

ФАЗОВЫЕ РАВНОВЕСИЯ В НЕОРГАНИЧЕСКИХ СИСТЕМАХ:
ТЕРМОДИНАМИКА И МОДЕЛИРОВАНИЕ

УДК 5544.032.4

ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНОЕ МАСС-СПЕКТРОМЕТРИЧЕСКОЕ ИЗУЧЕНИЕ
ИСПАРЕНИЯ ОКСИКАРБИДНОЙ КЕРАМИКИ НА ОСНОВЕ МАХ-ФАЗ

© 2024 г. В. А. Ворожцов^{a, *}, В. Л. Столярова^{a, b}, С. И. Лопатин^{a, b}, А. Л. Шилов^a

^aИнститут химии силикатов им. И.В. Гребенщикова РАН, наб. Макарова, 2, Санкт-Петербург, 199034 Россия

^bСанкт-Петербургский государственный университет, Университетская наб., 7–9, Санкт-Петербург, 199034 Россия

*e-mail: v.vorozhcov@rambler.ru

Поступила в редакцию 11.10.2023 г.

После доработки 30.10.2023 г.

Принята к публикации 02.11.2023 г.

Изучены процессы испарения карбидных материалов химического состава Ti_2SiC , Ti_3SiC_2 , Ti_2AlC , Ti_3AlC_2 , Zr_2AlC и Zr_3AlC_2 , содержащих МАХ-фазы, а также оксикарбидных систем на их основе с добавлением HfO_2 масс-спектрометрическим эффузионным методом Кнудсена до температуры 2200 К. Установлено, что основной молекулярной формой пара над образцами состава Ti_2AlC , Ti_3AlC_2 , Zr_2AlC и Zr_3AlC_2 при температуре 1500 К является атомарный алюминий. Образцы, содержащие кремний, менее летучи, по сравнению с карбидными материалами с алюминием, и переходят в пар при температурах >1900 К с образованием газообразных Si , Si_2 , SiC_2 и Si_2C . Введение оксида гафния в изученные карбиды приводит к появлению в паре кислородсодержащих молекулярных форм, в частности Al_2O и SiO , и уменьшению общего давления пара над образующимися системами. Показано, что наиболее труднолетучими являются образцы оксикарбидной системы $Ti_2SiC-HfO_2$, а среди оксикарбидных систем, содержащих алюминий, — образцы системы $Zr_2AlC-HfO_2$ при содержании оксида гафния до 10 мол. % и системы $Ti_2AlC-HfO_2$ при большем содержании HfO_2 .

Ключевые слова: масс-спектрометрический эффузионный метод Кнудсена, испарение, карбидные МАХ-фазы, давление пара

DOI: 10.31857/S0044457X24030189 EDN: YDHSSQ

ВВЕДЕНИЕ

Изучено высокотемпературное поведение углеродных материалов, содержащих МАХ-фазы, а также оксикарбидных систем на их основе с добавлением оксида гафния. МАХ-фазы — это слоистые соединения с гексагональной структурой, имеющие общую химическую формулу $M_{n+1}AX_n$, где M — это d -металл, A — p -элемент, X — углерод или азот, $n = 1, 2$ или 3 [1–3]. В данной работе для исследования процессов испарения выбраны образцы, соответствующие по химическому составу МАХ-фазам $M_{n+1}AX_n$ при $M = Ti$ или Zr , $A = Si$ или Al , $X = C$, $n = 1$ или 2 .

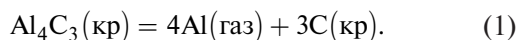
Как известно [1–3], МАХ-фазы представляют большой интерес благодаря уникальному сочетанию физико-химических свойств, перспективных для разработки новых материалов. Например, карбидные МАХ-фазы, сохраняя достоинства карбидов переходных металлов, такие как высокие тепло- и электропроводность, тугоплавкость, высокие коэффициенты упругости и низкие коэффициенты термического расширения [2], отличаются повышенной трещиностойкостью и устойчивостью к окислению и коррозии [4–6]. Это позволяет использовать МАХ-

фазы в качестве высокотемпературной керамики или добавок для повышения стабильности материалов высшей огнеупорности на основе боридов циркония/гафния в кислородсодержащих средах при температурах выше 2273 К [5]. Отмечаются электрохимические, термические и каталитические свойства МАХ-фаз, способствующие разработке на их основе соответственно омических контактов, теплообменников и катализаторов в процессах окисления и гидрирования [3]. Указывается также, что МАХ-фазы являются прекурсорами для других перспективных наноматериалов — максенов [5, 6]. Благодаря устойчивости МАХ-фаз к окислению, коррозии и ионизирующему излучению особый интерес представляет их использование в атомной промышленности [3, 4], например в качестве материалов оболочек тепловыделяющих элементов атомных реакторов [7–9]. Ранее показана высокая устойчивость карбидного материала на основе МАХ-фазы Zr_2AlC , а также оксикарбидной системы, содержащей оксид циркония и Zr_2AlC , в прототипном расплаве кориума до температуры 2773 К, что открывает широкие возможности для использования изученных фаз в качестве элементов активной зоны атом-

ных реакторов [10]. Добавление термически прочных оксидов к углеродным фазам может еще сильнее повысить огнеупорные свойства и устойчивость к окислению соответствующих материалов [11], что обуславливает актуальность изучения оксикарбидных систем на основе МАХ-фаз.

Однако, как отмечено выше, многие из указанных материалов на основе МАХ-фаз синтезируют или эксплуатируют при высоких температурах, что может приводить к избирательному испарению наиболее легколетучих компонентов и, как следствие, к неконтролируемому изменению физико-химических свойств. Таким образом, для успешного применения карбидных МАХ-фаз и оксикарбидных систем на их основе на практике необходимо в качестве первого этапа изучить их стабильность при высоких температурах с целью выявления температурных пределов термической устойчивости и продуктов, переходящих в газовую фазу при нагревании.

В литературе имеется информация об экспериментальном изучении испарения индивидуальных карбидов, обобщенная в монографии [12]. Так, индивидуальный карбид алюминия при испарении из эффузионных камер, изготовленных из графита, переходит в пар в виде атомарного алюминия при обогащении конденсированной фазы углеродом [13]:



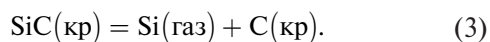
Здесь и далее в химических уравнениях в скобках указано агрегатное состояние вещества: кр — твердая фаза, газ — газовая фаза.

Зависимость давления пара атомарного алюминия над системой $\text{Al}_4\text{C}_3 + \text{C}$ в температурном интервале 1321–1607 К описывается следующим уравнением:

$$\lg p(\text{Al}, \text{Па}) = -\frac{18\,000}{T} + 11.74, \quad (2)$$

где $p(\text{Al})$ — парциальное давление молекулярной формы пара i , T — абсолютная температура.

Согласно данным работы [14], пар над индивидуальным карбидом кремния при испарении из эффузионных камер, изготовленных из графита, состоит из атомарного кремния Si , его димера Si_2 и карбидов кремния SiC_2 и Si_2C :



Температурные зависимости парциальных давлений молекулярных форм пара Si , Si_2 , SiC_2 и Si_2C над карбидом кремния в температурном интервале 2149–2316 К описываются следующими уравнениями:

$$\lg p(\text{Si}, \text{Па}) = -\frac{29339 \pm 157}{T} + (13.98 \pm 0.07), \quad (4)$$

$$\lg p(\text{Si}_2, \text{Па}) = -\frac{37783 \pm 1667}{T} + (15.16 \pm 0.75), \quad (5)$$

$$\lg p(\text{SiC}_2, \text{Па}) = -\frac{35561 \pm 2063}{T} + (15.84 \pm 0.93), \quad (6)$$

$$\lg p(\text{Si}_2\text{C}, \text{Па}) = -\frac{35395 \pm 1641}{T} + (15.64 \pm 0.74). \quad (7)$$

В системе $\text{Ti}-\text{C}$ идентифицирован твердый раствор TiC_x , называемый δ -фазой. Максимальное содержание углерода в δ -фазе TiC_x зависит от температуры и не превышает 49.2 мол. %. При более высоком содержании углерода наблюдается область двухфазного равновесия $\delta\text{-TiC}_x + \text{C}$ в широком температурном интервале 300–2800 К [15]. Показано, что TiC_x испаряется инконгруэнтно [16, 17] с избирательным переходом в пар титана в виде атомарного титана. Кроме того, в паре над TiC_x , испаряемым из вольфрамовой и танталовой камер Кнудсена, были идентифицированы молекулярные формы (в порядке уменьшения парциальных давлений) C_3 , C , C_2 , TiC_2 , C_5 , C_4 и TiC_4 [16, 18]. Температурная зависимость парциального давления атомарного титана над системой TiC_x-C в интервале 2518–2790 К описывается уравнением [18]:

$$\lg p(\text{Ti}, \text{Па}) = -\frac{28950}{T} + (11.28 \pm 0.74). \quad (8)$$

Однако информация о процессах испарения карбидных МАХ-фаз и оксикарбидных систем на их основе в литературе не найдена. В связи с этим целью настоящей работы является масс-спектрометрическое изучение процессов испарения карбидных материалов химического состава Ti_2AlC , Ti_3AlC_2 , Zr_2AlC , Zr_3AlC_2 , Ti_2SiC и Ti_3SiC_2 , содержащих МАХ-фазы, а также (впервые) оксикарбидных систем на основе указанных образцов с добавлением оксида гафния — одного из наиболее термически стойких оксидов. Следует обратить внимание на два важных обстоятельства. Во-первых, в данной работе формулы Ti_2AlC , Ti_3AlC_2 , Zr_2AlC , Zr_3AlC_2 , Ti_2SiC и Ti_3SiC_2 используются для обозначения целевого химического состава исследованных образцов без учета полученного в действительности фазового состава материала. Например, обозначение “ Ti_2SiC ” говорит о том, что при синтезе соответствующего образца количества реагентов подбирались таким образом, чтобы обеспечить соотношение мольных долей элементов $\text{Ti}:\text{Si}:\text{C} = 2:1:1$, но не предполагает, что в результате синтеза может быть получена индивидуальная МАХ-фаза Ti_2SiC , которая, как известно [19, 20], не является термодинамически

