

Научная статья
УДК 666.3
doi:10.37614/2949-1215.2025.16.4.029

ФОРМИРОВАНИЕ ТИТАНСОДЕРЖАЩЕГО СПЕКАЮЩЕГО СЛОЯ НА ЧАСТИЦАХ SiC И ВОЛОКНАХ C/SiC МЕТОДОМ СИНТЕЗА В РАСПЛАВЕ СОЛЕЙ

Владимир Олегович Тарасов¹, Елена Иннокентьевна Истомина², Павел Валентинович Истомин³, Александр Вениаминович Надуткин⁴, Илья Михайлович Беляев⁵, Владислав Эвальдович Грасс⁶

¹Сыктывкарский государственный университет имени Питирима Сорокина, Сыктывкар, Россия

^{1–6}Институт химии Коми научного центра Уральского отделения Российской академии наук, Сыктывкар, Россия

¹vladimir260201@gmail.com

Аннотация

В статье представлены результаты экспериментов по нанесению титансодержащего слоя на карбидокремниевые частицы и углерод/карбидокремниевые волокна методом синтеза в расплаве солей. В качестве солевой композиции использовали смесь NaCl–KCl. Эксперименты по нанесению проводили в стационарной атмосфере аргона при температуре 900 °С.

Горячее прессование титанированных карбидокремниевых частиц проводили в графитовых пресс-формах при температуре 1700 °С и давлении 30 МПа в течение 1 ч. Полученные порошковые образцы, волокна и керамика были изучены методами сканирующей электронной микроскопии, рентгеноспектральным и рентгенофазовым анализами.

Ключевые слова:

метод синтеза в расплаве солей, титан, SiC, керамический материал, горячее прессование

Благодарности:

работа выполнена с использованием оборудования Центра коллективного пользования «Химия» ИХ ФИЦ Коми НЦ УрО РАН.

Финансирование:

работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (проект № 25-19-00788; <https://rscf.ru/project/25-19-00788/>).

Для цитирования:

Тарасов В. О., Истомина Е. И., Истомин П. В., Надуткин А. В., Беляев И. М., Грасс В. Э. Формирование титансодержащего спекающего слоя на частицах SiC и волокнах C/SiC методом синтеза в расплаве солей // Труды Кольского научного центра РАН. Серия: Технические науки. 2025. Т. 16, № 4. С. 154–158. doi:10.37614/2949-1215.2025.16.4.029.

Original article

FORMATION OF TITANIUM-CONTAINING SINTERING LAYER ON SiC PARTICLES AND C/SiC FIBERS BY MOLTEN SALT SYNTHESIS

Vladimir O. Tarasov¹, Elena I. Istomina², Pavel V. Istomin³, Alexander V. Nadutkin⁴, Ilya M. Belyaev⁵, Vladislav E. Grass⁶

¹Pitirim Sorokin Syktyvkar State University, Syktyvkar, Russia

^{1–6}Institute of Chemistry, Federal Research Center Komi Scientific Center, Ural Branch of the Russian Academy of Sciences, Syktyvkar, Russia

Abstract

The article presents the results of experiments on depositing a titanium-containing layer on silicon carbide (SiC) particles and carbon/silicon carbide (C/SiC) fibers using the molten salt synthesis method. A NaCl–KCl eutectic mixture was employed as the salt medium. The deposition experiments were conducted in a stationary argon atmosphere at 900 °C. Hot pressing of the titanated SiC particles was performed in graphite molds at 1700 °C under a pressure of 30 MPa for 1 hour. The resulting powder samples, fibers, and ceramic compacts were characterized by scanning electron microscopy (SEM), energy-dispersive X-ray spectroscopy (EDX), and X-ray diffraction (XRD).

Keywords:

molten salt synthesis, titanium, SiC, ceramics, hot pressing

Acknowledgments:

the work was carried out using the equipment of the Centers for Shared Use of Scientific Equipment the Center for Collective Use "Khimiya" of the Institute of Chemistry of the Komi Scientific Center of the Ural Branch of the Russian Academy of Sciences.

Funding:

this work was supported by the Russian Science Foundation (project no. 25-19-00788; <https://rscf.ru/project/25-19-00788/>).

For citation:

Tarasov V. O., Istomina E. I., Istomin P. V., Nadutkin A. V., Belyaev I. M., Grass V. E. Formation of a titanium-containing sintering layer on SiC particles and C/SiC fibers by synthesis in a salt melt // Transactions of the Kola Science Centre of RAS. Series: Engineering Sciences. 2025. Vol. 16, No. 4. P. 154–158. doi:10.37614/2949-1215.2025.16.4.029.

