

УДК 546.261:536.425

КРИСТАЛЛООБРАЗОВАНИЕ НА НАЧАЛЬНЫХ СТАДИЯХ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ В СИСТЕМАХ C-Si, C-Si-Cu, C-Si-Al

© 1997 г. Е. А. Беленков*, В. А. Тюменцев*, А. А. Фотиев**

*Челябинский государственный университет

**Институт химии твердого тела УрО Российской академии наук, Екатеринбург

Поступила в редакцию 20.06.95 г.

С помощью рентгенографического анализа изучено формирование кристаллов новой фазы на начальных (2–6 с) стадиях взаимодействия в системе C-Si, а также влияние на этот процесс примесей Cu и Al. Установлено, что уже через ~ 6 с средние размеры кристаллов карбида кремния достигают 500 Å.

Широкое применение C-SiC-композиционных материалов в современной технике и технологиях обусловлено их уникальными физико-химическими свойствами [1–4]. Синтез таких материалов осуществляется путем взаимодействия ультрадисперсного углерода с расплавом кремния. Кинетика фазообразования в системе C-Si изучена на сравнительно поздних стадиях взаимодействия. На основе полученных данных в [1] предложена модель образования карбида кремния, в которой лимитирующей стадией является процесс диффузии. Однако диффузионная модель кристаллообразования адекватно не описывает процесс на начальных стадиях синтеза, поскольку количество карбида кремния, образующегося за $\tau < 60$ с, почти на порядок больше предсказываемого теоретически. Поэтому цель данной работы заключалась в исследовании кристаллообразования в системе C-Si на начальных стадиях взаимодействия, а также влияния на этот процесс добавок меди и алюминия.

Для изучения динамики кристаллообразования на границе углерод – расплав Si + M в первые секунды взаимодействия использовали изотропный углеситалл УСБ-15. На пластинку углеситала размером $25 \times 5 \times 3$ мм равномерным слоем насыпали порошок кремния либо Si + 30 мас. % Cu или Al. Нагрев пластинки до 1500°C осуществляли в вакуумном посту ВУП-4 ($\sim 10^{-2}$ Па). Температуру нагрева контролировали W-W/Re-термопарой. Время изотермической выдержки τ составило 2, 6, 12, 24, 60 и 120 с. В отдельных экспериментах синтез SiC осуществляли путем погружения пористого графитированного углерода в расплав систем Si-Cu и Si-Al. Рентгенографические исследования выполняли на дифрактометре ДРОН-3 ($\text{Cu}K_{\alpha}$ и $\text{Co}K_{\alpha}$ -излучение). Профили дифракционных линий записывали при скорости вращения образца 1/8 и 1/16°/мин. В качестве эталона использовали рутил.

Расчет средних размеров областей когерентного рассеяния (OKP) проводили по обычной методике [5] и методом четвертого момента [6]. Межплоскостные расстояния определяли по центру тяжести пика. Увеличение количества карбида кремния в образцах оценивали по изменению отношения интегральных интенсивностей рефлексов 111 β -SiC и ближайшего к нему 220 B_4C . Согласно [7], в присутствии SiC соединение B_4C не должно разлагаться и его количество остается постоянным.

Фазовый состав материала, сформировавшегося в приповерхностном слое пластины углеситала, по данным РФА, представлен графитом, β -карбидом кремния, металлическим кремнием и карбидом бора. В образцах, содержащих добавку меди, присутствует интерметаллическая ϵ -фаза примерного состава Cu_4Si . Соотношение фаз в материале и средние размеры формирующихся кристаллов существенно зависят от продолжительности термообработки и вводимых добавок.

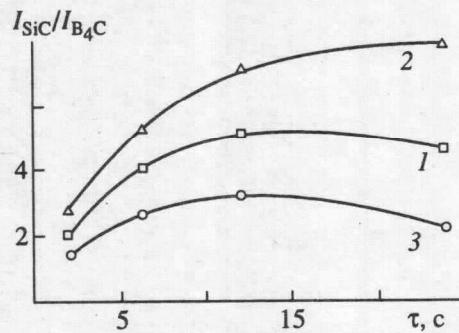


Рис. 1. Зависимости относительной интегральной интенсивности рефлекса 111 фазы β -SiC от времени термообработки для материалов, полученных взаимодействием углерода с расплавами Si (1), Si + 30 мас. % Al (2) и Si + 30 мас. % Cu (3).