Таблица 1. Элементный состав синтезированных в настоящей работе карбидных и оксикарбидных материалов, содержащих МАХ-фазы, по данным, полученным методом рентгеноспектрального микроанализа

№ образца	Целевой химический состав, мол. %	Содержание элементов, по данным анализа, ат. %						
		Ti	Si	C	Al	Zr	Hf	O
1	Ti ₂ SiC	42.6	21.8	35.6	—	—	—	—
2	Ti ₃ SiC ₂	50.5	11.8	37.7	—	—	—	—
3	Ti ₂ AlC	54.5	—	27.8	17.8	—	—	—
4	Ti ₃ AlC ₂	45.7	—	39.9	14.3	—	—	—
5	Zr ₂ AlC	—	—	66.2	11.9	21.9	—	—
6	Zr ₃ AlC ₂	—	—	39.5	28.4	32.1	—	—
7	90Ti ₂ SiC–10HfO ₂	35.6	18.1	23.5	—	—	2.1	20.7
8	50Ti ₂ SiC–50HfO ₂	24.7	11.7	19.1	—	—	14.5	30.0
9	20Ti ₂ SiC–80HfO ₂	17.0	—	16.4	—	—	30.8	36.8
10	90Ti ₃ SiC ₂ –10HfO ₂	36.2	11.2	36.5	—	—	1.2	14.9
11	50Ti ₃ SiC ₂ –50HfO ₂	31.1	7.6	27.9	—	—	10.5	22.8
12	20Ti ₃ SiC ₂ –80HfO ₂	19.1	—	20.3	—	—	26.1	34.5
13	90Ti ₂ AlC–10HfO ₂	31.4	—	14.0	13.6	—	2.4	38.6
14	50Ti ₂ AlC–50HfO ₂	23.1	—	18.0	12.6	—	13.8	32.5
15	20Ti ₂ AlC–80HfO ₂	14.3	—	12.2	8.8	—	25.6	39.2
16	90Ti ₃ AlC ₂ –10HfO ₂	39.7	—	20.8	13.6	—	1.6	24.3
17	50Ti ₃ AlC ₂ –50HfO ₂	25.7	—	36.3	8.1	—	10.0	19.9
18	20Ti ₃ AlC ₂ –80HfO ₂	17.0	—	14.0	7.4	—	24.4	37.2
19	90Zr ₂ AlC–10HfO ₂	—	—	45.6	10.8	20.5	2.7	20.4
20	50Zr ₂ AlC–50HfO ₂	—	—	20.4	10.5	22.2	14.6	32.2
21	20Zr ₂ AlC–80HfO ₂	—	—	20.7	6.6	12.4	25.4	34.9
22	90Zr ₃ AlC ₂ –10HfO ₂	—	—	14.4	16.4	16.2	11.0	42.0
23	50Zr ₃ AlC ₂ –50HfO ₂	—	—	25.5	15.8	14.3	1.9	42.5
24	20Zr ₃ AlC ₂ –80HfO ₂	—	—	20.6	9.9	10.1	23.3	36.0

стабильной и пока не была синтезирована на практике. Результаты идентификации полученного фазового состава синтезированных образцов приведены ниже в разделе “Экспериментальная часть”. Во-вторых, из рассмотренных выше индивидуальных карбидов наиболее летучим является карбид алюминия. В связи с этим при изучении высокотемпературного поведения карбидных и оксикарбидных систем, содержащих алюминий, следует ожидать избирательного испарения алюминия при температуре <1600 К.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В настоящей работе было получено шесть образцов карбидных материалов, содержащих МАХ-фазы, химического состава Ti₂AlC, Ti₃AlC₂, Zr₂AlC, Zr₃AlC₂, Ti₂SiC и Ti₃SiC₂, а также 18 образцов оксикарбидных систем при содержании HfO₂ 10, 50 и 80 мол. % (табл. 1). Синтез образцов проводили методами высокотемпературного спекания в вакуумной печи и горячего прессования из различных исходных веществ при различных температурах. Подробное опи-

сание синтеза карбидных материалов, содержащих МАХ-фазы, и оксикарбидных систем на их основе приведено в работах [21–26]. Максимальные температуры синтеза составляли 1773 и 2073 К. Химический и фазовый состав полученных образцов был изучен методами рентгеноспектрального микроанализа и рентгенофазового анализа. Для идентификации соединений при рентгенофазовом анализе использовали программный пакет Crystallographica Search Match и картотеку JCPDS. Количественное определение фазового состава синтезированных образцов также проводили в пакете Crystallographica Search Match на основе анализа разности между рассчитанными (теоретическими) и экспериментальными профилями и интенсивностями пиков дифрактограмм с использованием метода наименьших квадратов. Результаты фазового анализа образцов, синтезированных при температурах 1773 и 2073 К, приведены в табл. 2. Показано, что увеличение температуры синтеза приводит к изменению фазового состава образцов, в частности к уменьшению содержания МАХ-фаз и преимущественному образованию

Таблица 2. Фазовый состав карбидных и оксикарбидных материалов, содержащих МАХ-фазы и синтезированных в настоящей работе при максимальных температурах 1773 и 2073 К, по данным, полученным методом рентгеновского фазового анализа

№ образца	Целевой химический состав, мол. %	T = 1773 К		T = 2073 К	
		фазы	содержание, мол. %	фазы	содержание, мол. %
1	Ti ₂ SiC	Ti ₃ SiC ₂ TiC	33.83 66.17	Ti ₃ SiC ₂ TiC	3.03 96.97
2	Ti ₃ SiC ₂	Ti ₃ SiC ₂ TiC	29.40 70.60	Ti ₃ SiC ₂ TiC	1.55 98.45
3	Ti ₂ AlC	Ti ₂ AlC TiC	40.11 59.89	Ti ₂ AlC TiC	4.86 95.14
4	Ti ₃ AlC ₂	Ti ₃ AlC ₂ TiC	21.37 78.63	Ti ₃ AlC ₂ TiC	4.19 95.81
5	Zr ₂ AlC	Zr ₂ AlC ZrC	18.52 81.48	Zr ₂ AlC ZrC	7.41 92.59
6	Zr ₃ AlC ₂	Zr ₃ AlC ₂ ZrC	12.90 87.10	Zr ₃ AlC ₂ ZrC	4.06 95.94
7	90Ti ₂ SiC–10HfO ₂	Ti ₃ SiC ₂ TiC TiO _x HfO ₂ HfSiO ₄	7.85 29.98 29.87 21.53 10.76	SiC TiC	10.78 89.22
8	50Ti ₂ SiC–50HfO ₂	Ti ₃ SiC ₂ TiC TiO _x HfO ₂	7.60 13.09 13.99 65.33	SiC TiC HfTi ₂ O	10.81 70.65 18.54
9	20Ti ₂ SiC–80HfO ₂	TiC HfO ₂	13.93 86.07	TiC HfTi ₂ O	9.28 90.72
10	90Ti ₃ SiC ₂ –10HfO ₂	Ti ₃ SiC ₂ TiC TiO _x SiC HfO ₂	1.43 26.39 49.87 11.46 10.84	SiC TiC	10.45 89.55
11	50Ti ₃ SiC ₂ –50HfO ₂	Ti ₃ SiC ₂ TiC TiO _x HfO ₂	6.62 10.92 26.43 56.03	SiC TiC HfO ₂ HfO ₂ cubic	4.97 35.38 27.07 32.58
12	20Ti ₃ SiC ₂ –80HfO ₂	TiC TiO _x HfO ₂ HfO ₂ cubic	10.88 18.32 48.32 22.49	TiC HfO ₂ HfO ₂ cubic	41.63 18.10 40.28
13	90Ti ₂ AlC–10HfO ₂	Ti ₂ AlC TiC TiO _x HfO ₂ Al ₂ O ₃	19.64 39.30 13.86 20.01 7.18	TiC HfO ₂ Al ₂ O ₃	68.43 26.56 5.01
14	50Ti ₂ AlC–50HfO ₂	Ti ₂ AlC TiC TiO _x HfO ₂ Al ₂ O ₃	10.69 8.50 23.24 52.41 5.16	TiC HfO ₂ HfO ₂ cubic Al ₂ O ₃	42.44 25.00 23.47 9.09
15	20Ti ₂ AlC–80HfO ₂	Ti ₂ AlC TiC TiO _x HfO ₂ Al ₂ O ₃	2.19 9.26 6.08 76.99 5.48	TiC HfO ₂ HfO ₂ cubic Al ₂ O ₃	10.74 45.17 38.11 5.99

Окончание табл. 2

№ образца	Целевой химический состав, мол. %	T = 1773 К		T = 2073 К	
		фазы	содержание, мол. %	фазы	содержание, мол. %
16	90Ti ₃ AlC ₂ –10HfO ₂	Ti ₃ AlC ₂ TiC TiO _x HfO ₂ Al ₂ O ₃	6.29 60.77 19.51 7.79 5.64	TiC HfO ₂ cubic Al ₂ O ₃	58.01 15.51 26.48
17	50Ti ₃ AlC ₂ –50HfO ₂	Ti ₃ AlC ₂ TiC TiO _x HfO ₂ Al ₂ O ₃	6.38 6.97 38.52 42.85 5.27	TiC HfO ₂ HfO ₂ cubic Al ₂ O ₃	35.67 30.34 28.22 5.77
18	20Ti ₃ AlC ₂ –80HfO ₂	Ti ₃ AlC ₂ TiC TiO _x HfO ₂ Al ₂ O ₃	1.77 7.34 7.74 80.95 2.20	TiC HfO ₂ HfO ₂ cubic Al ₂ O ₃	32.90 51.13 9.87 6.10
19	90Zr ₂ AlC–10HfO ₂	Zr ₂ AlC ZrC HfO ₂ Al ₂ O ₃	9.92 66.25 12.27 11.56	ZrC HfC	75.69 24.31
20	50Zr ₂ AlC–50HfO ₂	Zr ₂ AlC ZrC HfC HfO ₂ HfO ₂ cubic Al ₂ O ₃	10.35 6.91 27.60 21.92 19.22 14.00	ZrC HfC HfO ₂ HfO ₂ cubic Al ₂ O ₃	76.11 7.68 5.91 8.16 2.15
21	20Zr ₂ AlC–80HfO ₂	ZrC HfC HfO ₂ HfO ₂ cubic Al ₂ O ₃	6.20 13.58 57.86 20.06 2.31	ZrC HfC HfO ₂ HfO ₂ cubic Al ₂ O ₃	23.64 15.44 13.72 35.11 12.09
22	90Zr ₃ AlC ₂ –10HfO ₂	Zr ₃ AlC ₂ ZrC HfO ₂ Al ₂ O ₃	9.02 33.30 42.01 15.67	ZrC HfC	79.74 20.26
23	50Zr ₃ AlC ₂ –50HfO ₂	Zr ₃ AlC ₂ HfC HfO ₂ HfO ₂ cubic Al ₂ O ₃	10.81 41.02 41.79 2.10 4.28	ZrC HfC HfO ₂ cubic Al ₂ O ₃	54.13 39.25 4.23 2.40
24	20Zr ₃ AlC ₂ –80HfO ₂	ZrC HfC HfO ₂ HfO ₂ cubic Al ₂ O ₃	7.30 17.55 60.56 11.24 3.34	ZrC HfC HfO ₂ HfO ₂ cubic Al ₂ O ₃	11.23 44.56 28.03 13.63 2.55