Введение

Керамика на основе карбида кремния стала объектом пристального внимания исследователей в области материаловедения благодаря своим исключительным свойствам и разнообразным областям применения. Данный материал известен своей высокой твердостью, отличной теплопроводностью, химической инертностью, огнеупорностью и термической стабильностью, что делает его идеальным кандидатом для эксплуатации в суровых условиях [1–4]. Несмотря на высокие характеристики керамики на основе SiC, существуют проблемы ее эффективного и экономически выгодного производства. В частности, высокая температура спекания, обычно превышающая 2 тыс. °С, и, как следствие, очень высокий расход энергии.

В последние годы, благодаря своей простоте, а также быстрой скорости диффузии по сравнению с твердофазным синтезом, при производстве керамических материалов все чаще применяется синтез в расплаве солей [5–8]. В этом методе используются соли с относительно низкой температурой плавления, которые служат реакционной средой, ускоряя реакции и способствуя образованию требуемого конечного продукта при более низких температурах и за менее продолжительное время.

Обзор литературы показал, что титансодержащие добавки такие, как TiO₂ [9], TiC [10], TiN [11], Ti₂CN [12], TiB₂ [13], Ti₃AlC₂ [14] и Ti₃SiC₂ [15], способны улучшать спекаемость керамики SiC.

Целью данной работы являлась разработка методики нанесения титансодержащей спекающей добавки на поверхность частиц SiC и композитных волокон C/SiC методом синтеза в расплаве солей

Методы исследования

Кристаллический фазовый состав образцов как после синтеза в солевом расплаве, так и после горячего прессования определялся методом порошкового рентгенофазового анализа (РФА). Микроструктуру и локальный элементный состав полученных образцов изучали методом сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) и рентгеноспектральным микроанализом (РСМА).

Обсуждение результатов экспериментов с частицами SiC

Схема эксперимента с частицами SiC представлена на рис. 1.

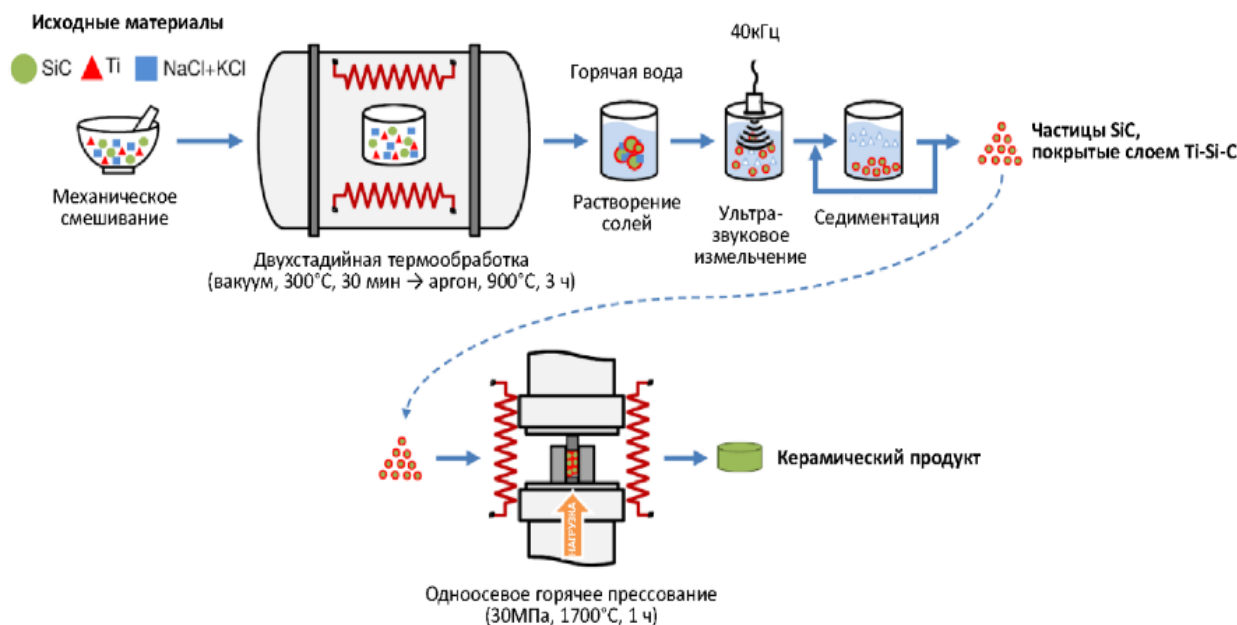


Рис. 1. Схема получения Ti-Si-C-покрытия на частицах SiC методом синтеза в солевом расплаве и условия горячего прессования полученных порошков

На СЭМ-изображениях образцов был обнаружен титансодержащий слой. Средняя толщина слоя увеличивается с 0,1 до 0,9 мкм при увеличении молярного соотношения Ti:SiC.

