

## Лейкоксеновый концентрат как эффективное сырье для получения высокотемпературных керамических композитов на основе МАХ-фаз

И.М. Беляев, П.В. Истомина, Е.И. Истомина, А.В. Надуткин, В.Э. Грасс

Институт химии ФИЦ Коми НЦ УрО РАН,  
г. Сыктывкар  
987ilya@gmail.com

### Аннотация

Предложена трехстадийная технология получения плотных композиционных керамических материалов  $Ti_3SiC_2-TiB_2-(TiC)-SiC$  из лейкоксенового концентрата, представляющего собой продукт предварительной обработки титаносодержащих песчаников. На первом этапе методом карбосиликотермического восстановления лейкоксенового концентрата с использованием SiC в качестве восстановителя и добавлением  $B_4C$  в качестве твердого борсодержащего компонента проводится синтез агломерированных порошков  $Ti_3SiC_2-TiB_2-SiC$ , которые могут существенно отличаться содержанием SiC. На втором этапе полученные порошки подвергаются травлению плавиковой кислотой с целью удаления побочных продуктов силицидного состава, образующихся из примесей, присутствующих в лейкоксеновом концентрате. На заключительном третьем этапе проводится спекание очищенных порошков методом горячего прессования в графитовой прессформе под давлением 30 МПа при температуре 1500–1550 °С, в результате которого формируются керамические композиты  $Ti_3SiC_2-TiB_2-(TiC)-SiC$  с почти полностью беспористой микроструктурой.

### Ключевые слова:

карбосиликотермическое восстановление, переработка титанового сырья, МАХ-фазы,  $Ti_3SiC_2$ ,  $TiB_2$

### Введение

Ужесточение условий эксплуатации узлов и агрегатов технических систем является устойчивым мировым трендом, который особенно заметно проявляется в высокотехнологичных отраслях, таких как авиационная и ракетная техника, энергетика, двигателестроение. Жесткие условия эксплуатации предполагают совместное действие высоких температур, агрессивных сред, ударных механических и термических воздействий. Материалы, способные длительно противостоять действию перечисленных разруша-

## Leucoxene concentrate as an effective source for synthesizing MAX phase high-temperature ceramic composites

I.M. Belyaev, P.V. Istomin, E.I. Istomina, A.V. Nadutkin, V.E. Grass

Institute of Chemistry, Federal Research Centre Komi Science Centre of the Ural Branch of the Russian Academy of Sciences, Syktyvkar  
987ilya@gmail.com

### Abstract

The authors have developed a three-stage technology for making dense  $Ti_3SiC_2-TiB_2-(TiC)-SiC$  ceramic composites of a leucoxene concentrate being a product of previous treatment of titanium-containing sandstones. The first stage means the synthesis of agglomerated  $Ti_3SiC_2-TiB_2-SiC$  powders which may significantly differ in SiC content. The synthesis proceeds by the method of the vacuum carbosilicothermic reduction of leucoxene concentrate using SiC as a reducing agent with addition of  $B_4C$  as a solid boron-containing component. The second stage is etching the obtained powders with hydrofluoric acid in order to remove the by-products of silicide composition having been formed of impurities in leucoxene concentrate. At the final third stage, the purified  $Ti_3SiC_2-TiB_2-(TiC)-SiC$  powders are hot-pressed in a graphite die under 30 MPa at a temperature of 1500–1550 °C. The end product is  $Ti_3SiC_2-TiB_2-(TiC)-SiC$  ceramic composites with nearly absolute pore-free microstructure.

### Keywords:

carbosilicothermic reduction, processing of titanium-containing raw materials, MAX phases,  $Ti_3SiC_2$ ,  $TiB_2$

ющих 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. Круг веществ-кандидатов, способных обеспечить достижение требуемого уровня эксплуатационных характеристик, весьма ограничен. В основном сюда входят тугоплавкие бескислородные

соединения переходных металлов (карбиды, нитриды, бориды, силициды), а также особый класс тройных соединений, получивший общее название МАХ-фазы.

МАХ-фазы представляют собой сложные карбиды и нитриды переходных металлов с общей формулой  $M_{n+1}AX_n$ , где М – переходный металл 4-й (Ti, Zr, Hf) или 5-й (V, Nb, Ta) групп, реже – переходный металл другой группы (например Cr, Mo, Sc); А – элемент 13-й (Al, Ga, In, Tl) или 14-й (Si, Ge, Sn, Pb) групп, реже – элемент другой группы (например S, P, As, Cd); X соответствует атому углерода или азота. Индекс n в формуле может иметь значения 1, 2 или 3, в отдельных случаях – высокие значения, например, 4, 5 или 6. Всего к семейству МАХ-фаз относится более 60 индивидуальных соединений, в том числе  $Ti_3SiC_2$  и др. [1]. Характерной особенностью строения МАХ-фаз является слоистость. Их кристаллическая структура может быть представлена как последовательность карбидных или нитридных слоев  $[M_{n+1}X_n]$ , разделенных между собой монослоями, состоящими из А-элементов. Как следствие, частицы МАХ-фаз имеют выраженное наноламинатное строение, и это позволяет рассматривать МАХ-фазы как слоистые наноконкомпозиты – наноламинаты. Характеристический размер слоя зависит от индекса n и может варьироваться в диапазоне от 0.6 ÷ 0.8 (при n=1) до 2.1 (при n=6) нм. Наноламинатное строение дает возможность локально в зоне концентрации механических напряжений деформировать частицы МАХ-фаз. Характер деформации не типичен для керамики и в основном проявляется через расслаивание, изгиб и сминание частиц. Это придает МАХ-фазам способность эффективно рассеивать энергию механического разрушения и локализовывать повреждения на наноразмерных элементах структуры без макроскопического разрушения материала. Такое поведение обеспечивает МАХ-фазам высокие прочностные характеристики и сближает их с металлами. В частности, подобно металлам, МАХ-фазы демонстрируют хорошую механическую обрабатываемость, имеют высокую трещиностойкость и нечувствительны к термоудару. В то же время, как и большинство тугоплавких карбидов и нитридов, МАХ-фазы проявляют прекрасную химическую стойкость и сохраняют стабильность при высоких температурах, значительно превосходя по этим показателям металлы и сплавы. Также МАХ-фазы характеризуются высокой радиационной стойкостью, что делает их привлекательными для использования в атомной энергетике. В целом в МАХ-фазах реализуется уникальная комбинация важных эксплуатационных характеристик, которая не встречается ни у керамики, ни у металлов [1–10].

