТВ, в целом сопоставима, а в некоторых случаях даже превосходит ВЭК, изготовленную с использованием различных других методов синтеза и спекания [16]. На рис. 26. представлены поверхность излома горячепрессованного образца и отпечаток на поверхности образца после индентирования. Поверхность излома имеет типичную для грубозернистой карбидной керамики морфологию, образованную хорошо спечёнными между собой изометрическими зёрнами размером менее 2 мкм с небольшим количеством мелких изолированных пор. Отпечаток после индентирования алмазной пирамидкой имел чёткий контур с хорошо выраженными диагональными трещинами без признаков вспучивания

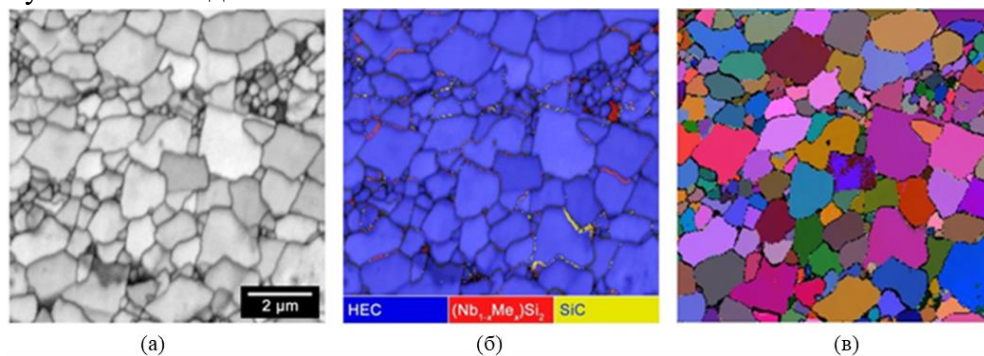


Рис. 25. Картирование представительных участков ГП образца с использованием метода дифракции отражённых электронов.

Режимы представления данных: а) контраст полос; б) распределение фаз; в) кристаллографическая ориентация фаз.

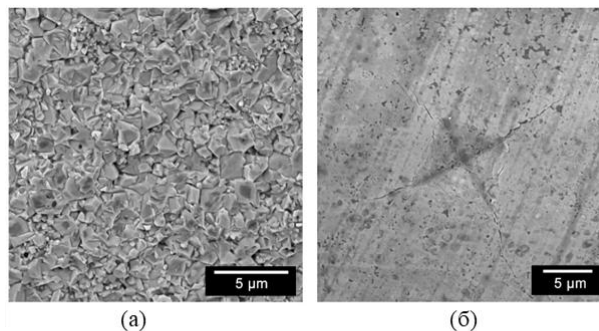


Рис. 26. Поверхность излома (а) и отпечаток после индентирования (б) ГП образца.

Поверхность излома имеет типичную для грубозернистой карбидной керамики морфологию, образованную хорошо спечёнными между собой изометрическими зёрнами размером менее 2 мкм с небольшим количеством мелких изолированных пор. Отпечаток после индентирования алмазной пирамидкой имел чёткий контур с хорошо выраженными диагональными трещинами без признаков вспучивания

поверхности материала вокруг индентора. Кроме того, важно отметить, что при использовании стадии ВКСТВ спекание керамики до высокоплотного состояния требует значительно более низких температур, чем при применении других подходов. В **десятом разделе** главы метод ВКСТВ применен для лейкоксенового концентрата. Лейкоксеновый концентрат представляет собой продукт предварительной нефтеочистки и обогащения нефтеносных лейкоксеновых песчаников Ярегского месторождения (Россия). Химический состав ЛК включает:  $\text{TiO}_2$  – 52.9 мас.%;  $\text{SiO}_2$  – 37.9 мас.%;  $\text{Al}_2\text{O}_3$  – 5.4 мас.%;  $(\text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{FeO})$  – 2.8 мас.%; Zr-, Nb-, Ta- и примеси редкоземельных элементов – 1.0 мас.%. Показано, что метод ВКСТВ пригоден для переработки и получения керамики на основе кремнийсодержащих МАХ фаз из лейкоксенового концентрата. Показано, что полученная керамика, обладает хорошими показателями прочности на изгиб и трещиностойкости, которые достигают 450–600 МПа и  $5.6\text{--}7.0 \text{ МПа}\cdot\text{м}^{1/2}$ , соответственно, что лишь немного уступает характеристикам аналогичной керамики  $\text{Ti}_3\text{SiC}_2\text{-TiB}_2\text{-SiC}$ , синтезированной из химически чистых реактивов. Таким образом, результаты проведенного исследования указывают на высокий потенциал применения материалов  $\text{Ti}_3\text{SiC}_2\text{-TiB}_2\text{-(TiC)-SiC}$ , полученных методом вакуумного карбосиликотермического восстановления лейкоксена, в качестве перспективной конструкционной керамики. В **одиннадцатом разделе** описано получение керамики на основе  $\text{Ti}_3\text{SiC}_2$  легированной цирконием. Синтезированные методом ВКСТВ образцы порошков МАХ фазы  $(\text{Ti}_{1-x}\text{Zr}_x)_3\text{SiC}_2$  с  $x = 0.10$  (образец Z10) и 0.15 (образец Z15) подвергались ГП при  $1750^\circ\text{C}$  и 30 МПа в течение 1 ч. Исследовано влияние легирования Zr на высокотемпературные механические свойства полученной керамики (рис. 27). Механические испытания показали значительное улучшение твердости и прочности на изгиб с увеличением содержания Zr. Твердость по Виккерсу возросла с 3,9 ГПа (нелегированный) до 6,8 ГПа ( $x = 0,15$ ).

Прочность на изгиб при комнатной температуре возросла с  $314 \pm 24$  МПа (нелегированный) до  $487 \pm 38$  МПа ( $x = 0,15$ ). В частности, легирование Zr сместило переход в хрупко-пластичный в область более высоких температур, как минимум до  $1600^\circ\text{C}$ , и существенно улучшило

сохранение высокотемпературной прочности. Образец с  $x = 0,15$  сохранил прочность на изгиб  $311 \pm 43$  МПа (64% от прочности на изгиб при комнатной температуре) при  $1600^\circ\text{C}$ , продемонстрировав превосходную термомеханическую стабильность по сравнению с нелегированной керамикой МАХ фазы  $\text{Ti}_3\text{SiC}_2$ .

**Глава 4** посвящена изучению процессов силицирования в газовой атмосфере SiO карбидов и оксикарбидов титана. В **первом разделе** описана методика высокотемпературного силицирования. Особенность использования SiO в качестве силицирующего агента состоит в том, что этот низший оксид кремния сублимирует при  $1200\text{--}1250^\circ\text{C}$ . Поэтому проведение высокотемпературных экспериментов с участием SiO требует защиты печного оборудования от нежелательной конденсации паров SiO при охлаждении. В данном разделе применены две схемы силицирования: силицирование с физической конденсацией SiO и силицирование с химическим связыванием SiO. Для первого случая реакционная установка состояла из зоны нагрева, где непосредственно и осуществлялось

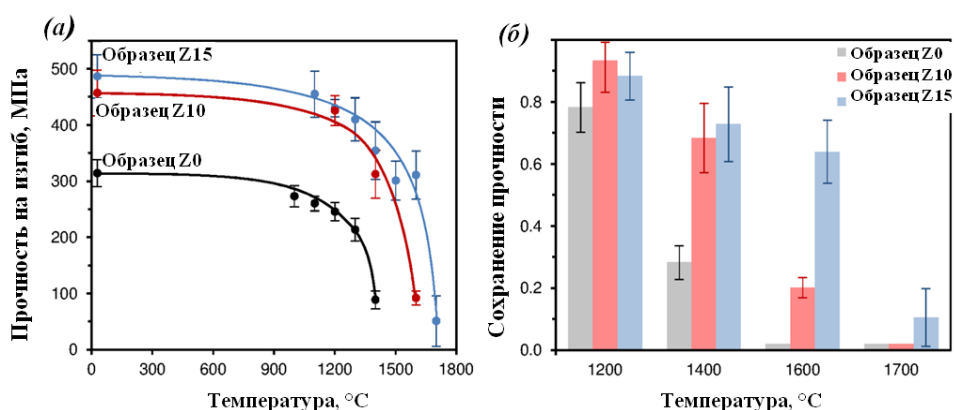


Рис. 27. Прочность образцов на изгиб при разных температурах: измеренные (а), и сохранение прочности (отношение прочности на изгиб при данной температуре к прочности при комнатной) (б).

силицирование образцов, и зоны охлаждения, в которой при температуре 800-1000 °С происходила физическая конденсация летучего компонента газовой фазы – монооксида кремния. Во втором случае для улавливания паров SiO был реализован подход, основанный на связывании молекул SiO в карбид кремния при пропускании газового потока через засыпку-поглотитель непосредственно в зоне нагрева. Эксперименты по силицированию проводили в условиях вакуумной откачки при остаточном давлении в вакуумной камере  $10^{-3} \div 10^{-2}$  Па и постоянной откачке газообразных продуктов. Режим термообработки включал в себя: нагрев со скоростью 500 °С/час; изотермическую выдержку при 1370 °С; охлаждение со скоростью 1000 °С/час до температуры 700 °С и далее свободное охлаждение. В качестве реакционного источника SiO использовалась механическая смесь Si + SiO<sub>2</sub>. Количество реакционной смеси зависело от продолжительности силицирования. Интенсивность образования газообразных продуктов регистрировалась по изменению давления в вакуумной камере. **Во втором разделе** 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  $10^{-3} \div 10^{-2}$  Па. Рентгенофлуоресцентным анализом в продуктах силицирования подтвердилось присутствие кремния. Степень силицирования (z) возрастала при увеличении времени обработки. По данным РФА 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. Стехиометрия реагентов является ключевым фактором, определяющим состав конечных продуктов. При силицировании карбидов титана с низким содержанием углерода

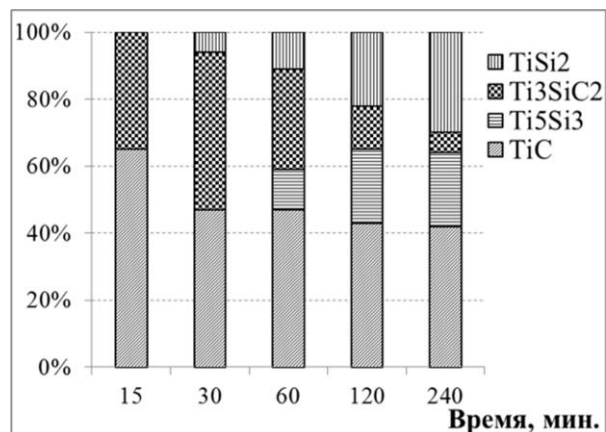


Рис. 28. Гистограммы фазового состава продуктов силицирования от времени силицирования (по данным РФА) образца TiC<sub>0.96</sub>.

При силицировании карбидов титана с низким содержанием углерода

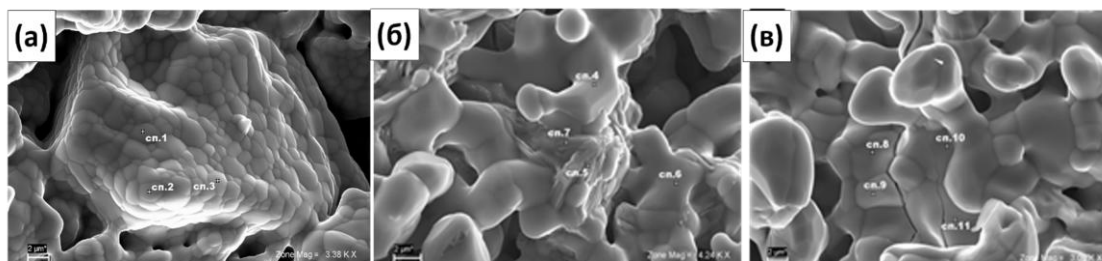


Рис. 29. Микрофотография поверхности зёрен: а - TiC<sub>0.8</sub> силицированного 60 мин., б - TiC<sub>0.96</sub> силицированного 30 мин., в – TiC<sub>0.96</sub> силицированного 60 мин.

