

УДК 621.762.2 + 536.46

DOI dx.doi.org/10.17073/1997-308X-2020-41-54

Особенности синтеза керамических композитов, дискретно армированных углеродными волокнами и формирующимися в волне горения *in situ* волокнами карбида кремния

© 2020 г. С. Воротыло, Е.А. Левашов, А.Ю. Потанин, П.А. Логинов, Н.В. Швындина

Национальный исследовательский технологический университет (НИТУ) «МИСИС», г. Москва

Статья поступила в редакцию 30.10.19 г., доработана 11.12.19 г., подписана в печать 13.12.19 г.

Предложен новый метод получения керамоматричного композиционного материала на основе карбида кремния, упрочненного дискретными углеродными волокнами и монокристаллическими нановолокнами карбида кремния. В зависимости от макрокинетических характеристик процесса горения на поверхности углеродных волокон могут формироваться диффузионные слои, керамические частицы карбида кремния либо нановолокна карбида кремния диаметром 10–50 нм и длиной 15–20 мкм. Исследована стадийность химических превращений и структурообразования в волне горения смесей Si–C–C₂F₄ и Si–C–C₂F₄–Ta. Выращенные в волне горения нановолокна карбида кремния имели высокую кристалличность и бездефектную границу раздела TaSi₂/SiC. Разориентировка решеток на границе раздела составляет порядка 6 %. Нановолокна релаксируют механические напряжения во время роста за счет вращения вокруг своей оси, совпадающей с направлением роста. Оптимальная температура горения для роста нановолокон карбида кремния составляет 1700 К при соотношении C₂F₄ : C = 2 в реакционной смеси. Нижний порог роста нановолокон карбида кремния определяется снижением выхода реакционно-способных фторидов, тогда как более высокий порог обусловлен отказом механизма блокировки адсорбции на поверхности нановолокон и дестабилизацией капли TaSi₂ + Si. Горячим прессованием получены дискретно армированные углеродными волокнами и нановолокнами карбида кремния композиты с керамической матрицей SiC–TaSi₂, имеющие относительную плотность 98 %, твердость 19 ГПа, прочность на изгиб 420 МПа, трещиностойкость 12,5 МПа·м^{1/2}. Установлено увеличение прочности границы раздела «углеродное волокно – матрица», в результате которого вытягивание углеродных волокон из матрицы в значительной степени подавляется.

Ключевые слова: СВС, керамические композиты, карбид кремния, углеродные волокна, нановолокна.

Воротыло С. – аспирант кафедры порошковой металлургии и функциональных покрытий (ПМиФП) Национального исследовательского технологического университета (НИТУ) «МИСИС» (119049, г. Москва, Ленинский пр-т, 4). E-mail: stepan.vorotylo@gmail.com.

Левашов Е.А. – докт. техн. наук, проф., акад. РАЕН, зав. кафедрой ПМиФП НИТУ «МИСИС», директор Научно-учебного центра (НУЦ) СВС МИСИС–ИСМАН. E-mail: levashov@shs.misis.ru.

Потанин А.Ю. – канд. техн. наук, науч. сотр. НУЦ СВС МИСИС–ИСМАН. E-mail: a.potantin@inbox.ru.

Логинов П.А. – канд. техн. наук, науч. сотр. НУЦ СВС МИСИС–ИСМАН. E-mail: pavel.loginov.misis@list.ru.

Швындина Н.В. – инженер НУЦ СВС МИСИС–ИСМАН. E-mail: natali19-03@list.ru.

Для цитирования: Воротыло С., Левашов Е.А., Потанин А.Ю., Логинов П.А., Швындина Н.В. Особенности синтеза керамических композитов, дискретно армированных углеродными волокнами и формирующимися в волне горения *in situ* волокнами карбида кремния. *Известия вузов. Порошковая металлургия и функциональные покрытия*. 2020. No. 1. С. 41–54. DOI: dx.doi.org/10.17073/1997-308X-2020-41-54.

Vorotilo S., Levashov E.A., Potanin A.Yu., Loginov P.A., Shvyndina N.V.

Features of synthesizing ceramic composites discretely reinforced by carbon fibers and SiC nanowires formed *in situ* in the combustion wave

A new method is proposed for the engineering of SiC-based ceramic-matrix composite materials strengthened by discrete carbon fibers and single-crystal silicon carbide nanowires. Depending on the macrokinetic characteristics of the combustion process, either diffusion layers, particles of silicon carbide or silicon carbide nanowires with a diameter of 10–50 nm and a length of 15–20 μm can be formed on the surface of carbon fibers. The sequence of chemical transformations and structure formation in the combustion wave of Si–C–C₂F₄ and Si–C–C₂F₄–Ta mixtures was studied. Silicon carbide nanowires formed in the combustion wave had high crystallinity and a defect-free TaSi₂/SiC interface. The misorientation of the lattices at the interface is about 6 %. Nanowires are able to relax the mechanical stresses during growth via the rotation along the growth direction. The optimal combustion temperature for the growth of silicon carbide nanofibers is 1700 K at a ratio of C₂F₄ : C = 2. The lower temperature threshold for the growth of silicon carbide nanowires is caused by a decrease in the yield of reactive fluorides, while the upper temperature threshold is caused by a failure of the adsorption blocking mechanism on the surface of the nanofibers and the destabilization of the TaSi₂ + Si eutectic droplet. Composites with a SiC–TaSi₂ ceramic matrix and a relative density of 98 %, a hardness of 19 GPa, a flexural strength of 420 MPa, and a fracture toughness of 12.5 MPa·m^{1/2} were obtained by hot pressing. An increase in the strength of the carbon fiber-matrix interface has manifested in the suppression of carbon fiber pull-out from the matrix.

Keywords: SHS, ceramic composites, SiC, carbon fibers, nanowires.

Vorotilo S. – postgraduate student of the Department of powder metallurgy and functional coatings (PM&FC) of National University of Science and Techniligy (NUST) «MISIS» (119049, Russia, Moscow, Leninskii pr., 4). E-mail: stepan.vorotylo@gmail.com.

Levashov E.A. – Dr. Sci. (Tech.), prof., acad. of Russian Academy of Natural Science, chair of the Department of PM&FC of NUST «MISIS», head of the Scientific-Educational Centre of SHS of MISIS–ISMAN. E-mail: levashov@shs.misis.ru.

Potantin A.Yu. – Cand. Sci. (Tech.), research scientist of the Scientific-Educational Centre of SHS of MISIS–ISMAN. E-mail: a.potantin@inbox.ru.

Loginov P.A. – Cand. Sci. (Tech.), research scientist of the Scientific-Educational Centre of SHS of MISIS–ISMAN. E-mail: pavel.loginov.misis@list.ru.

Shvyndina N.V. – engineer of the Scientific-Educational Centre of SHS of MISIS–ISMAN. E-mail: natali19-03@list.ru.

Citation: Vorotilo S., Levashov E.A., Potantin A.Yu., Loginov P.A., Shvyndina N.V. Features of synthesizing ceramic composites discretely reinforced by carbon fibers and SiC nanowires formed *in situ* in the combustion wave. *Izvestiya Vuzov. Poroshkovaya Metallurgiya i Funktsional'nye Pokrytiya (Universities' Proceedings. Powder Metallurgy and Functional Coatings)*. 2020. No. 1. P. 41–54 (In Russ.). DOI: dx.doi.org/10.17073/1997-308X-2020-41-54.

Введение

Для повышения надежности и прочности композиционных материалов применяется армирование матрицы непрерывными или дискретными волокнами [1]. Для армирования зачастую используют углеродные волокна (C_B), которые обладают выдающимися механическими свойствами и доступны на рынке. Упрочненные волокнами керамоматричные композиты (КМК) при превышении предела прочности матрицы испытывают не одностадийное хрупкое разрушение, а многоступенчатое разрушение с вытягиванием волокон из матрицы [2].

Благодаря высокой удельной прочности, термостойкости и стойкости к окислению КМК широко применяются в тонкостенных легковесных конструкциях авиационно-космического назначения [3, 4]. Однако потенциал КМК не удается полностью реализовать по причине недостаточной адгезионной прочности сцепления волокон с матрицей. При нагружении поверхность раздела «волокно–матрица» разрушается, приводя к вытягиванию волокон из матрицы [5]. Ключевая роль адгезии волокна к матрице отмечена при армировании как дискретными, так и непрерывными волокнами [2, 6].

Одним из технических решений данной проблемы является осаждение на поверхности углеродных волокон повышающих адгезию наноструктур, например нановолокон карбида кремния ($SiC_{НВ}$) [7–11]. Помимо роста адгезии, $SiC_{НВ}$ улучшают передачу нагрузки на границе раздела «волокно–матрица» и, соответственно, повышают прочность композита вне зависимости от используемой матрицы [12–16]. Если диаметр карбидокремниевых нановолокон $SiC_{НВ}$ достаточно мал ($d < 40$ нм), а кристаллическая структура характеризуется низкой степенью дефектности, то такие нановолокна

обладают прочностью до 80 ГПа и модулем Юнга до 620 ГПа [1]. Упрочнение карбидокремниевой матрицы SiC карбидокремниевыми нановолокнами позволило авторам [14] увеличить высокотемпературную (при 1400 °С) прочность самосвязанного композита на 30–60 %. При упрочнении волокнами углерода (C_B) и нановолокнами карбида кремния ($SiC_{НВ}$) отмечен заметный прирост прочности и трещиностойкости [13, 17]. Равномерного распределения нановолокон $SiC_{НВ}$ в порошковой смеси можно достичь в том случае, если волокна формируются в процессе синтеза, т.е. *in situ*. Керамика на основе SiC с *in situ* выращенными нановолокнами $SiC_{НВ}$ обладает повышенной на 130 % прочностью и трещиностойкостью [1].