Одним из факторов, сдерживающих использование керамических материалов на основе МАХ-фаз в технических системах, является высокая стоимость их получения по сравнению с материалами-конкурентами. В этой связи актуальность приобретают исследования, направленные на снижение стоимости получения конструкционной керамики на основе кремнийсодержащих МАХ-фаз за счет использования оксидных реагентов. Оксиды, как правило, более доступны и характеризуются значительно более низкой стоимостью по сравнению с бескислородными реа-

гентами, что дает определенные конкурентные преимущества получаемым материалам.

Ранее нами было показано, что кремнийсодержащие МАХ-фазы могут быть синтезированы методами карботермического и карбосиликотермического восстановления оксидного сырья с использованием в качестве восстановителя соответственно углерода и карбида кремния SiC [11–19]. При этом, на наш взгляд, метод карбосиликотермического восстановления представляет наибольший практический интерес, поскольку он дает более широкие возможности для синтеза. Использование SiC в качестве восстановителя позволяет максимально, на молекулярном уровне, совместить процессы карботермического и силикотермического восстановления, в результате чего создаются благоприятные условия для роста карбидосилицидных соединений, образованных по типу МАХ-фаз. В частности, методом карбосиликотермического восстановления ранее были синтезированы МАХ-фазы  $Ti_3SiC_2$  и  $Ti_4SiC_3$  с выходом, близким к 100 %. Также этот метод позволяет получать керамические композиции  $Ti_3SiC_2$ -SiC,  $Ti_4SiC_3$ -SiC и  $Ti_3SiC_2$ - $Ti_4SiC_3$ -SiC в широком диапазоне концентраций компонентов.

Разрабатывая новые подходы к синтезу МАХ-фаз, следует иметь в виду, что эти соединения, несмотря на перечисленные выше достоинства, недостаточно устойчивы к окислению на воздухе, особенно при температурах выше 1000 °С. Перспективным подходом к повышению устойчивости к окислению является, на наш взгляд, введение добавок, содержащих одновременно кремний и бор, например пары SiC-TiB<sub>2</sub>. При этом значительный положительный эффект может быть достигнут за счет формирования в ходе высокотемпературного окисления вязкого стеклообразного защитного покрытия боросиликатного состава, препятствующего диффузии кислорода в более глубокие слои материала. Анализ литературы по данной тематике показал, что систематические исследования в этом направлении не проводились. Известны лишь несколько работ [20–24], в которых описано получение керамики состава  $Ti_3SiC_2$ -TiB<sub>2</sub>-SiC методом реакционного спекания, а также выявлено положительное влияние TiB<sub>2</sub> на прочностные характеристики материала.

Задача настоящего исследования – разработка эффективных технологий синтеза высокотемпературных керамических композитов на основе МАХ-фаз, в частности материалов состава  $Ti_3SiC_2$ -TiB<sub>2</sub>-(TiC)-SiC, с использованием лейкоксенового концентрата (далее – ЛК) в качестве исходного сырья.

## Материалы и методы

### Химические материалы и реактивы

- Лейкоксеновый концентрат (далее – ЛК) Ярегского нефтетитанового месторождения, предоставленный ОАО «Комититан» (г. Ухта, Российская Федерация), имеет следующий химический состав: TiO<sub>2</sub> – 52.9 мас. %, SiO<sub>2</sub> – 37.9 мас. %, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> – 5.4 мас. %, (Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>+FeO) – 2.8 мас. %, остальное – 1.0 мас. %. Учитывая невысокое содержание примесных фаз, химический состав ЛК упрощенно можно представить как эквимолярную смесь оксидов титана

и кремния. Соответственно, упрощенная формула ЛК имеет вид:  $[\text{TiO}_2 + \text{SiO}_2]_{\text{ЛК}}$ .

- Карбид кремния (политип  $6\text{H-SiC}$ , чистота – более 99 %, дисперсность – 5 мкм).
- Карбид бора ( $\text{B}_4\text{C}$ , чистота – 97.6 %, дисперсность – 5 мкм).
- Уголь активированный древесный (марка БАУ-А, содержание углерода в минеральной части – не менее 99 %, ГОСТ 6217-74).
- Плавиковая кислота  $\text{HF}$  (конц.).

#### Методика проведения карбосиликотермического восстановления ЛК с добавлением и без добавления карбида бора

Составы исходных смесей для проведения карбосиликотермического восстановления ЛК задавались выражением:  $(3+x) \cdot [\text{TiO}_2 + \text{SiO}_2] + 0.5x \cdot \text{B}_4\text{C} + (6 + 1.25x + y) \cdot \text{SiC}$  и рассчитывались исходя из упрощенной формулы ЛК в расчете на получение в качестве целевого продукта керамических композиций состава:  $\text{Ti}_3\text{SiC}_2 + x \cdot \text{TiB}_2 + y \cdot \text{SiC}$ .

Для приготовления исходных смесей ЛК измельчали методом мокрого помола в шаровой мельнице до дисперсности менее 50 мкм и затем высушивали. Далее порошки исходных реагентов смешивали с добавлением воды в качестве временной технологической связки, компактировали и затем гранулировали путем перетирания через сито с размером ячеек 2.5 мм. Полученные гранулы высушивали до полного удаления влаги в сушильном шкафу при температуре 100 °С. Для проведения экспериментов использовали фракцию с размером гранул 1.6–2.5 мм.

Карбосиликотермический синтез проводили в лабораторном трехсекционном реакторе собственной конструкции, который размещали в рабочей камере вакуумной печи СШВЭ-1.2.5/25. Реактор представлял собой систему из трех вложенных друг в друга стеклоуглеродных тиглей марки СУ-2000, соединенных между собой газопроводящими каналами, и обеспечивал защиту внутренней оснастки вакуумной печи от паров  $\text{SiO}$ . Термическую обработку образцов проводили при постоянной откачке газообразных продуктов. Режим термообработки включал нагрев со скоростью 1200 °С/мин до 1600 °С, изотермическую выдержку при 1600 °С в течение 1 ч и 6 ч, охлаждение со скоростью 1200 °С/мин.

#### Методика химической очистки продуктов карбосиликотермического восстановления ЛК

Химическую очистку продуктов карбосиликотермического восстановления ЛК от примесных интерметаллидных фаз проводили путем химического травления с использованием водных растворов плавиковой кислоты (разбавление 1:9) в качестве основного действующего агента. Для этого навеску испытуемого порошка, содержащего целевые продукты карбосиликотермического восстановления ЛК, помещали в пластиковую посуду, приливали разбавленный водный раствор плавиковой кислоты и проводили перемешивание на магнитной мешалке в течение 15 мин. Далее по окончании реакции раствор с порошком центрифугировали, жидкость над осадком сливали. Порошок промывали дистиллированной водой и доводили pH среды

до нейтрального значения. Очищенный порошок высушивали в сушильном шкафу при температуре 100 °С. Затем все очищенные и высушенные порошки аттестовали методами рентгенофазового анализа (далее – РФА), сканирующей электронной микроскопии (далее – СЭМ), энергодисперсионной спектроскопии (далее – EDX).

