

УДК 621.762.04

DOI dx.doi.org/10.17073/1997-308X-2016-4-51-59

## Экспериментальные исследования и термодинамические расчеты структурно-фазового состава в системе Ti–Si–C при термообработке

© 2016 г. **В.В. Попов, И.И. Горбачев, А.Ю. Пасынков, М.Н. Каченюк, О.В. Сомов**

Институт физики металлов (ИФМ) им. М.Н. Михеева УрО РАН, г. Екатеринбург

Пермский национальный исследовательский политехнический университет (ПНИПУ)

Статья поступила в редакцию 17.06.16 г., подписана в печать 04.08.16 г.

Проведены термодинамические расчеты структурно-фазового равновесия в системе Ti–Si–C при температурах 1100–1400 °C CALPHAD-методом. Представлены расчетные фазовые диаграммы данной системы. Установлено, что 100 % фазы  $\text{Ti}_3\text{SiC}_2$  образуется при стехиометрическом соотношении компонентов. При отклонении содержания углерода или кремния в системе появляются карбид титана, дисилицид титана или карбид кремния. В исследованном температурном диапазоне температура практически не влияет на фазовый состав. Проведено сравнение расчетных данных с экспериментальным определением фазового состава образцов указанной системы после плазменно-искрового спекания механоактивированной порошковой композиции. На практике температура процесса и продолжительность высокотемпературной выдержки значительно влияют на фазовый состав конечного продукта, что связано с ограниченной скоростью твердофазных реакций при синтезе соединений. Полученные образцы имеют размер зерна 1–5 мкм и твердость 4–15 ГПа в зависимости от фазового состава.

**Ключевые слова:** термодинамические расчеты, фазовые диаграммы, карбосилицид титана, плазменно-искровое спекание, фазообразование.

**Попов В.В.** – докт. техн. наук, проф., зав. лабораторией диффузии ИФМ УрО РАН (620990, г. Екатеринбург, ул. С. Ковалевской, 18). E-mail: vpopov@imp.uran.ru.

**Горбачев И.И.** – канд. физ.-мат. наук, ст. науч. сотр. ИФМ УрО РАН. E-mail: gorbachev@imp.uran.ru.

**Пасынков А.Ю.** – канд. физ.-мат. наук, мл. науч. сотр. ИФМ УрО РАН. E-mail: pasynkov@imp.uran.ru.

**Каченюк М.Н.** – канд. техн. наук, доцент кафедры «Материалы, технологии и конструирование машин» ПНИПУ (614990, г. Пермь, Комсомольский пр-т, 29). E-mail: max@pm.pstu.ru.

**Сомов О.В.** – канд. техн. наук, ст. науч. сотр. Научного центра порошкового материаловедения ПНИПУ (614013, г. Пермь, ул. Профессора Поздеева, 6). E-mail: ovsomov@mail.ru.

**Для цитирования:** Попов В.В., Горбачев И.И., Пасынков А.Ю., Каченюк М.Н., Сомов О.В. Экспериментальные исследования и термодинамические расчеты структурно-фазового состава в системе Ti–Si–C при термообработке // Изв. вузов. Порошк. металлургия и функц. покрытия. 2016. No. 4. С. 51–59.

DOI: dx.doi.org/10.17073/1997-308X-2016-4-51-59.

Popov V.V., Gorbachev I.I., Pasynkov A.Yu., Kachenyuk M.N., Somov O.V.

### **Experimental studies and thermodynamic calculations of structural and phase composition for Ti–Si–C system at heat treatment**

Thermodynamic calculations of structural and phase balance in the Ti–Si–C system at 1100–1400 °C was made using the CALPHAD method. The paper demonstrates the calculated phase diagrams of this system. It is found that 100 % of the  $\text{Ti}_3\text{SiC}_2$  phase is formed at the stoichiometric relationship of components. Deviations in the carbon or silicon content lead to the formation of titanium carbide, titanium disilicide, or silicon carbide in the system. The phase composition is virtually not affected by the temperature in the examined temperature range. The paper provides comparison of the calculated data with the experimentally determined phase composition of the said system samples after the spark plasma sintering of the mechanoactivated powder. In practice, the process temperature and the duration of high-temperature soak significantly affect the phase composition of the final product due to the limited speed of solid phase reactions during the synthesis of compounds. The resulting samples have a grain size of 1–5  $\mu\text{m}$  and hardness of 4–15 GPa depending on the phase composition.

**Keywords:** thermodynamic calculations, phase diagrams, titanium silicon carbide, spark plasma sintering, phase formation.

**Popov V.V.** – Dr. Sci. (Tech.), prof., head of the laboratory of diffusion, Institute of Metal Physics (IMP) n.a. M.N. Mikheyev UB RAS (620990, Russia, Ekaterinburg, S. Kovalevskoi str., 18). E-mail: vpopov@imp.uran.ru.

**Gorbachev I.I.** – Cand. Sci. (Phys.-Math.), senior research associate, IMP UB RAS. E-mail: gorbachev@imp.uran.ru.

**Pasynkov A.Yu.** – junior researcher, IMP UB RAS. E-mail: pasynkov@imp.uran.ru.

**Kachenjuk M.N.** – Cand. Sci. (Tech.), associate prof., Department of materials, technology and design of machines, Perm National Research Politechnic University (PNRPU) (614990, Russia, Perm, Komsomolskii pr., 29). E-mail: max@pm.pstu.ru.

**Somov O.V.** – Cand. Sci. (Tech.), senior researcher, Centre of powder material science of PNRPU (614013, Russia, Perm, Professora Pozdeeva str., 6). E-mail: ovsomov@mail.ru.