Таблица 1. Зависимость структурных характеристик карбида кремния от времени термообработки τ образца, полученного взаимодействием расплавов Si, Si + 30 мас. % Al и Si + 30 мас. % с углеродом

Система	d_{111} , Å				L_{111} , Å				I_{SiC}/I_{B_4C}			
	2 с	6 с	12 с	24 с	2 с	6 с	12 с	24 с	2 с	6 с	12 с	24 с
C-Si	2.519	2.518	2.518	2.518	420	500	560	730	2.04	3.87	5.16	4.63
C-Si-Al	2.526	2.522	2.522	2.522	370	540	590	780	2.18	4.83	6.84	7.34
C-Si-Cu	2.523	2.517	2.516	2.516	180	220	390	420	1.75	2.67	3.48	1.91

Как видно на рис. 1, наиболее интенсивно взаимодействие углерода и кремния развивается в образцах, содержащих добавку алюминия. Максимальное количество карбида кремния в этой системе в условиях эксперимента наблюдается через 24 с (табл. 1). Наименее активно образование SiC происходит в присутствии добавки меди.

Размеры кристаллов карбида кремния, образующихся на поверхности пластины углеситалла за $\tau = 2$ с в системах C-Si-Cu, C-Si-Al и C-Si, оцененные по интегральной ширине пиков без учета микродеформаций, составляют соответственно 180, 370 и 420 Å. Средние размеры ОКР, рассчитанные более корректным методом четвертого момента, превышают эти значения в ≈ 2.5 раза. При увеличении τ до 24 с средние размеры кристаллов возрастают почти в 2 раза (рис. 2). Однако скорость увеличения и наибольшие значения размеров ОКР максимальны для системы C-Si-Al (780 Å), а минимальны для C-Si-Cu (420 Å) (табл. 1).

Изменение структурных характеристик углерода в зоне твердофазного взаимодействия происходит также в первые секунды (табл. 2). В системе C-Si-Al средние размеры ОКР графита в направлении оси c L_c увеличиваются наиболее интенсивно – от 98 до 114 Å ($\tau = 24$ с). В системах C-Si и C-Si-Cu после 12 с отжига $L_c = 109$ Å. Межплоскостные расстояния d_{002} графита, а также d_{111} β-SiC в начальные моменты твердофазного взаимодействия превышают значения, приводимые в ASTM. Увеличение τ стимулирует постепенное уменьшение межплоскостных расстояний и средних относительных микродеформаций $|\bar{d}|/d$ ОКР (табл. 1, 2). При прокалке углеситалла без расплава кремния в течение 120 с в аналогичных условиях его структурные характеристики не изменяются.

Результаты модельных исследований начальных стадий взаимодействия в системе с Si позволяют более детально рассмотреть закономернос-

ти взаимодействия пористого графитированного углеродного материала с расплавами систем Si-Al и Si-Cu. Расплав под действием капиллярных сил проникает в объем углеродного материала и вступает во взаимодействие с углеродом, в результате чего формируется C-SiC-композит. При повышенных концентрациях в расплаве меди (≈ 40 мас. %) или алюминия (≈ 10 мас. %) в композите нарушается однородность фазового состава, появляются объемы макроскопических размеров, состоящие только из графитированного углерода (рис. 3). В композите, содержащем добавку меди, вокруг таких объемов образуется переходная область, обогащенная медью. На дифрактограммах переходной области появляется группа линий, характерных для интерметаллической ε-фазы (химический состав Cu₄Si), которая может образовываться только в том случае, если концентрация меди в расплаве превышает 88 мас. % [8]. Таким образом, нарушение пространственной однородности композита обусловлено ростом концентрации меди на фронте продвигающегося по капиллярам и одновременно взаимодействующего с углеродом расплава. В результате этого увеличивается краевой угол смачивания,

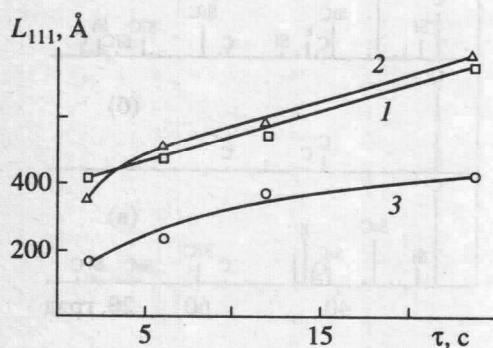


Рис. 2. Зависимости средних размеров ОКР β-SiC от времени термообработки для материалов, полученных взаимодействием углерода с расплавами Si (1), Si + 30 мас. % Al (2) и Si + 30 мас. % Cu (3).