#### Спекание порошков

Спекание керамических композиций  $\text{Ti}_3\text{SiC}_2\text{-TiB}_2\text{-SiC}$ , полученных методом вакуумного карбосиликотермического восстановления ЛК с последующей химической очисткой от интерметаллидных примесных фаз, проводили методом одноосевого горячего прессования (далее – ГП) в графитовой пресс-форме при температурах 1500–1700 °С в течение 1 ч при механической нагрузке 30 МПа в условиях динамического вакуума. Режим ГП включал в себя механическое нагружение образца до 30 МПа, нагрев со скоростью 1800 °С/ч, изотермическую выдержку в течение 1 ч, охлаждение со скоростью 3600 °С/ч, снятие с образца механической нагрузки. В ходе ГП велась запись перемещения подвижного пуансона для контроля линейной усадки образцов. Кривые уплотнения порошков определяли по разности между кривыми перемещения подвижного пуансона, полученными в экспериментах с образцом и без образца (холостой эксперимент).

#### Подготовка поверхности керамических образцов к исследованиям

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

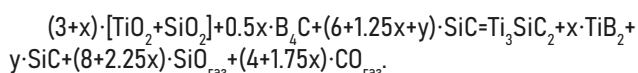
#### Аналитические методы

Методом рентгенофазового анализа (далее РФА) изучали фазовый состав всех исследуемых образцов с использованием дифрактометра Shimadzu XRD-6000 ( $\text{CuK}\alpha$  – излучение, угловой интервал  $2\theta$  – от 5 до 90°). Оценку количественного содержания кристаллических фаз проводили методом Ритвельда с помощью программы Powder Cell 2.4 [25]. Микроструктуру и локальный элементный состав порошков и полученной керамики исследовали методами сканирующей электронной микроскопии (далее – СЭМ) и энергодисперсионной спектроскопии (далее – ЭДС) с использовани-

ем микроскопа Tescan Vega-3 SBU и спектрометра Oxford Instruments X-act.

## Результаты и их обсуждение

Ранее в ряде наших работ по карботермическому синтезу керамических композиций  $Ti_3SiC_2$ -TiC-SiC и  $Ti_3SiC_2$ - $TiB_2$ -SiC в качестве исходных материалов использовался ЛК Ярегского нефтетитанового месторождения [12, 13, 19]. В рамках упрощенного описания химического состава ЛК эквимольной смесью оксидов титана и кремния, а также определяя параметры  $x$  и  $y$ , исходя из расчета на получение композитов состава  $Ti_3SiC_2 + xTiB_2 + ySiC$ , процесс вакуумного карбосиликотермического восстановления ЛК в присутствии борсодержащей добавки  $B_4C$  можно описать следующей суммарной реакцией:



Важно отметить, что при  $x > 1.5$  среди продуктов карбосиликотермического восстановления наблюдается резкое увеличение содержания побочных фаз, в частности  $TiSi_2$ . Дисилицид титана  $TiSi_2$  не является тугоплавким соединением ( $t_{пл} = 1540$  °C) и обладает сравнительно невысокими прочностными характеристиками, поэтому его присутствие в составе конечного керамического продукта, предназначенного для высокотемпературного применения, как правило, нежелательно. Исходя из этого, верхним пределом для параметра  $x$  следует считать величину 1.5. По этим же соображениям следует ограничить сверху и параметр  $y$ , который определяет избыток SiC, вводимого в шихту, поскольку с увеличением  $y$  также наблюдается появление  $TiSi_2$  среди продуктов восстановления. Обоснованной оценкой можно считать ограничение  $y < 3$ . Показано, что при соблюдении указанных ограничений замена химически чистых реагентов на минеральное сырье природного происхождения, несмотря на достаточно высокий уровень примесей, не оказывает какого-либо заметного негативного влияния на прочностные характеристики полученной

керамики. Очевидно, что наблюдаемый эффект напрямую связан с наноламинатным строением МАХ-фазных частиц и особым характером их деформации и разрушения, следствием которых является крайне низкая чувствительность керамических материалов на основе МАХ-фаз к различного рода дефектам микроструктуры, в том числе к присутствию в материале примесных фаз. Также было показано, что при использовании ЛК достигается существенно более высокий выход МАХ-фазы  $Ti_3SiC_2$  по сравнению с простыми механическими смесями оксидов титана и кремния. По-видимому, это связано с особенностью минерального строения лейкоксена, структура которого образована ультратонкими взаимными прорастаниями титановых минералов с кварцем [26, 27], что создает благоприятные условия для роста карбидосилицидных соединений, образованных по типу МАХ-фаз. При этом минеральные примеси, изначально содержащиеся в ЛК, концентрируются в ходе восстановительного процесса в жидкой фазе на основе кремниевого либо кремний-титанового расплава, формируя при охлаждении интерметаллидные сплавы на основе кремния, титана, железа, алюминия. На рис. 1, а, б отражены результаты РФА полученных материалов. На рис. 2 представлена микроструктура продуктов карбосиликотермического восстановления ЛК.

Для повышения качества полученных порошковых композиций  $Ti_3SiC_2$ -SiC и  $Ti_3SiC_2$ - $TiB_2$ -SiC проведена их химическая очистка путем удаления примесных интерметаллидных фаз (силицидов) методом кислотного травления. Условия химической очистки подбирались таким образом, чтобы при удалении примесных фаз в составе композиций полностью сохранялись целевые компоненты. Как известно, силициды переходных металлов довольно слабо взаимодействуют практически со всеми неорганическими кислотами, за исключением плавиковой [28]. Поэтому наиболее эффективным способом химической очистки полученных композиционных порошков от примесных интерметаллидных фаз оказался метод кислотного травления с использованием водных растворов плавиковой кислоты в качестве основного действующего агента (разбавление