**Citation:** Popov V.V., Gorbachev I.I., Pasynkov A.Yu., Kachenjuk M.N., Somov O.V. Eksperimental'nye issledovaniya i termodinamicheskie raschety strukturno-fazovogo sostava v sisteme Ti–Si–C pri termoobrabotke. *Izv. vuzov. Poroshk. metallurgiya i funkts. pokrytiya*. 2016. No. 4. С. 51–59. DOI: dx.doi.org/10.17073/1997-308X-2016-4-51-59.

## Введение

Карбосилицид титана  $Ti_3SiC_2$  — это новый перспективный функциональный материал для изготовления деталей и изделий, подвергающихся интенсивному износу, воздействию высоких температур и агрессивных сред. Он имеет слоистое строение на атомарном уровне и, вследствие этого, обладает необычными полезными эксплуатационными свойствами. Карбосилициду титана присущи свойства как керамики, так и металла. Подобно металлам он обладает отличной электро- и теплопроводностью, обрабатываемостью, высоким модулем Юнга и умеренной прочностью на изгиб, стойкостью к термоудару и высоким температурам. Также тернарный карбид дублирует некоторые свойства керамики: хорошее сопротивление окислению до 1200 °С, относительно низкая плотность (~4,52 г/см<sup>3</sup>) и достаточно высокая твердость. Наиболее подробно описание физико-механических и химических свойств  $Ti_3SiC_2$  представлено в работах [1–5].

## Исходные материалы и методики

Термодинамическое моделирование системы Ti–Si–C осуществлялось на основе данных и алгоритма, приведенных в работе [6]. Последний был реализован в Институте физики металлов УрО РАН в виде программы IMP Equilibrium для расчета фазовых равновесий в многокомпонентных системах. Для описания концентрационной и температурной зависимости свободной энергии фаз использовался CALPHAD-метод [5] в сочетании с подрешеточной моделью [8] для конденсированных фаз и моделью регулярного раствора для жидкой фазы.

Состояние равновесия термодинамической системы при постоянных температуре и давлении определяется минимумом ее энергии Гиббса ( $G$ ). Для многофазной многокомпонентной системы эта величина выражается суммой энергий Гиббса сосуществующих фаз.

Расчеты сложных фазовых равновесий и диаграмм состояния требуют знания концентрационных зависимостей энергий Гиббса всех стабильных и метастабильных фаз, которые могут образовываться в соответствующей системе. При термодинамическом моделировании системы Ti–Si–C учитывалась теоретическая возможность формирования следующих фаз:

- твердые растворы на основе объемно-центрированной кубической (ОЦК) и гексагональной плотноупакованной (ГПУ) решеток титана и алмаза кремния;
- стехиометрические фазы: SiC,  $Ti_3Si$ , TiSi,  $TiSi_2$ ,  $Ti_5Si_4$ ,  $Ti_3SiC_2$ ;
- фазы переменной стехиометрии:  $TiC_x$ ,  $Ti_5Si_3C_x$  (T2);
- графит;
- жидкая фаза.

При описании термодинамических свойств фаз внедрения и твердых растворов внедрения применялся формализм фаз с несколькими подрешетками, развитый авторами работ [8–10]. Для фаз с несколькими подрешетками в качестве системы отсчета энергии Гиббса используется смесь соединений постоянного состава, в каждой подрешетке которых содержатся атомы только одного элемента или только вакансии.

Согласно правилам CALPHAD-метода, для построения описания трехкомпонентной системы Ti–Si–C необходимо «сложить» термодинамические описания трех бинарных подсистем Ti–C, Ti–Si и Si–C, добавить параметры, учитывающие взаимодействие трех компонентов, в трехкомпонентных расширениях бинарных фаз и добавить описание трехкомпонентных фаз, если таковые имеются.

Термодинамические описания бинарных систем были получены на основе SGTE для чистых элементов (SGTE — Scientific Group Thermodata Europe — Европейская научная группа по термодинамическим данным).

Описание системы Ti—C взято из [11], поскольку оно к настоящему моменту прошло проверку при моделировании систем более высокого порядка и считается достаточно надежным.

Термодинамическое описание системы Si—C взято из [12]. Набор параметров для данной системы, предложенный в этой работе, вполне подходит для построения описания системы Ti—Si—C, так как он базируется на данных SGTE для чистых элементов [13] и уже был применен для описания нескольких систем более высокого порядка, т.е. достаточно надежен.

Описание системы Ti—Si взято из [14], поскольку является наиболее свежей термодинамической оценкой данной системы, основанной на SGTE, учитывает последние экспериментальные данные и используется в ряде других работ, включающих подсистему Ti—Si.

Значительное число фаз, формирующихся в трехкомпонентной системе Ti—Si—C, — унарные или бинарные. Это графит и стехиометрические фазы бинарных подсистем:  $TiC_x$ , SiC,  $Ti_3Si$ ,  $TiSi$ ,  $TiSi_2$ ,  $Ti_5Si_4$ . Но есть и такие фазы, которые являются трехкомпонентным расширением бинарных фаз: твердые растворы на основе  $\alpha$ - и  $\beta$ -титана и кремния с решеткой алмаза, T2 и жидкая фаза. Кроме того, в системе Ti—Si—C образуется новая по отношению к бинарным подсистемам трехкомпонентная фаза  $Ti_3SiC_2$ .

Для описания трехкомпонентной системы Ti—Si—C была использована термодинамическая оценка системы, выполненная в работах [15, 16]. Набор параметров, предложенный в этих работах, наиболее полно учитывает все имеющиеся данные по системе Ti—Si—C и не только базируется на данных SGTE для чистых элементов [13], но и применяет описания для систем Ti—C, Si—C и Ti—Si, предложенные в работах [11, 12, 14].

Для жидкой фазы использовалась модель регулярного раствора.

В твердых растворах на основе титана кремний растворяется в металлической подрешетке, а углерод — в междоузлиях. Таким образом, подрешеточная формула для этих фаз выглядит следующим образом:  $(Ti, Si)_{a_1}(Va, C)_{a_2}$ .

