УДК 536.42+548.51+546.261

© 1992 г. Беленков Е. А., Тюменцев В. А., Кошелев Ю. И., Шейнкман А. И.

ФАЗООБРАЗОВАНИЕ В СИСТЕМЕ C — Si — Cu

Широкое использование композиционных материалов на основе углерода, так же как и систем C — Si, C — Si — Cu, в различных областях, обеспечивающих технический прогресс, обусловлено их химической, термо- и радиационной стойкостью [1—5]. Эти композиты образуются в результате взаимодействия пористой углеродной заготовки с металлическим расплавом заданного химического состава. В [2—5] детально исследованы физико-технические характеристики таких материалов, определен их фазовый состав. Однако вопросы целенаправленного воздействия на процесс синтеза, в том числе через пространственное распределение фаз и размеры образовавшихся кристаллов, существенно влияющие на конечные свойства композитов, не изучены. В настоящей работе указанная задача решена применительно к кремний-углеродным композитам, содержащим добавки меди.

Композиционные материалы получали в вакууме путем взаимодействия поликристаллической пористой графитовой основы с расплавом кремния, содержащим 15 и 40 масс.% меди, при температуре 1750° С. Во всех экспериментах количество расплава Si+Cu, приходящегося на единицу массы углеродной основы, оставалось постоянным.

Образцы для исследований готовили путем выпиливания и шлифовки на алмазном круге. Рентгенографический анализ полученных образцов проводили на рентгеновском дифрактометре ДРОН-3 (CuK_α-излучение). Межплоскостные расстояния рассчитывали по центру тяжести дифракционных максимумов. Интенсивность рефлексов оценивали по площади дифракционных пиков на рентгенограммах, снятых в одинаковых условиях. Структурную однородность материала, а также распределение кремния и меди в композите изучали методами растровой электронной микроскопии и электронно-зондового анализа.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

На рентгенограммах композиционного материала, полученного взаимодействием пористого углерода и сплава Si + 15 масс.% Cu, присутствуют интенсивные дифракционные максимумы, характерные для графита, карбида кремния β-модификации и металлического кремния. В интервале углов 2θ≈40—46° выявлен ряд низкоинтенсивных максимумов (рис. 1, *а*, *б*, *г*) интерметаллической ε-фазы (химический состав ≈Cu_3Si).

Межплоскостное расстояние d_{111} β-карбида кремния соответствует приведенному в ASTM. Интенсивность этого рефлекса с повышением содержания меди в расплаве от 15 до 40 масс.% понижается на ≈10%, при этом интегральная ширина линии увеличивается на ≈20% (таблица), что указывает на уменьшение размеров кристаллов SiC при возрастании количества меди в расплаве.

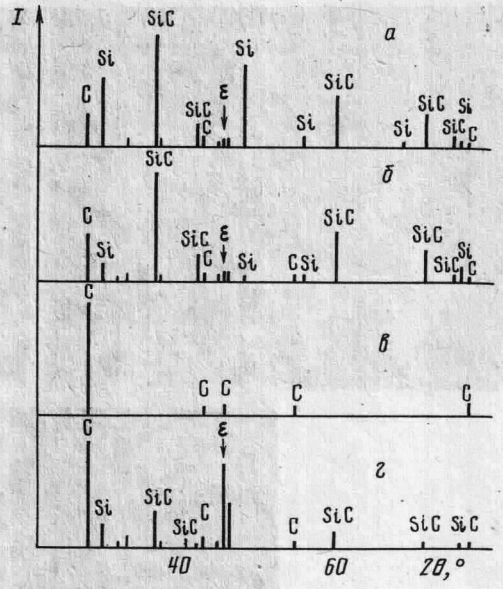

Рис. 1. Схемы дифрактограмм композитов, полученных взаимодействием углеродной основы и кремниевого расплава, содержащего (масс.%) 15 Cu (*а*); 40 Cu (*б*) (однородная область композита); 40 Cu (*в*) (дефектная область композита); 40 Cu (*г*) (переходная область)

Межплоскостные расстояния d_{002} графита в композитах, полученных взаимодействием углерода с расплавом, содержащим медь в количествах 15 и 40 масс.%, в пределах точности эксперимента совпадают (3,370 и 3,371 Å соответственно). Однако интенсивность рефлекса 002 графита возрастает на ≈15% при увеличении количества меди в расплаве до 40 масс.% (таблица).