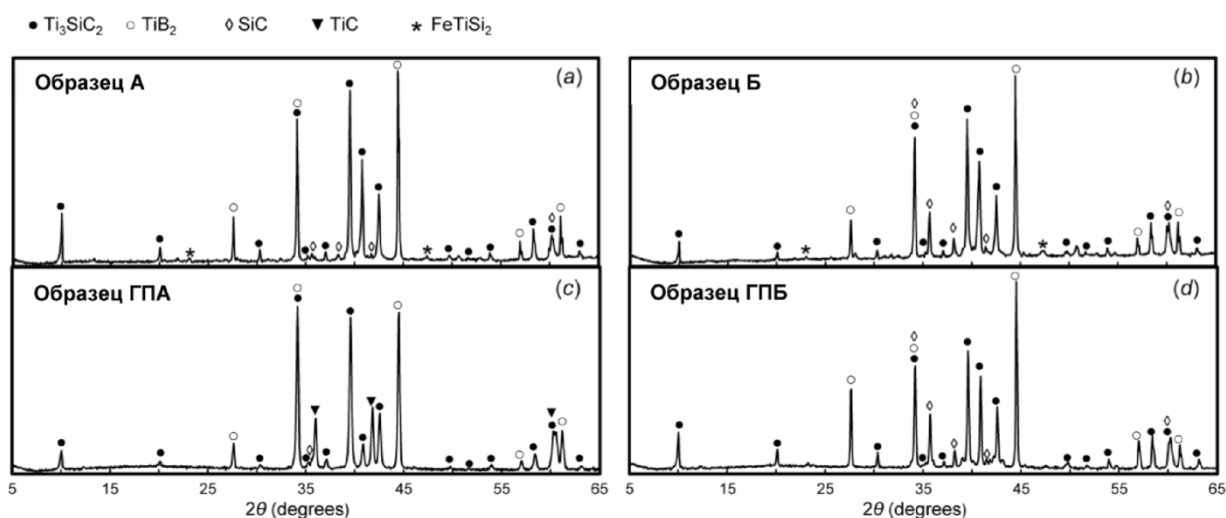


Рисунок 1. РФА продуктов карбосиликотермического восстановления ЛК (а, б) и образцов, полученных в результате их горячего прессования (с, д).  
Figure 1. X-ray diffraction analysis of LC carbosilicothermic reduction products (a, b) and samples they turned into after hot pressing (c, d).

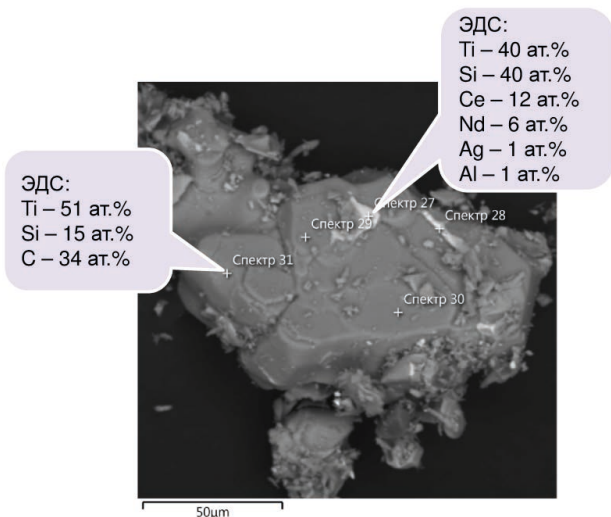


Рисунок 2. Микроструктура и ЭДС анализ продуктов карбосиликотермического восстановления ЛК. Светлая область – примесная интерметаллидная фаза. Темно-серая область отвечает составу МАХ-фазы  $Ti_3SiC_2$ .  
Figure 2. Microstructure and energy dispersion spectroscopy analysis of LC carbo-silicothermic reduction products. Light area indicates an impurity intermetallide phase. Dark area corresponds to composition of  $Ti_3SiC_2$  MAX phase.

1:9). Анализ методом СЭМ, результаты которого представлены на рис. 3, демонстрирует, что кислотное травление обеспечило удаление более 95 % нежелательных интерметаллидных фаз при практически полном сохранении целевых компонентов в составе керамических композиций. После проведения кислотного травления композиционных порошков состава  $Ti_3SiC_2-TiB_2-SiC$  локальные области с примесными фазами в микроструктуре отсутствуют и практически не идентифицируются при анализе методом СЭМ. Следует отметить, что после кислотного травления композиционных порошков происходит уменьшение их массы. Потери от исходной массы составляют 15–20 %. Это хорошо согласуется с тем, что при химической очистке плавиковой кислотой примесные интерметаллидные фазы удаляются.

Для получения плотной керамики продукты вакуумного карбосиликотермического восстановления ЛК, подвергнутые химической очистке от интерметаллидных примесных фаз, спекались методом горячего прессования при

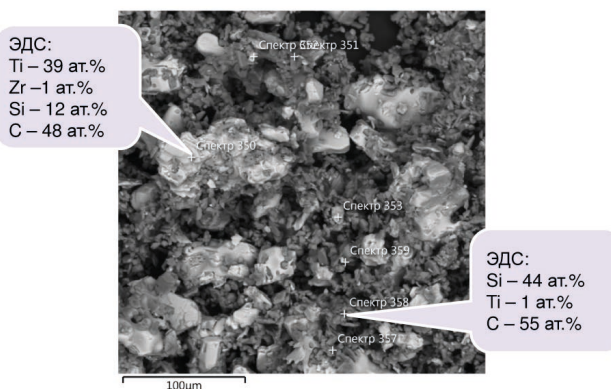


Рисунок 3. Микроструктура и ЭДС анализ продуктов карбосиликотермического восстановления ЛК после химической очистки плавиковой кислотой.  
Figure 3. Microstructure and energy dispersion spectroscopy analysis of LC carbo-silicothermic reduction products after chemical cleaning with hydro-fluoric acid.

температурах 1500–1700 °С и давлении 30 МПа. В таблице представлены условия горячего прессования и плотность полученных керамических материалов.

Исследование динамики уплотнения продуктов карбосиликотермического восстановления ЛК показало, что их спекание происходит равномерно. Отличительной особенностью спекания порошков различного состава является то, что процесс уплотнения порошков начинается при разных температурах. В частности, порошок, содержащий только  $Ti_3SiC_2$ , начинал уплотняться в интервале температур 1380–1390 °С, а композиционный состав с карбидом кремния SiC и диборидом титана  $TiB_2$  – при температурах 1050–1200 °С. На рис. 4 и 5 представлены микроструктуры керамических образцов, полученных методом горячего прессования. Установлено, что процесс спекания образцов с низким содержанием SiC сопровождался образованием TiC вследствие частичного разложения  $Ti_3SiC_2$ . В образцах, состав которых включал значительную долю SiC, разложение  $Ti_3SiC_2$  не наблюдалось, что обусловлено стабилизирующим эффектом, связанным с общим увеличением термодинамической активности кремния в присутствии SiC. РФА образцов после проведения горячего прессования показаны на рис. 1, с, d.