В кремнии со структурой алмаза могут растворяться как атомы титана, так и углерода, причем оба — в подрешетке кремния, т.е. подрешеточная формула имеет вид  $(Ti, Si, C)_1(Va)_1$ .

У карбида титана  $TiC_x$  подрешеточная формула  $(Ti)_1(Va, C)_1$ .

T2 отличает самый сложный характер распределения элементов по подрешеткам — ее подрешеточная формула  $(Ti, Si)_2(Ti, Si)_3(Ti)_3(Va, C)_1$ .

В настоящей работе принималось, что в графите не растворяются атомы титана и кремния, поэтому для расчета свободной энергии графита использовались выражения, приведенные в публикации SGTE по значениям термодинамических функций для чистых элементов [14]. Для стехиометрических фаз применялись подрешеточные модели, при этом предполагалось, что каждый элемент располагается только в своей подрешетке.

Для экспериментального исследования образующихся при высокотемпературной обработке соединений были изготовлены образцы в виде цилиндров диаметром 20 мм методом плазменно-искрового спекания (ПИС) механоактивированной порошковой композиции  $3Ti + 1,25SiC + 0,75C$ . В качестве исходных материалов использовали порошок титана фракции <300 мкм, зеленый карбид кремния фракции <125 мкм, порошок графита С-1. Механоактивацию шихты проводили в планетарной мельнице САНД при частоте вращения барабана мельницы  $240 \text{ мин}^{-1}$  в атмосфере вакуума ( $P < 10 \text{ Па}$ ) в течение 3 ч. Соотношение масс мелющих тел и обрабатываемого материала соответствовало 7,5 : 1,0. Для исключения загрязнения материала при размоле применялась оснастка, изготовленная из титана.

Плазменно-искровое спекание порошковых композиций осуществлялось на установке «Dr. Synter SPS-1050b» (Япония) в графитовой пресс-форме. Обрабатываемый материал был отделен от графитовой оснастки молибденовой фольгой. Температура варьировалась в пределах 1100—1400 °C, изотермическая выдержка составляла 5 мин, механическое давление — 30 МПа. Температура измерялась пирометром на внешней стороне графитовой матрицы, обернутой, для уменьшения тепловых потерь и выравнивания температуры, графитовым войлоком. Средняя скорость нагрева составляла 80 °C/мин. Величина тока для образцов диаметром 20 мм находилась в диапазоне 1000—1300 А в зависимости от конечной температуры спекания.

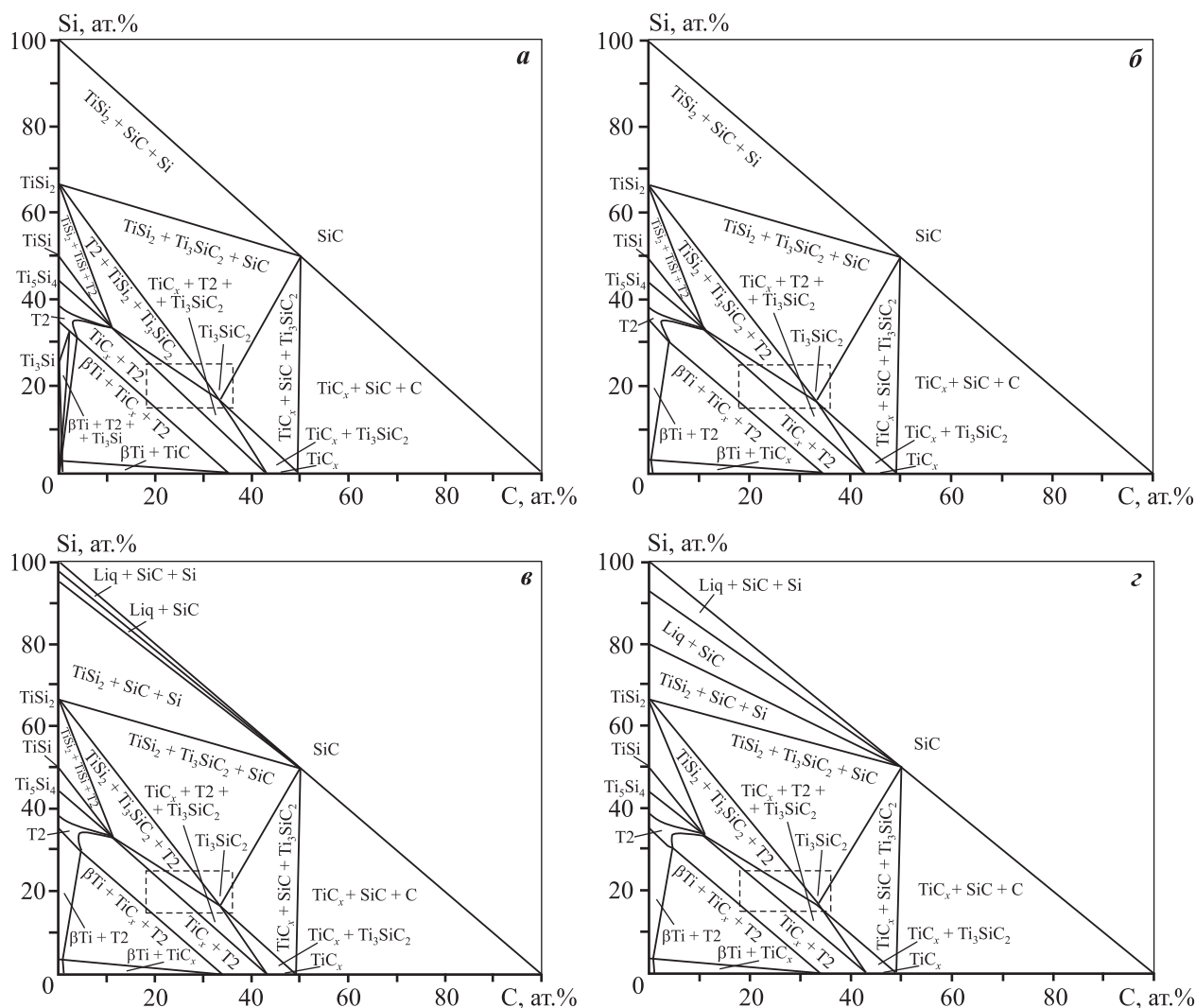
Рентгенофазовый анализ (РФА) синтезированных порошков и материалов на их основе проводили на дифрактометре «Shimadzu-XRD 6000» (Япония) в  $\lambda$ -Co-излучении. Результаты РФА обрабатывали при помощи ПО «Powder Cell».