Составы кристаллических фаз всех образцов после синтеза в солевом расплаве приведены в табл. 1 вместе с условиями синтеза и полученной толщиной покрытия. Видно, что общее количество титансодержащих кристаллических продуктов в образцах систематически увеличивается с ростом молярного соотношения Ti:SiC, достигая 31 об. % при Ti:SiC, равном 0,4.

Таблица 1

Характеристики образцов после синтеза в солевом расплаве

Образец	Молярное соотношение Ti:SiC	Условия синтеза	Толщина покрытия Ti-Si-C, мкм	Фазовый состав по данным РФА, об. %			
				SiC	Ti ₅ Si ₃	TiC	Ti ₃ SiC ₂
1	0,05	900 °C; 1 ч	0,1	96	4	–	–
2	0,1	900 °C; 1 ч	0,3	95	4	1	–
3	0,2	900 °C; 3 ч	0,7	81	13	1	5
4	0,4	900 °C; 3 ч	0,9	69	23	6	2

Значения общей усадки образцов приведены в табл. 2 и демонстрируют сильную корреляцию с молярным соотношением Ti:SiC. Наибольшая усадка (около 6,5 мм) была достигнута для образца с самым высоким молярным соотношением Ti:SiC (образец 4). Плотность образцов систематически увеличивалась с увеличением молярного соотношения Ti:SiC. Таким образом, можно заключить, что молярное соотношение Ti:SiC и, следовательно, толщина слоя Ti-Si-C являются важными факторами, которые сильно влияют на поведение образцов при уплотнении во время горячего прессования.

Таблица 2

Характеристики образцов после горячего прессования

Образец	Молярное соотношение Ti:SiC	Общая усадка, мм	Плотность, г/см ³	Пористость, %	Прочность при изгибе, МПа	Фазовый состав по данным РФА, об. %			
						SiC	TiC	Ti ₃ SiC ₂	TiSi ₂
1	0,05	1,5	2,05	50	47 ± 10	96	4	–	–
2	0,1	2,8	2,29	46	91 ± 5	93	3	4	<1
3	0,2	4,3	2,40	31	107 ± 20	84	7	5	4
4	0,4	6,5	3,24	10	213 ± 20	72	12	7	9

Обсуждение результатов эксперимента с волокнами C/SiC

Титанирование композитных волокон C/SiC в солевом расплаве привело к распределению титансодержащих фаз на поверхности волокон. Присутствие некоторого количества титана в солевом расплаве подтверждается наличием линий характеристического рентгеновского излучения титана в спектрах РСМА. По данным РФА в титанированных волокнах, прошедших стадию отмывки, помимо SiC и графитизированного углерода, присутствуют также титансодержащие фазы Ti₅Si₃ и TiC. По-видимому, в ходе термической обработки титан растворялся в солевом расплаве и в растворенном виде взаимодействовал с карбидокремниевой оболочкой композитных волокон, что приводило к образованию титансодержащих фаз.

Выводы

Проведены эксперименты по нанесению титансодержащего спекающего слоя на карбидокремниевые частицы и волокна методом синтеза в расплаве солей при T = 900 °C в условиях инертной атмосферы аргона.

Показано, что метод синтеза в расплаве солей позволяет формировать на карбидокремниевых частицах и волокнах титансодержащий слой, состоящий в основном из Ti₅Si₃, толщина которого закономерно возрастает с увеличением соотношения Ti/SiC.