**Условия спекания продуктов карбосиликотермического восстановления лейкоксенового концентрата различного состава и плотность полученной керамики**

**Hot pressing conditions of leucoxene concentrate carbo-silicothermic reduction products with different composition and density values of the obtained ceramics**

Состав порошка	Температура спекания, °С	Плотность, г/см <sup>3</sup>
$Ti_3SiC_2$	1500	3,45
	1600	4,33
$Ti_3SiC_2-SiC$	1500	3,61
	1600	3,53
$Ti_3SiC_2-TiB_2$	1500	4,53
	1600	4,63
	1700	4,62
$Ti_3SiC_2-TiB_2-SiC$	1500	4,09
	1550	4,19

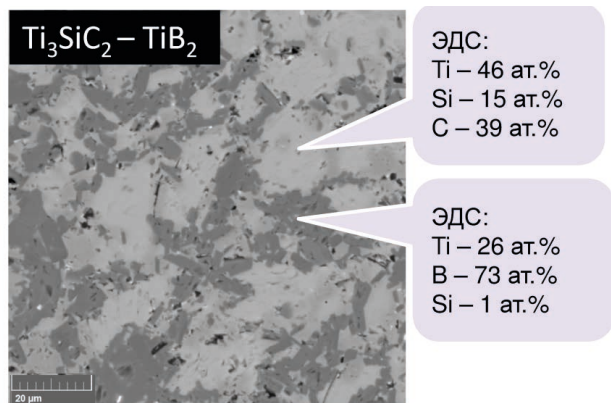


Рисунок 4. Микроструктура и ЭДС анализ керамики состава  $Ti_3SiC_2-TiB_2$  после спекания (образец ГПА).  
Figure 4. Microstructure and energy dispersion spectroscopy analysis of ceramics with  $Ti_3SiC_2-TiB_2$  composition after hot pressing (A hot pressing sample).

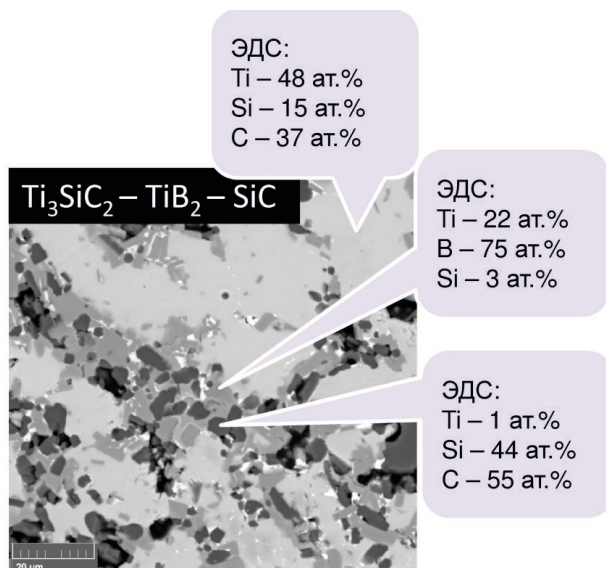


Рисунок 5. Микроструктура и ЭДС анализ керамики состава  $Ti_3SiC_2-TiB_2-SiC$  после спекания (образец ГПБ).  
Figure 5. Microstructure and energy dispersion spectroscopy analysis of ceramics with  $Ti_3SiC_2-TiB_2-SiC$  composition after hot pressing (B hot pressing sample).

Учитывая полученные результаты, технологический процесс синтеза плотных композиционных керамических материалов  $Ti_3SiC_2-TiB_2-(TiC)-SiC$  из лейкоксенового концентрата может быть представлен следующим образом. На первом этапе методом карбосиликотермического восстановления ЛК с использованием SiC в качестве восстановителя и добавлением  $B_4C$  в качестве твердого борсодержащего компонента проводится синтез агломерированных порошков  $Ti_3SiC_2-TiB_2-SiC$ , которые могут существенно отличаться содержанием SiC. На втором этапе полученные порошки подвергаются травлению плавиковой кислотой с целью удаления побочных силицидных продуктов синтеза, образующихся из примесей, присутствующих в ЛК. На заключительном третьем этапе проводится спекание очищенных порошков методом горячего прессования в графитовой пресс-форме под давлением 30 МПа при температуре 1500–1550 °С, в результате чего формируются керамические композиты  $Ti_3SiC_2-TiB_2-(TiC)-SiC$  с почти полностью беспористой микроструктурой.

### Заключение

Предложена технология получения плотных композиционных керамических материалов  $Ti_3SiC_2-TiB_2-(TiC)-SiC$  из лейкоксенового концентрата. Одним из важных промежуточных этапов разработанного технологического процесса является химическая очистка продуктов вакуумного карбосиликотермического восстановления ЛК, суть которой заключается в кислотном травлении с использованием водных растворов плавиковой кислоты. Это обеспечивает эффективное удаление нежелательных побочных продуктов, в частности интерметаллидных сплавов на основе кремния, титана, железа, алюминия, при практически полном сохранении целевых компонентов в составе керамических композиций. Горячее прессование полученных материалов под давлением 30 МПа при температуре

1500–1550 °С позволяет получать керамические композиты  $Ti_3SiC_2-TiB_2-(TiC)-SiC$  с почти полностью беспористой микроструктурой. Режимы технологического процесса могут быть оптимизированы для получения плотной керамики с различным содержанием целевых компонентов. Предложенная технология использована для изготовления лабораторных партий конструкционной керамики  $Ti_3SiC_2-TiB_2-(TiC)-SiC$  с целью проведения комплексного исследования физико-химических характеристик.