бинарных оксидов и карбидов, таких как Al₂O₃, HfO₂, HfTi₂O, а также SiC, TiC, ZrC и HfC. В связи с этим предложено сопоставить состав пара над образцами систем MAX-фаза–HfO₂, синтезированными при различной температуре, для выявления степени чувствительности процессов испарения к фазовому составу исследуемых образцов.

Работа выполнена масс-спектрометрическим эффузионным методом Кнудсена [27, 28] на масс-спектрометре МС-1301. Образцы испаряли из графитовых сдвоенных эффузионных камер Кнудсена. Диаметры эффузионных отверстий обоих отсеков эффузионной камеры составляли 0.6 мм, диаметры площадей испарения – 6 мм. Таким образом,

конструкция эффузионной камеры позволяла обеспечить условия динамического равновесия конденсированная фаза—пар внутри каждого отсека камеры. Эффузионные камеры были помещены в металлический кожух, изготовленный из листового молибдена, поскольку нагрев камеры осуществлялся электронной бомбардировкой. Остальные параметры использованного для исследования оборудования не отличались от стандартных и были описаны ранее [29, 30]. Температуру эффузионной камеры измеряли оптическим пирометром ЭОП-66. Молекулярный пучок, эффундирующий из камеры Кнудсена, ионизировался в ионном источнике медленными электронами с энергией 30 эВ для получения масс-спектра пара над изучаемыми образцами.

Парциальные давления молекулярных форм пара над исследуемыми образцами определяли методом сравнения ионных токов [27, 28]:

$$p(i) = p(s) \frac{I(i^+)T(i)\sigma(s)\gamma(s^+)f(s^+)}{I(s^+)T(s)\sigma(i)\gamma(i^+)f(i^+)}, \quad (9)$$

где индексы i и s относятся к исследуемому образцу и стандарту давления, $\sigma(i)$ — сечение ионизации молекулярной формы пара i , $\gamma(i^+)$ — коэффициент конверсии вторичного электронного множителя, $f(i^+)$ — изотопное распределение иона i^+ в масс-спектре пара, полученного при ионизации молекулярной формы пара i .

Для изучения процессов испарения в один из отсеков эффузионной камеры помещали исследуемый образец, а в сравнительный отсек камеры — стандарт давления. При исследовании карбидных образцов, содержащих МАХ-фазы, в качестве стандартов давления использовали индивидуальные карбиды алюминия и кремния, для которых ранее были определены зависимости парциальных давлений молекулярных форм пара от температуры. При этом для изучения парообразования оксикарбидных систем МАХ-фаза— HfO_2 в качестве стандартов давления были использованы соответствующие карбидные образцы химического состава Ti_2AlC , Ti_3AlC_2 , Zr_2AlC , Zr_3AlC_2 , Ti_2SiC и Ti_3SiC_2 , парциальные давления молекулярных форм пара над которыми найдены в настоящей работе. Следует отметить, что при определении парциальных давлений молекулярных форм пара методом сравнения ионных токов, как правило, в качестве стандарта давления применяют золото, температурная зависимость парциального давления пара Au над которым рекомендована Международным союзом по теоретической и прикладной химии [31]. Однако известно [12], что золото образует с углеродом термически

прочные соединения. При этом его активность понижается, что приводит к искажению полученных данных. По этой причине в качестве стандартов давления в настоящей работе были выбраны индивидуальные карбиды. Кроме того, следует учитывать, что определение парциальных давлений пара над исследуемыми образцами выполняли при испарении из графитовых камер в условиях возможного взаимодействия с углеродом при высоких температурах, что может приводить к изменению состава конденсированной фазы. По этой причине для получения корректных данных масс-спектрометрическим эффузионным методом Кнудсена необходимо было обеспечить идентичные условия испарения исследуемых карбидных фаз и индивидуальных карбидов, что выполнено в настоящей работе благодаря одновременному испарению образцов из различных ячеек одной и той же графитовой эффузионной камеры в рамках одного эксперимента. Поочередное измерение интенсивностей ионных токов в масс-спектрах пара над исследуемым образцом и индивидуальным карбидом позволило выявить количественные различия в характере парообразования карбидных материалов на основе МАХ-фаз, по сравнению с Al_4C_3 или SiC .

Парциальные давления атомарного алюминия над карбидными материалами на основе МАХ-фаз, содержащих алюминий, определяли по преобразованному уравнению (9):

$$p(\text{Al}) = p_s(\text{Al}) \frac{I(\text{Al}^+)}{I_s(\text{Al}^+)}, \quad (10)$$

где парциальное давление пара Al над индивидуальным карбидом Al_4C_3 ($p_s(\text{Al})$) находили по уравнению (2).

На основе соотношения, аналогичного уравнению (10), получены парциальные давления пара Si над карбидными образцами, содержащими кремний. Парциальные давления молекулярных форм пара Si_2 , SiC_2 и Si_2C над изученными МАХ-фазами определяли по следующему соотношению:

$$p(i) = p_s(\text{Si}) \frac{I(i^+)T(i)\sigma_s(\text{Si})\gamma_s(\text{Si}^+)f_s(\text{Si}^+)}{I_s(\text{Si}^+)T_s(\text{Si})\sigma(i)\gamma(i^+)f(i^+)}, \quad (11)$$

где $i = \text{Si}_2$, SiC_2 или Si_2C , коэффициент конверсии вторично-электронного множителя $\gamma(i^+)$ принят пропорциональным молекулярной массе иона $1/\sqrt{M(i^+)}$, сечения ионизации для атомов взяты из [32], сечение ионизации Si_2 вычислено по формуле Майера и Линча [33], а сечения ионизации молекул SiC_2 и Si_2C получены по правилу аддитивности [28].

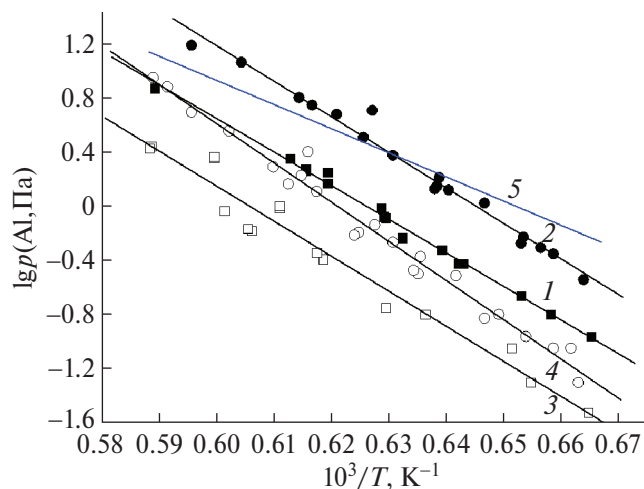


Рис. 1. Температурные зависимости парциальных давлений пара Al над карбидными материалами состава Ti_2AlC (1), Ti_3AlC_2 (2), Zr_2AlC (3) и Zr_3AlC_2 (4), определенные в настоящей работе масс-спектрометрическим эффузионным методом Кнудсена, при сопоставлении с соответствующими данными для Al_4C_3 (5) согласно уравнению (2) [13].

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Процессы испарения карбидных материалов, содержащих МАХ-фазы

В масс-спектрах пара над карбидом алюминия Al_4C_3 и карбидными материалами, содержащими алюминий, химического состава Ti_2AlC , Ti_3AlC_2 , Zr_2AlC и Zr_3AlC_2 начиная с температуры ~ 1500 К идентифицированы ионы Al^+ с энергией появления 6.0 эВ. При сопоставлении с энергией ионизации атомарного алюминия [34] показано, что указанные ионы образовались в масс-спектре в результате прямой ионизации формы пара Al. Ионы Ti^+ и C_3^+ наблюдались в масс-спектрах пара над изученными образцами при значительно более высоких температурах (1870 и 2300 К соответственно). Это свидетельствует о том, что при нагревании исследованных образцов карбидных материалов, содержащих алюминий, до температуры 1500 К в условиях вакуума под давлением остаточных газов порядка 10^{-3} Па происходит избирательное испарение атомарного алюминия, а в конденсированной фазе накапливается углерод, а также титан или цирконий.