## Результаты и их обсуждение

На основе приведенного выше термодинамического описания системы Ti—Si—C были построены сечения фазовой диаграммы Ti—Si—C для  $t = 1100\div 1400$  °C. Расчетные сечения фазовых диаграмм представлены на рис. 1, где штриховыми линиями выделена область, для которой были проведены детальные расчеты фазового равновесия. Поскольку большинство фаз, образующихся в системе Ti—Si—C, стехиометрические, то для диапазона  $t = 1100\div 1400$  °C диаграммы состояния системы Ti—Si—C отличаются незначительно (по крайней мере в центре). Заметных отличий всего два: при 1100 °C может образовываться фаза  $Ti_3Si$ , а при 1200 °C — уже нет, и при 1300 и 1400 °C появ-

ляется жидкая фаза. Кроме того, для разных температур несколько различается форма сечения фазы T2. Следует также отметить, что из-за наличия в системе Ti—Si—C множества стехиометрических фаз, трехфазные области на фазовой диаграмме часто граничат не только с двухфазными, но также с трехфазными, а двухфазная область вырождена в линию между ними. Например, область  $TiSi_2 + SiC + Ti_3SiC_2$  граничит с областью  $TiC_x + SiC + Ti_3SiC_2$ , а между ними в виде линии расположена двухфазная область  $SiC + Ti_3SiC_2$ .

Судя по приведенным на рис. 1 сечениям фазовых диаграмм, в зависимости от соотношения компонентов равновесному составу системы могут соответствовать двух- или трехфазные области со следующими фазами: твердый раствор на осно-



**Рис. 1.** Расчетные фазовые диаграммы системы Ti—Si—C для температур 1100 (а), 1200 (б), 1300 (г) и 1400 (з) °C. Штрихом выделена область, для которой были выполнены подробные расчеты

ве  $\beta$ -титана,  $\text{TiC}_x$ ,  $\text{SiC}$ ,  $\text{TiSi}_2$ , T2 и  $\text{Ti}_3\text{SiC}_2$ . Если на сечения фазовых диаграмм, представленных на рис. 1, нанести каноды, то состав и соотношение фаз можно было бы определять непосредственно по фазовой диаграмме, но такой способ несколько неудобен и ненагляден для анализа закономерностей изменения фазового состава системы. Поэтому была проведена серия расчетов, целью которой являлось исследование характера изменения количества и состава фаз в зависимости от количества компонентов. Результаты расчетов приведены в виде трехмерных графиков на рис. 2–8.

Результаты расчетов наглядно демонстрируют, что максимальная (100 %) доля карбосилицида титана в системе  $\text{Ti-Si-C}$  достигается при пропорции компонентов в системе, соответствующей стехиометрическому составу этой фазы:  $\frac{1}{2} \text{Ti}$ ,  $\frac{1}{6} \text{Si}$  и  $\frac{1}{3} \text{C}$ . В исследованной области фазовой диаграммы для всех температур доля  $\text{Ti}_3\text{SiC}_2$  монотонно возрастает при увеличении количеств C и Si до 33,3(3) и 16,6(6) ат.% соответственно, а при превышении указанного соотношения C и Si — убывает.

По сечениям фазовых диаграмм (рис. 1) и зависимости доли  $\text{Ti}_3\text{SiC}_2$  от состава системы (рис. 2) также видно, что в изученной области составов системы карбосилицид титана не образуется вообще при соотношении компонентов в системе ближе к  $\text{Ti-углу}$  фазовой диаграммы от линии, проходящей от ~28 ат.% C, 15 ат.% Si до ~19 ат.% C, 25 ат.% Si.