### Литература

1. Barsoum, M.W. MAX phases: properties of machinable ternary carbides and nitrides / M.W. Barsoum. - Weinheim: Wiley-VCH Verlag GmbH & Co KGaA, 2013.
2. Barsoum, M.W. Elastic and mechanical properties of the MAX phases / M.W. Barsoum, M. Radovic // *Annu. Rev. Mater. Res.* - 2011. - Vol. 41. - P. 195-227.
3. Zhou, Y. Microstructure and mechanism of damage tolerance for  $Ti_3SiC_2$  bulk ceramics / Y. Zhou, Z. Sun // *Mater. Res. Innovations.* - 1999. - Vol. 2. - P. 360-363.
4. Li, S. Mechanical properties and mechanism of damage tolerance for  $Ti_3SiC_2$  / S. Li, J. Xie, J. Zhao, L. Zhang // *Mater. Lett.* - 2002. - Vol. 57. - P. 119-123.
5. Su, X. Thermal shock resistance of  $Ti_3SiC_2$  ceramic under extremely rapid thermal cycling / X. Su, Y. Bao, D. Wan, H. Zhang, L. Xu [et al.] // *J. Alloys Compd.* - 2021. - Vol. 866. - 158985.
6. El-Raghy, T. Processing and mechanical properties of  $Ti_3SiC_2$ : II, Effect of grain size and deformation temperature / T. El-Raghy, M.W. Barsoum, A. Zavaliangos, S.R. Kalidindi // *J. Am. Ceram. Soc.* - 1999. - Vol. 82. - P. 2855-2860.
7. Zhou, Y. The compressive property and brittle-to-ductile transition of  $Ti_3SiC_2$  ceramics / Y. Zhou, Z. Sun // *Mater. Res. Innovations.* - 1999. - Vol. 3. - P. 171-174.
8. Radovic, M. Tensile properties of  $Ti_3SiC_2$  in the 25-1300°C temperature range / M. Radovic, M.W. Barsoum, T. El-Raghy, J. Seidensticker, S. Wiederhorn // *Acta Mater.* - 2000. - Vol. 48. - P. 453-459.
9. Li, J.F. Mechanical properties of polycrystalline  $Ti_3SiC_2$  at ambient and elevated temperatures / J.F. Li, W. Pan, F. Sato, R. Watanabe // *Acta Mater.* - 2001. - Vol. 49. - P. 937-945.
10. Deng, Y. Theoretical predictions on temperature-dependent strength for MAX phases / Y. Deng, W. Li, X. Zhang, C. Zhang // *J. Am. Ceram. Soc.* - 2021. - Vol. 104. - P. 5898-5907.
11. Голдин, Б.А. Восстановительный твердофазный синтез карбосилицида титана  $Ti_3SiC_2$  / Б.А. Голдин, П.В. Истомин, Ю.И. Рябков // *Неорг. матер.* - 1997. - Т. 33. - С. 691-694.
12. Голдин, Б.А. Высокотемпературная восстановительная переработка оксидного минерального сырья / Б.А. Голдин, Ю.И. Рябков, П.В. Истомин, В.Э. Грасс. - Екатеринбург: УрО РАН, 2001.
13. Istomin, P. Fabrication of  $Ti_3SiC_2$ -based composites from titania-silica raw material / P. Istomin, A. Nadutkin, V. Grass // *Mater. Chem. Phys.* - 2015. - Vol. 162. - P. 216-221.

14. Истомина, Е.И. Получение  $Ti_3SiC_2$  восстановлением диоксида титана карбидом кремния / Е.И. Истомина, П.В. Истомин, А.В. Надуткин // Неорг. матер. – 2016. – Т. 52. – С. 166–172.
15. Istomin, P. Synthesis of a bulk  $Ti_4SiC_3$  MAX phase by reduction of  $TiO_2$  with SiC / P. Istomin, E. Istomina, A. Nadutkin, V. Grass, M. Presniakov // Inorg. Chem. – 2016. – Vol. 55. – P. 11050–11056.
16. Истомина, Е.И. Оптимизация карбосиликотермического синтеза МАХ-фазы  $Ti_4SiC_3$  / Е.И. Истомина, П.В. Истомин, А.В. Надуткин, В.Э. Грасс, А.С. Богданова // Неорг. матер. – 2018. – Т. 54. – С. 554–563.
17. Istomin, P. 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 [et al.] // Ceram. Int. – 2017. – Vol. 43. – P. 16128–16135.
18. Istomin, P. 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 // Int. J. Appl. Ceram. Technol. – 2019. – Vol. 16. – P. 746–752.
19. Истомин, П.В. 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 // Неорг. матер. – 2021. – Т. 57. – С. 327–334.
20. Song, K. In situ synthesis of  $(TiB_2+SiC)/Ti_3SiC_2$  composites by hot pressing / K. Song, J. Yang, T. Qiu, L.M. Pan // Mater. Lett. – 2012. – Vol. 75. – P. 16–19.
21. Pan, L. Microstructure and mechanical properties of  $(TiB_2+SiC)$  reinforced  $Ti_3SiC_2$  composites synthesized by in situ hot pressing / L. Pan, K. Song, J. Gu, T. Qiu, J. Yang // Int. J. Appl. Ceram. Technol. – 2016. – Vol. 13. – P. 629–635.
22. Zou, W. Microstructure and mechanical properties of in-situ hot pressed  $(TiB_2+ SiC)/Ti_3SiC_2$  composites with tunable  $TiB_2$  content / W. Zou, F. Li, H. Zhang, J. Yang, S. Peng [et al.] // Adv. Appl. Ceram. – 2016. – Vol. 115. – P. 282–287.
23. Zhou, Y.R. Toughening mechanisms of  $Ti_3SiC_2$ - and  $TiB_2$ -toughened SiC matrix prepared via reactive melt infiltration / Y.R. Zhou, J. Jiao, Z.Y. Jiang, H. Liu, Y. Gao [et al.] // J. Mater. Res. – 2021. – Vol. 36. – P. 4963–4973.
24. Zou, W. Mechanical, thermal physical properties and thermal shock resistance of in situ  $(TiB_2+ SiC)/Ti_3SiC_2$  composite / W. Zou, H. Zhang, J. Yang, S. Peng, T. Qiu // J. Alloys Compd. – 2018. – Vol. 741. – P. 44–50.
25. Kraus, W. POWDER CELL – a program for the representation and manipulation of crystal structures and calculation of the resulting X-ray powder patterns / W. Kraus, G. Nolze // J. Appl. Cryst. – 1996. – Vol. 29. – P. 301–303.
26. Игнатьев, В.Д. Лейкоксен Тимана. Минералогия и проблемы технологии / В.Д. Игнатьев, И.Н. Бурцев. – Санкт-Петербург: Наука, 1997.
27. Швецова, И.В. Минералогия лейкоксена Ярегского месторождения / И.В. Швецова. – Ленинград: Наука, 1975.
28. Самсонов, Г.В. Силициды / Г.В. Самсонов, Л.А. Дворина, Б.М. Рудь. – Москва: Metallurgy, 1979.