Синергетический эффект двойного армирования волокнами углерода и карбида кремния возможен лишь при равномерном распределении монокристаллических волокон $SiC_{НВ}$ на поверхности углеродных волокон и в объеме керамической матрицы. Для решения данной задачи предложено использование самораспространяющегося высокотемпературного синтеза (СВС). Дискретные углеродные волокна смешиваются с реакционными смесями, содержащими газифицирующие добавки. Во фронте горения происходит образование горячей смеси реакционных газов, которые действуют как эффузивный газовый источник [18]. Для формирования одномерных карбидокремниевых наноструктур требуемой геометрии и кристаллической структуры необходим тщательный подбор макрокинетических параметров горения. Исследования горения в системе $Si-C-C_2F_4$ [19] показали возможность реализации двух режимов горения: низкотемпературного (температура горения $T_r =$

= 1300÷1500 К, скорость горения $U_T = 0,3 \pm 0,6$ мм/с) и высокотемпературного ($T_T = 2330 \pm 2410$ К, $U_T = 0,7 \pm 2,8$ мм/с). Режим горения зависел от диаметра прессовки ($d = 10 \pm 30$ мм) и соотношения реагентов $C_2F_4 : C$ в смеси. Варьирование параметров позволило контролировать температуру и скорость горения, что принципиально важно для *in situ* формирования карбидокремниевых волокон.

Цель данной работы — анализ механизмов фазо- и структурообразования керамической матрицы и роста карбидокремниевых наноструктур в зависимости от макрокинетических параметров горения и использованного катализатора, выявление наиболее благоприятных условий *in situ* формирования карбидокремниевых нановолокон ($SiC_{нв}$), а также исследование структуры и свойств компактного дискретно армированного композита $SiC-TaSi_2$, упрочненного дискретными углеродными волокнами (C_B) и карбидокремниевыми нановолокнами ($SiC_{нв}$).

1. Материалы и методы

В качестве дискретной упрочняющей фазы использовали высокопрочные турбостратные углеродные волокна марки УТ-900И (длина 1—2 мм, диаметр 7 мм, модуль Юнга 230 ГПа). В состоянии поставки волокна покрыты слоем аппрета. Первичные исследования показали, что аппрет разлагается в зоне прогрева реакционной смеси и не оказывает влияния на рост карбидокремниевых нановолокон, поэтому отмывку углеродных волокон от аппрета не проводили. В качестве газифицирующего агента в реакционные смеси добавляли порошок политетрафторэтилена ($d < 74$ мкм). Исследовали горение 8-ми реакционных смесей в системах $Si-C-C_2F_4$ и $Si-C-C_2F_4-Ta$ (табл. 1). Смесей готовили с использованием порошков кремния марки КЭФ ($d <$

< 63 мм), сажи марки П804, тантала марки ТаПМ ($d < 74$ мм) и тефлона марки ТОМФЛОН.

Температуру горения регулировали, меняя молярное соотношение реагентов $C_2F_4 : C$ в интервале 0,5—2,0 и диаметр прессовки реакционной смеси, как было предложено в работе [19]. Кроме того, добавленные углеродные волокна (0—30 об.%) выступали в качестве инертного наполнителя и снижали температуру и скорость горения смеси.

Адиабатическую температуру горения ($T_{ад}$) рассчитывали с использованием программного комплекса ISMAN «Thermo». Термодинамические параметры реакций определяли с помощью открытой базы данных FACT.

Механоактивацию (МА) реакционных смесей проводили в планетарной центробежной мельнице «Активатор-2S» (ОАО «Активатор», г. Новосибирск) в течение 10 мин (частота вращения барабанов 694 об/мин) в стальных барабанах со стальными шарами (диаметр шаров 8 мм, соотношение шаров и реакционной смеси 20 : 1). Горение инициировали вольфрамовой спиралью, нагреваемой прямым пропусканием тока. Синтез осуществляли в СВС-реакторе типа «бомба постоянного давления» ($V = 0,03$ м³, атмосфера аргона, $P = 0,5$ МПа). Возникающие во время синтеза газы затем барботировали через наполненную водой полимерную емкость для гидролиза газообразных фторидов. Образовавшуюся плавиковую кислоту нейтрализовали $CaCO_3$.

В силу интенсивного газовыделения в процессе горения СВС-продукты получали в виде высокопористых хрупких агломератов. Для предотвращения разрушения нановолокон продукты горения размалывали в валковой мельнице с использованием стального барабана и стальных шаров ($d = 12$ мм). Соотношение шаров и размалываемого материала составляло 10 : 1, частота вращения валков —

Таблица 1. Состав и адиабатическая температура исследованных реакционных смесей

Смесь	Состав, %				$C_2F_4 : C$	$T_{ад}, K$
	Si	C	C_2F_4	Ta		
1	53,03	9,09	37,88	—	0,5	2780
2	50,00	5,36	44,64	—	1,0	2813
3	44,21	3,16	52,63	—	2,0	2828
4	47,30	2,03	50,68	—	3,0	2834
1.1	43,92	6,27	26,14	23,66	0,5	2710
2.2	43,12	3,96	33,00	19,91	1,0	2825
3.3	39,32	2,41	40,12	18,15	2,0	2836
4.4	42,03	1,58	39,41	16,98	3,0	2842

60 об/мин, продолжительность размола — 1 ч. Суммарное натирание железа не превышало 0,5 %.

Для подготовки навесок и измерения потери массы образцов после горения применяли аналитические весы AND1 марки GR-202 (A&D, Япония) с точностью 10—4 г. Температуры горения смесей (T_r) измеряли вольфраморениевыми микротермопарами ВР5/ВР20.

Микроструктурные исследования проводили с использованием сканирующих электронных микроскопов «Hitachi 3400N» (Hitachi, Япония) и JSM7600F (Jeol, Япония) и просвечивающего электронного микроскопа JEM2100 (Jeol, Япония). Образцы для просвечивающей электронной микроскопии изготавливали с помощью сфокусированного ионного пучка на установке «FEI Quanta 200 3D FIB» (FEI, Hillsboro, США). Фазовый анализ выполняли на установке «Rigaku MiniFlex» ($\text{CuK}\alpha$ -излучение, $2\theta = 10\div 110$ град).

Полученные порошки консолидировали на установке горячего прессования (ГП) DSP-515 SA (Dr. Fritsch Sondermaschinen GmbH, Германия) при давлении 40 МПа, температуре 1500 °С, времени спекания 10 мин, скорости нагрева 50 °С/мин.

Прочность на трехточечный изгиб (σ) и трещиностойкость (K_{Ic}) измеряли на установке LF-100KN (Walter + Bai, Швейцария) в соответствии с ISO 3325-5. Твердость по Виккерсу определяли на установке «Wolpert 600 MRD» (Wolpert, Нидерланды).

2. Результаты и их обсуждение

Состав поверхности углеродных волокон и микроструктура керамической матрицы в продуктах горения в значительной степени определялись

составом реакционной смеси и диаметром шихтовых брикетов. В зависимости от состава смеси и диаметра прессовок температура горения изменялась в интервале $T_r = 1300\div 2400$ К. Соответственно, данный интервал был выбран для термодинамической оценки реакционных механизмов горения.

2.1. Влияние состава реакционной смеси на механизм роста $\text{SiC}_{\text{нв}}$ и морфологию продуктов горения

2.1.1. Смесей $\text{C}_B/\text{Si}-\text{C}-\text{C}_2\text{F}_4$

Во всех исследованных смесях $\text{Si}-\text{C}-\text{C}_2\text{F}_4$ (см. табл. 1, составы 1—4) фронт горения ($T_r = 1320\div 1420$ К) распространялся в стационарном режиме со скоростью 0,3—0,6 мм/с. Методом РФА в продуктах горения выявлены высокотемпературная модификация β -SiC, низкотемпературная модификация α -SiC и непрореагировавший кремний.