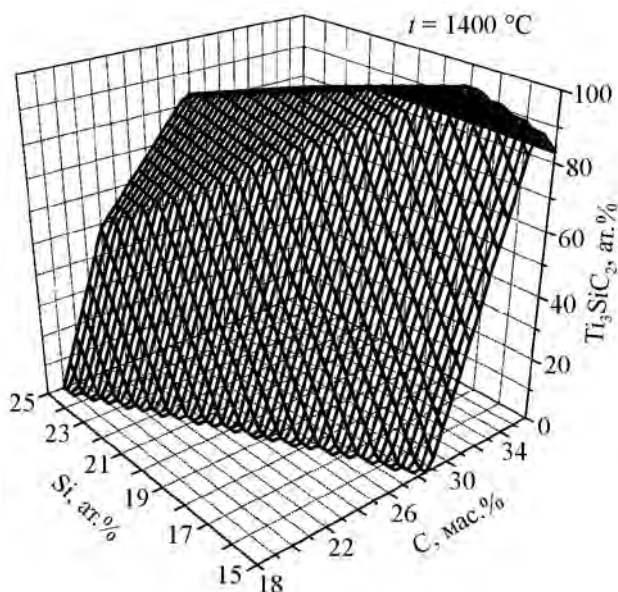


Рис. 2. Зависимость доли фазы  $\text{Ti}_3\text{SiC}_2$  от состава системы

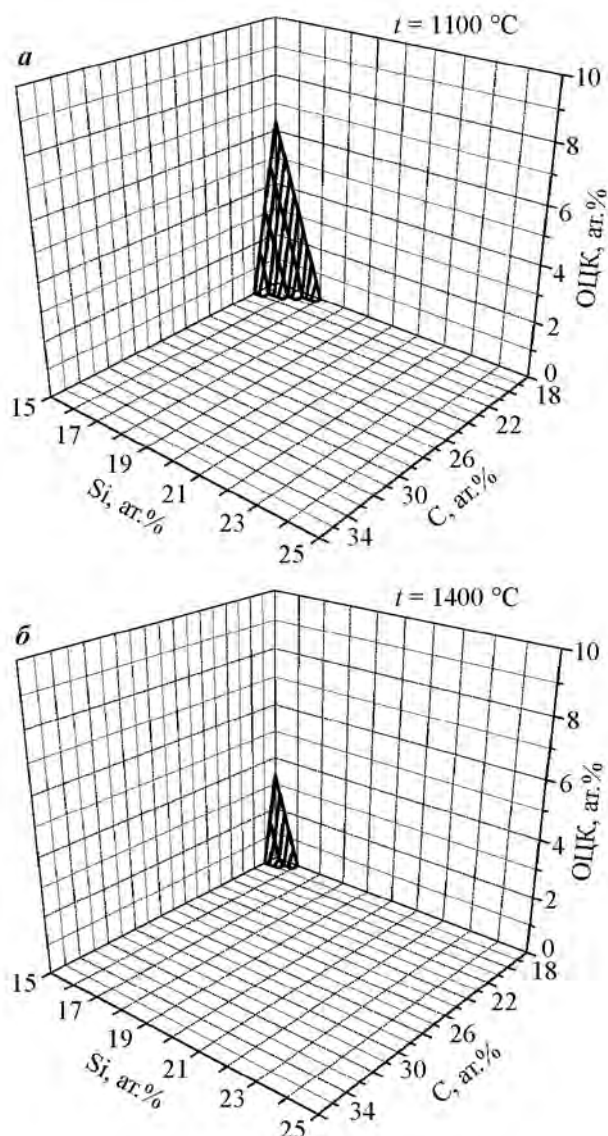


Рис. 3. Зависимость доли твердого раствора на основе  $\beta$ -титана от состава системы

Интересно проследить, как меняется состав кубического карбида титана  $\text{TiC}_x$  (см. рис. 4, б), поскольку эта фаза может встречаться в ходе эксперимента по получению композиционных материалов (КМ) на основе  $\text{Ti}_3\text{SiC}_2$ , и из-за своей различной стехиометрии (и, соответственно, различных параметров решетки) давать различные пики на рентгенограмме. Наиболее далеким от стехиометрического состава (наименьшее значение  $x$ ) этот карбид является в равновесии с твердым раствором на основе  $\beta$ -титана и T2 — здесь его состав примерно соответствует  $\text{TiC}_{0,54}$  для 1100 °C и  $\text{TiC}_{0,5}$  для 1400 °C. В двухфазной области  $\text{TiC}_x + \text{T2}$  величина  $x$  возрастает в направлении к трехфазной области  $\text{TiC}_x + \text{T2} + \text{Ti}_3\text{SiC}_2$ , в которой остается

постоянной, равной  $\sim 0,75$  для  $1100^\circ\text{C}$  и  $\sim 0,77$  для  $1400^\circ\text{C}$ . В двухфазной области  $\text{TiC}_x + \text{Ti}_3\text{SiC}_2$  состав  $\text{TiC}_x$  опять стремится к полностью стехиометрическому  $\text{TiC}$  в направлении к трехфазной области  $\text{TiC}_x + \text{Ti}_3\text{SiC}_2 + \text{SiC}$ , где  $x$  достигает наибольшего значения:  $\sim 0,97$  для  $1100^\circ\text{C}$  и  $\sim 0,96$  для  $1400^\circ\text{C}$ .

Кроме  $\text{TiC}_x$  в исследованном диапазоне составов также может изменяться соотношение элементов в фазе Т2 (см. рис. 6). Больше всего титана ( $\sim 65$  ат.%) и меньше всего углерода (от  $\sim 3,7$  при  $1100^\circ\text{C}$  до  $4,6$  ат.% при  $1400^\circ\text{C}$ ) в трехфазной области ОЦК + Т2 +  $\text{TiC}_x$ . Затем по направлению от  $\text{Ti}$ -угла фазовой диаграммы в двухфазной области