Список источников

1. Ruys A. J. Silicon Carbide Ceramics: Structure, Properties and Manufacturing // 2023. P. 549.
2. Wang X., Gao X., Zhang Z., Cheng L., Ma H., Yang W. Advances in modifications and high-temperature applications of silicon carbide ceramic matrix composites in aerospace: A focused review // J. Eur. Ceram. Soc. 2021. Vol. 41 (9), P. 4671–4688. <https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2021.03.051>.
3. Manikandan E., Agarwal L. A comprehensive review of recent progress, prospect and challenges of silicon carbide and its applications // Silicon 14. 2022. P. 12887–12900. <https://doi.org/10.1007/s12633-022-01998-9>.
4. Belyakov A. N., Markov M. A., Dyuskina D. A., Bykova A. D., Chekuryaev A. G., Kashtanov A. D. A comparative study of methods for obtaining silicon carbide ceramic materials // Refract. Ind. Ceram. 64. 2023. P. 299–310. <https://doi.org/10.1007/s11148-024-00842-4>.
5. Li S., Song J., Che Y., Jiao S., He J., Yang B. Advances in molten salt synthesis of non oxide materials // Energ. Environ. Mater. 2023. Vol. 6. <https://doi.org/10.1002/eem2.12339>.
6. Kimura T. Molten salt synthesis of ceramic powders, in: C. Sikalidis (Ed.), Advances in ceramics-synthesis and characterization, processing and specific applications // InTech. 2011. P. 75–100.
7. Gupta S. K., Mao Y. A review on molten salt synthesis of metal oxide nanomaterials: Status, opportunity, and challenge // Prog. Mater. Sci. 117. 2021. 100734. <https://doi.org/10.1016/j.pmatsci.2020.100734>.
8. Gupta S. K., Mao Y. Recent developments on molten salt synthesis of inorganic nanomaterials: a review // J. Phys. Chem. C 125. 2021. P. 6508–6533. <https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.0c10981>.
9. Ahmoye D., Bucevac D., Krstic V. D. Mechanical properties of reaction sintered SiC-TiC composite // Ceram. Int. 44. 2018. P. 14401–14407. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2018.05.050>.
10. Arena H., Coulibaly M., Soum-Glaude A., Jonchere A., Arrachart G., Mesbah A., Pradeilles N., Vandenhende M., Maître A., Deschanel X. Effect of TiC incorporation on the optical properties and oxidation resistance of SiC ceramics // Sol. Energ. Mat. Sol. C. 213. 2020. 110536. <https://doi.org/10.1016/j.solmat.2020.110536>.
11. Guo X., Yang H., Zhu X., Zhang L. Preparation and properties of nano-SiC-based ceramic composites containing nano-TiN // Scripta Mater. 68. 2013. P. 281–284. <https://doi.org/10.1016/j.scriptamat.2012.10.042>.
12. Jang S. H., Kim Y. W., Kim K. J. Effects of Y₂O₃-RE₂O₃ (RE = Sm, Gd, Lu) additives on electrical and mechanical properties of SiC ceramics containing Ti₂CN // J. Eur. Ceram. Soc. 36. 2016. P. 2997–3003. <https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2015.09.042>.
13. Bucevac D., Boskovic S., Matovic B., Krstic V. Toughening of SiC matrix with in-situ created TiB₂ particles // Ceram. Int. 36. 2010. P. 2181–2188. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2010.06.001>.
14. Chen W., Chen J., Zhu M., Zheng J., Ma N.N., Liu X., Chen Z., Huang Z. Fabrication of SiC ceramics with invariable value resistivity in the range of 20–400°C using MAX phase-Ti₃AlC₂ additives // J. Eur. Ceram. Soc. 41. 2021. P. 6248–6254. <https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2021.06.037>.
15. Podbolotov K., Moskovskikh D., Abedi M., Suvorova V., Nepapushev A., Ostrikov K.K. A. Khort, Low-temperature reactive spark plasma sintering of dense SiC-Ti₃SiC₂ ceramics // J. Eur. Ceram. Soc. 43. 2023. P. 1343–1351. <https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2022.11.036>.