Рис. 1 демонстрирует микроструктуру поверхности углеродных волокон (рис. 1, а) и матрицы SiC (рис. 1, б) в продуктах горения смесей $\text{Si}-\text{C}-\text{C}_2\text{F}_4$. Поверхность углеродных волокон лишь частично покрыта равноосными наночастицами β -SiC_{нч}. Керамическая матрица состоит из пористых агломератов размером 10—20 мкм, включающих закристаллизовавшиеся капли кремния и зерна SiC величиной 0,3—0,7 мкм. Исследование поверхности C_B методом просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ) (рис. 2) показало образование отдельных поликристаллических нановолокон β -SiC длиной 100 нм и диаметром 15 нм, покрытых слоем аморфной фазы (предположительно углерода). Первичные кристаллиты β -SiC формируются внутри аморфной матрицы, состоящей из Si и C. В систему не вводились катализаторы

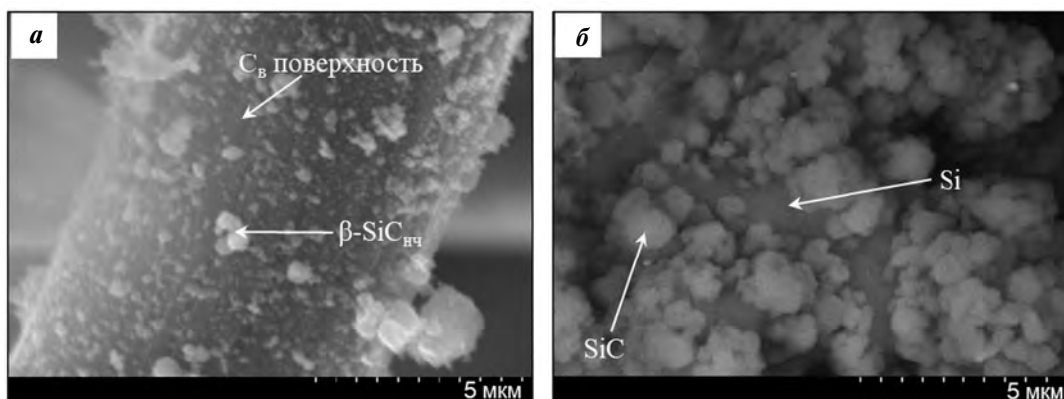


Рис. 1. Продукты горения смеси 2 (соотношение $\text{C}_2\text{F}_4 : \text{C} = 1$, $d = 15$ мм) с 5 % C_B . Представлены СЭМ-изображения поверхности волокон (а) и агломератов SiC в матрице (б)

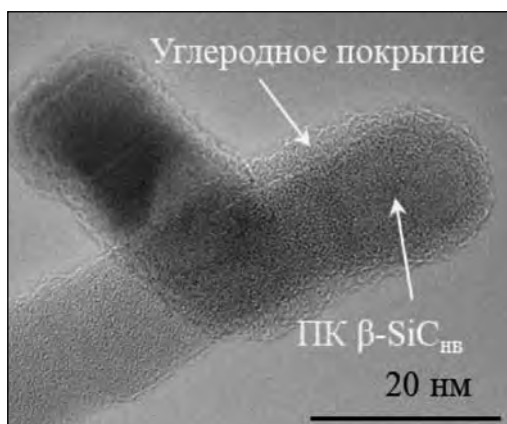
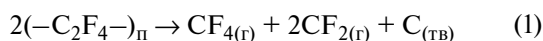


Рис. 2. ПЭМ-изображение ПК нановолокна β -SiC_{нв}

ры, и частично кристаллизованные нановолокна SiC не имеют на своем торце характерных каплевидных образований, что свидетельствует о росте данных нановолокон по механизму пар—кристалл (ПК). Соответственно, такие нановолокна обозначены как ПК β -SiC_{нв}.

В табл. 2 представлены температуры горения смесей Si—C—C₂F₄ и фазовый состав продуктов горения. В последних содержится значительное количество непрореагировавшего кремния, который способен взаимодействовать с углеродными волокнами при последующем горячем прессовании СВС-продуктов.

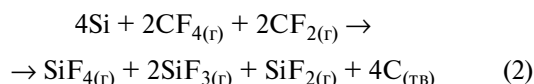
Предположительно, формирование β -SiC_{нч} и ПК β -SiC_{нв} на поверхности волокон C_в происходит по реакциям (1)—(5). В зоне прогрева полимеризованный тефлон (—C₂F₄—)_п плавится и разлагается с образованием газообразных реакционных димеров [20]:



$$(\Delta G_{1300\text{ К}} = -212 \text{ кДж/моль},$$

$$\Delta G_{2400\text{ К}} = -282 \text{ кДж/моль}).$$

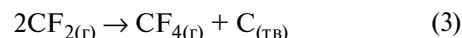
Газообразные CF₄ и CF₂ реагируют с Si с образованием фторидов кремния:



$$(\Delta G_{1300\text{ К}} = -205 \text{ кДж/моль},$$

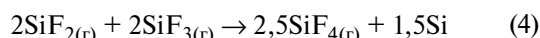
$$\Delta G_{2400\text{ К}} = -145 \text{ кДж/моль}).$$

Поскольку тетрафторид кремния SiF_{4(g)} является наиболее термодинамически стабильным соединением в системе Si—C—F, то он при контакте с углеродными волокнами передает им часть тепловой энергии, не вступая в химическое взаимодействие. В то же время другие фториды (CF_{2(g)}, SiF_{2(g)} и SiF_{3(g)}) могут вступать в рекомбинационные реакции на поверхности C_в:



$$(\Delta G_{1300\text{ К}} = -146 \text{ кДж/моль},$$

$$\Delta G_{2400\text{ К}} = -35 \text{ кДж/моль});$$



$$(\Delta G_{1300\text{ К}} = -118 \text{ кДж/моль},$$

$$\Delta G_{2400\text{ К}} = -11 \text{ кДж/моль}).$$

В зависимости от температуры кремний в реакции (4) может находиться либо в твердом, либо в жидком состоянии. Наноструктуры карбида кремния на поверхности углеродных волокон и карбидокремниевой матрицы формируются в результате взаимодействия по реакции (5) кремния с углеродом, введенным в смесь в виде сажи либо образовавшимся по реакциям (1)—(3):



$$(\Delta G_{1300\text{ К}} = -63 \text{ кДж/моль},$$

$$\Delta G_{2400\text{ К}} = -34 \text{ кДж/моль}).$$

Таблица 2. Температура горения, фазовый состав продуктов реакции и массопотери при горении смесей 1–4 ($d = 15$ мм)

Смесь	Состав, %			C ₂ F ₄ : C	T _г , К	Δm, %
	β-SiC	α-SiC	Si			
1	60	7	33	0,5	1320	4,7
2	63	7	30	1,0	1380	5,1
3	67	6	27	2,0	1430	8,4
4	81	3	16	3,0	1420	11,6

Таблица 3. Фазовый состав продуктов, температура горения и потеря массы образца для смеси 3 ($d = 10\text{--}30$ мм)

d , мм	Состав, %			$C_2F_4 : C$	T_r , К	Δm , %
	β -SiC	α -SiC	Si			
10	55	10	35		1310	4,7
15	67	6	27		1430	8,4
20	73	5	22	2	1490	11,2
25	91	—	9		1850	17,7
30	100	—	—		2190	24,8

Предположительно реакция (3) ответственна за формирование аморфного слоя углерода на поверхности ПК β -SiC_{нв}. Реакция (5) существенно менее экзотермична по сравнению с реакциями (1), (2). Поэтому, несмотря на близкие значения $T_{ад}$ (см. табл. 1), изменения соотношения $C_2F_4 : C$ в реакционных смесях (см. табл. 2) и диаметра прессовки (табл. 3) существенно повлияли на экспериментальную температуру горения (T_r) и потери массы при горении (Δm).

Продукты горения изученных смесей (см. табл. 2) содержали остаточный кремний (16—33 %), что свидетельствует о незавершенности реакций в волне горения вследствие низкой температуры горения. В смесях 1 и 2 не удалось инициировать процесс горения при диаметре прессовки $d < 15$ мм. Поэтому влияние диаметра прессовки на температуру горения и фазовый состав продуктов было исследовано на смеси 3.

При $d = 25$ и 30 мм содержание остаточного кремния в продуктах горения значительно снижается, а потери массы возрастают (см. табл. 3). Изменение соотношения $C_2F_4 : C$ в диапазоне 0,5—2,0 (см. табл. 2) не повлияло на структуру продуктов горения и не привело к образованию наноструктур карбида кремния на поверхности углеродных волокон.

Перенос кремния через газовую фазу может осуществляться только посредством SiF_2 и SiF_3 , но среди фторидов кремния низшие фториды составляют не более 5 % (остальные 95 % — это SiF_4). После формирования SiF_4 не происходит его взаимодействия с Si и C, фториды кремния не могут сформировать замкнутый газотранспортный цикл наподобие цикла Будуара—Белла [21, 22].

Таким образом, хотя отдельные наночастицы SiC и поликристаллические нановолокна SiC образовались на поверхности C_B , их совокупный объем и вклад в шероховатость поверхности C_B ос-

тается незначительным (см. рис. 1, а). Кроме того, низкая кристалличность ПК β -SiC_{нв} не позволила получить прирост прочности и модуля упругости консолидированной методом горячего прессования керамики. Рост нановолокон можно стимулировать путем активизации механизма «пар—жидкость—кристалл» (ПЖК). С этой целью в реакционные смеси в качестве катализатора вводился порошок тантала.