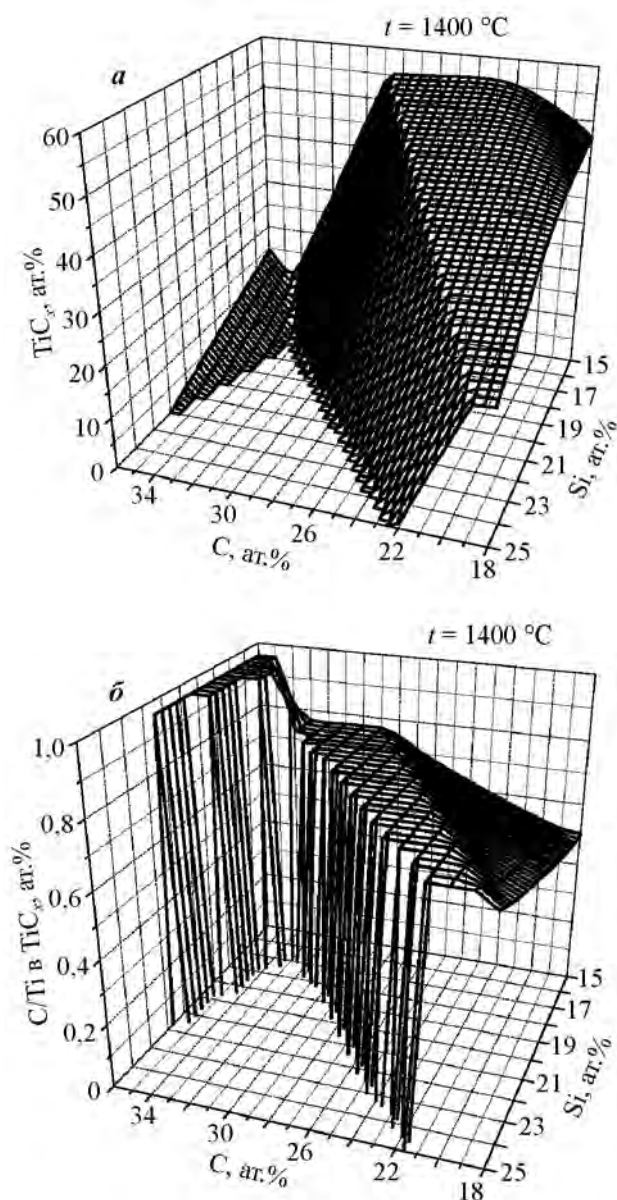


Рис. 4. Зависимость доли (а) и состава (б) фазы  $\text{TiC}_x$  от состава системы

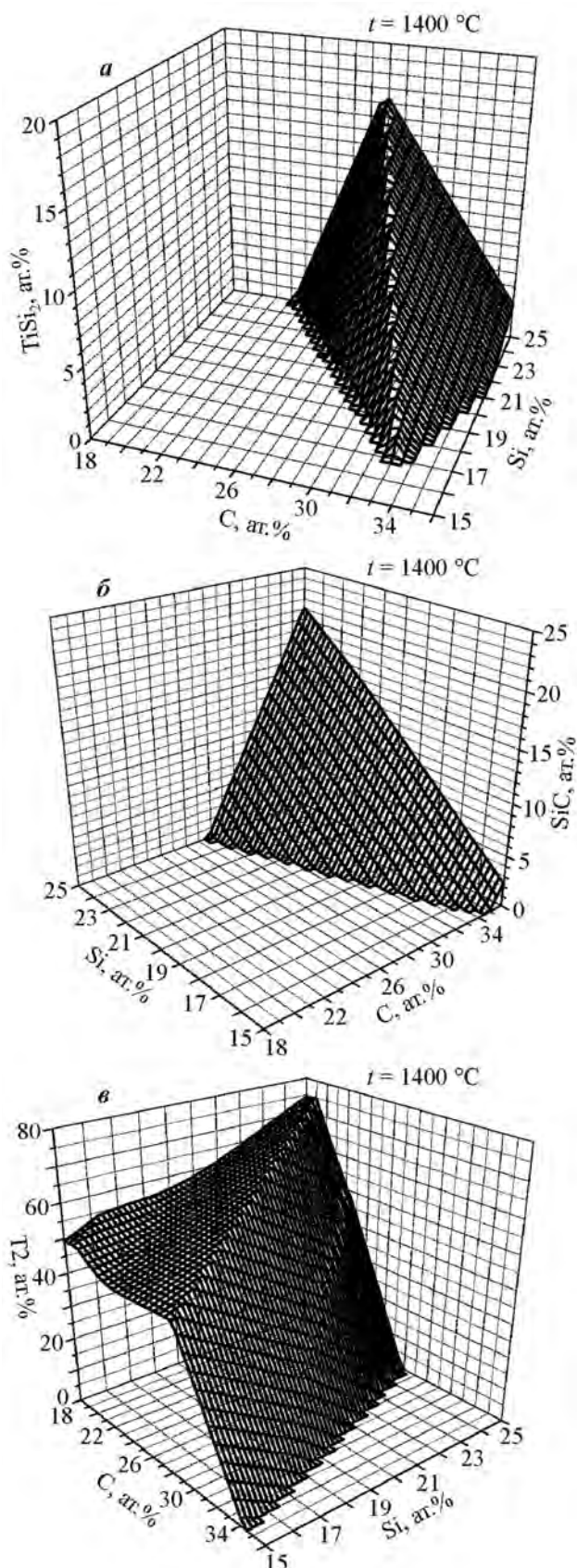


Рис. 5. Зависимость доли фаз  $\text{TiSi}_2$  (а),  $\text{SiC}$  (б) и Т2 (в) от состава системы