## References

1. Barsoum, M.W. MAX phases: properties of machinable ternary carbides and nitrides / M.W. Barsoum. – Weinheim: Wiley-VCH Verlag GmbH & Co KGaA, 2013.
2. Barsoum, M.W. Elastic and mechanical properties of the MAX phases / M.W. Barsoum, M. Radovic // Annu. Rev. Mater. Res. – 2011. – Vol. 41. – P. 195–227.
3. Zhou, Y. Microstructure and mechanism of damage tolerance for  $Ti_3SiC_2$  bulk ceramics / Y. Zhou, Z. Sun // Mater. Res. Innovations. – 1999. – Vol. 2. – P. 360–363.
4. Li, S. Mechanical properties and mechanism of damage tolerance for  $Ti_3SiC_2$  / S. Li, J. Xie, J. Zhao, L. Zhang // Mater. Lett. – 2002. – Vol. 57. – P. 119–123.
5. Su, X. Thermal shock resistance of  $Ti_3SiC_2$  ceramic under extremely rapid thermal cycling / X. Su, Y. Bao, D. Wan, H. Zhang, L. Xu [et al.] // J. Alloys Compd. – 2021. – Vol. 866. – 158985.
6. El-Raghy, T. Processing and mechanical properties of  $Ti_3SiC_2$ : II, Effect of grain size and deformation temperature / T. El-Raghy, M.W. Barsoum, A. Zavaliangos, S.R. Kalidindi // J. Am. Ceram. Soc. – 1999. – Vol. 82. – P. 2855–2860.
7. Zhou, Y. The compressive property and brittle-to-ductile transition of  $Ti_3SiC_2$  ceramics / Y. Zhou, Z. Sun // Mater. Res. Innovations. – 1999. – Vol. 3. – P. 171–174.
8. Radovic, M. Tensile properties of  $Ti_3SiC_2$  in the 25–1300°C temperature range / M. Radovic, M.W. Barsoum, T. El-Raghy, J. Seidensticker, S. Wiederhorn // Acta Mater. – 2000. – Vol. 48. – P. 453–459.
9. Li, J.F. Mechanical properties of polycrystalline  $Ti_3SiC_2$  at ambient and elevated temperatures / J.F. Li, W. Pan, F. Sato, R. Watanabe // Acta Mater. – 2001. – Vol. 49. – P. 937–945.
10. Deng, Y. Theoretical predictions on temperature-dependent strength for MAX phases / Y. Deng, W. Li, X. Zhang, C. Zhang // J. Am. Ceram. Soc. – 2021. – Vol. 104. – P. 5898–5907.
11. Goldin, B.A. Vosstanovitelnyj tverdogaznyj sintez karbosiilicida titana  $Ti_3SiC_2$  [Reduction solid-state synthesis of titanium silicide carbide  $Ti_3SiC_2$ ] / B.A. Goldin, P.V. Istomin, Yu.I. Ryabkov // Neorg. mater. [Inorganic Materials]. – 1997. – Vol. 33. – P. 577–579.
12. Goldin, B.A. Vysokotemperaturnaya vosstanovitel'naya pererabotka oksidnogo mineralnogo syr'ya [High-temperature reductive processing of oxide mineral raw materials] / B.A. Goldin, Yu.I. Ryabkov, P.V. Istomin, V.E. Grass. – Ekaterinburg: UB RAS, 2001.
13. Istomin, P. Fabrication of  $Ti_3SiC_2$ -based composites from titania-silica raw material / P. Istomin, A. Nadutkin, V. Grass // Mater. Chem. Phys. – 2015. – Vol. 162. – P. 216–221.
14. Istomina, E.I. Poluchenie  $Ti_3SiC_2$  vosstanovleniem dioksida titana karbidom kremniya [Preparation of  $Ti_3SiC_2$  through reduction of titanium dioxide with silicon carbide] / E.I. Istomina, P.V. Istomin, A.V. Nadutkin // Neorg. mater. [Inorganic Materials]. – 2016. – Vol. 52. – P. 134–140.
15. Istomin, P. Synthesis of a bulk  $Ti_4SiC_3$  MAX phase by reduction of  $TiO_2$  with SiC / P. Istomin, E. Istomina, A. Nadut-

- kin, V. Grass, M. Presniakov // *Inorg. Chem.* – 2016. – Vol. 55. – P. 11050–11056.
16. Istomina, E.I. Optimizaciya karbosilikotermicheskogo sinteza MAX-fazy  $Ti_4SiC_3$  [Optimization of the carbosilico-thermic synthesis of the  $Ti_4SiC_3$  MAX phase] / E.I. Istomina, P.V. Istomin, A.V. Nadutkin, V.E. Grass, A.S. Bogdanova // *Neorg. mater. [Inorganic Materials]*. – 2018. – Vol. 54. – P. 528–536.
  17. Istomin, P. 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 [et al.] // *Ceram. Int.* – 2017. – Vol. 43. – P. 16128–16135.
  18. Istomin, P. 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 // *Int. J. Appl. Ceram. Technol.* – 2019. – Vol. 16. – P. 746–752.
  19. Istomin, P.V. Karbosilikotermicheskij sintez keramicheskikh kompozitov  $Ti_3SiC_2$ - $TiB_2$ -SiC iz lejkoksenovogo koncentrata [Carbosilicothermic synthesis of  $Ti_3SiC_2$ - $TiB_2$ -SiC ceramic composites from leucoxene concentrate] / P.V. Istomin, I.M. Belyaev, E.I. Istomina, A.V. Nadutkin, V.E. Grass // *Neorg. mater. [Inorganic Materials]*. – 2021. – Vol. 57. – P. 308–315.
  20. Song, K. In situ synthesis of  $(TiB_2+SiC)/Ti_3SiC_2$  composites by hot pressing / K. Song, J. Yang, T. Qiu, L.M. Pan // *Mater. Lett.* – 2012. – Vol. 75. – P. 16–19.
  21. Pan, L. Microstructure and mechanical properties of  $(TiB_2+SiC)$  reinforced  $Ti_3SiC_2$  composites synthesized by in situ hot pressing / L. Pan, K. Song, J. Gu, T. Qiu, J. Yang // *Int. J. Appl. Ceram. Technol.* – 2016. – Vol. 13. – P. 629–635.
  22. Zou, W. Microstructure and mechanical properties of in-situ hot pressed  $(TiB_2+SiC)/Ti_3SiC_2$  composites with tunable  $TiB_2$  content / W. Zou, F. Li, H. Zhang, J. Yang, S. Peng [et al.] // *Adv. Appl. Ceram.* – 2016. – Vol. 115. – P. 282–287.
  23. Zhou, Y.R. Toughening mechanisms of  $Ti_3SiC_2$ - and  $TiB_2$ -toughened SiC matrix prepared via reactive melt infiltration / Y.R. Zhou, J. Jiao, Z.Y. Jiang, H. Liu, Y. Gao [et al.] // *J. Mater. Res.* – 2021. – Vol. 36. – P. 4963–4973.
  24. Zou, W. Mechanical, thermal physical properties and thermal shock resistance of in situ  $(TiB_2+SiC)/Ti_3SiC_2$  composite / W. Zou, H. Zhang, J. Yang, S. Peng, T. Qiu // *J. Alloys Compd.* – 2018. – Vol. 741. – P. 44–50.
  25. Kraus, W. POWDER CELL – a program for the representation and manipulation of crystal structures and calculation of the resulting X-ray powder patterns / W. Kraus, G. Nolze // *J. Appl. Cryst.* – 1996. – Vol. 29. – P. 301–303.
  26. Ignat'ev, V.D. Leikoksen Timana. Mineralogiya i problemy tekhnologii [Timan leucoxene. Mineralogy and technological problems] / V.D. Ignat'ev, I.N. Burtsev. – St. Petersburg: Nauka, 1997.
  27. Shvetsova, I.V. Mineralogiya leikoksena Yaregskogo mestorozhdeniya [Leucoxene mineralogy of the Yaregsk field] / I.V. Shvetsova. – Leningrad: Nauka, 1975.
  28. Samsonov, G.V. Silicidy [Silicides] / G.V. Samsonov, L.A. Dvorina, B.M. Rud // Moscow: Metallurgiya, 1979.