2.1.2. Смесей $C_B/Si-C-C_2F_4-Ta$

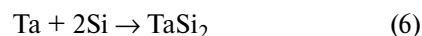
В большинстве случаев рост наноструктур SiC стимулируют с помощью добавок металлов группы железа, но эти металлы легкоплавкие и быстро окисляются, что негативно отражается на высокотемпературных свойствах композита. Введение в состав керамоматричного композита легирующей добавки $TaSi_2$ повышает механические свойства и стойкость к окислению [23—28]. Осуществимость данного подхода косвенно подтверждается сообщениями об использовании вольфрама в качестве катализатора роста нановолокон нитрида кремния Si_3N_4 [29].

Ожидается, что влияние тантала на процесс горения будет трехфакторным:

1) тантал взаимодействует с Si по реакции (6), образуя эвтектику $TaSi_2-Si$ и стимулируя рост нановолокон SiC_{нв} по механизму ПЖК;

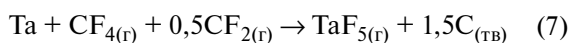
2) тантал взаимодействует с газообразными фторидами (реакции (7) и (8)) с формированием TaF_5 , который по реакции (9) взаимодействует с Si, образуя $TaSi_2$;

3) реакция между формирующимся $TaSi_2$ и CF_4 приводит к образованию $SiF_{2(g)}$ (реакция (10)), который участвует в газотранспортном переносе кремния (реакция (4)).



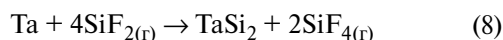
$$(\Delta G_{1300\text{ К}} = -89 \text{ кДж/моль},$$

$$\Delta G_{2400\text{ К}} = -30 \text{ кДж/моль});$$



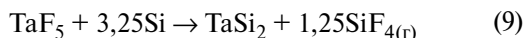
$$(\Delta G_{1300 \text{ К}} = -838 \text{ кДж/моль},$$

$$\Delta G_{2400 \text{ К}} = -707 \text{ кДж/моль});$$



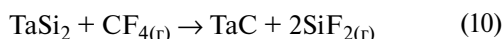
$$(\Delta G_{1300 \text{ К}} = -438 \text{ кДж/моль},$$

$$\Delta G_{2400 \text{ К}} = -40 \text{ кДж/моль});$$



$$(\Delta G_{1300 \text{ К}} = -299 \text{ кДж/моль},$$

$$\Delta G_{2400 \text{ К}} = -207 \text{ кДж/моль});$$



$$(\Delta G_{1300 \text{ К}} = -569 \text{ кДж/моль},$$

$$\Delta G_{2400 \text{ К}} = -785 \text{ кДж/моль}).$$

Эксперименты показали, что введение в реакционные смеси тантала действительно стимулирует рост $\text{SiC}_{\text{НВ}}$ на поверхности $\text{C}_\text{в}$. Изменение диаметра прессовок (табл. 3) и соотношения $\text{C}_2\text{F}_4 : \text{C}$ (табл. 4) оказывало значительное влияние на структуру и фазовый состав продуктов горения.

Продукты горения смесей 3.3 и 4.4 не содержали остаточного кремния, но для состава 4.4 отмечены повышенное содержание TaC и рост потери массы

образца. Влияние диаметра прессовок исследовано на примере смеси состава 3.3 (табл. 5).

На рис. 3 показана микроструктура поверхности $\text{C}_\text{в}$ и керамической матрицы в продуктах горения смеси 1.1 (соотношение $\text{C}_2\text{F}_4 : \text{C} = 0,5$). Образующиеся на поверхности $\text{C}_\text{в}$ зерна карбида кремния $\text{SiC}_{\text{НЧ}}$ (20–40 нм) (рис. 3, а) сливаются в непрерывное покрытие. Наночастицы имеют структуру $\beta\text{-SiC}$. Сверху этого слоя формируются нановолокна $\beta\text{-SiC}_{\text{НВ}}$ (рис. 3, б). При этом керамическая матрица (рис. 3, в) состоит преимущественно из сравнительно крупных зерен TaSi_2 (4–6 мкм) и SiC (0,5–3,0 мкм). В матрице продуктов горения образование нановолокон $\text{SiC}_{\text{НВ}}$ не наблюдалось.

Рис. 3, а и б показывают, что нановолокна $\beta\text{-SiC}_{\text{НВ}}$ содержат на торцах каплевидные частицы TaSi_2 . Это признак роста нановолокон по механизму ПЖК.

Рост соотношения $\text{C}_2\text{F}_4 : \text{C}$ от 0,5 до 2,0 (смесь 3.3) приводит к увеличению температуры горения (см. табл. 3) и стимулирует образование реакционных газов во фронте горения. Совокупность данных факторов вызывает интенсификацию роста монокристаллических нановолокон $\beta\text{-SiC}_{\text{НВ}}$ по механизму ПЖК. $\text{SiC}_{\text{НВ}}$ теперь полностью покрывают поверхность волокна $\text{C}_\text{в}$ (рис. 4, а) и опутывают многочисленные агломераты нанозерен SiC и TaSi_2 . ПЭМ отдельных $\text{SiC}_{\text{НВ}}$ показывает кристал-

Таблица 4. Фазовый состав продуктов реакции, температура горения и потери массы образца при горении смесей составов 1.1–4.4 ($d = 15$ мм)

Состав	Состав, %				$\text{C}_2\text{F}_4 : \text{C}$	$T_\text{г}$, К	Δm , %
	$\beta\text{-SiC}$	Si	TaSi_2	TaC			
1.1	64	11	21	3	0,5	1510	6,2
2.2	71	5	19	5	1,0	1600	8,9
3.3	88	–	17	6	2,0	1730	13,7
4.4	75	–	13	12	3,0	1890	19,9

Таблица 5. Фазовый состав продуктов реакции, температура горения и потери массы образцов при горении смеси состава 3.3 ($d = 10\div 30$ мм)

d , мм	Состав, %				$\text{C}_2\text{F}_4 : \text{C}$	$T_\text{г}$, К	Δm , %
	$\beta\text{-SiC}$	Si	TaSi_2	TaC			
10	69	7	20	4	2,0	1650	8,3
15	87	–	17	7		1730	13,7
20	75	–	14	9		1940	15,7
25	76	–	11	13		2180	19,3
30	73	–	10	17		2340	26,4

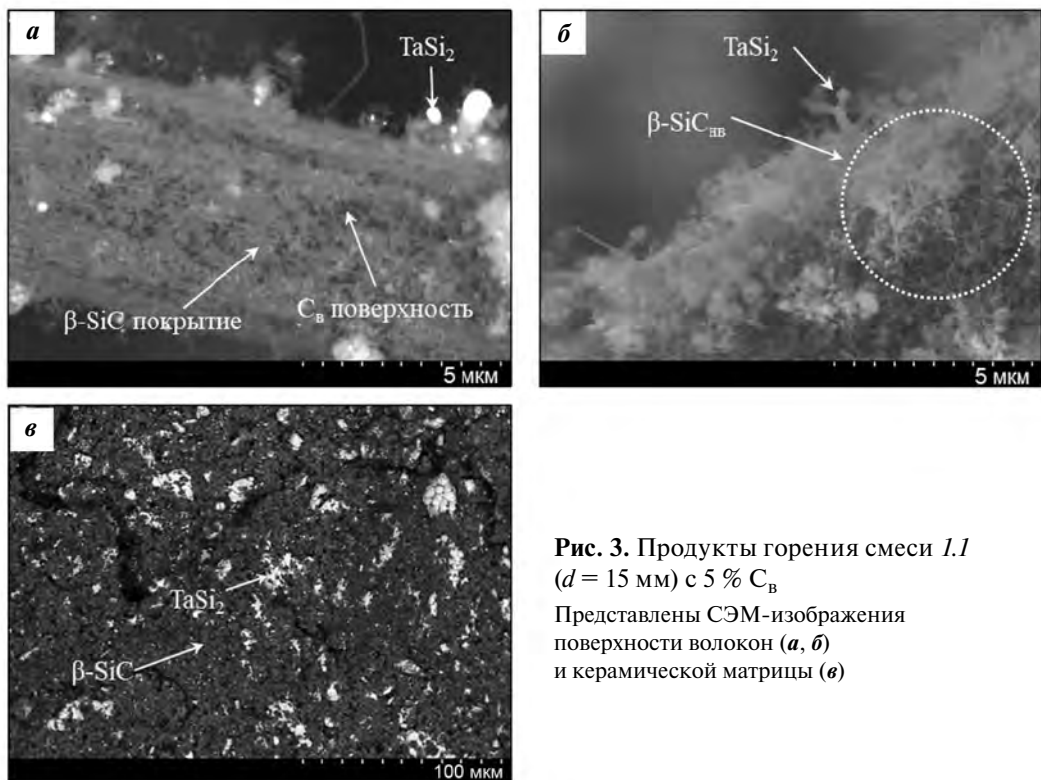


Рис. 3. Продукты горения смеси 1.1 ($d = 15$ мм) с 5 % C_B

Представлены СЭМ-изображения поверхности волокон (а, б) и керамической матрицы (в)