Измерение интенсивностей ионных токов в масс-спектрах пара над изученными карбидными материалами, содержащими МАХ-фазы, позволило определить температурные зависимости парциальных давлений атомарного алюминия над образцами 3–6 (табл. 1) состава Ti_2AlC , Ti_3AlC_2 , Zr_2AlC и Zr_3AlC_2 соответственно в температурном интервале 1500–1700 К:

$$\lg p(Al, Pa) = -\frac{25038 \pm 505}{T} + 15.68 \pm 0.32, \quad (12)$$

$$\lg p(Al, Pa) = -\frac{26483 \pm 934}{T} + 17.09 \pm 0.59, \quad (13)$$

$$\lg p(Al, Pa) = -\frac{26120 \pm 1529}{T} + 15.83 \pm 0.90, \quad (14)$$

$$\lg p(Al, Pa) = -\frac{29234 \pm 857}{T} + 18.16 \pm 0.54. \quad (15)$$

Температурные зависимости парциальных давлений над карбидными материалами Ti_2AlC , Ti_3AlC_2 , Zr_2AlC и Zr_3AlC_2 , содержащими МАХ-фазы, приведены на рис. 1 и в табл. S1–S4 приложения. Показано, что в ряду Al_4C_3 , Ti_2AlC и Ti_3AlC_2 наибольшей термической устойчивостью характеризуется Ti_2AlC . Парциальные давления атомарного алюминия над Al_4C_3 и Ti_3AlC_2 соответствуют друг другу в пределах погрешности определения, но с повышением температуры их соотношение уменьшается. Образец Zr_3AlC_2 является более труднолетучим, чем фазы на основе титана, хотя с увеличением температуры >1550 К парциальные давления пара Al над Ti_2AlC и Zr_3AlC_2 не различаются в пределах экспериментальной погрешности. Установлено, что Zr_2AlC является наиболее труднолетучим среди рассмотренных карбидов, содержащих алюминий. Таким образом, летучесть исследованных карбидных материалов, содержащих МАХ-фазы на основе алюминия, увеличивается в следующем ряду: $Zr_2AlC < Zr_3AlC_2 < Ti_2AlC < Ti_3AlC_2$.

В масс-спектрах пара над карбидными образцами химического состава SiC, Ti_2SiC и Ti_3SiC_2 начиная с температуры 1900 К идентифицированы ионы Si^+ , Si_2^+ , SiC_2^+ и Si_2C^+ . Отмечен ряд трудностей, связанных с перекрытием ионов масс-спектра пара над исследуемыми образцами с сигналами от ионизации остаточных газов вакуумной системы. Так, не удалось провести надежное количественное измерение интенсивности ионного тока Si^+ при отношении массы к заряду, равном 28 (для наиболее распространенного изотопа кремния), из-за высокой интенсивности ионного тока азота N_2^+ и монооксида углерода CO^+ . Вследствие этого измерение интенсивности ионного тока Si^+ можно проводить лишь при отношении массы к заряду, равном 30, для изотопа кремния с молекулярной массой 30, содержание которого составляет 3.12%. Ион SiC^+ с молекулярной массой 40 перекрывается с высоким фоновым сигналом Ag^+ при соответствующем отношении массы к заряду. Из-за небольшого содержания SiC в паре над карбидом кремния, согласно данным [14], не представляется возможным и измерение ионного

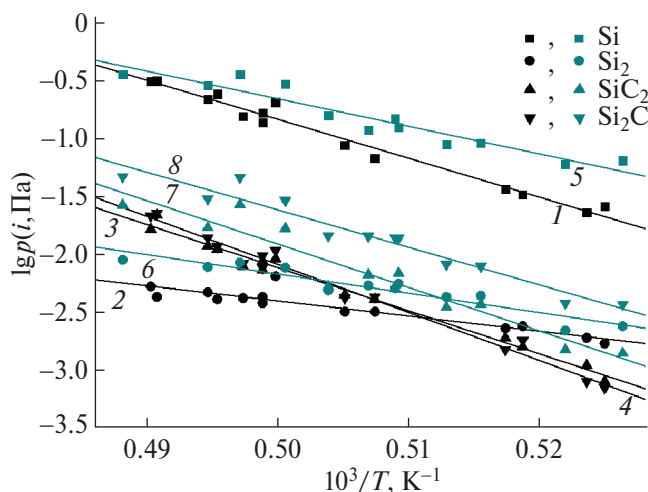


Рис. 2. Температурные зависимости парциальных давлений пара Si (1, 5), Si₂ (2, 6), SiC₂ (3, 7) и Si₂C (4, 8) над образцами **1** и **2** (табл. 1) химического состава Ti₂SiC (1–4) и Ti₃SiC₂ (5–8) согласно уравнениям (16)–(23), определенные в настоящей работе масс-спектрометрическим эффузионным методом Кнудсена.

тока SiC⁺ при отношениях массы к заряду, равных 41 и 42. Необходимо отметить, что в масс-спектрометре MC-1301 имеются электрическая и механическая заслонки, предназначенные для отделения “полезных” интенсивностей ионных токов, связанных с изучаемым образцом, от фонового сигнала. Однако при их использовании перекрывались не только токи ионов Si⁺ и SiC⁺, но и часть фоновых сигналов N₂⁺ + CO⁺ и Ar⁺, что искажало количественные результаты.

Все вышеперечисленные ионы (Si⁺, Si₂⁺, SiC₂⁺, Si₂C⁺), идентифицированные в масс-спектрах пара над карбидными образцами химического состава SiC, Ti₂SiC и Ti₃SiC₂, являются молекулярными [14]. Ионы Ti⁺ и C₃⁺ были зафиксированы в масс-спектрах пара над образцами **1** и **2** химического состава Ti₂SiC и Ti₃SiC₂, согласно табл. 1, при температуре 2330 К. Полученные данные позволяют утверждать, что пар над исследованными карбидными материалами, содержащими кремний, состоит из смеси атомарного кремния, Si₂, SiC₂ и Si₂C.

Измерение интенсивности ионных токов Si⁺, Si₂⁺, SiC₂⁺ и Si₂C⁺ в зависимости от температуры позволило получить с использованием метода сравнения ионных токов температурные зависимости парциальных давлений молекулярных форм пара Si, Si₂, SiC₂ и Si₂C над образцами **1** (уравнения (16)–(19)) и **2** (табл. 1, уравнения (20)–(23)) в температурном интервале 1900–2050 К:

$$\lg p(\text{Si}, \text{Па}) = -\frac{33677 \pm 1528}{T} + (16.01 \pm 0.77), \quad (16)$$

$$\lg p(\text{Si}_2, \text{Па}) = -\frac{13095 \pm 1626}{T} + (4.14 \pm 0.82), \quad (17)$$

$$\lg p(\text{SiC}_2, \text{Па}) = -\frac{37240 \pm 1297}{T} + (16.50 \pm 0.65), \quad (18)$$

$$\lg p(\text{Si}_2\text{C}, \text{Па}) = -\frac{41500 \pm 1600}{T} + (18.66 \pm 0.81), \quad (19)$$

$$\lg p(\text{Si}, \text{Па}) = -\frac{23852 \pm 2417}{T} + (11.27 \pm 1.23), \quad (20)$$

$$\lg p(\text{Si}_2, \text{Па}) = -\frac{16688 \pm 1817}{T} + (6.17 \pm 0.92), \quad (21)$$

$$\lg p(\text{SiC}_2, \text{Па}) = -\frac{37539 \pm 3536}{T} + (16.86 \pm 1.79), \quad (22)$$

$$\lg p(\text{Si}_2\text{C}, \text{Па}) = -\frac{32428 \pm 2543}{T} + (14.60 \pm 1.30). \quad (23)$$

Полученные данные о парциальных давлениях молекулярных форм пара над образцами **1** и **2** химического состава Ti₂SiC и Ti₃SiC₂ показаны на рис. 2, в табл. S5, S6 и свидетельствуют о том, что в ряду SiC, Ti₂SiC и Ti₃SiC₂ наименьшим общим давлением пара обладает Ti₂SiC. Таким образом, Ti₂SiC – это наиболее труднолетучий карбидный материал, изученный в настоящей работе.

Процессы испарения оксикарбидных систем МАХ-фаза–HfO₂

При изучении процессов испарения систем МАХ-фаза–HfO₂ из одного отсека сдвоенной эффузионной камеры испарялся изучаемый образец оксикарбидной системы, а из сравнительного отсека – соответствующий карбидный материал, содержащий МАХ-фазу, как отмечено в разделе “Экспериментальная часть”.

В ходе предварительных экспериментов установлено, что карбидные материалы, содержащие МАХ-фазы на основе алюминия, являются значительно более летучими, чем образцы оксикарбидных систем. В связи с этим оказалось невозможным проведение экспериментов методом дифференциальной масс-спектрометрии при попеременном выведении отсеков эффузионной камеры с образцом и стандартом давления на оптическую ось масс-спектрометра без изменения температуры. С одной стороны, при низких температурах (~1500 К), при которых наблюдается испарение карбидных материалов, содержащих МАХ-фазы на основе алюминия, интенсивности ионных токов в масс-спектрах пара над образцами оксикарбидных систем, как правило, находятся на пределе чувствительности масс-спектрометра. С другой стороны, проведение измерений для образца и стандарта при высоких температурах, при которых

достоверно регистрируются масс-спектры пара над оксикарбидными системами, ограничено двумя факторами. Во-первых, в указанных условиях парциальное давление атомарного алюминия над карбидным материалом, содержащим МАХ-фазу, значительно превышает верхний предел измерений давления методом Кнудсена (13 Па). Во-вторых, при высоких температурах протекает процесс избирательного испарения алюминия из карбидного образца с изменением состава конденсированной фазы, что не позволяет отнести получаемые экспериментально величины к исходному составу материала. В связи с этим в настоящей работе сначала измеряли интенсивность ионного тока Al^+ в масс-спектре пара над карбидным материалом, содержащим МАХ-фазу, при температуре, при которой еще не наблюдается испарение образца оксикарбидной системы. После этого испаритель с эффузионной камерой перемещали в положение измерения интенсивностей ионных токов в масс-спектре пара над системой МАХ-фаза— HfO_2 , и температуру камеры увеличивали с целью измерения температурной зависимости интенсивностей ионных токов в масс-спектрах пара над исследуемым образцом оксикарбидной системы. Для определения парциальных давлений молекулярных форм пара над системой МАХ-фаза— HfO_2 интенсивность ионного тока Al^+ в масс-спектре пара над карбидным образцом пересчитывали с использованием уравнений (12)–(15) на температуру, при которой проводили измерения интенсивности Al^+ в масс-спектрах пара над оксикарбидным образцом.