Относительная интенсивность рефлексов металлического кремния в отличие от других фаз композита не соответствует табличным значениям и при повороте шлифов образцов изменяется в 5—10 раз (рис. 1, *а*, *б*). Это указывает на наличие текстуры. Межплоскостные расстояния d_{111} кремния, определенные по центру тяжести линии, совпадают с данным ASTM для чистого кремния. Интегральная ширина рефлексов 111 кремния не зависит от содержания меди в расплаве. Средние размеры кристаллов кремния, оцененные по уширению дифракционной линии 111, превышают 10 000 Å.

На отдельных шлифах композита с содержанием в расплаве 40 масс.% Cu визуально наблюдаются макроскопические пористые (дефектные) области, размеры которых могут достигать 10 мм. По данным рентгенографического анализа материала таких областей установлено, что он представлен только графитом (рис. 1, *в*). Методом электронно-зондового анализа кремния и меди в дефектных областях также не обнаружено (рис. 2). Вокруг таких дефектных областей визуально наблюдается переходная область шириной от 1 до 5 мм, имеющая желтоватый металлический блеск. Рентгенограмма переходной области (рис. 1, *г*) отличается от таковой для однородных объемов композита прежде всего более высокой (в 3—5 раз) интенсивностью рефлексов интерметаллической ε-фазы. При этом относительная интенсивность линий углерода также возрастает, а линий карбида кремния уменьшается.

Таким образом, увеличение содержания меди в расплаве до 40 масс.% существенно изменяет не только количественные соотношения фаз, но и пространственную однородность кремний-углеродного композита. На дифрактограммах однородных областей композита с содержанием меди 40 масс.% (рис. 1, *б*) интенсивность рефлексов углерода и интерметал-

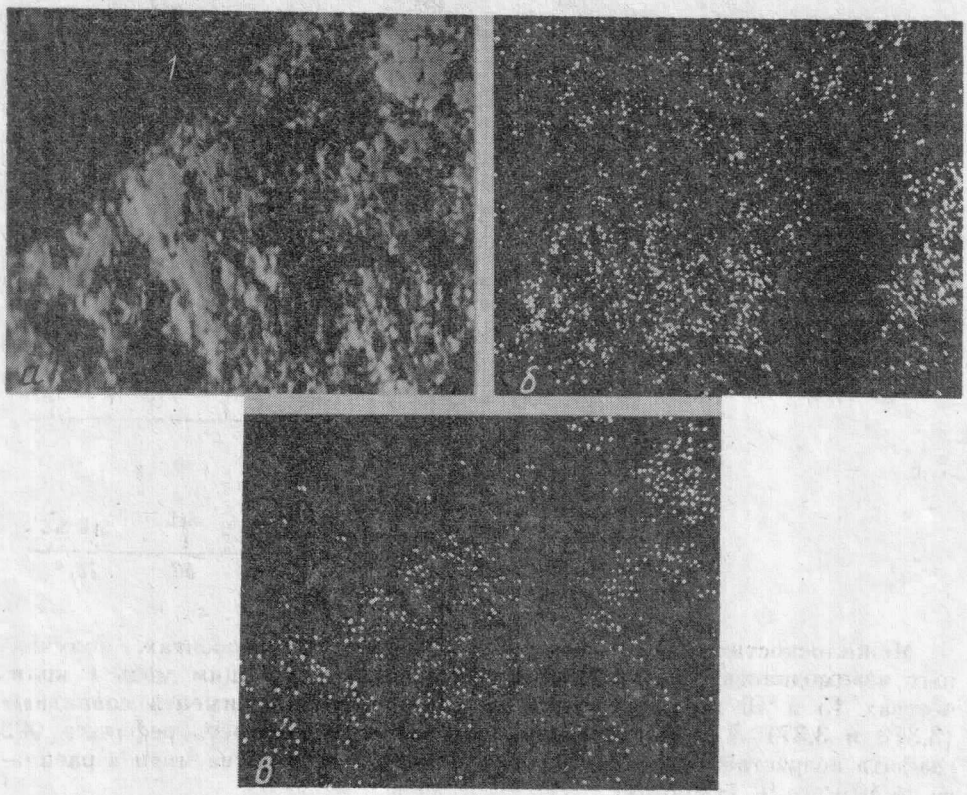

Рис. 2. Изображение дефектной области (*1*) на шлифе композита, полученного взаимодействием пористой углеродной основы с расплавом кремния, содержащим 40 масс.% Cu, в свете отраженных электронов (*а*); характеристического излучения Si (*б*); характеристического излучения Cu (*в*); ×500

лической *в*-фазы возрастает, а карбида кремния уменьшается по сравнению с композитом, содержащим 15 масс.% Cu. Следовательно, большое количество меди в расплаве тормозит карбидообразование в процессе синтеза материала.