( $x < 0.8$ ) единственным продуктом взаимодействия является Ti<sub>5</sub>Si<sub>3</sub>C<sub>x</sub>. При использовании карбидов титана, близких к стехиометрическому составу ( $x \rightarrow 1$ ), процесс силицирования приводит к образованию Ti<sub>3</sub>SiC<sub>2</sub> в качестве первичного продукта взаимодействия. Другие силицидные фазы Ti<sub>5</sub>Si<sub>3</sub>C<sub>x</sub> и TiSi<sub>2</sub> формируются на поверхности образцов по мере дальнейшего протекания процесса силицирования (рис. 28). Различия в фазовом составе продуктов силицирования проявляются также на уровне микроструктуры. Так на микрофотографии образцов TiC<sub>0.8</sub>, силицированного в течение 60 мин, (рис. 29 а) поверхность представлена зёрнами изометрической формы со средним размером ~2 мкм, плотно спечёнными друг с другом.

Элементный состав зёрен по данным РСМА соответствует фазе  $Ti_5Si_3$ . Микрофотография образцов  $TiC_{0.96}$  после обработки в парах  $SiO$  в течение 30 мин представлена на рис. 29 б. Для этих образцов методом РФА выявлено присутствие слоистой фазы  $Ti_3SiC_2$  и малых количеств  $TiSi_2$  (рис. 28). На микрофотографии (рис. 29 б) можно наблюдать области, составленные из зёрен со слоистым строением, которые по данным микроанализа соответствуют  $Ti_3SiC_2$ . Характерно, что слои преимущественно ориентированы вглубь образца, что, по-видимому, обусловлено спецификой роста зёрен  $Ti_3SiC_2$ . Остальная часть образцов покрыта силицидным слоем, в котором по данным микроанализа содержание кремния составляет около 50 ат.%. При увеличении времени силицирования до 60 мин вся поверхность образцов  $TiC_{0.96}$  покрыта плотным слоем кремнийсодержащих фаз (рис. 29 в). По данным РСМА поверхностный слой соответствует фазе  $TiSi_2$ . 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 продолжительности силицирования 60 мин образуется достаточное количество  $TiSi_2$ , чтобы покрыть всю поверхность образца. РСМА аншлифа силицированного в течении 120 мин. образца  $TiC_{0.96}$  подтверждает присутствие других силицидных фаз под слоем  $TiSi_2$  (рис. 30). Так при анализе состава образца в точке 1 - образец представляет карбид титана, в точке 2 – состав близок к составу карбосилицида титана, в точке 3 – близок по составу к  $Ti_5Si_3C_x$ , а в точке 4 – преимущественно образование силицида  $TiSi_2$ . Динамика изменения содержания титана и кремния от точки 1 к точке 4 такова: содержание кремния плавно возрастает к краю зерна, а содержание титана остается постоянным. В ходе силицирования в карбиде титана происходит обмен углерода на кремний. Процесс силицирования карбидов титана сопровождается образованием газообразных продуктов, приводящим к росту давления в вакуумной камере. Наиболее вероятным газообразным продуктом, образующимся в результате гетерофазного взаимодействия между карбидом титана и  $SiO$  в условиях высокого вакуума, по-видимому, является  $CO$ . В общем виде силицирование может быть описано суммарной реакцией (1.13):



В этом уравнении брутто-формула  $TiSi_zC_{x-z}$  означает бескислородные соединения, которыми могут быть  $Ti_3SiC_2$ ,  $TiSi_2$  и  $Ti_5Si_3C_x$  в зависимости от степени протекания процесса и содержания углерода в исходном карбиде.

**В третьем разделе** главы проведено исследование процессов фазообразования, происходящих при силицировании оксикарбидов титана ( $TiC_xO_y$ ) с различным содержанием углерода (x) при температуре  $1350^\circ C$  и давлении газовой фазы  $10^{-3} \div 10^{-2}$  Па. Как и при силицировании карбидов титана в продуктах силицирования оксикарбидов титана рентгенофлуорисцентным анализом подтвердилось присутствие кремния. Степень силицирования (z) возрастала с увеличением содержания углерода в исходных образцах. В продуктах реакции оксикарбидов

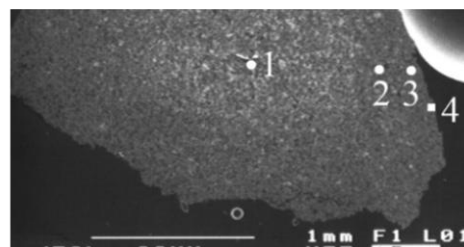


Рис. 30. Аншлиф силицированного образца  $TiC_{0.96}$ .

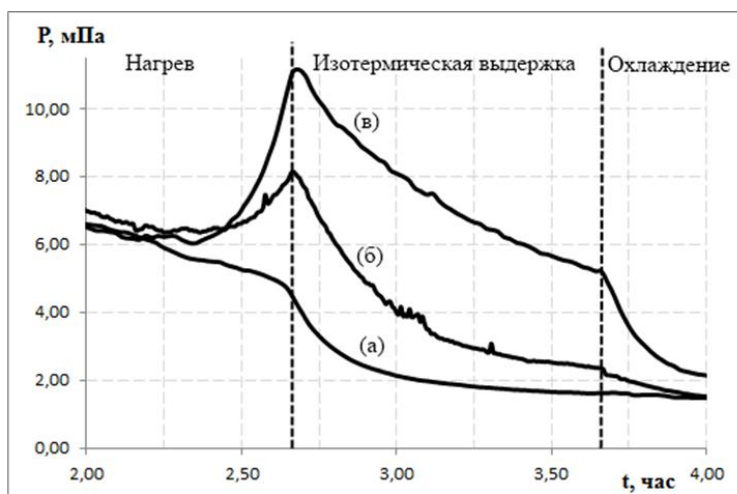
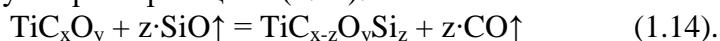


Рис. 31. Кривые изменения давления: а – холостого эксперимента без загрузки оксикарида титана, б – эксперимента с образцом  $TiC_{0.37}O_y$ , в – эксперимента с образцом  $TiC_{0.86}O_y$ .

титана при силицировании обнаружены кристаллические фазы  $Ti_5Si_3C_x$ ,  $Ti_3SiC_2$  и  $TiSi_2$ . Для образцов с низким содержанием углерода ( $x < 0.70$ ) единственной кремнийсодержащей фазой является  $Ti_5Si_3C_x$ . С увеличением количества углерода в исходных образцах наряду с  $Ti_5Si_3$  в образце появляется  $Ti_3SiC_2$ . Для образца  $TiC_{0.85}O_{0.08}$  с еще более высоким содержанием углерода наряду с фазами  $Ti_5Si_3C_x$  и  $Ti_3SiC_2$  в продуктах появляется силицид титана  $TiSi_2$ . С увеличением содержания углерода в силицируемых образцах превышение давления относительно холостого эксперимента в вакуумной камере возрастает (рис. 31). С учётом того, что изучаемое взаимодействие протекает в условиях высокого вакуума, газообразным продуктом реакции силицирования, по-видимому, является  $CO$ . Очевидно, что силицирование оксикаридов титана происходит преимущественно по обменному механизму с заменой углерода в твёрдой фазе на кремний. В общем виде силицирование может быть описано суммарной реакцией (1.14):



Брутто-формула  $TiC_{x-z}O_ySi_z$  в уравнении представляет собой смесь  $Ti_5Si_3C_x$ ,  $Ti_3SiC_2$ ,  $TiSi_2$  и  $TiC_{x1}O_{y1}$ .

**Четвертый раздел** главы посвящён получению плотной керамики из силицированных порошков карбида титана. Исследования, изложенные в предыдущих разделах этой главы, показали, что для формирования спекающего слоя из  $Ti_3SiC_2$  можно использовать процедуру силицирования порошков  $TiC$  в газовой атмосфере  $SiO$ . Показано, что такая химическая модификация порошков позволит добиться существенного улучшения их термомеханических характеристик и приведёт к более эффективному уплотнению и спеканию синтезируемых материалов (рис. 32). На рис. 32 видно, что в интервале температур 1000 – 1350 °С происходит резкое уплотнение прессуемого материала. В результате удаётся сформировать материал с однородной микроструктурой и остаточной пористостью на уровне менее 1%. Микроструктура керамического материала  $TiC - Ti_3SiC_2$ , полученного из модифицированного порошка  $TiC$  представлена на рис 33 б. Для сравнения на рис. 33 а приведена микроструктура материала, полученного в результате горячего прессования при тех же условиях не модифицированного порошка  $TiC$ . Хорошо видно, что в этом случае полного спекания не происходит, и пористость сохраняется на уровне 40 %. Таким образом, предложен новый способ химического модифицирования порошков карбида титана путём силицирования в газовой атмосфере  $SiO$ , который позволяет существенно улучшить их термомеханические характеристики и добиться спекания до беспористого состояния при относительно низком уровне

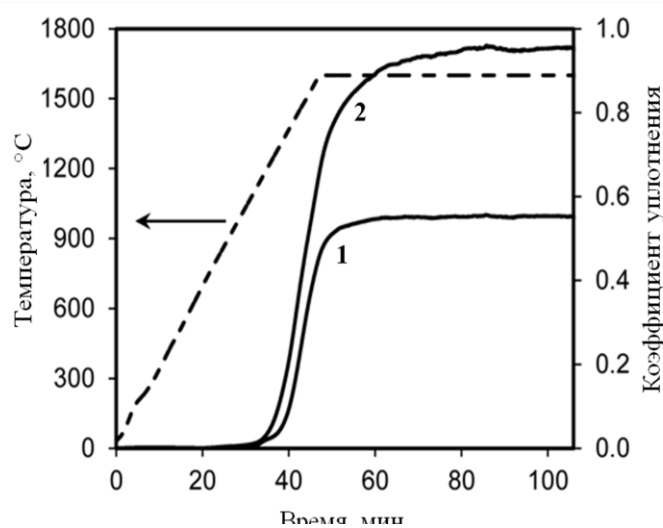


Рис. 32. Зависимость коэффициента уплотнения от времени и температуры для образцов: 1 – не силицированного  $TiC$ ; 2 – силицированного  $TiC$  (7 мас.%  $Ti_3SiC_2$ ). Условия ГП:  $P = 20$  МПа.

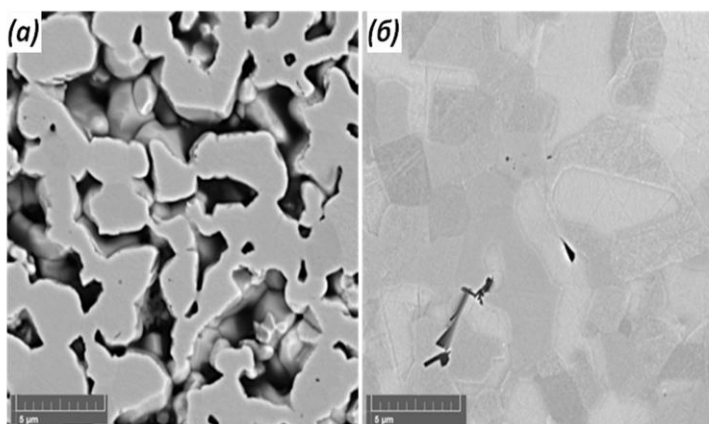


Рис. 33. Микроструктура керамики, полученной ГП порошков  $TiC$ : (а) не модифицированного; (б) модифицированного путём силицирования в газовой атмосфере  $SiO$ .