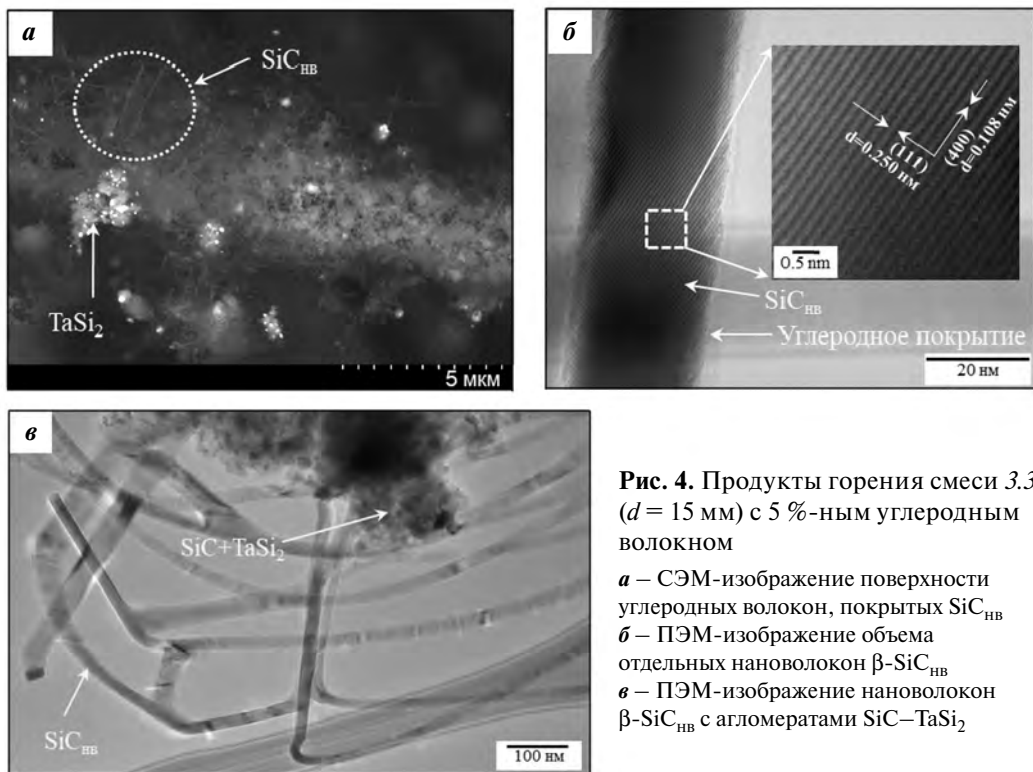


Рис. 4. Продукты горения смеси 3.3 ($d = 15$ мм) с 5 %-ным углеродным волокном

а – СЭМ-изображение поверхности углеродных волокон, покрытых SiC_{HB}
 б – ПЭМ-изображение объема отдельных нановолокон $\beta-SiC_{HB}$
 в – ПЭМ-изображение нановолокон $\beta-SiC_{HB}$ с агломератами $SiC-TaSi_2$

лическую решетку с высокой степенью совершенства, постоянным диаметром и отсутствием дефектов упаковки или микродвойников (рис. 4, б). Такие дефекты часто возникают в $\beta-SiC_{HB}$ и мо-

гут привести к ухудшению механических свойств наноструктур [1, 30–39]. Некоторые нановолокна подвергаются разветвлению вследствие двойникового (рис. 4, в). Поверхность SiC_{HB} покрыта

сплошным углеродным нанослоем, который толще на выпуклостях и вогнутостях $\text{SiC}_{\text{нв}}$.

В продуктах горения смеси 3.3 нановолокна $\beta\text{-SiC}_{\text{нв}}$ формируются как в керамической матрице, так и на поверхности углеродных волокон, что позволяет предположить возможность двойного упрочнения, возникающего при армировании поверхности раздела $\text{C}_\text{в}$ -матрицы и самой керамической матрицы. Кроме того, микроструктура керамической матрицы получилась более мелкозернистой по сравнению с вариантом 1.1 — размер зерен TaSi_2 и SiC уменьшился с 2—5 мкм до субмикронных размеров.

Введение в реакционную смесь тантала повысило температуру горения и ускорило образование нановолокон карбида кремния на поверхности углеродных волокон и зерен SiC-TaSi_2 . Эти изменения могут быть объяснены эффектом введения дополнительного реакционного механизма и более высокой температурой горения. Рост $T_\text{г}$ смещает равновесие в газовой фазе в сторону образования SiF_2 и SiF_3 .

Согласно термодинамическим расчетам, в низкотемпературном режиме горения ($T_\text{г} = 1300 \pm 1600$ К) суммарное содержание $\text{SiF}_2 + \text{SiF}_3$ составляет менее 7 %, тогда как в высокотемпературном режиме ($T_\text{г} \approx 2400$ К) оно возрастает до 88 %. Существует множество способов управления температурой горения: разбавление смеси инертным наполнителем, изменение размеров прессовок реакционных смесей, предварительное механическое активирование смеси, подогрев смеси от внешнего источника. В данной работе температурой горения управляли путем изменения диаметра прессовок и содержания $\text{C}_\text{в}$ (волокон углерода действуют в качестве инертного разбавителя).

2.2. Механизм роста $\text{SiC}_{\text{нв}}$ в волне горения

Предыдущие исследования (см. разд. 2.1) показали, что нановолокна SiC растут преимущественно на поверхности углеродных волокон $\text{C}_\text{в}$. При оптимальных условиях ($T_\text{г} \approx 1700$ К) скорость роста близка к 10 мкм/с. Нановолокна диаметром 15—40 нм и длиной 15—20 мкм не содержат видимых дефектов кристаллической решетки, за исключением двойникования.

Прочность нановолокон $\text{SiC}_{\text{нв}}$ повышается с уменьшением диаметра [40—47]. Таким образом, нановолокна диаметром 15—45 нм и высокой степенью совершенства кристаллической структуры

могут обладать прочностью на разрыв до 60 ГПа и модулем Юнга до 1500 ГПа [48, 49].

Диаметр нановолокон зависит, в первую очередь, от размера зародыша — нанокластера TaSi_2 (рис. 5). Рост $\text{SiC}_{\text{нв}}$ по механизму ПЖК начинается с адсорбции фторидов Ta, Si и C на поверхность нанокластера, что приводит к образованию капель эвтектики $\text{TaSi}_2\text{-Si}$. Фаза SiC может сосуществовать с TaSi_2 вплоть до $T = 1900$ К [50]. Потеря фазовой стабильности на поверхности раздела и роста по причине перегрева, предположительно, обуславливает верхний предел формирования $\text{SiC}_{\text{нв}}$.

Продолжающаяся адсорбция Si и C приводит к пересыщению капли расплава и инициирует кристаллизацию SiC , тем самым возвращая систему к равновесию. Таким образом, возникает диффузионный поток между поверхностью капли и поверхностью роста нановолокна. Капля-катализатор имеет сферическую форму из-за действия сил поверхностного натяжения (рис. 5, а). Рост нановолокон происходит за счет присоединения атомов на ступеньках роста на поверхности раздела жидкость—кристалл [51].

Направленный рост нановолокон возможен только в том случае, если адсорбция паров происходит на поверхности капли $\text{TaSi}_2\text{-Si}$, а не на поверхности $\text{SiC}_{\text{нв}}$. Эта избирательность реализуется, по-видимому, за счет образования аморфного слоя углерода толщиной 0,5—1,0 нм (рис. 5, а), который блокирует адсорбцию при достаточно низких температурах. Нарушение этого механизма блокировки при повышенных температурах может также влиять на верхний температурный предел образования $\text{SiC}_{\text{нв}}$. Вдобавок пленка аморфного углерода на поверхности $\text{SiC}_{\text{нв}}$ повышает адгезию нановолокон к матрице при спекании [1, 52, 53].

Кинетика роста нановолокон определяется давлением, скоростью истечения, температурой и составом газовых реагентов. Первичной движущей силой процесса роста по механизму ПЖК является пересыщение расплава [54—57], а кинетика осевого роста контролируется диффузионными процессами на поверхности раздела пар—жидкость [58—60].