References

1. Ruys A. J. Silicon Carbide Ceramics: Structure, Properties and Manufacturing, 2023, pp. 549.
2. Wang X., Gao X., Zhang Z., Cheng L., Ma H., Yang W. Advances in modifications and high-temperature applications of silicon carbide ceramic matrix composites in aerospace: A focused review, J. Eur. Ceram. Soc. 2021, Vol. 41 No. 9, pp. 4671–4688. <https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2021.03.051>.
3. Manikandan E., Agarwal L. A comprehensive review of recent progress, prospect and challenges of silicon carbide and its applications, Silicon 14, 2022, pp. 12887–12900. <https://doi.org/10.1007/s12633-022-01998-9>.
4. Belyakov A. N., Markov M. A., Dyuskina D. A., Bykova A. D., Chekuryaev A. G., Kashtanov A. D. A comparative study of methods for obtaining silicon carbide ceramic materials, Refract. Ind. Ceram. 64, 2023, pp. 299–310. <https://doi.org/10.1007/s11148-024-00842-4>.
5. Li S., Song J., Che Y., Jiao S., He J., Yang B. Advances in molten salt synthesis of non oxide materials, Energ. Environ. Mater, 2023, Vol. 6. <https://doi.org/10.1002/eem2.12339>.
6. Kimura T. Molten salt synthesis of ceramic powders, in: C. Sikalidis (Ed.), Advances in ceramics-synthesis and characterization, processing and specific applications, InTech, 2011, pp. 75–100.
7. Gupta S. K., Mao Y. A review on molten salt synthesis of metal oxide nanomaterials: Status, opportunity, and challenge, Prog. Mater. Sci. 117, 2021, 100734. <https://doi.org/10.1016/j.pmatsci.2020.100734>.
8. Gupta S. K., Mao Y. Recent developments on molten salt synthesis of inorganic nanomaterials: a review, J. Phys. Chem. C 125, 2021, pp. 6508–6533. <https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.0c10981>.

9. Ahmoye D., Bucevac D., Krstic V. D. Mechanical properties of reaction sintered SiC-TiC composite, *Ceram. Int.* 44, 2018, pp. 14401–14407. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2018.05.050>.
10. Arena H., Coulibaly M., Soum-Glaude A., Jonchere A., Arrachart G., Mesbah A., Pradeilles N., Vandenhende M., Maître A., Deschanel X. Effect of TiC incorporation on the optical properties and oxidation resistance of SiC ceramics, *Sol. Energ. Mat. Sol. C.* 213, 2020, 110536. <https://doi.org/10.1016/j.solmat.2020.110536>.
11. Guo X., Yang H., Zhu X., Zhang L. Preparation and properties of nano-SiC-based ceramic composites containing nano-TiN, *Scripta Mater.* 68, 2013, pp. 281–284. <https://doi.org/10.1016/j.scriptamat.2012.10.042>.
12. Jang S. H., Kim Y. W., Kim K. J. Effects of Y₂O₃-RE₂O₃ (RE = Sm, Gd, Lu) additives on electrical and mechanical properties of SiC ceramics containing Ti₂CN, *J. Eur. Ceram. Soc.* 36, 2016, pp. 2997–3003. <https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2015.09.042>.
13. Bucevac D., Boskovic S., Matovic B., Krstic V. Toughening of SiC matrix with in-situ created TiB₂ particles, *Ceram. Int.* 36, 2010, pp. 2181–2188. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2010.06.001>.
14. Chen W., Chen J., Zhu M., Zheng J., Ma N. N., Liu X., Chen Z., Huang Z. Fabrication of SiC ceramics with invariable value resistivity in the range of 20–400°C using MAX phase-Ti₃AlC₂ additives, *J. Eur. Ceram. Soc.* 41, 2021, pp. 6248–6254. <https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2021.06.037>.
15. Podbolotov K., Moskovskikh D., Abedi M., Suvorova V., Nepapushev A., Ostrikov K.K. A. Khort, Low-temperature reactive spark plasma sintering of dense SiC-Ti₃SiC₂ ceramics, *J. Eur. Ceram. Soc.* 43, 2023, pp. 1343–1351. <https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2022.11.036>.

Информация об авторах

В. О. Тарасов — аспирант, старший лаборант;
Е. И. Истомина — кандидат химических наук, старший научный сотрудник;
П. В. Истомин — кандидат химических наук, ведущий научный сотрудник;
А. В. Надуткин — кандидат технических наук, старший научный сотрудник;
И. М. Беляев — кандидат технических наук, научный сотрудник;
В. Э. Грасс — кандидат геолого-минералогических наук, старший научный сотрудник.

Information about the authors

V. O. Tarasov — Graduate Student;
E. I. Istomina — PhD (Chemistry), Researcher;
P. V. Istomin — PhD (Chemistry), Researcher;
A. V. Nadutkin — PhD (Technical), Researcher;
I. M. Belyaev — PhD (Technical), Researcher;
V. E. Grass — PhD (geological and mineralogical), Researcher.

Статья поступила в редакцию 12.06.2025; одобрена после рецензирования 25.08.2025; принята к публикации 27.08.2025.
The article was submitted 12.06.2025; approved after reviewing 25.08.2025; accepted for publication 27.08.2025.