термобарического воздействия.

**Глава 5** посвящена высокотемпературной коррозии материалов на основе  $Ti_3SiC_2$  в атмосфере газа CO. Дано обоснование необходимости подобных исследований. Технический потенциал конструкционной керамики на основе  $Ti_3SiC_2$  во многом определяется возможностью эксплуатации таких материалов в атмосфере агрессивных газов и высоких температур. В этой связи необходимо иметь представление о химической устойчивости  $Ti_3SiC_2$  в атмосфере различных газов, прежде всего имеющих промышленное значение, при высоких температурах. Устойчивость в атмосфере газа CO является технически важной задачей, поскольку этот газ в том или ином виде встречается в различных высокотемпературных процессах, таких как, сжигание жидких и твёрдых топлив, карботермическая восстановительная переработка оксидного сырья, риформинг углеводородов и др. **Во первом** разделе описана методика обработки порошка  $Ti_3SiC_2$  в атмосфере газов CO и SiO с различным соотношением компонентов. Для создания атмосферы, содержащей газы CO и SiO, использовали твёрдофазные гранулированные порошковые смеси различного состава, содержащие технический углерод,  $TiO_2$ ,  $SiO_2$  и SiC, которые при нагревании в результате протекания реакций восстановления оксидов выделяли газы CO и SiO (табл. 5).

*Таблица 5. Исходные составы и полнота расходования (α) реакционных источников газовой атмосферы, наблюдаемые температуры начала газообразовательных реакций ( $T_{нач}$ ), относительное уменьшение массы (δm) и фазовый состав образцов  $Ti_3SiC_2$  (по данным РФА) после термообработки.*

№	Реакционный источник газовой смеси (CO + x·SiO)				Образцы $Ti_3SiC_2$ после термообработки		
	Исходный состав	x	$T_{нач}$ , °C	α, %	δm, %	Фазовый состав, об. %	
						TiC	$Ti_3SiC_2$
1	–	–	–	–	0.2	–	100
2	$2SiO_2 + SiC = 3SiO_{газ} + CO_{газ}$	3	1450	98	0.8	–	100
3	$3SiO_2 + SiC + C = 4SiO_{газ} + 2CO_{газ}$	2	1380	98	0.9	7	93
4	$5SiO_2 + SiC + 3C = 6SiO_{газ} + 4CO_{газ}$	1.5	1330	90	1.6	20	80
5	$SiO_2 + C = SiO_{газ} + CO_{газ}$	1	1310	90	3.2	30	70
6	$TiO_2 + 3C = TiC + 2CO_{газ}$	0	1030	83	6.0	100	–

Эксперименты по десилицированию проводили в аналогичном реакторе, что и для карбосиликотермического восстановления (рис. 4, глава 3, раздел 1). В отсек 8 (рис. 4) загружали реакционный источник газовой смеси (CO + x·SiO), в отсек 7 загружали порошок  $Ti_3SiC_2$ , две верхние секции заполняли активированным углём, который выполнял функцию поглотителя газа SiO для защиты печного оборудования. Термическую обработку образцов проводили в условиях непрерывной вакуумной откачки рабочей камеры вакуумной печи. в Скорость подъема температуры регулировали автоматически, так что бы поддерживать давление газов в рабочей камере вакуумной печи в интервале 10-20 Па (режим стабилизации давления). Это обеспечивало равномерность выделения газов реакционными источниками газовой атмосферы в ходе термической обработки. В табл. 5 также представлены данные РФА образцов после термообработки в газовой атмосфере CO + x·SiO. На рис. 34 микрофотографии поверхности зёрен и спектры РСМА представительных участков образцов порошка  $Ti_3SiC_2$  в различных газовых средах. Обобщая полученные результаты, можно предложить следующую химическую реакцию для описания процесса десилицирования  $Ti_3SiC_2$  в газовой атмосфере CO + x·SiO:



По сути, реакция 1.15 является обратной для реакции силицирования TiC газом SiO (1.13), которая уже была детально изучена в главе 4. Вместе две эти реакции описывают обратимый процесс силицирования – десилицирования, происходящий в карбидно-силицидной системе в условиях газовой атмосферы CO + x·SiO.

Очевидно, что, поскольку газовые компоненты принимали участие в реакции 1.15 как со стороны реагентов, так и со стороны продуктов, эта реакция была чувствительна к составу газовой атмосферы. С увеличением в газовой фазе концентрации SiO равновесие смещалось в сторону силицирования, т.е. в продуктах термической обработки присутствовала преимущественно фаза  $Ti_3SiC_2$ . Напротив, с увеличением концентрации CO равновесие смещалось в сторону десилицирования. В этом случае содержание  $Ti_3SiC_2$  в продуктах обработки снижалось, а содержание TiC возрастало.

**Во втором** разделе главы проведено изучение плотноспеченной керамики на основе  $Ti_3SiC_2$  в газовой атмосфере CO при температуре 1500 °C. Отполированные до зеркального блеска пластины  $Ti_3SiC_2$  подвергались циклическому воздействию атмосферы CO при высокой температуре. Количество циклов обработки для каждой пластины составляло от одного до шести. Испытания проводили в трехсекционном реакторе, как на рис. 4, в главе 3, только в отсек 7 реактора была погружена пластина  $Ti_3SiC_2$ , а в отсек 8 загружали источник газа CO. Для генерирования газа CO по реакции карботермического восстановления использовалась гранулированная порошковая смесь  $TiO_2$  и сажи, взятых в мольном соотношении 1:3. На рис. 35 представлены фото внешнего вида образцов и микрофотографии поверхности. Установлено, что уже после первого цикла фазовый состав приповерхностной области образца существенно изменился. По данным РФА на поверхности образовались TiC и  $\beta$ -SiC, при этом количество  $Ti_3SiC_2$  резко уменьшилось. После следующих пяти циклов фазовый состав приповерхностной области практически не изменился, за исключением дальнейшего снижения содержания  $Ti_3SiC_2$ . Таким образом, высокотемпературная коррозия плотноспеченной керамики на основе МАХ фазы  $Ti_3SiC_2$  в атмосфере CO является результатом протекания двух взаимосвязанных химических процессов: реакции

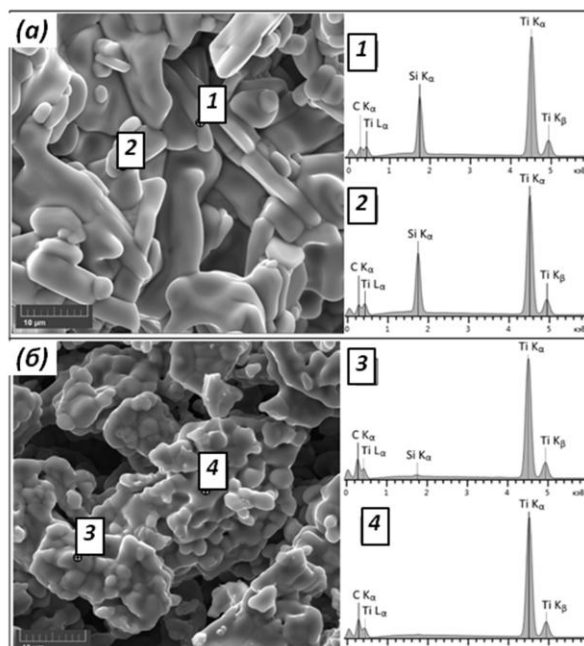


Рис. 34. Микрофотографии поверхности зёрен и спектры РСМА представительных участков образцов порошка  $Ti_3SiC_2$  после термообработки в различных газовых средах: в атмосфере CO + 3SiO (эксперимент 2); (б) в атмосфере CO (эксперимент б).

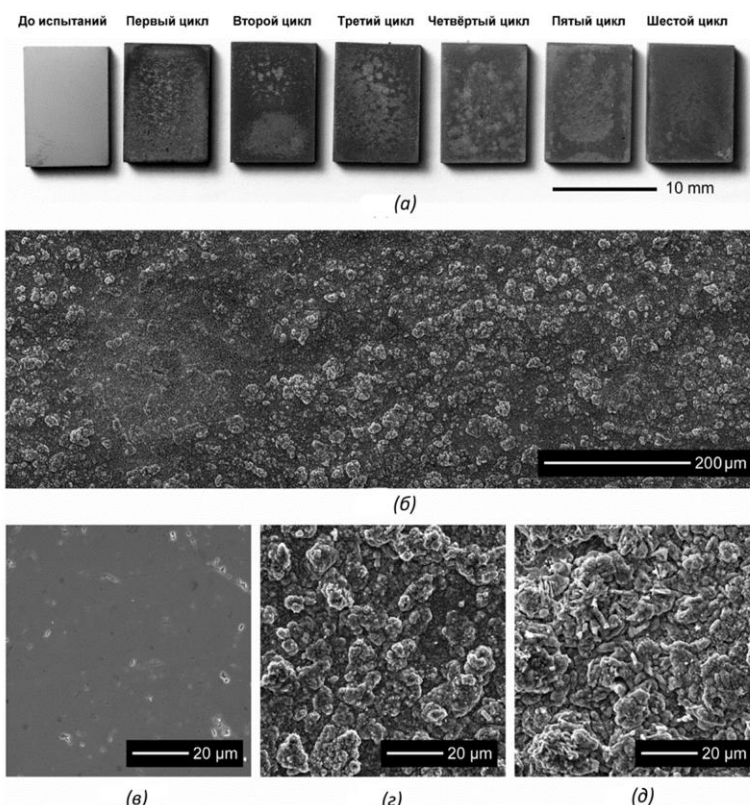


Рис. 35. Внешний вид образцов (а); СЭМ изображения поверхности образцов: до испытаний (в), после одного (б, г) и шести циклов (д) воздействия атмосферы CO.

десилицирования  $Ti_3SiC_2$  газом  $CO$  (реакция 1.15); и реакции газофазного синтеза  $SiC$  (реакции 1.16).



Экспериментально установлено, что в условиях высоких температур в атмосфере газа  $CO$  керамика на основе МАХ фазы  $Ti_3SiC_2$  заметно деградирует. При этом происходит образование и последующий рост двухслойной окалины, в которой плотный внешний слой содержит микрокристаллические частицы  $\beta$ - $SiC$  и  $TiC$ , а пористый внутренний слой состоит только из микрокристаллического  $TiC$ . Процесс коррозии сопровождается выделением газообразного  $SiO$ , который затем принимает участие в формировании частиц  $\beta$ - $SiC$  в верхней части внешнего слоя окалины за счет реакции с газом  $CO$ . Показано также, что с ростом внешнего слоя окалины скорость коррозии снижается.