Следует особо отметить, что при начальном нагреве эффузионной камеры с образцами в масс-спектре пара идентифицировали многочисленные ионы, относящиеся к ионизации легколетучих органических веществ, CO и CO_2 . В связи с этим вакуумная система масс-спектрометра плохо справлялась с откачкой остаточных газов на высокий вакуум, поэтому после каждого ступенчатого увеличения температуры приходилось некоторое время ожидать восстановления вакуума до величины, позволяющей не срабатывать защитной системе прибора.

В масс-спектрах пара над системами МАХ-фаза— HfO_2 , содержащими алюминий, начиная с температуры 1600 К идентифицировали ионы Al^+ и Al_2O^+ с энергиями появления 6.0 и 7.7 эВ соответственно. При сопоставлении с энергиями ионизации форм пара Al и Al_2O [34] показано, что идентифицированные ионы являются продуктами прямой ионизации. Следует обратить внимание на то, что в масс-спек-

трах пара над карбидными материалами, содержащими МАХ-фазы на основе алюминия, тоже найден ион Al^+ , а не Al_2O^+ . Парциальные давления атомарного алюминия над оксикарбидными системами МАХ-фаза— HfO_2 получены по уравнению (10), где парциальные давления пара Al над алюминийсодержащими карбидными образцами ($p_s(Al)$) определяли по уравнениям (12)–(15). Парциальные давления Al_2O над изученными оксикарбидными системами определяли по следующему соотношению, аналогичному уравнению (11):

$$p(Al_2O) = p_s(Al) \frac{I(Al_2O^+) \sigma_s(Al) \gamma_s(Al^+)}{I_s(Al^+) \sigma(Al_2O) \gamma(Al_2O^+)}, \quad (24)$$

где сечения ионизации алюминия взяты из [32], а сечения ионизации Al_2O вычислены как для молекулы оксида диалюминия. Согласно [28], сечение ионизации диалюминия составляет $1.8 \times \sigma(Al)$, а сечение ионизации оксида диалюминия можно рассчитать как $0.65 \times \sigma(Al_2) = 1.17 \times \sigma(Al)$. Полученные результаты приведены в табл. S7 и использованы для оценки коэффициентов температурных зависимостей парциальных давлений молекулярных форм пара над исследованными образцами оксикарбидных систем.

В системе $Ti_2AlC-HfO_2$ определены температурные зависимости парциальных давлений пара Al и Al_2O над образцами:

- 90 мол. % Ti_2AlC —10 мол. % HfO_2 в температурном интервале 1600–1795 К:

$$\lg p(Al, Pa) = -\frac{23715 \pm 988}{T} + 14.52 \pm 0.36, \quad (25)$$

$$\lg p(Al_2O, Pa) = -\frac{25675 \pm 790}{T} + 15.28 \pm 0.32; \quad (26)$$

- 50 мол. % Ti_2AlC —50 мол. % HfO_2 в температурном интервале 1627–1821 К:

$$\lg p(Al, Pa) = -\frac{32906 \pm 2480}{T} + 18.17 \pm 1.435, \quad (27)$$

$$\lg p(Al_2O, Pa) = -\frac{30168 \pm 2419}{T} + 16.00 \pm 1.38; \quad (28)$$

- 20 мол. % Ti_2AlC —80 мол. % HfO_2 в температурном интервале 1632–1821 К:

$$\lg p(Al, Pa) = -\frac{24380 \pm 1330}{T} + 12.79 \pm 0.43, \quad (29)$$

$$\lg p(Al_2O, Pa) = -\frac{25084 \pm 806}{T} + 12.85 \pm 0.47. \quad (30)$$

Показано, что общее давление пара Al и Al_2O над образцами оксикарбидной системы $Ti_2AlC-HfO_2$ значительно меньше, чем парциальное давление

пара Al над образцом **3** состава Ti_2AlC (согласно табл. 1). С ростом содержания HfO_2 снижается парциальное давление молекулярной формы пара Al над системой $Ti_2AlC-HfO_2$. Доля Al_2O в общем давлении пара увеличивается с ростом температуры над образцами 90 мол. % Ti_2AlC –10 мол. % HfO_2 и 20 мол. % Ti_2AlC –80 мол. % HfO_2 и уменьшается над образцом 50 мол. % Ti_2AlC –50 мол. % HfO_2 .

В системе $Ti_3AlC_2-HfO_2$ определены температурные зависимости парциальных давлений пара Al и Al_2O над образцами:

- 90 мол. % Ti_3AlC_2 –10 мол. % HfO_2 в температурном интервале 1501–1615 K:

$$\lg p(Al, Pa) = -\frac{27109 \pm 1767}{T} + (17.00 \pm 1.14), \quad (31)$$

$$\lg p(Al_2O, Pa) = -\frac{29897 \pm 1907}{T} + (18.40 \pm 1.23); \quad (32)$$

- 50 мол. % Ti_3AlC_2 –50 мол. % HfO_2 в температурном интервале 1699–1815 K:

$$\lg p(Al, Pa) = -\frac{28595 \pm 654}{T} + 15.94 \pm 0.37, \quad (33)$$

$$\lg p(Al_2O, Pa) = -\frac{24576 \pm 1257}{T} + 13.05 \pm 0.72; \quad (34)$$

- 20 мол. % Ti_3AlC_2 –80 мол. % HfO_2 в температурном интервале 1729–1835 K:

$$\lg p(Al, Pa) = -\frac{24238 \pm 2281}{T} + 13.19 \pm 1.28, \quad (35)$$

$$\lg p(Al_2O, Pa) = -\frac{27658 \pm 1160}{T} + 14.63 \pm 0.65. \quad (36)$$

Показано, что общее давление пара Al и Al_2O над образцами оксикарбидной системы $Ti_3AlC_2-HfO_2$ значительно меньше, чем парциальное давление пара Al над образцом **4** состава Ti_3AlC_2 (согласно табл. 1). Доля Al_2O в общем давлении пара увеличивается с ростом температуры над образцами 90 мол. % Ti_3AlC_2 –10 мол. % HfO_2 и 20 мол. % Ti_3AlC_2 –80 мол. % HfO_2 и уменьшается над образцом 50 мол. % Ti_3AlC_2 –50 мол. % HfO_2 . Система $Ti_3AlC_2-HfO_2$ характеризуется большей летучестью по сравнению с системой $Ti_2AlC-HfO_2$.

В системе $Zr_2AlC-HfO_2$ определены температурные зависимости парциальных давлений пара Al и Al_2O над образцами:

- 90 мол. % Zr_2AlC –10 мол. % HfO_2 в температурном интервале 1685–1777 K:

$$\lg p(Al, Pa) = -\frac{28535 \pm 1229}{T} + 16.63 \pm 0.71, \quad (37)$$

$$\lg p(Al_2O, Pa) = -\frac{32198 \pm 1410}{T} + 18.01 \pm 0.81; \quad (38)$$

- 50 мол. % Zr_2AlC –50 мол. % HfO_2 в температурном интервале 1699–1824 K:

$$\lg p(Al, Pa) = -\frac{27154 \pm 1492}{T} + 15.05 \pm 0.84, \quad (39)$$

$$\lg p(Al_2O, Pa) = -\frac{19387 \pm 1482}{T} + 9.96 \pm 0.84; \quad (40)$$

- 20 мол. % Zr_2AlC –80 мол. % HfO_2 в температурном интервале 1725–1844 K:

$$\lg p(Al, Pa) = -\frac{27136 \pm 641}{T} + 14.72 \pm 0.36, \quad (41)$$

$$\lg p(Al_2O, Pa) = -\frac{29249 \pm 1029}{T} + 15.40 \pm 0.58. \quad (42)$$

Показано, что общее давление пара Al и Al_2O над образцами оксикарбидной системы $Zr_2AlC-HfO_2$ значительно меньше, чем парциальное давление пара Al над образцом **5** состава Zr_2AlC (согласно табл. 1). Доля Al_2O в общем давлении пара увеличивается с ростом температуры над образцами 90 мол. % Zr_2AlC –10 мол. % HfO_2 и 20 мол. % Zr_2AlC –80 мол. % HfO_2 и уменьшается над образцом 50 мол. % Zr_2AlC –50 мол. % HfO_2 .

В системе $Zr_3AlC_2-HfO_2$ были определены температурные зависимости парциальных давлений пара Al и Al_2O над образцами:

- 90 мол. % Zr_3AlC_2 –10 мол. % HfO_2 в температурном интервале 1634–1765 K:

$$\lg p(Al, Pa) = -\frac{27438 \pm 1293}{T} + 16.84 \pm 0.76, \quad (43)$$

$$\lg p(Al_2O, Pa) = -\frac{30297 \pm 2121}{T} + 18.05 \pm 1.24; \quad (44)$$

- 50 мол. % Zr_3AlC_2 –50 мол. % HfO_2 в температурном интервале 1687–1785 K:

$$\lg p(Al, Pa) = -\frac{25995 \pm 1217}{T} + 15.95 \pm 0.70, \quad (45)$$

$$\lg p(Al_2O, Pa) = -\frac{31377 \pm 2413}{T} + 18.67 \pm 1.38; \quad (46)$$

- 20 мол. % Zr_3AlC_2 –80 мол. % HfO_2 в температурном интервале 1699–1805 K:

$$\lg p(Al, Pa) = -\frac{26223 \pm 1287}{T} + 15.64 \pm 0.83, \quad (47)$$

$$\lg p(Al_2O, Pa) = -\frac{31152 \pm 1881}{T} + 18.07 \pm 1.07. \quad (48)$$

Показано, что общее давление пара Al и Al_2O над образцами оксикарбидной системы $Zr_3AlC_2-HfO_2$ значительно меньше, чем парциальное давление пара Al над образцом **6** состава Zr_3AlC_2 (табл. 1). Доля Al_2O в общем давлении пара увеличивается

Таблица 3. Коэффициенты уравнения температурной зависимости десятичного логарифма парциальных давлений SiC_2 и Si_2C над образцами оксикарбидных систем $\text{Ti}_{n+1}\text{SiC}_n\text{—HfO}_2$ ($n = 1$ или 2), полученные в настоящей работе масс-спектрометрическим эффузионным методом Кнудсена