Необычно быстрый рост $\text{SiC}_{\text{нв}}$ в волне горения предположительно является результатом ускоренного термически активированного каталитического разложения газообразных прекурсоров в присутствии температурных градиентов. В этом случае понижается энергетический барьер диссоциативной адсорбции газовых реагентов на по-

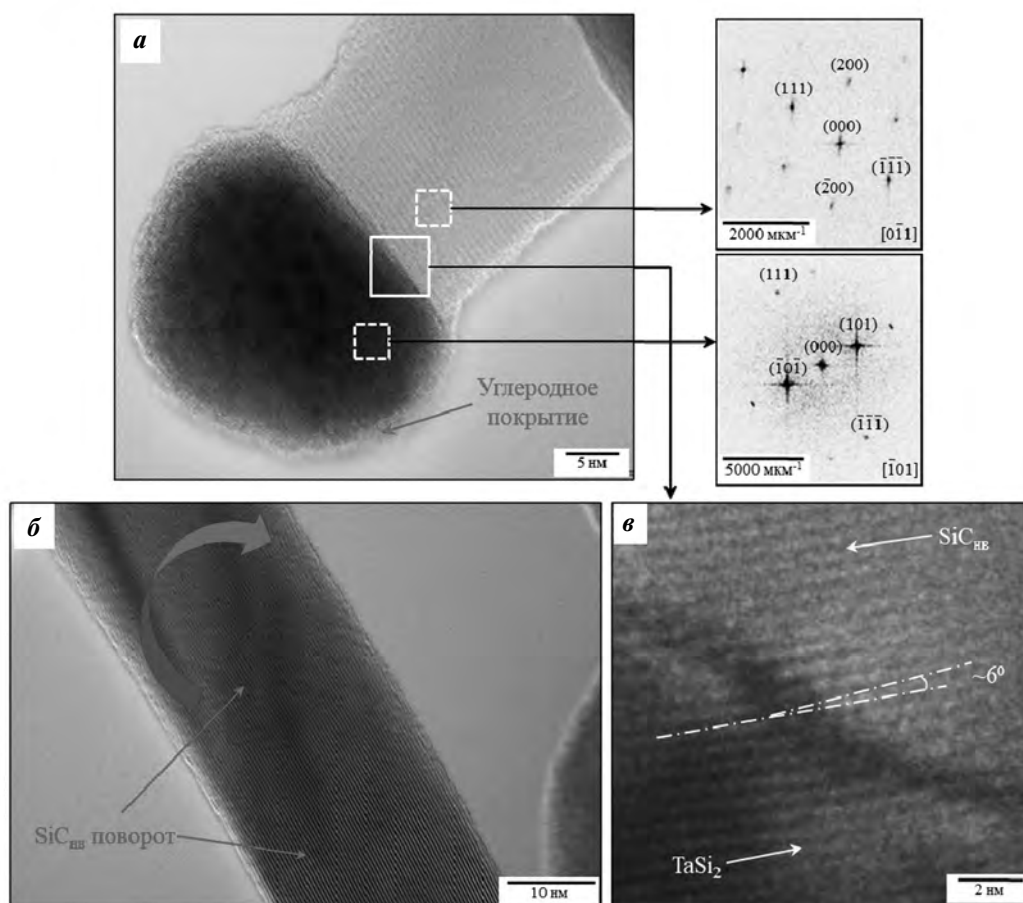


Рис. 5. ПЭМ-изображение верхней части волокна $\text{SiC}_{\text{НВ}}$ с частицей TaSi_2 и соответствующие спектры локальной дифракции электронов (а), ПЭМ-изображение вращающегося вокруг оси роста $\text{SiC}_{\text{НВ}}$ (б) (продукты горения смеси 3.3, $d = 15$ мм); ПЭМ-изображение границы раздела $\text{TaSi}_2/\text{SiC}_{\text{НВ}}$ (в)

верхности капли эвтектики, и диффузия газов в направлении температурных градиентов создает повышенную концентрацию реагентов рядом с верхушками нановолокон [61]. Ускорение разложения газообразных реагентов на границе раздела газ—жидкость приводит к локальному повышению химических потенциалов и ускоряет диффузию в капле катализатора.

Кристаллографическое направление роста нановолокон, в случае роста по механизму ПЖК в изотермических условиях, определяется углом смачивания на трехфазной границе [62—64]. Однако в присутствии температурного градиента флуктуации химического потенциала на границе раздела приводят к росту нановолокна перпендикулярно температурному градиенту [65]. Хаотичность термических и композиционных потоков реакционных газов во фронте горения должна вызывать существенные напряжения в растущих $\text{SiC}_{\text{НВ}}$.

Нановолокна известны своей способностью к радиальной релаксации напряжений. Ниже определенных критических диаметра и длины этот механизм релаксации значительно повышает уровень напряжений, которые кристаллическая решетка может релаксировать без образования дефектов [66—68]. По-видимому, исследуемые нановолокна SiC релаксируют напряжения, возникающие по причине несоответствия кристаллических решеток SiC и TaSi_2 (~6 %, см. рис. 5, в) и за счет температурных градиентов, посредством вращения вокруг оси роста, а не формирования дефектов кристаллической решетки (рис. 5, б). Вращение изменяет межплоскостные расстояния в решетке 3C—SiC , но вдали от границы раздела TaSi_2/SiC кристаллическая решетка нановолокон восстанавливает свои нормальные параметры. Бездефектная поверхность раздела SiC/TaSi_2 предотвращает образование узлов рядом с верхушкой нановолокон [68].

2.3. Структура и свойства композита с 30 % C_B , полученного горячим прессованием продуктов горения

Желаемый упрочняющий эффект SiC_{HB} может быть не достигнут, если нановолокна не образуют прочной связи с керамической матрицей или теряют свою структурную целостность из-за рекристаллизации. Горячее прессование продуктов горения (смесь 3.3 + 30 об.% C_B , $d = 20$ мм) при температуре 1500 °С позволило получить комплексно упрочненные дискретно армированные C_B/SiC_{HB} керамоматричные композиты $SiC-TaSi_2$ с относительной плотностью 97 ± 1 %, твердостью $19 \pm \pm 0,4$ ГПа, прочностью на 3-точечный изгиб $\sigma = 420 \pm 70$ МПа и трещиностойкостью $K_{Ic} = 12,5 \pm \pm 1,2$ МПа·м^{1/2}. В табл. 6 приведено сравнение свойств полученных КМК с известными аналогами.

Комплексное упрочнение дискретными волокнами C_B-SiC_{HB} привело к увеличению трещи-

нотойкости в 2 раза (см. табл. 6) по сравнению с неупрочненными образцами $SiC-TaSi_2$, исследованными в [40, 41]. Прямое сравнение с другими материалами затруднено в силу различий в методах получения, марках и концентрациях используемых волокон, методик измерения и т.д. Тем не менее в сравнении с композитами C_B-SiC_{HB}/SiC полученными горячим прессованием порошковых смесей [69], синтезированные горением композиты $C_B-SiC_{HB}/SiC-TaSi_2$ оказались существенно более прочными и трещиностойкими (на ~40 и 90 % соответственно). В то же время дискретно упрочненные керамики уступают по своим механическим свойствам (в особенности трещиностойкости) керамикам с тканым каркасом из углеродного волокна (см. табл. 6).

На поверхности излома отдельные нановолокна SiC_{HB} различимы в керамической матрице вокруг углеродных волокон (рис. 6). Нановолокна прочно связаны с окружающими керамическими частицами, в результате чего прочность границы разде-



Рис. 6. СЭМ-изображение излома в образце $SiC-TaSi_2$, упрочненном $C_B/in situ SiC_{HB}$ (смесь 3.3, 30 об.% C_B , $d = 15$ мм)

Таблица 6. Сравнение механических свойств керамических композитов

Материал (упрочнитель/матрица)	Относительная плотность, %	Прочность на изгиб, МПа	Трещиностойкость K_{Ic} , МПа·м ^{1/2}	Литер. источник
30 об.% дискретные $C_B + in situ SiC_{HB}/SiC-TaSi_2$	97	420 ± 70	$12,5 \pm 1,2$	Данная работа
$SiC-TaSi_2$ (без волокон)	97	—	$6,6 \pm 0,2$	[40, 41]
Дискретные $C_B + CVD SiC_{HB}/SiC$	94–99	220–300	4,8–6,5	[69]
80 об.% тканые $C_B + CVD SiC_{HB}/SiC$	90	375 ± 17	$16,2 \pm 1,3$	[13]
40 об.% тканые SiC_B/SiC	92	380 ± 113	$9,5 \pm 1,5$	[1]
40 об.% тканые $SiC_B + CVD SiC_{HB}/SiC$	97	660 ± 77	$16,3 \pm 3,3$	[1]

ла $C_B-SiC_{HB}/SiC-TaSi_2$ оказалась выше, чем прочность самой керамической матрицы. В результате вытягивание углеродных волокон в значительной степени подавляется.

Выводы

1. Предложен новый способ получения керамических композитов, комплексно армированных углеродными волокнами (C_B) и *in situ* нановолокнами карбида кремния SiC_{HB} . Тантал предложен в качестве высокотемпературного катализатора для роста SiC_{HB} на поверхности C_B и в матрице $SiC-TaSi_2$ по механизму «пар—жидкость—кристалл».

2. Выращенные в волне горения волокна SiC_{HB} диаметром 15—40 нм достигали в длину 15—20 мкм, имели высокую кристалличность и бездефектную границу раздела $TaSi_2/SiC_{HB}$ (несоответствие решеток ~6 %). Нановолокна релаксируют механические напряжения во время роста за счет вращения вдоль направления роста.

3. Оптимальная температура горения для роста SiC_{HB} составляет 1700 К при соотношении $C_2F_4 : C = 2$. Нижний порог роста SiC_{HB} определяется снижением выхода реакционно-способных фторидов, тогда как более высокий порог обусловлен отказом механизма блокировки адсорбции на поверхности нановолокон и дестабилизацией капли $TaSi_2 + Si$.

4. Горячим прессованием получены дискретно армированные волокнами C_B/SiC_{HB} композиты с керамической матрицей $SiC-TaSi_2$, имеющие относительную плотность 98 %, твердость 19 ГПа, прочность на изгиб 420 МПа, трещиностойкость $12,5 \text{ МПа}\cdot\text{м}^{1/2}$. Установлено увеличение прочности границы раздела $C_B-SiC_{HB}/SiC-TaSi_2$, в результате которого вытягивание углеродных волокон из матрицы в значительной степени подавляется.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда в рамках проекта № 19-19-00117 «Проведение фундаментальных научных исследований и поисковых научных исследований отдельными научными группами».