Таблица 2. Зависимость структурных характеристик графита от времени термообработки τ образца, полученного взаимодействием расплавов Si, Si + 30 мас. % Al и Si + 30 мас. % Cu с углеродом

	τ , с	0	2	6	12	24	60	120
C-Si	I , отн. ед.	9600	2560	2470	3490	3740	4110	4050
	d_{002} , Å	3.471	3.453	3.451	3.451	3.451	3.449	3.449
	β_{002} , град	1.11	1.06	1.03	1.02	1.03	1.03	1.04
	L_c , Å	98	104	107	109	107	107	106
	D_c , Å	320	390	510	560	420	390	410
	$(\Delta d /d) \times 10^2$	1.74	1.42	1.44	1.46	1.43	1.42	1.43
C-Si-Al	I , отн. ед.	9600	2530	1820	2690	3630	5640	5590
	d_{002} , Å	3.471	3.453	3.452	3.451	3.447	3.447	3.447
	β_{002} , град	1.11	1.04	1.01	1.00	0.98	0.97	0.98
	L_c , Å	98	106	110	111	114	115	114
	D_c , Å	320	600	760	870	740	590	610
	$(\Delta d /d) \times 10^2$	1.74	1.59	1.42	1.56	1.55	1.55	1.54
C-Si-Cu	I , отн. ед.	9600	1630	2510	3260	3690	3620	3610
	d_{002} , Å	3.471	3.453	3.449	3.450	3.451	3.449	3.450
	β_{002} , град	1.11	1.07	1.06	1.02	1.03	1.03	1.03
	L_c , Å	98	103	104	109	107	107	107
	D_c , Å	320	420	520	550	420	380	380
	$(\Delta d /d) \times 10^2$	1.74	1.70	1.59	1.56	1.56	1.55	1.55

Примечание. Средние размеры ОКР L_c рассчитаны по интегральной ширине пика, D_c и $|\Delta d|/d$ – методом четвертого момента.

расплав прекращает движение по капиллярам и блокирует объем углерода от кремния. Средние размеры ОКР SiC, сформировавшихся в переходной области, в ≈ 2 раза меньше, чем образовавшихся в однородном по фазовому составу объеме материала.

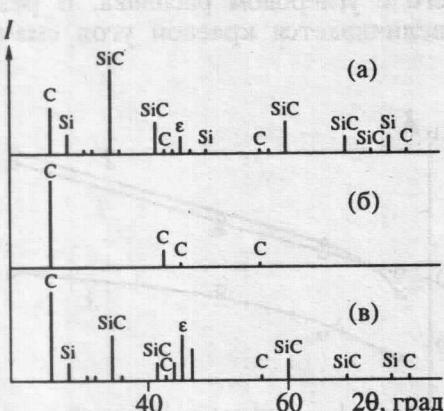


Рис. 3. Схемы рентгенограмм образца, полученного взаимодействием углеродного материала с расплавом 60 мас. % Si + 40 мас. % Cu (а – однородная область композита, б – область углеродного материала, не вступившего во взаимодействие с расплавом; в – переходная область).

Фазовый состав C-SiC-композита, синтезированного взаимодействием углерода с расплавом Si + 10 мас. % Al, в зависимости от расстояния до углеродного материала, не вступившего во взаимодействие с кремнием (h), представлен в табл. 3. Интегральная ширина 100%-ного рефлекса β -SiC 111 остается постоянной (0.18°) как при $h = 2$ мм, так и при $h \geq 8$ мм, что указывает на одинаковые средние размеры ОКР карбида кремния в образце (≈ 700 Å). Количество образовавшегося карбида кремния, оцененное по интенсивности рефлексов β -SiC, постепенно уменьшается при уменьшении h . Межплоскостное расстояние присутствующего в композите металлического кремния d_{111} изменяется от 3.145 до 3.153 Å и больше, чем для чистого кремния (3.135 Å). Оцененная по закону Вегарда концентрация алюминия в кремнии составляет ≈ 7 мас. % при $h = 8$ мм, а при уменьшении h увеличивается и достигает на границе ≈ 13 мас. %. Таким образом, в системе C-(Si + Al) нарушение пространственной однородности композита может быть обусловлено как более активным взаимодействием кремния с углеродом, в результате чего в капиллярах образуется толстый слой продукта реакции, затрудняющий продвижение расплава, так и существен-

Таблица 3. Зависимость структурных характеристик основных фаз (рефлексы C 002, Si 111 и SiC 111) образца, полученного взаимодействием расплава 90 мас. % Si + 10 мас. % Al с углеродным материалом, от расстояния до объема композита, не вступившего во взаимодействие с расплавом

	h , мм	8	6	3.5	2.5	0
SiC (111)	β , град	0.18	0.18	0.18	0.18	—
	d , Å	2.526	2.527	2.527	2.529	—
	I , отн. ед.	716	704	532	480	—
C (002)	d , Å	3.376	3.382	3.388	3.388	3.388
	I , отн. ед.	672	752	1300	1505	5280
	L_c , Å	464	437	341	341	328
Si (111)	d , Å	3.145	3.149	3.153	3.153	—
	I , отн. ед.	210	145	65	52	—

ным увеличением концентрации растворенного в кремнии алюминия.