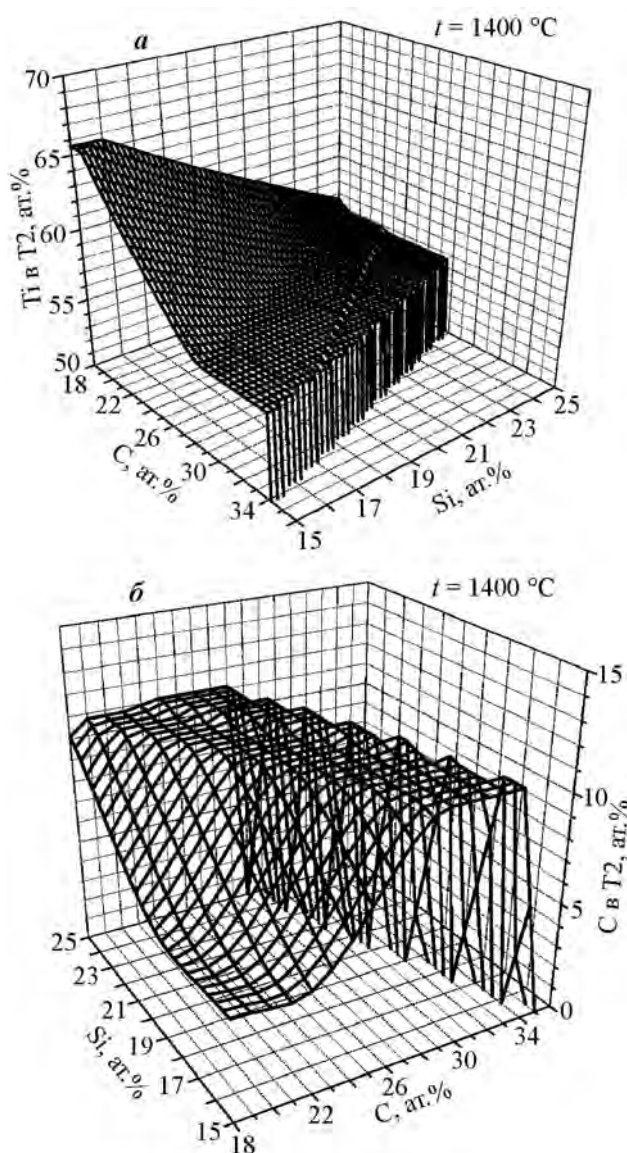


Рис. 6. Зависимость количества Ti (а) и C (б) в фазе T2 от состава системы

T2 +  $TiC_x$  доля титана уменьшается до ~56 ат.% при 1100 °C и ~55,8 ат.% при 1400 °C, а углерода — возрастает до ~10,6 ат.% при 1100 °C и ~10,8 ат.% при 1400 °C. Это соотношение остается постоянным в трехфазной области T2 +  $TiC_x$  +  $Ti_3SiC_2$  и еще раз изменяется в том же направлении при переходе через двухфазную область T2 +  $Ti_3SiC_2$  к трехфазной T2 +  $TiSi_2$  +  $Ti_3SiC_2$ , в которой составляет ~55,6 ат.% Ti и ~11,1 ат.% C для всех температур.

Остальные фазы (кроме ОЦК) не меняют свой состав, а закономерности изменения их количества тривиальным образом определяются из фазовой диаграммы, поэтому не нуждаются в специальных комментариях.

Как следует из результатов термодинамиче-

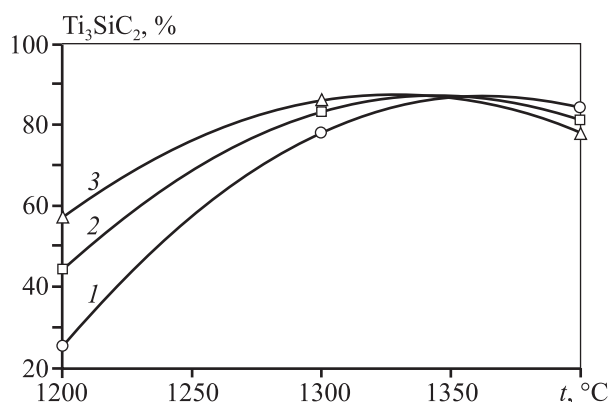
ского моделирования системы Ti—Si—C, основной фазой при мольном соотношении исходных компонентов  $3Ti + 1,25SiC + 0,75C$  является карбосилицид титана. Однако проведенный РФА полученных ПИС-методом образцов показал, что во всех исследованных образцах помимо карбосилицида титана присутствует карбид титана (см. таблицу) в количестве от 14 до 75 %, что может быть следствием либо изменения состава образцов в результате испарения кремния, либо присутствия примесей, которые приводят к распаду некоторого количества карбосилицида титана с образованием карбида титана.

Из результатов термодинамических расчетов следует, что в системе Ti—Si—C при соотношении  $Ti : Si : C = 3 : 1,25 : 2$  могут образовываться фазы  $TiSi_2$  (~5 %) и  $SiC$  (~2 %), однако их количество в полученных образцах оказалось невелико (на границе чувствительности РФА).

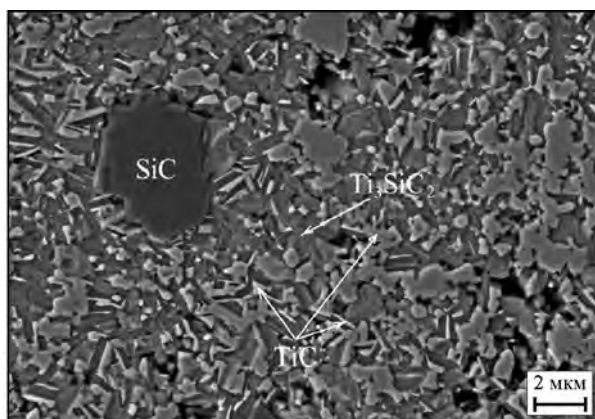
Результаты термодинамического моделирования говорят об отсутствии влияния температуры на равновесную долю карбосилицида титана в системе вблизи соотношения  $Ti : Si : C = 3 : 1 : 2$ . Однако при синтезе образцов методом ПИС было обнаружено, что на количество  $Ti_3SiC_2$  в образцах влияет как время изотермической выдержки, так и температура (рис. 7). Это может быть связано с ограниченной скоростью синтеза соединений из исходных компонентов, происходящего преимущественно в твердой фазе без плавления основных составляющих системы. Это следует и из анализа влияния времени выдержки на фазовый состав. При возрастании  $\tau$  доля карбосилицида титана повышается при температурах 1200 и 1300 °C. При

#### Фазовый состав образцов $3Ti + 1,25SiC + 0,75C$ при различных параметрах ПИС

Режим ПИС		Содержание фаз, %		
$t, ^\circ C$	$\tau, \text{мин}$	$Ti_3SiC_2$	TiC	$Ti_5Si_3$
1200	1	25	75	0
1200	5	44	56	0
1200	25	57	21	22
1300	1	78	22	0
1300	5	83	17	0
1300	25	86	14	0
1400	1	84	16	0
1400	5	81	19	0
1400	25	78	22	0



**Рис. 7.** Влияние температуры и времени изотермической выдержки на количество фазы карбосилицида в образцах  $\tau = 1$  мин (1), 5 мин (2) и 25 мин (3)



**Рис. 8.** СЭМ-изображение структуры КМ на основе карбосилицида титана

$t = 1400 ^\circ\text{C}$  его содержание незначительно снижается.