**Глава 6** посвящена силицирующей обработке углеволоконных материалов газом  $SiO$ . В первом и втором разделах изучено газообразование в ходе силицирования и влияние химической природы твёрдофазного реакционного источника газа  $SiO$ . В качестве материалов, генерирующих при нагревании газ  $SiO$ , использовались брикетированные, либо гранулированные порошковые смеси диоксида кремния  $SiO_2$  с тремя восстановителями: 1) кремнием; 2) углеродом в форме печной сажи; 3) карбидом кремния. В условиях вакуумной откачки и высоких температур в указанных системах развиваются следующие химические реакции, сопровождающиеся восстановлением  $SiO_2$  до газообразного  $SiO$ :



Был выполнен термодинамический расчёт состава равновесного пара над конденсированными фазами системы  $Si-C-O$  в области температур 1300 – 1900 К с использованием известных данных по термодинамическим свойствам индивидуальных соединений [17,18]. Выявлено с точки зрения эффективности проведения процесса, так и с точки зрения качества получаемого продукта реакционная пара  $SiO_2 - Si$  является единственным приемлемым реакционным источником газа  $SiO$  при синтезе волокон  $SiC$  путём высокотемпературного силицирования углетканей в газовой атмосфере  $SiO$ .

В заключительных разделах подробно рассматривались два альтернативных варианта проведения процесса силицирования: 1) в режиме свободного удаления газов из зоны силицирования (открытый реактор, рис. 36 а); 2) в режиме затруднённого удаления газов из зоны силицирования (реактор полузакрытого типа, рис. 36 б). При этом компоновка элементов реактора, их форма, геометрические размеры, а также материалы, из которых они изготовлены, были оптимизированы на серии натуральных экспериментов

расчёт состава равновесного пара над

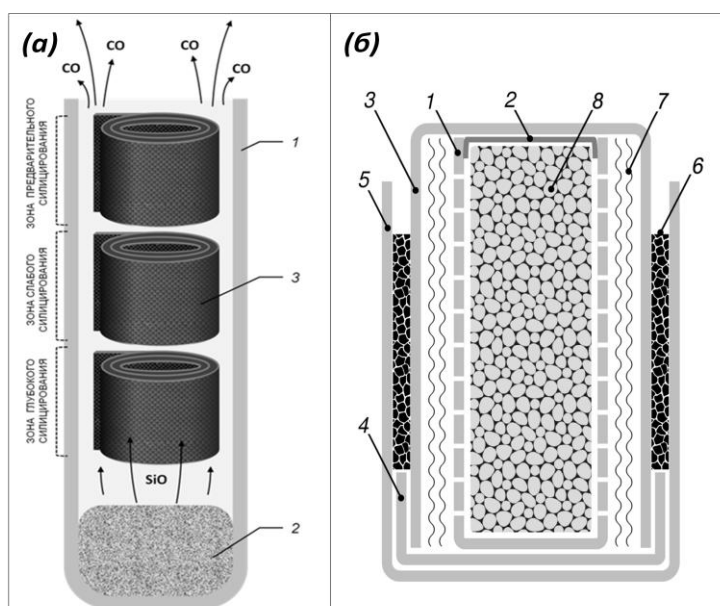
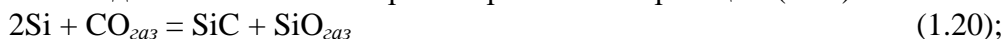


Рис. 36. Схемы высокотемпературных реакторов для силицирования углеволоконных материалов в газовой атмосфере  $SiO$ : (а) - открытый реактор (1 - корундовый тигель, 2 - реакционный источник  $SiO$ , 3 - углеволоконные материалы); (б) - реактор полузакрытого типа (1 - корундовый тигель с целевидными прорезями, 2 - крышка из огнеупорного материала, 3, 4, 5 - корундовые тигли разных диаметров и высоты, 6 - адсорбирующий материал (уголь), 7 - углеволоконный материал, 8 - источник  $SiO$ ).

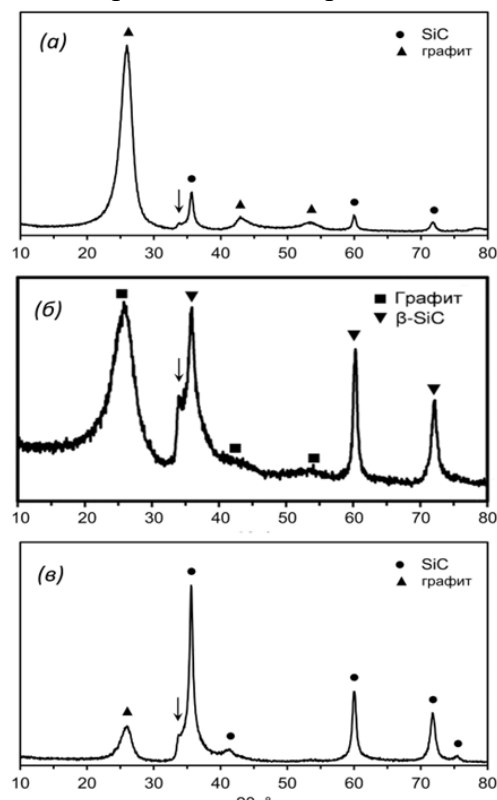
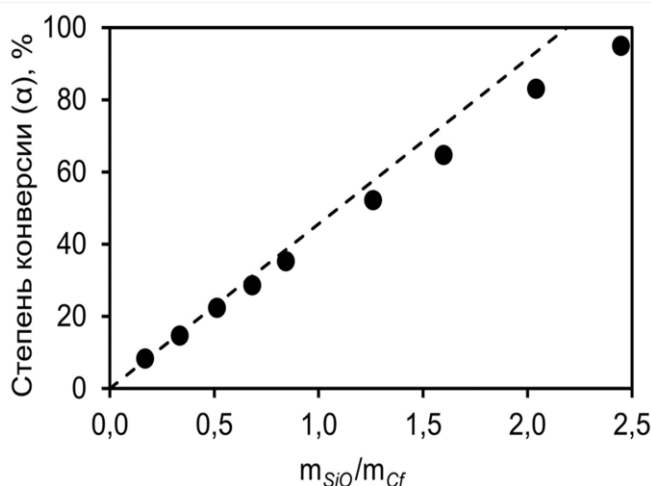
учётом комплекса технических и технологических факторов, влияющих на производительность реактора и на качество получаемых волокон. Всего было проанализировано и протестировано экспериментально более десяти вариантов реакторов, существенно отличавшихся друг от друга характером подвода газового реагента к материалу. На основании проделанной экспериментальной работы было установлено, что для того чтобы получать композитные волокна C/SiC, у которых оболочка SiC практически равномерна по толщине вдоль всего волокна, необходимо проводить силицирование в условиях пренебрежимо малых градиентов концентраций как силицирующего агента (газа SiO), так и газообразных продуктов (газа CO). Такая ситуация может быть реализована при использовании полужакрытого реактора, обеспечивающего низкую скорость отвода газов из реакционного объёма. При этом в ходе термической обработки внутри реактора необходимо обеспечить совместное протекание нескольких взаимосвязанных химических процессов, таких как: конверсия углеродного



волокна в карбид; генерирование газа SiO; химическое связывание газа CO и избытка газа SiO в твёрдофазный продукт. Необходимо также, чтобы эти процессы были пространственно разведены друг от друга, а перенос реагентов из одной части реактора в другую осуществлялся исключительно через газовую фазу. Такое пространственное разделение позволит изолировать целевой продукт – например волокна C/SiC со структурой "сердцевина-оболочка" – от побочных продуктов синтеза, таких как, в частности, твёрдофазный реакционный источник газа SiO, а также адсорбент, используемый для улавливания и химического связывания избытка газа SiO. С этой целью внутреннее пространство реактора необходимо разделять на три пространственно связанные между собой секции (схема на рис. 37): 1) секцию (зону) силицирования, куда загружают исходные углеродные волокна, и где проводят конверсию материала углеродного волокна в SiC в результате силицирования волокон газом SiO по реакции (1.1); 2) секцию (зону) химического газообмена, где размещают гранулированную реакционную смесь SiO<sub>2</sub> + x·Si, которая при нагревании генерирует газ SiO по реакциям (1.17) и (1.20) и связывает газ CO, образующийся как побочный продукт силицирования углеродных волокон, в твёрдофазный продукт – SiC – в результате взаимодействия с элементарным кремнием по реакции (1.20):



3) адсорбционную секцию (зону), куда в качестве адсорбента помещают активированный уголь и проводят химическое связывание в SiC по реакции (1.1) той части газа SiO, которая не участвовала в силицировании углеродных волокон. Таким образом, технический результат достигается тем, что силицирующую термическую обработку углеродных волокон осуществляют в реакторе полузакрытого типа, состоящего из пространственно связанных между собой секций силицирования, химического газообмена и адсорбции га SiO. Общая схема процесса силицирования углеродных волокон газом SiO в полузакрытом реакторе представлена на рис. 37. Целевым продуктом, получаемым в результате силицирующей термической обработки углеродных волокон газом SiO в полузакрытом реакторе описанной конструкции, являются композитные C/SiC волокна со структурой "сердцевина-оболочка". Варьирование параметров загрузки реактора позволяет в широком диапазоне регулировать степень конверсии углеродного материала в SiC (рис. 38), и, соответственно, варьировать толщину оболочки, образованной частицами SiC. В целом можно заключить, что чем больше реакционного источника газа SiO приходится на единицу массы углеродных волокон, тем выше достигаемая в ходе силицирующей обработки степень конверсии углеволоконного материала в SiC. При этом, как правило, толщина оболочки SiC у всех волокон приблизительно одинакова, независимо от того в какой именно части секции силицирования находилось волокно. Это указывает на высокую степень равномерности силицирования, достигаемую в реакторе описанной конструкции. Ещё одним важным преимуществом реактора полузакрытого типа является то, что при его использовании основная часть газов SiO и CO будет генерироваться и расходоваться непосредственно внутри реактора, никогда не покидая его пределы. Такая схема силицирования в значительно меньшей степени нагружает систему вакуумной откачки по сравнению с проведением процесса в реакторе открытого типа, когда весь газ CO, образующийся по реакции (1.1), просто откачивается вакуумной системой в атмосферу как загрязняющий выброс. Кроме того, полузакрытый реактор требует значительно меньшего количества активированного угля в качестве адсорбента для улавливания и химического связывания той части газа SiO, которая



не участвовала в силицировании. В идеале оба этих фактора можно свести к нулю. Согласно данным РФА (рис. 39), во всех случаях независимо от типа исходных волокон и параметров загрузки реактора в составе волокон после их силицирования присутствуют только две кристаллические фазы: графитизированный углерод, который изначально присутствовал в исходном материале, и кубическая полиморфная модификация карбида кремния ( $\beta$ -SiC). Типичные рентгенограммы композитных C/SiC волокон с различной степенью конверсии углеродного волокна ( $\alpha$ ), достигнутой в ходе силицирования, представлена на рис. 39. Следует отметить, что фаза SiC имела характерную кристаллографическую особенность, которая выражалась в наличии на рентгенограммах дополнительного пика в области  $2\theta = 33.6^\circ$  (отмечен стрелкой на рис. 39) и резком уменьшении интенсивности пика (200) в области  $2\theta = 41.1^\circ$ .