### Благодарность (госзадание)

*Работа выполнена с использованием оборудования Центра коллективного пользования «Химия» Института химии ФИЦ Коми НЦ УрО РАН. Исследования проведены в рамках государственного задания № 122040100040-0 по теме «Физико-химические основы создания керамических, композиционных и полимерных материалов для приоритетных направлений развития науки, технологий и техники в Российской Федерации».*

### Информация об авторах:

**Беляев Илья Михайлович** – младший научный сотрудник Института химии ФИЦ Коми НЦ УрО РАН; Scopus Author ID: 57195408370, <https://orcid.org/0000-0001-7811-9704> (Российская Федерация, 167982, Республика Коми, г. Сыктывкар, ул. Первомайская, д. 48; e-mail: 987ilya@gmail.com).

**Истомин Павел Валентинович** – кандидат химических наук, ведущий научный сотрудник Института химии ФИЦ Коми НЦ УрО РАН; Scopus Author ID: 6507399534, <https://orcid.org/0000-0003-0871-8554> (Российская Федерация, 167982, Республика Коми, г. Сыктывкар, ул. Первомайская, д. 48; e-mail: istomin-pv@yandex.ru).

**Истомина Елена Иннокентьевна** – кандидат химических наук, старший научный сотрудник Института химии ФИЦ Коми НЦ УрО РАН; Researcher ID: E-7817-2014, <https://orcid.org/0000-0002-6729-247X> (Российская Федерация, 167982, Республика Коми, г. Сыктывкар, ул. Первомайская, д. 48; e-mail: istomina-ei@yandex.ru).

**Надуткин Александр Вениаминович** – кандидат технических наук, научный сотрудник Института химии ФИЦ Коми НЦ УрО РАН; Scopus Author ID: 12797701000, <https://orcid.org/0000-0001-7788-3997> (Российская Федерация, 167982, Республика Коми, г. Сыктывкар, ул. Первомайская, д. 48; e-mail: nadutkin-av@chemi.komisc.ru).

**Грасс Владислав Эвальдович** – кандидат геолого-минералогических наук, старший научный сотрудник Института химии ФИЦ Коми НЦ УрО РАН; Scopus Author ID: 6508391820, <https://orcid.org/0000-0002-8877-0709> (Российская Федерация, 167982, Республика Коми, г. Сыктывкар, ул. Первомайская, д. 48; e-mail: grass-ve@chemi.komisc.ru).



#### About the authors:

**Ilya M. Belyaev** – Junior Researcher, Institute of Chemistry FRC Komi SC UB RAS, Scopus Author ID: 57195408370, <https://orcid.org/0000-0001-7811-9704> (Institute of Chemistry, Federal Research Centre Komi Science Centre of the Ural Branch of the Russian Academy of Sciences; 48 Pervomaiskaya st., Syktyvkar, Komi Republic, Russian Federation, e-mail: 987ilya@gmail.com).

**Pavel V. Istomin** – Candidate of Sciences (Chemistry), Leading Researcher, Institute of Chemistry FRC Komi SC UB RAS, Scopus Author ID: 57195408370, Scopus Author ID: 6507399534, <https://orcid.org/0000-0003-0871-8554> (Institute of Chemistry, Federal Research Centre Komi Science Centre of the Ural Branch of the Russian Academy of Sciences; 48 Pervomaiskaya st., Syktyvkar, Komi Republic, Russian Federation, e-mail: istomin-pv@yandex.ru).

**Elena I. Istomina** – Candidate of Sciences (Chemistry), Senior Researcher, Institute of Chemistry FRC Komi SC UB RAS, ResearcherID: E-7817-2014, <https://orcid.org/0000-0002-6729-247X> (Institute of Chemistry, Federal Research Centre Komi Science Centre of the Ural Branch of the Russian Academy of Sciences; 48 Pervomaiskaya st., Syktyvkar, Komi Republic, Russian Federation, e-mail: istomina-ei@yandex.ru).

**Alexandr V. Nadutkin** – Candidate of Sciences (Engineering), Senior Researcher, Institute of Chemistry FRC Komi SC UB RAS, Scopus Author ID: 12797701000, <https://orcid.org/0000-0001-7788-3997> (Institute of Chemistry, Federal Research Centre Komi Science Centre of the Ural Branch of the Russian Academy of Sciences; 48 Pervomaiskaya st., Syktyvkar, Komi Republic, Russian Federation, e-mail: nadutkin-av@chemi.komisc.ru).

**Vladislav E. Grass** – Candidate of Sciences (Geology and Mineralogy), Senior Researcher, Institute of Chemistry FRC Komi SC UB RAS, Scopus Author ID: 6508391820, <https://orcid.org/0000-0002-8877-0709> (Institute of Chemistry, Federal Research Centre Komi Science Centre of the Ural Branch of the Russian Academy of Sciences; 48 Pervomaiskaya st., Syktyvkar, Komi Republic, Russian Federation, e-mail: grass-ve@chemi.komisc.ru).

#### Для цитирования:

Беляев, И.М. Лейкоксоновый концентрат как эффективное сырье для получения высокотемпературных керамических композитов на основе MAX-фаз / И.М. Беляев, П.В. Истомин, Е.И. Истомина, А.В. Надуткин, В.Э. Грасс // Известия Коми научного центра Уральского отделения Российской академии наук. Серия «Науки о Земле». – 2023. – № 2 (60). – С. 97–105.

#### For citation:

Belyaev, I.M. Lejkoksenovyy koncentrat kak effektivnoe syryo dlya polucheniya vysokotemperaturnyh keramicheskikh kompozitov na osnove MAX-faz [Leucoxene concentrate as an effective source for synthesizing MAX phase high-temperature ceramic composites] / I.M. Belyaev, P.V. Istomin, E.I. Istomina, A.V. Nadutkin, V.E. Grass // Proceedings of the Komi Science Centre of the Ural Branch of the Russian Academy of Sciences. Series "Earth Sciences". – 2023. – № 2 (60). – P. 97–105.

Дата поступления статьи: 29.12.2022

Прошла рецензирование: 16.01.2023

Принято решение о публикации: 09.03.2023

Received: 29.12.2022

Reviewed: 16.01.2023

Accepted: 09.03.2023