Формирование композита на основе системы C – Si – Cu включает несколько процессов, основными из которых являются: 1) перенос расплава внутрь и распределение его по объему пористой углеродной основы; 2) химическое взаимодействие кремния с углеродом и образование новой фазы SiC. Оба этих процесса, во многом определяющие физико-технические свойства материала, развиваются при температуре синтеза композита практически одновременно и поэтому оказывают друг на друга существенное влияние. Действительно, при движении расплава по капиллярам он вступает во взаимодействие с углеродом, в результате происходит формирование кристаллов карбида кремния. Как известно, медь практически не взаимодействует с углеродом [1, 3]. Поэтому расплав по мере дальнейшего продвижения по капиллярам углеродной основы обогащается медью и вследствие увеличения краевого угла смачивания [3] теряет возможность перемещаться по порам под действием сил Лапласа.

В сплаве, содержащем 40 масс.% Cu, такое обогащение медью по фронту продвижения расплава в пористой углеродной основе наступает быстро. В результате формируется сплошной слой, обогащенный медью, который теряет способность продвигаться по порам углеродной основы

Межплоскостные расстояния и интенсивности дифракционных максимумов карбида кремния, металлического кремния и графита

Состав композита	Дифракционные максимумы	d, Å	I, отн. ед	d, Å	I, отн. ед
		поверхность шлифа композита		диспергированный композит *	
Углерод+сплав	SiC_{111}	2,518	3440	2,517	2070
	Si_{111}	3,134 **	–	3,134	1202
(Si+15 масс.% Cu)	C_{002}	3,370	650	3,369	1156
Углерод+сплав	SiC_{111}	3,517	3450	2,518	1719
	Si_{111}	3,134 **	–	3,133	215
(Si+40 масс.% Cu)	C_{002}	3,371	1152	3,370	1332

* Размер частиц порошка менее 0,1 мм. ** Текстура.

и блокирует доставку кремния к углероду. Следовательно, интенсивное обогащение расплава медью в результате химического взаимодействия жидкого кремния с углеродом обусловливает формирование объемов углеродной основы (дефектных областей), изолированных от контакта с расплавом исходного состава.

Рассмотренная последовательность процессов подтверждается образованием в композите кристаллов ε-фазы, обогащенной медью. Согласно диаграмм состояния системы Si – Cu [6], при охлаждении сплавов, содержащих 15 и 40 масс.% Cu, должна сформироваться η′-фаза (химический состав ≈Cu_3Si) и чистый кремний. Однако на рентгеновских дифрактограммах исследованных образцов обнаруживается группа линий, характерных для ε-фазы, которая может образоваться только в том случае, если концентрация меди в сплаве превышает 88 масс.%.

ВЫВОДЫ

При синтезе композиционных материалов путем взаимодействия пористого углерода и расплава кремния, содержащего 15 и 40 масс.% меди, установлено, что интерметаллическая ε-фаза в локальных микрообъемах композита при его охлаждении формируется вследствие существенного обогащения сплава Si+Cu медью, которое происходит в результате взаимодействия кремния с углеродом в процессе движения сплава по капиллярам.

Пространственная неоднородность композита на основе системы C – Si – Cu, полученного взаимодействием пористого углерода и сплава Si + 40 масс.% Cu, обусловлена повышением краевого угла смачивания углерода сплавом, обогащающимся медью по мере его продвижения по порам. Увеличение содержания меди от 15 до 40 масс.% тормозит процесс роста кристаллов карбида кремния.

Список литературы

1. *Федоров В. Б., Шоршоров М. Х., Хакимова Д. К.* Углерод и его взаимодействие с металлами. М.: Металлургия, 1978. 208 с.
2. *Тарабанов А. С., Костиков В. И.* Силицированный графит. М.: Металлургия, 1977. 207 с.
3. *Дергунова В. С., Левинский Ю. В., Шуршаков А. Н., Кровецкий Г. А.* Взаимодействие углерода с тугоплавкими металлами. М.: Металлургия, 1974. 288 с.
4. *Ветошкин Ю. А., Телегин В. Д., Романтовская Н. И., Филимонов Е. Ф.* Исследование коррозионной стойкости углеродного материала, пропитанного сплавом на основе меди // Углеродные конструкционные материалы. М.: Металлургия, 1984. С. 22–27.
5. *Тюменцев В. А., Ягофаров Ш. Ш., Фотиев А. А. и др.* Фазообразование в процессе естественного старения кремнеуглеродного композиционного материала // Журн. неорган. химии. 1991. Т. 36. № 7. С. 1874–1876.
6. *Хансен М., Андерко К.* Структуры двойных сплавов. Т. 2. М.: Металлургия, 1962. С. 673–674.

Челябинский государственный университет

Поступила в редакцию 24.I.1992