Содержание HfO ₂ , мол. %	Температурный интервал, К	lg <i>p</i> (<i>i</i>) [Па] = − <i>A</i> / <i>T</i> + <i>B</i>			
		SiC ₂		Si ₂ C	
		<i>A</i>	<i>B</i>	<i>A</i>	<i>B</i>
Система Ti ₂ SiC–HfO ₂					
0	1900–2050	37240 ± 1297	16.50 ± 0.65	41500 ± 1600	18.66 ± 0.81
10	1995–2115	39294 ± 746	17.24 ± 0.36	41789 ± 1000	18.52 ± 0.29
50	2004–2115	41552 ± 949	18.37 ± 0.44	36620 ± 1220	15.90 ± 0.61
80	2051–2135	38954 ± 1211	16.84 ± 0.64	35118 ± 850	15.02 ± 0.41
Система T ₃ SiC ₂ –HfO ₂					
0	1900–2050	37539 ± 3536	16.86 ± 1.79	32428 ± 2543	14.60 ± 1.30
10	2016–2112	39294 ± 1195	17.24 ± 0.54	41789 ± 1620	18.52 ± 0.78
50	1995–2124	41369 ± 1214	18.44 ± 0.40	38971 ± 1430	17.58 ± 0.59
80	2011–2104	41018 ± 1214	17.98 ± 0.40	37575 ± 1430	16.60 ± 0.59

с ростом температуры над всеми изученными образцами системы $\text{Zr}_3\text{AlC}_2\text{—HfO}_2$. Система $\text{Zr}_3\text{AlC}_2\text{—HfO}_2$ характеризуется большей летучестью по сравнению с системой $\text{Zr}_2\text{AlC—HfO}_2$.

В масс-спектрах пара над оксикарбидными системами $\text{Ti}_2\text{SiC—HfO}_2$ и $\text{Ti}_3\text{SiC}_2\text{—HfO}_2$ начиная с температуры ~ 1950 К идентифицированы ионы Si^+ , SiC^+ , SiO^+ , Si_2^+ , SiC_2^+ и Si_2C^+ . Определение молекулярных предшественников этих ионов показало, что все они являются продуктами прямой ионизации. Необходимо отметить, что ионы Si^+ , SiC^+ и SiO^+ накладываются на фоновые сигналы $\text{N}_2^+ + \text{CO}^+$, Ar^+ и CO_2^+ . По этой причине измерение интенсивностей ионных токов Si^+ , SiC^+ и SiO^+ проводили при температуре, при которой наблюдается превышение полезных (перекрывающихся электрической заслонкой масс-спектрометра) сигналов при соотношениях массы к заряду, равных 28, 40 и 44, над фоновыми сигналами. Например, при соотношении массы ионов к заряду, равном 44, помимо высокого фонового сигнала от иона CO_2^+ наблюдается ионный ток, перекрывающийся электрической заслонкой и в значительной степени соответствующий иону SiO^+ . Энергия появления этого иона равна 10.6 эВ, что соответствует энергии ионизации монооксида кремния [34], тогда как энергия ионизации CO_2 составляет 13.8 эВ [34]. Таким образом, установлено, что пар над системами $\text{Ti}_2\text{SiC—HfO}_2$ и $\text{Ti}_3\text{SiC}_2\text{—HfO}_2$ в температурном интервале 1950–2100 К состоит из Si, SiO, SiC, SiC_2 , Si_2 и Si_2C .

Определение температурных зависимостей интенсивностей ионных токов Si^+ , SiO^+ и SiC^+ затруднено из-за того, что и электрической, и механиче-

ской заслонками масс-спектрометра перекрываются не только ионы Si^+ , SiC^+ и SiO^+ масс-спектра пара над изучаемыми образцами, но и часть фоновых сигналов $\text{N}_2^+ + \text{CO}^+$, Ar^+ и CO_2^+ . Поэтому в дальнейшем изучение испарения систем $\text{Ti}_2\text{SiC—HfO}_2$ и $\text{Ti}_3\text{SiC}_2\text{—HfO}_2$ было сведено к определению температурных зависимостей парциальных давлений молекулярных форм пара SiC_2 и Si_2C . Интенсивность ионного тока Si_2^+ была на пределе чувствительности масс-спектрометра, поэтому также количественно не измерялась.

В системе $\text{Ti}_2\text{SiC—HfO}_2$ определены температурные зависимости парциальных давлений пара SiC_2 и Si_2C над образцами 90 мол. % $\text{Ti}_2\text{SiC—10}$ мол. % HfO_2 в температурном интервале 1995–2115 К, 50 мол. % $\text{Ti}_2\text{SiC—50}$ мол. % HfO_2 в температурном интервале 2004–2115 К и 20 мол. % $\text{Ti}_2\text{SiC—80}$ мол. % HfO_2 в температурном интервале 2051–2135 К. Коэффициенты уравнений указанных температурных зависимостей парциальных давлений молекулярных форм пара над образцами системы $\text{Ti}_2\text{SiC—HfO}_2$ приведены в табл. 3.

Показано, что парциальные давления пара SiC_2 и Si_2C над образцами оксикарбидной системы $\text{Ti}_2\text{SiC—HfO}_2$ значительно меньше, чем над образцом **1** химического состава Ti_2SiC (табл. 1).

В системе $\text{Ti}_3\text{SiC}_2\text{—HfO}_2$ определены температурные зависимости парциальных давлений пара SiC_2 и Si_2C над образцами 90 мол. % $\text{Ti}_3\text{SiC}_2\text{—10}$ мол. % HfO_2 в температурном интервале 2016–2112 К, 50 мол. % $\text{Ti}_3\text{SiC}_2\text{—50}$ мол. % HfO_2 в температурном интервале 1995–2124 К и 20 мол. % $\text{Ti}_3\text{SiC}_2\text{—80}$ мол. % HfO_2 в температурном интервале 2011–2104 К (табл. 3).

Установлено, что парциальные давления пара SiC_2 и Si_2C над образцами оксикарбидной системы $\text{Ti}_3\text{SiC}_2\text{—HfO}_2$ значительно меньше, чем над образцом **2** химического состава Ti_3SiC_2 (табл. 1). Сумма парциальных давлений пара SiC_2 и Si_2C над образцами оксикарбидной системы $\text{Ti}_3\text{SiC}_2\text{—HfO}_2$ в несколько раз превышает соответствующую величину над образцами системы $\text{Ti}_2\text{SiC—HfO}_2$ при равном содержании оксида гафния. Можно сделать вывод, что система $\text{Ti}_3\text{SiC}_2\text{—HfO}_2$ характеризуется большей летучестью по сравнению с системой $\text{Ti}_2\text{SiC—HfO}_2$.

Таким образом, изучение карбидных материалов, содержащих МАХ-фазы, химического состава Ti_2AlC , Ti_3AlC_2 , Zr_2AlC , Zr_3AlC_2 , Ti_2SiC и Ti_3SiC_2 , а также продуктов их взаимодействия с оксидом гафния масс-спектрометрическим эффузионным методом Кнудсена свидетельствует о том, что наименее летучими являются образцы, содержащие титан, кремний и углерод и стабильные до 1900 К. Среди изученных карбидных материалов SiC , Ti_2SiC и Ti_3SiC_2 наименьшей летучестью обладает образец **1** химического состава Ti_2SiC (табл. 1). Введение оксида гафния приводит к уменьшению парциальных давлений молекулярных форм пара Si_2C и SiC_2 над системой $\text{Ti}_2\text{SiC—HfO}_2$.

Для карбидных материалов, содержащих МАХ-фазы на основе алюминия, получен следующий ряд по увеличению парциального давления пара Al : $\text{Zr}_2\text{AlC} < \text{Zr}_3\text{AlC}_2 < \text{Ti}_2\text{AlC} < \text{Ti}_3\text{AlC}_2$.

Наименьшей летучестью в изученном температурном интервале характеризуется образец **5** состава Zr_2AlC . При добавлении к карбидным системам оксида гафния ряд летучести образцов меняется. В системах, содержащих 10 мол. % HfO_2 , наименьшая сумма парциальных давлений Al и Al_2O наблюдается над образцом **19**, также содержащим фазу Zr_2AlC . Значения общего давления пара над образцами 90 мол. % $\text{Ti}_2\text{AlC—10 мол. % HfO}_2$ и 90 мол. % $\text{Zr}_3\text{AlC}_2\text{—10 мол. % HfO}_2$ соответствуют друг другу в пределах экспериментальной погрешности определения (рис. 3). В итоге получен следующий ряд по увеличению летучести: 90 мол. % $\text{Zr}_2\text{AlC—10 мол. % HfO}_2 < 90 мол. % \text{Ti}_2\text{AlC—10 мол. % HfO}_2 \sim 90 мол. % \text{Zr}_3\text{AlC}_2\text{—10 мол. % HfO}_2 \ll 90 мол. % \text{Ti}_3\text{AlC}_2\text{—10 мол. % HfO}_2$.

В системах, содержащих 50 мол. % HfO_2 , наименьшая сумма парциальных давлений Al и Al_2O наблюдается над образцом **14**, содержащим МАХ-фазу Ti_2AlC . Общее давление пара над образцом **20** состава 50 мол. % $\text{Zr}_2\text{AlC—50 мол. % HfO}_2$ (табл. 1) при низких температурах (1700–1750 К) соответствует в пределах экспериментальной погрешности

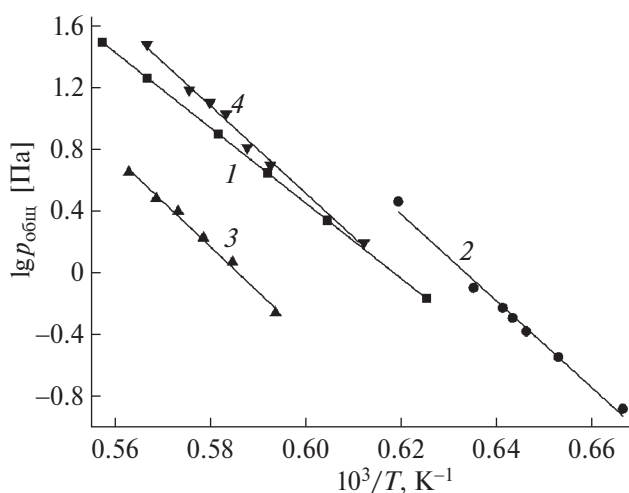


Рис. 3. Общее давление пара как сумма парциальных давлений Al и Al_2O над образцами **13**, **16**, **19**, **22** (табл. 1), содержащими, мол. %: 90 $\text{Ti}_2\text{AlC—10HfO}_2$ (**1**); 90 $\text{Ti}_3\text{AlC}_2\text{—10HfO}_2$ (**2**); 90 $\text{Zr}_2\text{AlC—10HfO}_2$ (**3**); 90 $\text{Zr}_3\text{AlC}_2\text{—10HfO}_2$ (**4**).