Литература/References

1. Yang W., Araki H., Tang C., Thaveethavorn S., Kohyama A., Suzuki H., Noda T. Single-crystal SiC nanowires with a thin carbon coating for stronger and tougher ceramic composites. *Adv. Mater.* 2005. Vol. 17. Iss. 12. P. 1519—1523.
2. Marshall D.B., Evans A.G. Failure mechanisms in ceramic-fiber/ceramic-matrix composites. *J. Am. Ceram. Soc.* 1985. Vol. 68. Iss. 5. P. 225—231.
3. Infed F., Handrick K., Lange H., Steinacher A., Weiland S., Wegmann C. Development of thermal protective seal for hot structure control surface actuator rod. *Acta Astronautica.* 2012. Vol. 70. P. 122—138.
4. Christin F. CMC materials for space и aeronautical applications. Ed. W. Krenkel. In: *Ceramic Matrix Composites*. Weinheim: Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2008. P. 327—351.
5. Evans A.G., Marshall D.B. Overview no. 85. The mechanical behavior of ceramic matrix composites. *Acta Metall.* 1989. Vol. 37. Iss. 10. P. 2567—2583.
6. Becher P.F., Hsueh C.-H., Angelini P., Tiegs T.N. Toughening behavior in whisker-reinforced ceramic matrix composites. *J. Am. Ceram. Soc.* 1988. Vol. 71. Iss. 12. P. 1050—1061.
7. Vedrtnam A., Sharma S.P. Study on the performance of different nano-species used for surface modification of carbon fiber for interface strengthening. *Composites, A: Appl. Sci. Manuf.* 2019. Vol. 125. DOI: 10.1016/j.compositesa.2019.105509.
8. Schneck T.K., Brück B., Schulz M., Spörl J.M., Hermannutz F., Clauß B., Mueller W.M., Heidenreich B., Koch D., Horn S., Buchmeiser M.R. Carbon fiber surface modification for tailored fiber-matrix adhesion in the manufacture of C/C—SiC composites. *Composites, A: Appl. Sci. Manuf.* 2019. Vol. 120. P. 64—72.
9. Tiwari S., Bijwe J. Surface treatment of carbon fibers: A review. *Procedia Technol.* 2014. Vol. 14. P. 505—512.
10. Wang Z., Huang X., Xian G., Li H. Effects of surface treatment of carbon fiber: Tensile property, surface characteristics, and bonding to epoxy. *Polymer Composites.* 2016. Vol. 37. Iss. 10. P. 2921—2932.
11. Park S.-J., Meng L.-Y. Surface treatment and sizing of carbon fibers. *Carbon Fibers.* 2014. P. 101—133.
12. Zhang X., Li S., Pan D., Pan B., Kondoh K. Microstructure and synergistic-strengthening efficiency of CNT_s-SiC_p dual-nano reinforcements in aluminum matrix composites. *Composites, A: Appl. Sci. Manuf.* 2018. Vol. 105. P. 87—96.
13. He F., Liu Y., Tian Z., Zhang C., Ye F., Cheng L., Zhang L. Carbon fiber/SiC composites modified SiC nanowires with improved strength and toughness. *Mater. Sci. Eng. A.* 2018. Vol. 734. P. 374—384.
14. Wang H.-f., Bi Y.-b., Zhou N.-s., Zhang H.-j. Preparation and strength of SiC refractories with in situ β -SiC whiskers as bonding phase. *Ceram. Int.* 2016. Vol. 42. Iss. 1. P. 727—733.
15. Li J., Sha J., Dai J., Lv Z., Shao J., Wang S., Zhang Z. Fabrication and characterization of carbon-bonded carbon fib-

- er composites with *in-situ* grown SiC nanowires. *Carbon*. 2017. Vol. 118. P. 148—155.
16. Fu Q., Wang L., Tian X., Shen Q. Effects of thermal shock on the microstructures, mechanical and thermophysical properties of SiC_{nfs}-C/C composites. *Composites, B: Eng.* 2019. Vol. 164. P. 620—628.
 17. He F., Liu Y., Tian Z., Zhang C., Ye F., Cheng L., Zhang L. Improvement of the strength and toughness of carbon fiber/SiC composites via chemical vapor infiltration-grown SiC nanowire interphases. *Ceram. Int.* 2018. Vol. 44. Iss. 2. P. 2311—2319.
 18. Kolasinski K.W. Catalytic growth of nanowires: Vapor-liquid-solid, vapor-solid-solid, solution-liquid-solid and solid-liquid-solid growth. *Curr. Opin. Solid State Mater. Sci.* 2006. Vol. 10. Iss. 3-4. P. 182—191.
 19. Nersisyan G.A., Nikogosov V.N., Kharatyan S.L., Merzhanov A.G. Chemical transformation mechanism and combustion regimes in the system silicon-carbon-fluoroplastic. *Combust. Explos. Shock Waves*. 1991. Vol. 27. Iss. 6. P. 720—724.
 20. Duus H.C. Thermochemical studies on fluorocarbons. Heat of formation of CF₄, C₂F₄, C₃F₆, C₂F₄ dimer, and C₂F₄ polymer. *Ind. Eng. Chem.* 1955. Vol. 47. Iss. 7. P. 1445—1449.
 21. Levashov E.A., Mukasyan A.S., Rogachev A.S., Shtansky D.V. Self-propagating high-temperature synthesis of advanced materials and coatings. *Int. Mater. Rev.* 2017. Vol. 62. Iss. 4. P. 203—239.
 22. Concise encyclopedia of combustion synthesis: History, theory, technology, and products. Eds I. Borovinskaya, A. Gromov, E. Levashov, Yu. Maksimov, A. Mukasyan, A. Rogachev. Elsevier, 2017.
 23. Sciti D., Silvestroni L., Celotti G., Melandri C., Guicciardi S. Sintering and mechanical properties of ZrB₂-TaSi₂ and HfB₂-TaSi₂ ceramic composites. *J. Am. Ceram. Soc.* 2008. Vol. 91. Iss. 10. P. 3285—3291.
 24. Talmy I.G., Zaykoski J.A., Opeka M.M. High-temperature chemistry and oxidation of ZrB₂ ceramics containing SiC, Si₃N₄, Ta₅Si₃, and TaSi₂. *J. Am. Ceram. Soc.* 2008. Vol. 91. Iss. 7. P. 2250—2257.
 25. Xiaohong S., Xierong Z., Hejun L., Qiangang F., Jizhao Z. TaSi₂ oxidation protective coating for SiC coated carbon/carbon composites. *Rare Metal Mater. Eng.* 2011. Vol. 40. Iss. 3. P. 403—406.
 26. Peng F., Speyer R.F. Oxidation Resistance of fully dense ZrB₂ with SiC, TaB₂, and TaSi₂ additives. *J. Am. Ceram. Soc.* 2008. Vol. 91. Iss. 5. P. 1489—1494.
 27. Du B., Hong C., Qu Q., Zhou S., Liu C., Zhang X. Oxidative protection of a carbon-bonded carbon fiber composite with double-layer coating of MoSi₂-SiC whisker and TaSi₂-MoSi₂-SiC whisker by slurry method. *Ceram. Int.* 2017. Vol. 43. Iss. 12. P. 9531—9537.
 28. Wang S., Xu C., Ding Y., Zhang X. Thermal shock behavior of ZrB₂-SiC composite ceramics with added TaSi₂. *Int. J. Refract. Met. Hard Mater.* 2013. Vol. 41. P. 507—516.
 29. Xia M., Ge C. Morphological control of tungsten-assisted β-Si₃N₄ nanowhiskers: Synthesis, mechanical and photoluminescence properties. *Chem. Phys. Lett.* 2012. Vol. 525—526. P. 92—96.
 30. Wagner R.S., Ellis W.C. Vapor-liquid-solid mechanism of single crystal growth. *Appl. Phys. Lett.* 1964. Vol. 4. Iss. 5. P. 89—90.
 31. Ishiyama T., Nakagawa S., Wakamatsu T. Growth of epitaxial silicon nanowires on a Si substrate by a metal-catalyst-free process. *Sci. Rep.* 2016. Vol. 6. P. 30608.
 32. Hannon J.B., Kodambaka S., Ross F.M., Tromp R.M. The influence of the surface migration of gold on the growth of silicon nanowires. *Nature*. 2006. Vol. 440. P. 69—71.
 33. Hofmann S., Sharma R., Wirth C.T., Cervantes-Sodi F., Ducati C., Kasama T., Dunin-Borkowski R.E., Drucker J., Bennett P., Robertson J. Ledge-flow-controlled catalyst interface dynamics during Si nanowire growth. *Nature*. 2008. Vol. 7. P. 372—375.
 34. Zhang Y., Wang N., Gao S., He R., Miao S., Liu J., Zhu J., Zhang X. A simple method to synthesize nanowires. *Chem. Mater.* 2002. Vol. 14. Iss. 8. P. 3564—3568.
 35. Hu P., Dong S., Zhang X., Gui K., Chen G., Hu Z. Synthesis and characterization of ultralong SiC nanowires with unique optical properties, excellent thermal stability and flexible nanomechanical properties. *Sci. Rep.* 2017. Vol. 7. Iss. 1. P. 3011.
 36. Pujar V.V., Cawley J.D. Effect of stacking faults on the X-ray diffraction profiles of β-SiC powders. *J. Am. Ceram. Soc.* 1995. Vol. 78. Iss. 3. P. 774—782.
 37. Liu Z., Kong Q.-Q., Chen C.-M., Zhang Q., Hu L., Li X.-M., Han P.-D., Cai R. From two-dimensional to one-dimensional structures: SiC nano-whiskers derived from graphene via a catalyst-free carbothermal reaction. *RSC Adv.* 2015. Vol. 5. Iss. 8. P. 5946—5950.
 38. Dai J., Sha J., Shao J., Zu Y., Lei M., Flauder S., Langhof N., Krenkel W. In-situ growth of SiC nanostructures and their influence on anti-oxidation capability of C/SiC composites. *Corros. Sci.* 2017. Vol. 124. P. 71—79.
 39. Wu R., Yang Z., Fu M., Zhou K. In-situ growth of SiC nanowire arrays on carbon fibers and their microwave absorption properties. *J. Alloys Compd.* 2016. Vol. 687. P. 833—838.
 40. Vorotilo S., Levashov E.A., Kurbatkina V.V., Kovalev D.Yu., Kochetov N.A. Self-propagating high-temperature synthesis of nanocomposite ceramics TaSi₂-SiC with hierarchical structure and superior properties. *J. Eur. Ceram. Soc.* 2018. Vol. 38. Iss. 2. P. 433—443.
 41. Bondarev A.V., Vorotilo S., Shchetinin I.V., Levashov E.A.,