Подобная дифракционная картина является типичной для  $\beta$ -SiC, сформированного в химических процессах с участием газа SiO, причиной возникновения такой характерной дифракционной картины могут стать множественные нарушения регулярности укладки атомных слоёв в структуре  $\beta$ -SiC. Область когерентного рассеяния частиц  $\beta$ -SiC, образующих оболочку композитных C/SiC волокон, рассчитанная по формуле Селякова–Шеррера по уширению рентгеновских дифракционных пиков (220) и (311), составляет приблизительно 15 нм. Эта величина позволяет оценить нижнюю границу среднего размера частиц  $\beta$ -SiC, образующихся в ходе силицирования углеродных волокон газом SiO. Однако, учитывая, что наблюдаемое уширение по крайней мере частично может быть обусловлено нарушениями регулярности упаковки атомных слоёв в структуре  $\beta$ -SiC, реальный размер частиц этой фазы может быть несколько больше. Исследование микроструктуры оболочки методом ПЭМ показало, что средний размер частиц SiC в оболочке композитных волокон составляет 20-40 нм. При этом кристаллическая структура  $\beta$ -SiC подтверждается данными локальной дифракции электронов на исследуемых частицах. Соответствующие микроизображение ПЭМ и картина электронной дифракции SAED для участка карбидокремниевой оболочки композитных C/SiC волокон представлены на рис. 40. Химический состав сердцевины и оболочки композитных C/SiC волокон подтверждают представленные на рис. 41 результаты картирования и профилирования по элементам методом СЭМ-PCMA, выполненные в поперечном сечении волокон с различной степенью конверсии ( $\alpha$ ), а также спектры характеристического рентгеновского излучения, снятые с отдельных участков этих волокон.

Выявленный характер пространственного распределения атомов кремния и углерода в поперечном сечении показывает, что во всех случаях независимо от степени конверсии ( $\alpha$ ) волокна имеют чётко выраженную композитную структуру, образованную по типу "сердцевина-оболочка", в которой оболочка содержит как атомы кремния, так и атомы углерода, тогда как в составе сердцевины присутствуют только атомы углерода. Помимо сигналов от основных элементов – углерода и кремния – в энергетических спектрах характеристического рентгеновского излучения, снятых в участках, принадлежащих, соответственно, сердцевине и оболочке композитных волокон C/SiC (рис. 41 д), обнаруживаются  $K_{\alpha 1}$ -линии атома кислорода. Интенсивность этих линий в обоих спектрах крайне мала, что позволяет оценить содержание атомов кислорода как в сердцевине, так и в оболочке на уровне менее 1 ат.%. Это, в свою очередь, позволяет заключить, что в ходе силицирования углеродных волокон газом SiO атомы кислорода практически не входят в

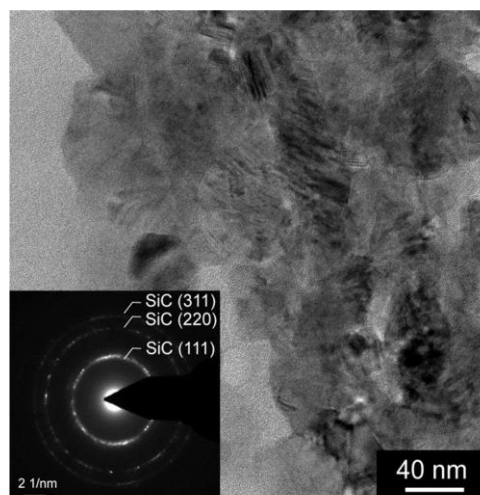


Рис. 40. Микроизображение участка карбидокремниевой оболочки композитных C/SiC волокон (ПЭМ) и картина электронной дифракции на наночастицах SiC (по данным SAED).

структуру оболочки – ни в виде  $\text{SiO}_2$ , ни в виде аморфизированного оксикарида кремния  $\text{SiO}_x\text{C}_y$ , ни в каком-либо другом. В целом, композитные волокна C/SiC со структурой "сердцевина-оболочка",

получаемые путём силицирования углеродных волокон газом SiO в реакторе полузакрытого типа, по сути являются новым видом керамических волоконных материалов, которые могут найти широкое применение в качестве армирующего компонента при создании высокотемпературных композиционных материалов конструкционного назначения.

### Выводы

Выполнены исследования по технологии получения материалов на основе новых кремнийсодержащих MAX фаз и волокон карбида кремния. Установлены закономерности формирования микроструктуры и физико-химических свойств материалов. Проведен термодинамический анализ фазовых равновесий и химических реакций с участием SiO в системе Ti–Si–C–O. На основании полученных теоретических и экспериментальных данных сделаны следующие выводы:

1. Разработан и реализован подход к синтезу кремнийсодержащих MAX фаз в основе которого лежит совмещение в рамках одного химического процесса карботермическое и силикотермическое восстановление оксидов переходных металлов 4–5 групп, где в качестве основного восстановителя использовали порошок карбида кремния, а в качестве дополнительных восстановителей элементарный кремний и углерод. Процессы проводили в специально спроектированном для этих целей трёхсекционном лабораторном реакторе в условиях непрерывной вакуумной откачки газообразных продуктов при температурах 1350 - 1650 °С.
2. Методом вакуумного карбосиликотермического восстановления оксида титана комбинированным восстановителем, состоящим из SiC и элементарного Si, получена новая кремнийсодержащая MAX фаза  $\text{Ti}_4\text{SiC}_3$  в объёме с высоким выходом. Оптимизированы составы и режимы термической обработки, обеспечивающие синтез  $\text{Ti}_3\text{SiC}_2$  и  $\text{Ti}_4\text{SiC}_3$  с выходом, близким к 100 %. Выявлены три основных фактора, влияющих на образование  $\text{Ti}_4\text{SiC}_3$ : температура синтеза, продолжительность изотермической выдержки и содержание кремния в исходной шихте. Изучена

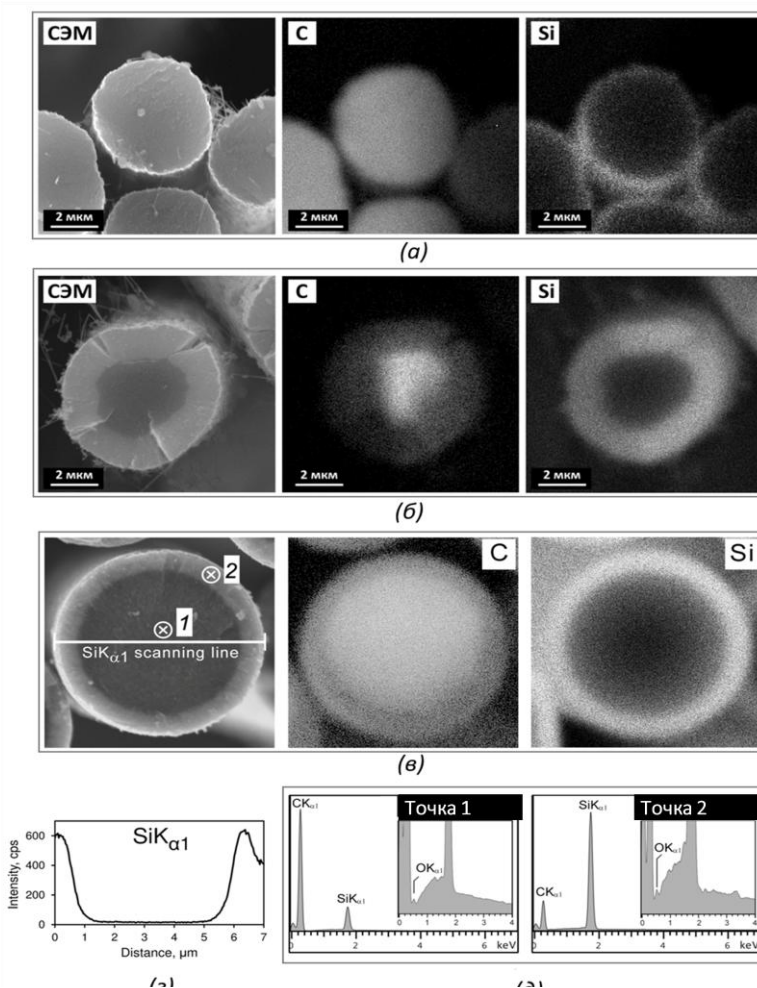


Рис. 41. СЭМ и РСМА картирование поперечного сечения композитных C/SiC волокон с различной степенью конверсии: (а)  $\alpha=8\%$ ; (б)  $\alpha=65\%$ ; (в)  $\alpha=34\%$ ; (г) концентрационный профиль по  $K_{\alpha 1}$ -линии кремния и (д) спектры характеристического рентгеновского излучения поперечного сечения композитного C/SiC волокна с  $\alpha=34\%$ .

- микроструктура и кристаллографические параметры синтезированных фаз  $Ti_4SiC_3$  и  $Ti_3SiC_2$ .
3. Полученная путём горячего прессования при 1600 °С и 25 МПа из продуктов карбосиликотермического восстановления диоксида титана плотная керамика на основе МАХ фаз  $Ti_4SiC_3$  и  $Ti_3SiC_2$  сохраняет структурную устойчивость при температурах не ниже 1600 °С и давлении не менее 25 МПа. Установлено, что  $Ti_4SiC_3$  проявляет существенно более низкую пластичность по сравнению с  $Ti_3SiC_2$ .
  4. Методом вакуумного карбосиликотермического восстановления получены новые кремнийсодержащие МАХ фаза  $Zr_2TiSiC_2$  и  $Zr_3TiSiC_3$  представляющие собой единственные известные на сегодняшний день индивидуальные четверные соединения системы  $Zr - Ti - Si - C$ . Изучены основные закономерности кристаллохимических и микроструктурных превращений, происходящих в ходе вакуумного карбосиликотермического восстановления механических смесей диоксида циркония и диоксида титана с использованием карбида кремния в качестве основного восстановителя и элементарного кремния в качестве вспомогательного восстановителя при синтезе  $Zr_2TiSiC_2$  и элементарного углерода-сажи при синтезе  $Zr_3TiSiC_3$ . Установлено, что при мольном соотношении компонентов в исходной реакционной смеси равном:  $ZrO_2/TiO_2 = 0.5 \div 2$  и  $SiC/Si = 0.3 \div 0.45$  в составе основных продуктов карбосиликотермического восстановления образуется ранее неописанное в литературе четверное индивидуальное соединение  $Zr_2TiSiC_2$ , структура которого соответствует МАХ фазе с параметрами кристаллической решётки:  $a = 0.3235$  нм;  $c = 1.8420$  нм. Синтезированные МАХ фазы  $Zr_2TiSiC_2$  и  $Zr_3TiSiC_3$  являются третьей и четвёртой из известных на сегодняшний день кремнийсодержащих МАХ фаз после  $Ti_3SiC_2$  и  $Ti_4SiC_3$  и единственными в системе  $Zr - Ti - Si - C$ .
  5. Полученная жаропрочная керамика на основе МАХ фаз системы  $Zr - Ti - Si - C$ , характеризуется рекордными для МАХ фаз показателями высокотемпературной прочности: температура перехода от хрупкого разрушения к пластической деформации лежит в интервале 1600 – 1700 °С, а прочность на изгиб при 1600°С составляет 60–65% от прочности при комнатной температуре.
  6. Метод вакуумного карбосиликотермического восстановления использован для получения керамики на основе высокоэнтропийного карбида  $(Ti,Zr,Hf,Nb,Ta)C$ , содержащего в металлической подрешётке приблизительно в равных долях атомы пяти переходных металлов 4 – 5 групп. Принципиальное отличие предложенного в работе подхода заключалось в том, что в составе продуктов карбосиликотермического синтеза помимо высокоэнтропийного карбида  $(Ti,Zr,Hf,Nb,Ta)C$  присутствовала силицидная фаза  $(Nb,Ti)Si_2$ , которая на стадии ГП работала как спекающая добавка. Это позволило добиться спекания керамики на основе высокоэнтропийного карбида  $(Ti,Zr,Hf,Nb,Ta)C$  до высокоплотного состояния при умеренных параметрах термобарического воздействия ( $T = 1750$  °С;  $P = 40$  МПа). При этом прочность на изгиб полученной керамики составила 440 МПа, что сопоставимо с прочностными характеристиками керамики из литературы.
  7. Установлено, что в условиях высоких температур (1300 – 1500 °С) в атмосфере газа  $CO$  керамика на основе МАХ фазы  $Ti_3SiC_2$  заметно деградирует. При этом происходит образование и последующий рост двухслойной окалины, в которой плотный внешний слой содержит микрокристаллические частицы  $\beta$ -SiC и TiC, а пористый внутренний слой состоит только из микрокристаллического TiC. Процесс коррозии сопровождается выделением газообразного SiO, который затем принимает участие в формировании частиц  $\beta$ -SiC в верхней части внешнего слоя окалины за счет реакции с газом CO. С ростом внешнего слоя окалины скорость коррозии снижается.