В зависимости от h изменяется также количество и структурные параметры поликристаллического графита. Расчеты средних размеров ОКР графита по величине β_{002} показывают, что L_c постепенно возрастает при удалении от углеродной области от 330 до 460 Å. Межслоевое расстояние d_{002} изменяется от максимального значения в углеродной области (3.388 Å) до значениями 3.376 Å при $h = 8$ мм (табл. 3).

Таким образом, в процессе твердофазного взаимодействия в системе C-Si за $\tau < 2$ с формируются кристаллы SiC, средние размеры которых превышают 500 Å. Увеличение τ стимулирует рост количества новой фазы, средние размеры ОКР при этом увеличиваются всего в ≈2 раза. Быстрый рост кристаллов карбида кремния может быть обусловлен тем, что образование SiC сопровождается экзотермическим эффектом 63 ± 12 кДж/моль. Поэтому, так же как и в других ультрадисперсных системах [9, 10], выделяющаяся в момент взаимодействия на границе раздела фаз энергия обеспечивает локальное повышение температуры в зоне реакции. В предположении, что химическая реакция протекает адабатно, величина перегрева в локальном микробъеме, испытывающем превращение, может превышать 500°. Повышение температуры в зоне реакции стимулирует взаимодействие и рост кристаллов карбида кремния. Добавка меди в расплав в количестве 40 мас. % тормозит рост средних размеров ОКР SiC. В присутствии добавки алюминия в количестве 10 мас. % процесс твердофазного взаимодействия в системе C-Si развивается более активно. Интенсивное формирование кристаллов SiC в присутствии алюминия, по-видимому, обусловлено тем, что он вступает во взаимодействие с углеродом и образует неустойчивые карбиды алюминия [2], последующее разложение которых стимулирует рост кристаллов карбида кремния. Одновременно с образованием

кристаллов карбида кремния в системе развивается перестройка кристаллической структуры исходного углерода – происходит рост средних размеров ОКР, уменьшение межслоевого расстояния d_{002} и величины $|\Delta d|/d$.

Работа выполнена при поддержке РФФИ (№ 95-03-08494а).

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Быстрый рост размеров кристаллов карбида кремния в начальный период (2–6 с) взаимодействия стимулируется теплотой реакции образования SiC. Добавка меди в расплав (40 мас. %) тормозит рост кристаллов SiC. В присутствии добавки алюминия (10 мас. %) процесс кристаллообразования развивается более активно.

Пространственная неоднородность композита, синтезированного на основе дисперсного углерода и расплава Si + 40 мас. % Cu или Si + 10 мас. % Al, обусловлена обогащением расплава легирующей добавкой в зоне реакции, в результате чего его движение по капиллярам прекращается.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Тарабанов А.С., Костиков В.И. Силицированный графит. М.: Металлургия, 1977. 206 с.
2. Гнесин Г.Г. Карбидокремниевые материалы. М.: Металлургия, 1977. 216 с.
3. Тюменцев В.А., Ягафаров 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.
4. Беленков Е.А., Тюменцев В.А., Кошелев Ю.И., Шейнкман А.И. Фазообразование в системе C-Si-Cu // Неорган. материалы. 1992. Т. 28. № 10/11. С. 2096–2099.
5. Плещаков В.Ф. Метод разделения рефлексов со сложным профилем на отдельные компоненты в

- рентгеновской дифрактометрии углеродных материалов // Кристаллография. 1991. Т. 36. № 4. С. 866–871.

6. Каган А.С., Сновидов В.М. Анализ формы дифракционных линий низкоотпущеного мартенсита // ФММ. 1965. Т. 19. № 2. С. 191–198.

7. Францевич И.Н., Гнесин Г.П., Зубкова С.М. и др. Карбид кремния. Свойства и области применения. Киев: Наук. думка, 1995. 84 с.

8. Хансен М., Андерко К. Структуры двойных сплавов. М.: Гос. науч.-тех. издат. лит-ры по черной металлургии, 1962. Т. 2. 673 с.

9. Шкловский В.А., Кузьменко В.М. Взрывная кристаллизация аморфных веществ // УФН. 1989. Т. 157. № 2. С. 311–338.

10. Тюменцев В.А., Фотиев А.А., Шейнкман А.И. Особенности твердофазного взаимодействия в ультра-дисперсных оксидах // Изв. АН СССР. Неорган. материалы. 1988. Т. 24. № 7. С. 1150–1152.