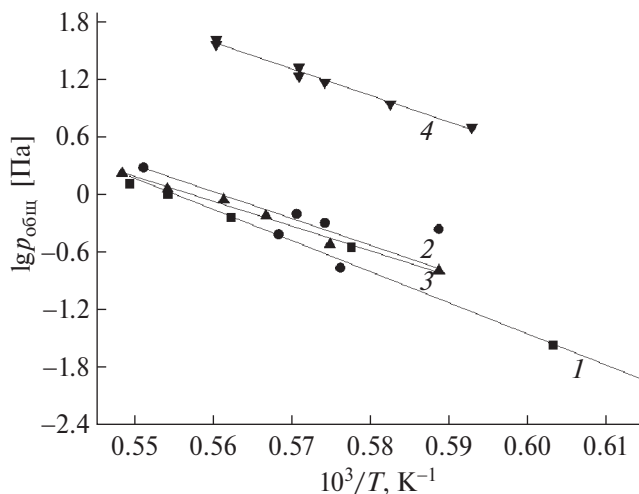


Рис. 4. Общее давление пара как сумма парциальных давлений Al и Al_2O над образцами **14**, **17**, **20**, **23** (табл. 1), содержащими, мол. %: 50 $\text{Ti}_2\text{AlC—50HfO}_2$ (**1**); 50 $\text{Ti}_3\text{AlC}_2\text{—50HfO}_2$ (**2**); 50 $\text{Zr}_2\text{AlC—50HfO}_2$ (**3**); 50 $\text{Zr}_3\text{AlC}_2\text{—50HfO}_2$ (**4**).

общему давлению пара над образцом **17** химического состава 50 мол. % $\text{Ti}_3\text{AlC}_2\text{—50 мол. % HfO}_2$, а при высоких температурах (1790–1820 К) — общему давлению пара над образцом **14** состава 50 мол. % $\text{Ti}_2\text{AlC—50 мол. % HfO}_2$ (рис. 4). Следовательно, можно составить следующий ряд летучести: 50 мол. % $\text{Ti}_2\text{AlC—50 мол. % HfO}_2 < 50 мол. % \text{Zr}_2\text{AlC—50 мол. % HfO}_2 < 50 мол. % \text{Ti}_3\text{AlC}_2\text{—50 мол. % HfO}_2 \ll 50 мол. % \text{Zr}_3\text{AlC}_2\text{—50 мол. % HfO}_2$.

В системах, содержащих 80 мол. % HfO_2 , наименьшая сумма парциальных давлений Al и Al_2O наблюдается над карбидным материалом **15**, содержащим МАХ-фазу Ti_2AlC . В температурном интер-

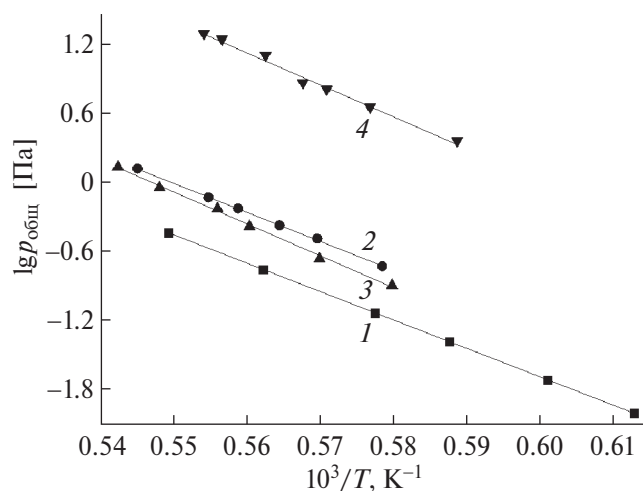


Рис. 5. Общее давление пара как сумма парциальных давлений Al и Al₂O над образцами **15**, **18**, **21**, **24** (табл. 1), содержащими, мол. %: 20Ti₂AlC–80HfO₂ (1); 20Ti₃AlC₂–80HfO₂ (2); 20Zr₂AlC–80HfO₂ (3); 20Zr₃AlC₂–80HfO₂ (4).

вале 1720–1850 К общее давление пара над образцом **21** состава 20 мол. % Zr₂AlC–80 мол. % HfO₂ сопоставимо в пределах экспериментальной погрешности с общим давлением пара над образцом **18** химического состава 20 мол. % Ti₃AlC₂–80 мол. % HfO₂ (рис. 5). Таким образом, можно составить следующий ряд летучести: 20 мол. % Ti₂AlC – 80 мол. % HfO₂ < 20 мол. % Zr₂AlC – 80 мол. % HfO₂ ~ ~ 20 мол. % Ti₃AlC₂–80 мол. % HfO₂ << 20 мол. % Zr₃AlC₂– 80 мол. % HfO₂.

В заключение работы проведено сопоставление процессов испарения различающихся максимальной температурой синтеза образцов оксикарбидных систем, содержащих MAX-фазы на основе алюминия: Ti₂AlC–HfO₂, Ti₃AlC₂–HfO₂, Zr₂AlC–HfO₂, Zr₃AlC₂–HfO₂. Следует отметить, что все изложенные выше результаты исследования получены с использованием образцов, синтезированных при максимальной температуре 2073 К. При этом испарение указанных образцов в условиях масс-спектрометрического эксперимента наблюдалось при более низких температурах (начиная с 1500–1600 К). Следовательно, синтез образцов при температуре 2073 К может сопровождаться избирательным испарением алюминия из системы и изменением состава конденсированной фазы. Для проверки этой возможности проведено сравнительное испарение образцов, синтезированных при максимальных температурах 1773 и 2073 К, в системах, содержащих алюминий и 50 мол. % HfO₂. Показано, что состав пара и парциальные давления молекулярных форм Al и Al₂O над образцами, синтезированными при температурах 1773 и 2073 К, соответствуют друг другу в пределах

Таблица 4. Масс-спектры пара над образцом **14** химического состава 50 мол. % Ti₂AlC–50 мол. % HfO₂, полученного при максимальных температурах 1773 и 2073 К

T, K	Температура синтеза, К			
	1773		2073	
	интенсивность ионного тока, усл. ед.			
	Al ⁺	Al ₂ O ⁺	Al ⁺	Al ₂ O ⁺
1790	23	2.4	24	2.7
1813	38	6.6	37	6.3
1844	52	9.0	52	8.7
1779	21	2.0	22	2.1

экспериментальной погрешности определения. Пример масс-спектра пара над образцом **14** химического состава 50 мол. % Ti₂AlC–50 мол. % HfO₂ (согласно табл. 1) приведен в табл. 4. Идентичные результаты для образцов, синтезированных при различных температурах, свидетельствуют о том, что изменение максимальной температуры синтеза образцов исследованных оксикарбидных систем в интервале 1773–2073 К не приводит к изменению состава пара и величин парциальных давлений молекулярных форм, определяемых над указанными образцами масс-спектрометрическим эффузионным методом Кнудсена.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В настоящей работе масс-спектрометрическим эффузионным методом Кнудсена впервые изучены процессы испарения карбидных материалов химического состава Ti₂SiC, Ti₃SiC₂, Ti₂AlC, Ti₃AlC₂, Zr₂AlC и Zr₃AlC₂, содержащих MAX-фазы, а также оксикарбидных систем MAX-фаза–HfO₂ до температуры 2200 К. Показано, что наименее летучими являются карбидные материалы целевого химического состава Ti₂SiC и Ti₃SiC₂, стабильные до 1900 К. Среди изученных карбидных материалов, содержащих кремний (SiC, Ti₂SiC и Ti₃SiC₂), наименьшее общее давление пара имеет образец химического состава Ti₂SiC. В паре над образцами состава Ti₂SiC и Ti₃SiC₂ при температурах >1900 К наблюдаются молекулярные формы Si, Si₂, SiC, SiC₂ и Si₂C, как и над индивидуальным карбидом кремния. Над карбидными материалами, содержащими MAX-фазы на основе алюминия, начиная с температуры 1500 К газовая фаза в основном состоит из атомарного алюминия. В результате проведенного исследования установлено, что относительная летучесть исследованных образцов, содержащих алюминий, увеличивается в ряду Zr₂AlC < Zr₃AlC₂ < Ti₂AlC < Ti₃AlC₂.

Обнаружено, что введение оксида гафния в рассматриваемые карбидные материалы приводит к уменьшению общего давления пара над образующимися оксикарбидными системами и появлению в газовой фазе кислородсодержащих молекулярных форм SiO и Al₂O, которые не были идентифицированы в настоящей работе над карбидными образцами, содержащими МАХ-фазы на основе кремния и алюминия соответственно. Необходимо отметить, что увеличение содержания HfO₂ в образцах оксикарбидных систем, содержащих алюминий, приводит к изменению ряда относительной летучести. При введении 10 мол. % HfO₂ наименьшим общим давлением пара характеризуются оксикарбидные образцы на основе материалов, содержащих Zr₂AlC, как и в случае рассмотренных выше карбидных образцов. Однако при увеличении концентрации HfO₂ в образце до 50 мол. % и выше наиболее труднолетучей становится система, химический состав которой описывается формулой Ti₂AlC–HfO₂. В работе установлено, что изменение максимальной температуры синтеза образцов исследованных оксикарбидных систем в интервале 1773–2073 К не приводит к изменению качественного или количественного состава пара, определяемого над изученными оксикарбидными материалами масс-спектрометрическим эффузионным методом Кнудсена.