8. Предложено использовать газообразный монооксид кремния SiO в качестве силицирующего агента для синтеза  $Ti_3SiC_2$  из карбидов титана и оксикарбидов титана. Показано, что содержание углерода в карбидах титана  $TiC_x$  и оксикарбидах титана  $TiO_yC_x$  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. Силицирование карбидов титана в газовой атмосфере SiO позволяет существенно улучшить их термомеханические характеристики и добиться спекания до беспористого состояния при относительно низком уровне термобарического воздействия. Таким образом, предложен новый способ химического модифицирования порошков карбида титана путём силицирования в газовой атмосфере SiO.
9. Разработан метод получения непрерывных композитных волокон C/SiC со структурой сердцевина-оболочка, и текстильных материалов на их основе путём силицирования углеволоконных материалов газом SiO.

#### Список цитируемой литературы:

1. Barsoum, M. W. MAX phases: properties of machinable ternary carbides and nitrides. – Wiley-VCH: Weinheim, Germany. 2013. 436 p.
2. Plummer, G. Bond-order potentials for the  $Ti_3AlC_2$  and  $Ti_3SiC_2$  MAX phases / G. Plummer, G.J. Tucker // *Phys. Rev. B* – 2019. – Vol. 100.– 214114.
3. Zha, X.H. Role of the A-element in the structural, mechanical, and electronic properties of  $Ti_3AC_2$  MAX phases / X.H. Zha, X. Ma, S. Du, R.Q. Zhang, R. Tao, J.T. Luo, C. Fu // *Inorg. Chem.* – Vol. 61. – 2021. – P. 2129–2140.
4. Kang, D.B. Influence of different A elements on bonding and elastic properties of  $Zr_2AC$  (A = Al, Si, P, S): A theoretical investigation / D.B. Kang // *Bull. Korean Chem. Soc.* – 2013. – Vol. 34. – P. 609–614.
5. Toraya, H. Preferred orientation correction in powder pattern-fitting. / H. Toraya, F. Marumo // *Mineralogical Journal.* – 1981. – Vol. 10. – P. 211 – 221.
6. Palmquist, J.P.  $M_{n+1}AX_n$  phases in the Ti-Si-C system studied by thin-film synthesis and ab initio calculations. / J.P. Palmquist, S. Li, P.O.A. Persson, J. Emmerlich // *Physical Review B.* – 2004. – Vol. 70. – № 16. – P. 165401/1 – 165401/13.
7. Keast, V.J. Prediction of the stability of the  $M_{n+1}AX_n$  phases from first principles. / V. J. Keast, S. Harris, D. K. Smith // *Physical Review B.* – 2009. – Vol. 80. – Iss. 21. – P. 214113.
8. Jiao, Z.Y. High pressure phase stability, mechanical and optical properties of  $Ti_4SiC_3$  compound: ab initio study. / Z.Y. Jiao, S.H. Ma, T.X. Wang // *The European Physical Journal B.* – 2014. – Vol. 87. – P. 231 – 237.
9. Barsoum, M.W. Elastic and mechanical properties of the MAX phases. / M.W. Barsoum, M. Radovic // *Annual review of materials research.* – 2011. – Vol. 41. – P. 195 – 227.
10. Ho-Duc, L.H. Synthesis and characterization of 0.3Vf TiC– $Ti_3SiC_2$  and 0.3Vf SiC– $Ti_3SiC_2$  composites. / L.H. Ho-Duc, T. El-Raghy, M.W. Barsoum // *Journal of Alloys and Compounds.* – 2003. – Vol. 350. – Iss. 1–2. – P. 303 – 312.
11. Qu, L. Synthesis, crystal structure, microstructure and mechanical properties of  $(Ti_{1-x}Zr_x)_3SiC_2$  MAX phase solid solutions / L. Qu, G. Bei, B. Stelzer, H. Rueß, J.M. Schneider, D. Cao, S. van der Zwaag, W.G. Sloof, // *Ceram. Int.* – 2019. – Vol. 45.– P. 1400–1408.
12. Fang, C.M. General trend of the mechanical properties of the ternary carbides  $M_3SiC_2$  (M= transition metal) / C.M. Fang, R. Ahuja, O. Eriksson, S. Li, U. Jansson, O. Wilhelmsson, L. Hultman // *Phys. Rev. B.* – 2006. – Vol. 74. - 054106.
13. Wang, Y. Ternary phase equilibria in the Zr–Si–C system / Y. Wang, A.H. Carim, // *J. Am. Ceram. Soc.* – 1995. – Vol. 78. – P. 662–666.

14. Andersson, M. Magnetron sputtering of Zr–Si–C thin films / M. Andersson, S. Urbonaitė, E. Lewin, U. Jansson. // *Thin Solid Films*. - 2012. – Vol. 520. - P. 6375–6381.
15. Tunca, B. Synthesis of MAX phases in the Zr–Ti–Al–C system / B. Tunca, T. Lapauw, O.M. Karakulina, M. Batuk, T. Cabioch, J. Hadermann, R. Delville, K. Lambrinou, J. Vleugels // *Inorg. Chem.* - 2017. – Vol. 56. - P. 3489–3498.
16. Feng, L. Strength of single-phase high-entropy carbide ceramics up to 2300°C / L. Feng, W.T. Chen, W.G. Fahrenholtz, G.E. Hilmas // *J. Am. Ceram. Soc.* – 2021. – Vol. 104. - P. 419–427.
17. Термодинамические свойства индивидуальных веществ. Справочное издание/ Под ред. В.П.Глушко.- М., Наука.- 1979.- т. 1- 4.
18. Казенас Е.К., Цветков Ю.В. Испарение оксидов.- М., Наука.- 1997.- 543 с.

#### Публикации в изданиях, рекомендованных ВАК

1. Силицирование карбидов титана парами SiO / **Е. И. Истомина**, П. В. Истомин, А. В. Надуткин // *Журнал неорганической химии*. – 2012. – Т. 57. – № 8. С. 1134 - 1139. ядро РИНЦ (переводная версия: Siliciding of Titanium Carbides with Gaseous SiO / **Е. I. Istomina**, P. V. Istomin, A. V. Nadutkin // *Russian Journal of Inorganic Chemistry*. – 2012. - Vol. 57. - №. 8. - P. 1058–1063. - DOI:10.1134/S0036023612080062. ядро РИНЦ, Scopus, Web of Science Core Collection, Q3)
2. Силицирование оксикарбидов титана монооксидом кремния / **Е. И. Истомина**, П. В. Истомин, А. В. Надуткин // *Журнал неорганической химии*. - 2013. - Т. 58. - № 6, С. 710 – 717. ядро РИНЦ (переводная версия: Siliconization of Titanium Oxycarbides by Silicon Monoxide / **Е. I. Istomina**, P. V. Istomin, A. V. Nadutkin // *Russian Journal of Inorganic Chemistry*. – 2013. - Vol. 58. - № 6. - P. 624–630. - DOI:10.1134/S0036023613060119. ядро РИНЦ, Scopus, Web of Science Core Collection, Q3)
3. Получение биоморфного карбида кремния / **Е. И. Истомина**, П. В. Истомин, А. В. Надуткин // *Неорганические материалы*. 2013. Т. 49. № 10. С. 1060 – 1064. ядро РИНЦ (переводная версия: Preparation of Biomorphic SiC / **Е. I. Istomina**, P. V. Istomin, A. V. Nadutkin // *Inorganic Materials*. – 2013. - Vol. 49. № 10. - P. 984–987. - DOI:10.1134/S0020168513090070. ядро РИНЦ, Scopus, Web of Science Core Collection, Q2)
4. Получение Ti<sub>3</sub>SiC<sub>2</sub> восстановлением диоксида титана карбидом кремния / **Е. И. Истомина**, П. В. Истомин, А. В. Надуткин // *Неорганические материалы*. - 2016. - Т. 52. - № 2. - С. 166 – 172. ядро РИНЦ (переводная версия: Preparation of Ti<sub>3</sub>SiC<sub>2</sub> through Reduction of Titanium Dioxide with Silicon Carbide / **Е. I. Istomina**, P. V. Istomin, A. V. Nadutkin // *Inorganic Materials*. – 2016. - Vol. 52. № 2. - P. 134 – 140. - DOI:10.1134/S0020168516020059. ядро РИНЦ, Scopus, Web of Science Core Collection, Q2)
5. Effect of silicidation pretreatment with gaseous SiO on sinterability of TiC powders / P. Istomin, **Е. Istomina**, A. Nadutkin, V. Grass // *Internation Journal of Refractory Metals and Hard Materials*. - 2016. - Vol. 57. - P. 12 – 18. - DOI:10.1016/j.ijrmhm.2016.02.004. ядро РИНЦ, Scopus, Web of Science Core Collection, Q1
6. Влияние условий химического модифицирования порошков TiC на их спекание / **Е. И. Истомина**, П. В. Истомин, А. В. Надуткин, В. Э. Грасс // *Неорганические материалы*. - 2016. - Т. 52. - № 7. С. 726 – 733. ядро РИНЦ (переводная версия: Effect of Chemical Modification Conditions on the Sintering Behavior of TiC Powders / **Е. I. Istomina**, P. V. Istomin, A. V. Nadutkin, V. E. Grass // *Inorganic Materials* – 2016. - Vol. 52. - № 7. P. 669 – 676. - DOI:10.1134/S0020168516070074. ядро РИНЦ, Scopus, Web of Science Core Collection, Q2)
7. P. V. Istomin, **Е. I. Istomina**, A. V. Nadutkin, V. E. Grass, M. Y. Presniakov / Synthesis of bulk Ti<sub>4</sub>SiC<sub>3</sub> MAX phase by reduction of TiO<sub>2</sub> with SiC // *Inorganic chemistry*. - 2016. - Vol. 55. - № 21. P. 11050–11056. - DOI:10.1021/acs.inorgchem.6b01601. ядро РИНЦ, Scopus, Web of Science Core Collection, Q1
8. Взаимодействие металлического титана с газом SiO / И. М. Беляев, П. В. Истомин, **Е. И. Истомина** // *Неорганические материалы*. - 2017. - Т. 53. - № 9. С. 934 – 942. ядро РИНЦ (переводная версия: Reaction of Metallic Titanium with SiO Gas / I. M. Belyaev, P. V.