С ростом температуры спекания увеличивается и продолжительность нахождения системы при температуре выше начальной температуры синтеза соединений, поэтому происходит постепенное возрастание доли карбосилицида титана. Некоторое уменьшение содержания фазы  $\text{Ti}_3\text{SiC}_2$  при  $t = 1400 ^\circ\text{C}$  связано, вероятно, с испарением кремния как наиболее летучей составляющей системы и с изменением элементного состава. При этом, как и следует из рис. 5, а и в, наблюдаются снижение содержание карбосилицида титана и увеличение доли карбида титана.

Микроструктура одного из образцов КМ на основе карбосилицида титана представлена на рис. 8. В структуре присутствуют фаза карбосилицида титана, зерна карбида титана и небольшое количество зерен карбида кремния.

Твердость полученных материалов зависит от фазового состава и изменяется от 4 до 15 ГПа с увеличением доли карбида титана.

## Заключение

Термодинамическое моделирование системы  $\text{Ti—Si—C}$  позволило в первом приближении определить оптимальное соотношение компонентов исходной порошковой смеси для проведения процесса ПИС на экспериментальных образцах с целью получения максимального содержания фазы карбосилицида титана. Термодинамические расчеты содержания фаз согласуются с данными экспериментальных исследований.

Полученные результаты термодинамического моделирования системы  $\text{Ti—Si—C}$  могут быть использованы при анализе количества и состава сопутствующих фаз при синтезе карбосилицида титана, для расчета температуры образования карбосилицида титана и других фаз, что позволит оптимизировать режимы получения материалов с заданной структурой с целью достижения высоких эксплуатационных качеств изделий машиностроения на основе карбосилицида титана.

*Исследования выполнены при финансовой поддержке Министерства образования и науки РФ — проект № 14.574.21.0065 (RFMEFI57414X0065) «Исследования и разработка технологии получения и обработки функционального наноструктурированного износостойкого материала на основе карбосилицида титана для изделий машиностроения».*

*Отраженные в публикации результаты представлены в части 2 отчета о прикладных научных исследованиях.*

## Литература/References

1. Barsoum M.W. The  $\text{M}_{N+1}\text{AX}_N$ : A new class of solids: Thermodynamically stable nanolaminates. *Prog. Solid State Chem.* 2000. Vol. 28. P. 201—281.
2. Sarkar D., Kumar B.V. Manoj, Basu Sarkar B. Understanding the fretting wear of  $\text{Ti}_3\text{SiC}_2$ . *J. Eur. Ceram. Soc.* 2006. Vol. 26. No. 13. P. 2441—2452.
3. Barsoum M.W., Barsoum T. El-Raghy, synthesis and characterization of a remarkable ceramic:  $\text{Ti}_3\text{SiC}_2$ . *J. Am. Ceram. Soc.* 1996. Vol. 79. No. 7. P. 1953—1956.
4. Barsoum M.W., El-Raghy T., Rawn C.J. Thermal properties of  $\text{Ti}_3\text{SiC}_2$ . *J. Phys. Chem. Solids.* 1999. Vol. 60. No. 4. P. 429—439.
5. Barsoum M.W., Brodtkin D., El-Raghy T. Formation and



- thermal stability of amorphous Ti—Si—C alloys. *Scr. Mater.* 1997. Vol. 3. No. 5. P. 535—541.
6. *Popov V.V., Gorbachev I.I.* Analiz rastvorimosti karbidov, nitridov i karbonitridov v stalyakh metodami komp'yuternoi termodinamiki. I. Opisanie termodinamicheskikh svoystv. Metod rascheta [The analysis of solubility of carbides, nitrides and carbonitrides in steel by methods of computer thermodynamics. I. Description of thermodynamic properties. Computational method]. *Fizika metallov i metallovedenie*. 2004. Vol. 98. No. 4. P. 11—21.
  7. *Saunders N., Miodownik A.D.* Calphad: Calculation of phase diagrams, a comprehensive guide (Pergamon Materials Series). Vol. 1. Ed. R.W. Cahn. Oxford: Pergamon, 1998.
  8. *Sandman B., Agren J.* A regular solution model for phase with several components and sublattices, suitable for computer applications. *J. Phys. Chem. Solids*. 1981. Vol. 42. No. 4. P. 297—301.
  9. *Hillert M., Staffansson L.-I.* The regular solution model for stoichiometric phases and ionic melts. *Acta Chem. Scand.* 1970. Vol. 24. No. 10. P. 3618—3626.
  10. *Harvig H.* An extended version of the regular solution model for stoichiometric phases and ionic melts. *Acta Chem. Scand.* 1971. Vol. 25. No. 9. P. 3199—3204.
  11. *Dumitrescu L.F.S., Hillert M., Sundman B.* A Reassessment of Ti—C—N based on a critical-review of available assessments of Ti—N and Ti—C. *Z. Metallkd.* 1999. Bd. 90. S. 534—541.
  12. *Gröbner J., Lukas H. L., Aldinger F.* Thermodynamic calculation of the ternary system Al—Si—C. *CALPHAD*. 1996. Vol. 20. No. 2. P. 247—254.
  13. *Dinsdale A.T.* SGTE data for pure elements. *CALPHAD*. 1991. Vol. 15. No. 4. P. 317—425.
  14. *Seifert H.J., Lukas H.L., Petzow G.* Thermodynamic optimization of the Ti—Si system. *Z. Metallkd.* 1996. Bd. 87. No. 1. S. 2—13.
  15. *Du Y., Schuster J.C.* Experimental and thermodynamic investigations in the Ti—Si—C system. *Ber. Bunsen-Ges. Phys. Chem.* 1998. Bd. 102. No. 9. S. 1185—1188.
  16. *Du Y., Schuster J.C., Seifert H.J., Aldinger F.* Experimental investigation and thermodynamic calculation of the titanium—silicon—carbon system. *J. Am. Ceram. Soc.* 2000. Vol. 83. No. 1. P. 197—203.