- Shtansky D.V. Fabrication of Ta—Si—C targets and their utilization for deposition of low friction wear resistant nanocomposite Si—Ta—C—(N) coatings intended for wide temperature range tribological applications. *Surf. Coat. Technol.* 2019. Vol. 359. P. 342—353.
42. Laurila T., Zeng K., Kivilahti J.K., Molarius J., Suni I. TaC as a diffusion barrier between Si and Cu. *J. Appl. Phys.* 2002. Vol. 91. Iss. 8. P. 5391—5399.
 43. Zhu Y., Xu F., Qin Q.Q., Fung W.Y., Lu W. Mechanical properties of vapor-liquid-solid synthesized silicon nanowires. *Nano Lett.* 2009. Vol. 9. Iss. 11. P. 3934—3939.
 44. Zhu Y., Qin Q.Q., Xu F., Fan F.R., Ding Y., Zhang T., Wiley B.J., Wang Z.L. Size effects on elasticity, yielding, and fracture of silver nanowires: In situ experiments. *Phys. Rev. B.* 2012. Vol. 85. Iss. 4. P. 045443.
 45. Richter G., Hillerich K., Gianola D.S., Mönig R., Kraft O., Volkert C.A. Ultrahigh strength single crystalline nanowhiskers grown by physical vapor deposition. *Nano Lett.* 2009. Vol. 9. Iss. 8. P. 3048—3052.
 46. Agrawal R., Peng B., Espinosa H.D. Experimental-computational investigation of ZnO nanowires strength and fracture. *Nano Lett.* 2009. Vol. 9. Iss. 12. P. 4177—4183.
 47. He M.-R., Zhu J. Defect-dominated diameter dependence of fracture strength in single-crystalline ZnO nanowires: In situ experiments. *Phys. Rev. B: Condens. Matter Mater. Phys.* 2011. Vol. 83. Iss. 16. P. 161302.
 48. Mehan R.L., Herzog J.A. In whisker technology. Ed. A.P. Levitt. Wiley: New York, 1970.
 49. Cheng G., Chang T.-H., Qin Q., Huang H., Zhu Y. Mechanical properties of silicon carbide nanowires: effect of size-dependent defect density. *Nano Lett.* 2014. Vol. 14. Iss. 2. P. 754—758.
 50. Gusev A.I. Phase equilibria in M—X—X' and M—Al—X ternary systems (M = transition metal; X, X' = B, C, N, Si) and the crystal chemistry of ternary compounds. *Russ. Chem. Rev.* 1996. Vol. 65. Iss. 5. P. 407—451.
 51. Gudixsen M.S., Lieber C.M. Diameter-selective synthesis of semiconductor nanowires. *J. Am. Chem. Soc.* 2000. Vol. 122. Iss. 36. P. 8801—8802.
 52. Grosse Y., Loomis D., Guyton K.Z., Lauby-Secretan B., El Ghissassi F., Bouvard V., Benbrahim-Tallaa L., Guha N., Scoccianti C., Mattock H., Straif K. Carcinogenicity of fluoroedenite, silicon carbide fibres and whiskers, and carbon nanotubes. *Lancet Oncol.* 2014. Vol. 15. Iss. 13. P. 1427—1428.
 53. Rodil S.E., Olivares R., Arzate H., Muhl S. Biocompatibility, cytotoxicity and bioactivity of amorphous carbon films. *Top. Appl. Phys.* 2006. Vol. 100. P. 55—75.
 54. Huang Y., Duan X., Wei Q., Lieber C.M. Directed assembly of one-dimensional nanostructures into functional networks. *Science.* 2001. Vol. 291. Iss. 5504. P. 630—633.
 55. Whang D., Jin S., Wu Y., Lieber C.M. Large-scale hierarchical organization of nanowire arrays for integrated nanosystems. *Nano Lett.* 2003. Vol. 3. Iss. 9. P. 1255—1259.
 56. Javey A., Nam S., Friedman R.S., Yan H., Lieber C.M. Layer-by-layer assembly of nanowires for three-dimensional, multifunctional electronics. *Nano Lett.* 2007. Vol. 7. Iss. 3. P. 773—777.
 57. Coltrin M.E., Kee R.J., Evans G.H. A mathematical model of the fluid mechanics and gas-phase chemistry in a rotating disk chemical vapor deposition reactor. *J. Electrochem. Soc.* 1989. Vol. 136. Iss. 3. P. 819—829.
 58. Givargizov E.I. Fundamental aspects of VLS growth. *J. Cryst. Growth.* 1975. Vol. 31. P. 20—30.
 59. Kim B.J., Tersoff J., Kodambaka S., Reuter M.C., Stach E.A., Ross F.M. Kinetics of individual nucleation events observed in nanoscale vapor-liquid-solid growth. *Science.* 2008. Vol. 322. Iss. 5904. P. 1070—1073.
 60. Kodambaka S., Tersoff J., Reuter M.C., Ross F.M. Diameter-independent kinetics in the vapor-liquid-solid growth of Si nanowires. *Phys. Rev. Lett.* 2006. Vol. 96. Iss. 9. P. 096105.
 61. Kempers L.J.T.M. A comprehensive thermodynamic theory of the soret effect in a multicomponent gas, liquid, or solid. *J. Chem. Phys.* 2001. Vol. 115. Iss. 14. P. 6330—6341.
 62. Ross F.M., Tersoff J., Reuter M.C. Sawtooth faceting in silicon nanowires. *Phys. Rev. Lett.* 2005. Vol. 95. Iss. 14. P. 146104.
 63. Wu Y., Cui Y., Huynh L., Barrelet C.J., Bell D.C., Lieber C.M. Controlled growth and structures of molecular-scale silicon nanowires. *Nano Lett.* 2004. Vol. 4. Iss. 3. P. 433—436.
 64. Schmidt V., Senz S., Gösele U. Diameter-dependent growth direction of epitaxial silicon nanowires. *Nano Lett.* 2005. Vol. 5. Iss. 5. P. 931—935.
 65. Lee G., Woo Y.S., Yang J.-E., Lee D., Kim C.-J., Jo M.-H. Directionally integrated VLS nanowire growth in a local temperature gradient. *Angew. Chem.* 2009. Vol. 48. Iss. 40. P. 7366—7370.
 66. Johansson J., Dick K.A. Recent advances in semiconductor nanowire heterostructures. *Cryst. Eng. Comm.* 2011. Vol. 13. Iss. 24. P. 7175—7184.
 67. Chuang L.C., Moewe M., Chase C., Kobayashi N.P., Chang-Hasnain C., Crankshaw S. Critical diameter for III—V nanowires grown on lattice-mismatched substrates. *Appl. Phys. Lett.* 2007. Vol. 90. Iss. 4. P. 043115.
 68. Cirlin G.E., Dubrovskii V.G., Soshnikov I.P., Sibirev N.V., Samsonenko Y.B., Bouravleuv A.D., Harmand J.C., Glas F. Critical diameters и temperature domains for MBE growth of III—V nanowires on lattice mismatched substrates. *Phys. Status Solidi (RRL).* 2009. Vol. 3. Iss. 4. P. 112—114.
 69. Yunlong Z., Ming H., Xiangge Q., Xiaogang S. The influence of additive content on microstructure и mechanical properties on the Cs₇/SiC composites after annealed treatment. *Appl. Surf. Sci.* 2013. Vol. 279. P. 71—75.