- Istomin, **E. I. Istomina** // *Inorganic Materials*. – 2017. – Vol. 53. – № 9. P. 916–922. DOI:10.1134/S0020168517090023. ядро РИНЦ, Scopus, Web of Science Core Collection, Q2)
9. Fabrication of  $Ti_3SiC_2$  and  $Ti_4SiC_3$  MAX phase ceramics through reduction of  $TiO_2$  with SiC / P. Istomin, **E. Istomina**, A. Nadutkin, V. Grass, A. Leonov, M. Kaplan, M. Presniakov // *Ceramics International*. – 2017. – V. 43. – № 18, P. 16128 – 16135. DOI:10.1016/j.ceramint.2017.08.180. ядро РИНЦ, Scopus, Web of Science Core Collection, Q1
  10. Оптимизация карбосиликотермического синтеза МАХ-фазы  $Ti_4SiC_3$  / **Е. И. Истомина**, П. В. Истомин, А. В. Надуткин, В. Э. Грасс, А. С. Богданова // *Неорганические материалы*. 2018. Т. 54. № 6. С. 554–563. ядро РИНЦ (переводная версия: Optimization of the Carbosilicothermic Synthesis of the  $Ti_4SiC_3$  MAX Phase / **E. I. Istomina**, P. V. Istomin, A. V. Nadutkin, V. E. Grass A. S. Bogdanova // *Inorganic Materials*. – 2018. – Vol. 54. № 6. P. 528 – 536. – DOI:10.1134/S0020168518060055. ядро РИНЦ, Scopus, Web of Science Core Collection, Q2)
  11. Силицирование порошков карбидов тантала и циркония в газовой атмосфере SiO / И. М. Беляев, **Е. И. Истомина**, П. В. Истомин // *Неорганические материалы*. – 2018. – Т. 54. – № 8. С. 823–830. ядро РИНЦ (переводная версия: Silicidation of Tantalum Carbide and Zirconium Carbide Powders in a Gaseous SiO Environment / I. M. Belyaev, P. V. Istomin, **E. I. Istomina** // *Inorganic Materials*. – 2018. – Vol. 54, No. 8. – P. 779-786. – DOI:10.1134/S0020168518080022. ядро РИНЦ, Scopus, Web of Science Core Collection, Q2)
  12. Получение текстильного материала, состоящего из волокон SiC / **Истомина Е. И.**, Истомин П. В., Надуткин А. В., Каргин Ю. Ф., Лысенков А. С. // *Неорганические материалы*. – 2018. – Т. 54. – № 8. С. 831–838. ядро РИНЦ (переводная версия: Preparation of a SiC Fiber Textile Material / **E. I. Istomina**, P. V. Istomin, A. V. Nadutkin, Y. F. Kargin, A. S. Lysenkov // *Inorganic Materials*. – 2018. – Vol. 54, № 8. – P. 787-793. – DOI:10.1134/S0020168518080095. ядро РИНЦ, Scopus, Web of Science Core Collection, Q2)
  13. Fabrication of  $Ti_3SiC_2$ - $Ti_4SiC_3$ -SiC ceramic composites through carbosilicothermic reduction of  $TiO_2$  / P. Istomin, **E. Istomina**, A. Nadutkin, V. Grass, M. Kaplan // *International Journal of Applied Ceramic Technology*. – 2019. – Vol. – 16. – № 2. P. 746-752. DOI:10.1111/ijac.13101. ядро РИНЦ, Scopus, Web of Science Core Collection, Q2
  14. Получение мультиканальной керамики на основе  $Ti_3SiC_2$  / П. В. Истомин, **Е. И. Истомина**, А. В. Надуткин, В. Э. Грасс // *Новые огнеупоры*. – 2019. – № 5. С. 104-108. ядро РИНЦ (переводная версия: Production of multichannel ceramics based on  $Ti_3SiC_2$  / P. V. Istomin, **E. I. Istomina**, A. V. Nadutkin, V. É. Grass // *Refractories and Industrial Ceramics*. – 2019. – Vol. 60. – № 3. P. 264-267. – DOI 10.1007/s11148-019-00349-3. ядро РИНЦ, Scopus, Web of Science Core Collection, Q3)
  15. Synthesis of  $Ti_3SiC_2$  MAX phase ceramic materials using macrosized non-powder forms of titanium metal / P. V. Istomin, A. V. Nadutkin, **E. I. Istomina**, V. E. Grass // *IOP Conference Series: Materials Science and Engineering*. – 2019. – Vol. 558. – 012015. DOI:10.1088/1757-899X/558/1/012015. ядро РИНЦ, Scopus
  16. Siliciding of carbon fabrics with gaseous SiO / **E. I. Istomina**, P. V. Istomin, A. V. Nadutkin, V. E. Grass, M. Y. Presniakov, A. S. Lysenkov, M. G. Frolova // *IOP Conference Series: Materials Science and Engineering*. – 2019. – Vol. 525. – 012059. – DOI: 10.1088/1757-899X/525/1/012059. ядро РИНЦ, Scopus
  17. Silicon carbide ceramics reinforced SiC fibers / M. G. Frolova, Yu. F. Kargin, A. S. Lysenkov, S. N. Perevislov, D. D. Titov, K. A. Kim, A. V. Leonov, **E. I. Istomina**, P. V. Istomin, M. V. Tomkovich // *IOP Conference Series: Materials Science and Engineering*. – 2019. – Vol. 525. – 012085. – DOI:10.1088/1757-899X/525/1/012085. ядро РИНЦ, Scopus
  18. Composite ceramics based on silicon carbide with layered location of reinforcing SiC fibers / K. A. Kim, A. S. Lysenkov, D. D. Titov, Yu. F. Kargin, M. G. Frolova, A. V. Leonov, S. N. Perevislov, **E. I. Istomina**, D. O. Lemeshey // *IOP Conference Series: Materials Science and Engineering*. – 2019. – Vol. 525. – 012082. – DOI:10.1088/1757-899X/525/1/012082. ядро РИНЦ, Scopus

19. Fabrication of  $Ti_3SiC_2/SiC_p$  multiport minichannel plates for hightemperature applications / P. Istomin, **E. Istomina**, A. Nadutkin, V. Grass // Journal of the European Ceramic Society. - 2019. - Vol.39. - P. 4602 – 4608. - DOI: 10.1016/j.jeurceramsoc.2019.06.055. ядро РИНЦ, Scopus, Web of Science Core Collection, Q1
20. Corrosion of  $Ti_3SiC_2$  ceramics in a high-temperature CO environment / P. Istomin, **E. Istomina**, A. Nadutkin, V. Grass // Materials Letters - 2020. - Vol. 259. - P. 126763. DOI:10.1016/j.matlet.2019.126763. ядро РИНЦ, Scopus, Web of Science Core Collection, Q1
21. Properties of silicon carbide fibers obtained by silicification of carbon fabric with SiO vapours / M. G. Frolova, D. D. Titov, A. S. Lysenkov, K. S. Kravchuk, **E. I. Istomina**, P. V. Istomin, K. A. Kim, Yu. F. Kargin // Ceramics International. - 2020. - Vol. 46. - № 11. - Part A. P. 18101 - 18105. DOI:10.1016/j.ceramint.2020.04.130. ядро РИНЦ, Scopus, Web of Science Core Collection, Q1
22. Обескремнивание лейкоксенового концентрата при вакуумной силикотермической обработке. / **Е.И. Истомина**, П.В. Истомин, А.В. Надуткин, В.Э. Грасс // Новые огнеупоры. - 2020. - Vol. 3. - С. 5 - 9. ядро РИНЦ (переводная версия: Desiliconization of leucosilene concentrate with vacuum silicothermal reduction / E. I. Istomina, P. V. Istomin, A. V. Nadutkin, V. E. Grass // Refractories and Industrial Ceramics. – 2020. - Vol. 61. № 2. - P. 129-133. – DOI:10.1007/s11148-020-00443-x. ядро РИНЦ, Scopus, Web of Science Core Collection, Q3)
23. Керамический композит на основе карбида кремния, армированный волокнами SiC / М. Г. Фролова, Ю. Ф. Каргин, А. С. Лысенков, С. Н. Перевислов, Д. Д. Титов, К. А. Ким, **Е. И. Истомина**, А. В. Алпатов, К. А. Солнцев // Неорганические материалы. - 2020. - Т. 56. - № 9. - С. 1039 - 1044. ядро РИНЦ (переводная версия: SiC-Fiber Reinforced Silicon Carbide-Based Ceramic Composite / M. G. Frolova, Y. F. Kargin, A. S. Lysenkov, D. D. Titov, K. A. Kim, A. V. Alpatov, K. A. Solntsev, S. N. Perevislov, **E. I. Istomina** // Inorganic Materials. – 2020. – Vol. 56. № 9. – P. 987-992. – DOI:10.1134/S0020168520090058. ядро РИНЦ, Scopus, Web of Science Core Collection, Q2)
24. Десилицирование МАХ-фазы  $Ti_3SiC_2$  в атмосфере CO и SiO / **Е. И. Истомина**, П. В. Истомин, А. В. Надуткин, В. Э. Грасс // Неорганические материалы. - 2020. - Т. 56. - № 12. - С. 1285-1293. ядро РИНЦ (переводная версия: Desilicidation of the  $Ti_3SiC_2$  MAX Phase in a CO and SiO Atmosphere / E. I. Istomina, P. V. Istomin, A. V. Nadutkin, V. E. Grass // Inorganic Materials. – 2020. – Vol. 56. № 12. – P. 1217-1224. – DOI:10.1134/S0020168520120079. ядро РИНЦ, Scopus, Web of Science Core Collection, Q2)
25. Properties of composites SiC/SiCf obtained by hot pressing of SHS of silicon carbide powder / M. G. Frolova, A. S. Lysenkov, D. D. Titov, **E. I. Istomina**, S. N. Perevislov, K. A. Kim, V. V. Zakorzhevsky, S. V. Fedorov, Yu. F. Kargin // IOP Conference Series: Materials Science and Engineering. - 2020. - Vol. 848. - 012113. DOI:10.1088/1757-899X/848/1/012113. ядро РИНЦ, Scopus
26. Получение и свойства керамики на основе карбида тантала модифицированного газом SiO / И. М. Беляев, П. В. Истомин, **Е. И. Истомина**, А. С. Лысенков, К. А. Ким // Новые огнеупоры. - 2020. - Vol. 11. - С. 27 - 33. ядро РИНЦ (переводная версия: Preparation and properties of ceramics based on tantalum carbide modified by SiO gas. / I. M. Belyaev, P. V. Istomin, **E. I. Istomina**, A. S. Lysenkov, K. A. Kim // Refractories and Industrial Ceramics - 2021. – Vol. 61. – № 6. – P. 649-654. – DOI:10.1007/s11148-021-00536-1. ядро РИНЦ, Scopus, Web of Science Core Collection, Q3)
27. Карбосиликотермический синтез керамических композитов  $Ti_3SiC_2-TiB_2-SiC$  из лейкоксенового концентрата / П. В. Истомин, И.М. Беляев, **Е. И. Истомина**, А. В. Надуткин, В. Э. Грасс // Неорганические материалы. 2021. Т. 57. № 3. С. 327 – 334. ядро РИНЦ (переводная версия: Carbosilicothermal Synthesis of  $Ti_3SiC_2-TiB_2-SiC$  Ceramic Composites from Leucosilene Concentrate / P. V. Istomin, I. M. Belyaev, **E. I. Istomina** A. V. Nadutkin, V. E. Grass // Inorganic Materials. – 2021. – Vol. 57. № 3. – P. 308 - 315. – DOI 10.1134/S0020168521030067. ядро РИНЦ, Scopus, Web of Science Core Collection, Q2)
28. Synthesis of C/SiC core-shell fibers through siliconization of carbon fibers with SiO gas in semi-closed reactor / **E. I. Istomina**, P. V. Istomin, A. V. Nadutkin, V. E. Grass, A. S.