БЛАГОДАРНОСТЬ

Авторы признательны д.т.н. С.Н. Перевислову (ИХС РАН) и И.Е. Арлашкину (СПбГТИ (ТУ)) за синтез карбидных материалов, содержащих МАХ-фазы, и образцов оксикарбидных систем.

Авторы благодарят Криогенный отдел Научного парка Санкт-Петербургского государственного университета за бесперебойные поставки жидкого азота, необходимого для работы масс-спектрометра.

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Работа выполнена при поддержке федерального бюджета по теме государственного задания Института химии силикатов им. И.В. Гребенщикова РАН № 1023032900322-9-1.4.3.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

ДОПОЛНИТЕЛЬНАЯ ИНФОРМАЦИЯ

Онлайн-версия содержит дополнительные материалы, доступные по адресу <https://doi.org/10.31857/S0044457X24030189>

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Barsoum M.W. // Prog. Solid State Chem. 2000. V. 28. № 1–4. P. 201. [https://doi.org/10.1016/S0079-6786\(00\)00006-6](https://doi.org/10.1016/S0079-6786(00)00006-6)
2. Radovic M., Barsoum M.W. // Am. Ceram. Soc. Bull. 2013. V. 92. № 3. P. 20. <https://bulletin-archive.ceramics.org/is-cacheable/1605850406926/ucujko.pdf>
3. Gonzalez-Julian J. // J. Am. Ceram. Soc. 2021. V. 104. № 2. P. 659. <https://doi.org/10.1111/jace.17544>
4. Kovalev D.Y., Luginina M.A., Vadchenko S.G. // Russ. J. Inorg. Chem. 2017. V. 62. № 12. P. 1638. <https://doi.org/10.1134/S0036023617120117>
5. Simonenko E.P., Simonenko N.P., Nagornov I.A. // Russ. J. Inorg. Chem. 2022. V. 67. № 5. P. 705. <https://doi.org/10.1134/S0036023622050187>
6. Simonenko E.P., Simonenko N.P., Nagornov I.A. et al. // Russ. J. Inorg. Chem. 2022. V. 67. № 11. P. 1838. <https://doi.org/10.1134/S0036023622601222>
7. Hoffman E.N., Vinson D.W., Sindelar R.L. et al. // Nucl. Eng. Des. 2012. V. 244. P. 17. <https://doi.org/10.1016/j.nucengdes.2011.12.009>
8. Lee W.E., Giorgi E., Harrison R. et al. // Ultra-High Temp. Ceram. Mater. Extrem. Environ. Appl. Hoboken: John Wiley & Sons, Inc., 2014. P. 391. <https://doi.org/10.1002/9781118700853.ch15>
9. Galvin T., Hyatt N.C., Rainforth W.M. et al. // Nucl. Mater. Energy. 2020. V. 22. P. 100725. <https://doi.org/10.1016/j.nme.2020.100725>
10. Альмяшев В.И., Столярова В.Л., Крушинов Е.В. и др. // Технологии обеспечения жизненного цикла ядерных энергетических установок. 2023. Т. 31. № 1. С. 60. https://doi.org/10.52069/2414-5726_2023_1_31_60
11. Wen Z., Tang Z., Meng H. et al. // Corros. Sci. 2022. V. 207. P. 110574. <https://doi.org/10.1016/j.corsci.2022.110574>
12. Казенас Е.К., Цветков Ю.В. // Испарение карбидов. М.: Красанд, 2017. https://www.rfbr.ru/rffi/portal/books/o_2053121
13. Rinehart G.H., Behrens R.G. // J. Chem. Thermodyn. 1980. V. 12. № 3. P. 205. [https://doi.org/10.1016/0021-9614\(80\)90038-5](https://doi.org/10.1016/0021-9614(80)90038-5)
14. Drowart J., De Maria G., Inghram M.G. // J. Chem. Phys. 1958. V. 29. № 5. P. 1015. <https://doi.org/10.1063/1.1744646>
15. Cao Z., Xie W., Jung I.H. et al. // Metall. Mater. Trans. B: Process Metall. Mater. Process. Sci. 2015. V. 46. № 4. P. 1782. <https://doi.org/10.1007/s11663-015-0344-8>
16. Stearns C.A., Kohl F.J. // Mass spectrometric determination of the dissociation energies of titanium dicarbide and titanium tetracarbide. NASA Technical Note D-5653. Cleveland, 1970.

17. Li Y.L., Ishigaki T. // Mater. Sci. Eng. A. 2003. V. 345. № 1–2. P. 301.
[https://doi.org/10.1016/S0921-5093\(02\)00506-3](https://doi.org/10.1016/S0921-5093(02)00506-3)
18. Stearns C.A., Kohl F.J. // High-temperature mass spectrometry – Vaporization of group 4-B metal carbides. NASA Technical Note D-7613, Cleveland, 1974. <https://ntrs.nasa.gov/search.jsp?R=19740012680> (accessed March 24, 2020)
19. Keast V.J., Harris S., Smith D.K. // Phys. Rev. B. 2009. V. 80. № 21. P. 214113.
<https://doi.org/10.1103/PhysRevB.80.214113>
20. Saucedo D., Singh P., Falkowski A.R. et al. // npj Comput. Mater. 2021. V. 7. № 1. P. 6.
<https://doi.org/10.1038/s41524-020-00464-7>
21. Perevislov S.N., Sokolova T.V., Stolyarova V.L. // Mater. Chem. Phys. 2021. V. 267. P. 124625.
<https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2021.124625>
22. Perevislov S.N., Semenova V.V., Lysenkov A.S. // Russ. J. Inorg. Chem. 2021. V. 66. № 8. P. 1100.
<https://doi.org/10.1134/S0036023621080210>
23. Perevislov S.N., Arlashkin I.E., Lysenkov A.S. // Refract. Ind. Ceram. 2022. V. 63. № 2. P. 215.
<https://doi.org/10.1007/S11148-022-00709-6>
24. Арлашкин И.Е., Перевислов С.Н. // Материаловедение. 2023. № 6. С. 16.
<https://doi.org/10.31044/1684-579X-2023-0-6-16-21>
25. Arlashkin I.E., Perevislov S.N., Stolyarova V.L. // Russ. J. Gen. Chem. 2023. V. 93. № 4. P. 881.
<https://doi.org/10.1134/S107036322304014X>
26. Perevislov S.N., Arlashkin I.E., Stolyarova V.L. // J. Am. Ceram. Soc. 2023. V. 107. P. 488.
<https://doi.org/10.1111/jace.19419>
27. Hilpert K. // Rapid Commun. Mass Spectrom. 1991. V. 5. № 4. P. 175.
<https://doi.org/10.1002/rcm.1290050408>
28. Drowart J., Chatillon C., Hastie J. et al. // Pure Appl. Chem. 2005. V. 77. № 4. P. 683.
<https://doi.org/10.1351/pac200577040683>
29. Lopatin S.I., Shugurov S.M., Tyurnina Z.G. et al. // Glass Phys. Chem. 2021. V. 47. № 1. P. 38.
<https://doi.org/10.1134/S1087659621010077>
30. Lopatin S.I. // Glass Phys. Chem. 2022. V. 48. № 2. P. 117.
<https://doi.org/10.1134/S1087659622020055>
31. Paule R.C., Mandel J. // Pure Appl. Chem. 1972. V. 31. № 3. P. 371.
<https://doi.org/10.1351/pac197231030371>
32. Mann J.B. // J. Chem. Phys. 1967. V. 46. № 5. P. 1646.
<https://doi.org/10.1063/1.1840917>
33. Meyer R.T., Lynch A.W. // High Temp. Sci. 1973. V. 5. № 3. P. 192.
34. Lias S.G., Bartmess J.E., Liebman J.F. et al. // J. Phys. Chem. Ref. Data. 1988. V. 17. Suppl. 1. P. 861.

HIGH TEMPERATURE MASS SPECTROMETRIC STUDY OF VAPORIZATION OF THE OXYCARBIDE CERAMICS BASED ON THE MAX-PHASES

V. A. Vorozhtcov^{a, *}, V. L. Stolyarova^{a, b}, S. I. Lopatin^{a, b}, and A. L. Shilov^a

^aInstitute of Silicate Chemistry of Russian Academy of Sciences, St. Petersburg, 190034 Russia

^bSt. Petersburg State University, St. Petersburg, 190034 Russia

* e-mail: v.vorozhtcov@rambler.ru

In the present study, the vaporization processes of the carbide materials with the Ti_2SiC , Ti_3SiC_2 , Ti_2AlC , Ti_3AlC_2 , Zr_2AlC , Zr_3AlC_2 chemical compositions containing the MAX-phases as well as the oxycarbide systems based on these materials with the addition of hafnia were examined by the Knudsen effusion mass spectrometric method up to the temperature 2200 K. It was established that the main vapor species over the samples with the Ti_2AlC , Ti_3AlC_2 , Zr_2AlC , and Zr_3AlC_2 compositions at the temperature 1500 K was atomic aluminum. The samples containing silicon were less volatile compared to the carbide materials with aluminum and transferred into vapor at temperatures exceeding 1900 K to form gaseous Si, Si_2 , SiC_2 , and Si_2C . The addition of hafnia to the carbides under study led to the formation of oxygen-containing vapor species, particularly Al_2O and SiO , and to decrease in the total vapor pressure over the systems formed. It was shown that the samples of the oxycarbide $\text{Ti}_2\text{SiC-HfO}_2$ system were the least volatile materials, and, among the oxycarbide systems containing aluminum, the lowest volatility was observed for the samples of the $\text{Zr}_2\text{AlC-HfO}_2$ system in the case of the hafnia content up to 10 mol. % and of the $\text{Ti}_2\text{AlC-HfO}_2$ system for the higher HfO_2 concentration.

Keywords: Knudsen effusion mass spectrometric method, vaporization, carbide MAX-phases, vapor pressure