- Lysenkov // *Ceramics International*. - 2021. - Vol. 47. - № 16. - P.22587 - 22593. DOI:10.1016/j.ceramint.2021.04.270. ядро РИНЦ, Scopus, Web of Science Core Collection, Q1
29. Получение композитных углерод-карбидокремниевых волокон со структурой сердцевина-оболочка / **Е. И. Истомина**, П. В. Истомин, А. В. Надуткин, В. Э. Грасс, И. М. Беляев, Д. А. Ермакова, А. С. Лысенков. // *Журнал неорганической химии*. - 2021. - Т. 66. - № 8. - С. 977 - 986. ядро РИНЦ (переводная версия: Fabrication of Carbon–Silicon Carbide Core–Shell Composite Fibers / E. I. Istomina, P. V. Istomin, A. V. Nadutkin [et al.] // *Russian Journal of Inorganic Chemistry*. - 2021. - Vol. 66. № 8. - P. 1091 - 1099. - DOI:10.1134/S0036023621080088. ядро РИНЦ, Scopus, Web of Science Core Collection, Q3)
  30. Preparation of (Ti,Zr,Hf,Nb,Ta)C high-entropy carbide ceramics through carbosilicothermic reduction of oxides / Pavel Istomin, **Elena Istomina**, Aleksandr Nadutkin, Vladislav Grass, Anton Lysenkov, Andrey Kudryavtsev // *Journal of the European Ceramic Society*. - 2021. - V. 41. - № 14. - P. 6934 – 6942. – DOI:10.1016/j.mser.2021.100644. РИНЦ, Scopus, Web of Science Core Collection, Q1
  31. Fabrication and characterization of  $Ti_3SiC_2-TiB_2-(TiC)-SiC$  composites through carbosilicothermic reduction of leucoxene concentrate / P. V. Istomin, I. M. Belyaev, **E. I. Istomina**, A. V. Nadutkin, V. E. Grass // *Ceramics International*. - 2022. - Vol. 48. - № 19. - Part A. P. 28480 - 28488. – DOI:10.1016/j.ceramint.2022.06.162. РИНЦ, Scopus, Web of Science Core Collection, Q1
  32. Вакуумное карбосиликотермическое восстановление оксидов циркония, гафния, ванадия, ниобия, тантала и хрома / **Е. И. Истомина**, П. В. Истомин, А. В. Надуткин, В. Э. Грасс, Д. А. Ермакова // *Неорганические материалы*. - 2022. - Т. 58. - № 6. - С. 615 – 624. ядро РИНЦ (переводная версия: Vacuum Carbosilicothermic Reduction of Zirconium, Hafnium, Vanadium, Niobium, Tantalum, and Chromium Oxides / **E. I. Istomina**, P. V. Istomin, A. V. Nadutkin [et al.] // *Inorganic Materials*. - 2022. - Vol. 58. - № 6. - P. 594-603. - DOI:10.1134/s0020168522050041. ядро РИНЦ, Scopus, Web of Science Core Collection, Q2)
  33. Силицирование карбидных фаз в системах Ti–Ta–C и Ti–Zr–C в газовой атмосфере SiO / И. М. Беляев, П. В. Истомин, **Е. И. Истомина** // *Неорганические материалы*. - 2022. - Т. 58. - № 5. - С. 513 – 520. ядро РИНЦ (переводная версия: Silicidation of Carbide Phases in the Ti–Ta–C and Ti–Zr–C Systems in a Gaseous SiO Atmosphere / I. M. Belyaev, P. V. Istomin, **E. I. Istomina** // *Inorganic Materials*. - 2022. - Vol. 58. № 5. - P. 493 - 500. - DOI:10.1134/S002016852204001X. ядро РИНЦ, Scopus, Web of Science Core Collection, Q2)
  34. Synthesis and crystal structure of a novel quaternary  $Zr_3TiSiC_3$  MAX phase / P. V. Istomin, **E. I. Istomina**, A. V. Nadutkin, V. E. Grass // *Ceramics International*. -2023. - Vol. 49. - P. 37034 - 37039. – DOI:10.1016/j.ceramint.2023.08.261. РИНЦ, Scopus, Web of Science Core Collection, Q1
  35. Synthesis of novel Zr-rich 312-type solid-solution MAX phase in the Zr-Ti-Si-C system / P. V. Istomin, **E. I. Istomina**, A. V. Nadutkin, V. E. Grass, I. A. Karateev, B. A. Makeev // *Journal of the European Ceramic Society*. - 2023. Vol. 43. - P. 3122 – 3130. - DOI:10.1016/j.jeurceramsoc.2023.02.049. РИНЦ, Scopus, Web of Science Core Collection, Q1
  36. Key reaction steps in the combustion synthesis of  $Ti_3SiC_2/SiC_p$  ceramic composites using titanium reactant in foil form: Microstructural evidence / Pavel Istomin, **Elena Istomina**, Aleksandr Nadutkin, Olga Baeva, Arina Morokhina, Vladislav Grass // *Open Ceramics*. - 2024. - Vol. 18. – 100585. –DOI:10.1016/j.oceram.2024.100585. РИНЦ, Scopus, Web of Science Core Collection, Q1
  37. Molten salt synthesis of Ti-Si-C coating on SiC particles and hot pressing of the prepared powders / V.O. Tarasov, **E.I. Istomina**, P.V. Istomin, A.V. Nadutkin, I.M. Belyaev, V.E. Grass.// *Ceramics International*. - 2024. - Vol. 50. - P. 46136 – 46145. - DOI:10.1016/j.ceramint.2024.08.363. РИНЦ, Scopus, Web of Science Core Collection, Q1
  38. In-situ reactive infiltration of carbon-fiber and C/SiC core-shell fiber fabrics with Ti-rich melt in thermally initiated combustion synthesis of ceramic matrix composites / P. Istomin, **E. Istomina**, A. Nadutkin, I. Belyaev, V. Grass, E. Tropnikov // *Ceramics International*. - 2025. – DOI:10.1016/j.ceramint.2025.02.284. РИНЦ, Scopus, Web of Science Core Collection, Q1

39. Титанирование композитных волокон C/SiC в расплаве солей KCl–LiCl–K<sub>2</sub>TiF<sub>6</sub> и получение из них керамики / **Е. И. Истомина**, П. В. Истомина, А. В. Надуткин, В. Э. Грасс, И. М. Беляев, О. Г. Баева, В. О. Тарасов, Е. М. Тропников // Журнал неорганической химии. – 2025. – Т. 70. - № 5. - С. 715 – 726. ядро РИНЦ (переводная версия: Titanation of C/SiC Composite Fiber in KCl–LiCl–K<sub>2</sub>TiF<sub>6</sub> Salt Melts and the Production of Ceramics / **E. I. Istomina**, P. V. Istomin, A. V. Nadutkin, V. E. Grass [et al.] // Russian Journal of Inorganic Chemistry. – 2025. - Vol. 70. - № 5. – P. 747–757. - DOI:10.1134/S0036023625600686 ядро РИНЦ, Scopus, Web of Science Core Collection, Q3)
40. Нанесение титансодержащей добавки на композитные волокна C/SiC с применением золь-гель технологии / **Е. И. Истомина**, П.В. Истомин, А.В. Надуткин, В.Э. Грасс, О.Г. Баева, И.М. Беляев, А.О. Морохина, Р.И. Королёв // Неорганические материалы. - 2025. - Vol. 70. - № 5. – P. 747 – 757. ядро РИНЦ, Scopus, Web of Science Core Collection, Q2
41. Enhanced high-temperature flexural strength of Zr-doped Ti<sub>3</sub>SiC<sub>2</sub> MAX phase ceramics / P. V. Istomin, **E. I. Istomina**, V. S. Komlev, O. G. Baeva, A. V. Nadutkin, I. M. Belyaev, V. E. Grass // Journal of Alloys and Compounds. – 2025. Vol. 1038. – 182726. – <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2025.182726>. РИНЦ, Scopus, Web of Science Core Collection, Q1

#### Патентные документы

1. Способ получения плотной керамики и керамических композитов на основе карбида титана / **Е. И. Истомина**, П. В. Истомин, А. В. Надуткин, В. Э. Грасс // Патент на изобретение. RU 2 553 111 C1 - 2015.
2. Способ получения керамического композита с мультиканальной структурой / П. В. Истомин, А. В. Надуткин, **Е. И. Истомина**, В. Э. Грасс // Патент на изобретение. RU 2 622 067 C1. - 2017.
3. Способ получения текстильных карбидокремниевых материалов / **Е. И. Истомина**, П. В. Истомин, А. В. Надуткин, В. Э. Грасс // Патент на изобретение. RU 2 694 340. - 2019.
4. Способ изготовления керамики на основе карбида кремния, армированного волокнами карбида кремния / М. Г. Фролова, А. С. Лысенков, Ю. Ф. Каргин, Д. Д. Титов, К. А. Ким, С. Н. Перевислов, **Е. И. Истомина** // Патент на изобретение. RU 2 718 682 C2. - 2020.
5. Способ получения керамического композиционного материала на основе карбида кремния, армированного волокнами карбида кремния / М. Г. Фролова, А. С. Лысенков, Ю. Ф. Каргин, К. А. Ким, Д. Д. Титов, **Е. И. Истомина**, В. В. Загоржевский // Патент на изобретение. RU 2 744 543 C1. - 2021.
6. Способ получения композиционного материала с керамической матрицей и послойной укладкой армирующего компонента в виде ткани карбида кремния / М. Г. Фролова, А. С. Лысенков, Ю. Ф. Каргин, К. А. Ким, Д. Д. Титов, **Е. И. Истомина**, С. Н. Перевислов // Патент на изобретение. RU 2 749 387 C1. – 2021
7. Реактор для получения композитных углерод - карбидокремниевых волокон со структурой “сердцевина-оболочка” / **Е. И. Истомина**, П. В. Истомин, А. В. Надуткин, В. Э. Грасс // Патент на полезную модель. RU 206 768 U1. – 2021.
8. Способ получения композитных углерод-карбидокремниевых волокон со структурой “сердцевина-оболочка” / **Е. И. Истомина**, П. В. Истомин, А. В. Надуткин, В. Э. Грасс // Патент на изобретение. RU 2 771 029 C1. – 2022.

**Диссертация на соискание ученой степени кандидата наук.** Силицирование карбидов титана и оксикарбидов титана газообразным монооксидом кремния / Е. И. Истомина // Институт металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова. Москва. - 2013.

**Автореферат диссертации на соискание ученой степени кандидата наук.** Силицирование карбидов титана и оксикарбидов титана газообразным монооксидом кремния / Е. И. Истомина // Институт металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова. Москва. - 2013.

**Благодарности.** Автор выражает благодарности своим учителям и коллегам за помощь и поддержку на разных этапах научного совершенствования: член-корр. РАН, д.т.н. Комлеву В. С. (ИМЕТ РАН), к.х.н. Истомину П. В., к.х.н. Дудкину Б. Н., к.т.н. Надуткину А. В., к.г.-м.н. Грассу В. Э. (Институт химии ФИЦ Коми НЦ УрО РАН), д.х.н. Каргину Ю. Ф., к.т.н. Лысенкову А. С., к.г.-м.н. Ивичевой С. Н., член-корр. РАН, д.т.н. Баринову С. М. (ИМЕТ РАН), к.х.н. Сталюгину В. В., д.х.н. Пийр И. В. (СГУ им. Питирима Сорокина), д.х.н. Рубцовой С. А., к.т.н. Беяеву И. М., Баевой О. Г., д.х.н. Ситникову П. А., д.х.н. Рябкову Ю.И. (Институт химии ФИЦ Коми НЦ УрО РАН), Занкину А. Б. (РМУ, СЛПК), Жупанову В. Г., к.т.н. Чеснокову Д. А. (НПО «Луч»).