

ФАЗООБРАЗОВАНИЕ ПРИ ВЗАИМОДЕЙСТВИИ РАСПЛАВОВ Si И Si-Me С УГЛЕРОДНОЙ ПОВЕРХНОСТЬЮ

Е.А. Беленков, В.А. Тюменцев

E-mail : belenkov@cgu.chel.su

Челябинский государственный университет, Россия

Широкое применение C-SiC композиционных материалов в современной технике и технологиях обусловлено уникальными физико-химическими свойствами [1-2]. Синтез таких материалов осуществляют путем твердофазного взаимодействия ультрадисперсной углеродной матрицы с расплавом кремния или сплавов на его основе. В результате формируется объемный пористый каркас на основе карбида кремния, в котором находятся не вступившие во взаимодействие углерод и кремний. Пространственное распределение образовавшихся в композите фаз, определяющее его физико-химические характеристики, зависит от кинетики твердофазного взаимодействия и формирования кристаллов новых фаз [3,4]. Кинетика фазообразования в C - Si системе изучена на сравнительно поздних стадиях взаимодействия. На основе полученных данных в [1] предложена модель образования карбида кремния, в которой лимитирующей стадией является диффузия. Однако диффузионная модель кристаллообразования адекватно не описывает процесс на начальных стадиях синтеза, поскольку количество карбида кремния, образующегося за время меньше одной минуты, почти в десять раз больше предсказываемого моделью. Поэтому задачу данной работы составило исследование закономерностей фазо- и кристаллообразования на начальных стадиях взаимодействия, влияния добавок Cu или Al на эти процессы.

Для изучения динамики фазообразования на границе углерод - расплав Si+Me в первые секунды взаимодействия использовали изотропный углеситалл УСБ-15. На пластину углеситалла равномерным слоем насыпали дисперсный кремний, либо смеси порошков Si + 30 мас.% Cu или Al. Нагрев пластины до 1500°C осуществляли в вакуумном посту ВУП-4 (вакуум 4×10^{-4} мм.рт.ст.). Температуру нагрева контролировали вольфрам-вольфрамрениевой термопарой. Время изотермической выдержки составило 2, 6, 12, 24, 60 и 120 секунд. Рентгеноструктурные исследования выполнены на рентгеновском дифрактометре ДРОН-3 (CuK_{α} и CoK_{α} излучение). Профили дифракционных линий записывали при скорости вращения гониометра 1/8 и 1/16 градуса в минуту. В качестве эталона использовали рутил.

Расчет средних размеров областей когерентного рассеяния (ОКР) проводили по интегральной ширине дифракционных линий. Определение межплоскостных расстояний - по центру тяжести линии. Увеличение количества карбида кремния в образцах оценивали по изменению отношения интегральных интенсивностей рефлексов 111 β -SiC и ближайшего к нему 220 V_4C . Согласно [5] в систе-

мах C-Si, C-Si-Cu и C-Si-Al соединение B_4C не должно разлагаться и его количество остается постоянным.

Экспериментальные результаты и их обсуждение

Фазовый состав материала, сформировавшегося в приповерхностном слое пластины углесталла, по данным рентгеноструктурного анализа, 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.

Наиболее интенсивно твердофазное взаимодействие углерода и кремния развивается в образцах, содержащих добавку алюминия. Максимальное количество карбида кремния в этой системе в условиях эксперимента наблюдается через 24 с. Наименее активно образование SiC происходит в присутствии добавки меди (таблица 1).

Размеры кристаллов карбида кремния, образующихся на поверхности пластины углесталла во время отжига в течение 2 секунд в системах C-Si-Cu, C-Si-Al и C-Si, оцененные по интегральной ширине линий, соответственно, 18, 37 и 42 нм. При увеличении времени изотермической обработки образцов до 24 с средние размеры кристаллов возрастают почти в два раза. Скорость увеличения и максимальные значения размеров ОКР наибольшие для системы C-Si-Al (78 нм) и наименьшие для C-Si-Cu (42 нм, таблица 1).

Таблица 1

Изменение структурных характеристик карбида кремния от времени термообработки в композите, полученном взаимодействием расплавов Si, Si+30 мас.% Al и Si+30 мас.% Cu с углеродом при 1500°C.

Продолжит. Термообр., с		2	6	12	24
система C-Si	d_{111} , нм	0,2519	0,2518	0,2518	0,2518
	L, нм	42	50	56	73
	I / I_{B_4C}	2.04	3.87	5.16	4.63
система C-Si+30 мас.% Al	d_{111} , нм	0,2526	0,2522	0,2522	0,2522
	L, нм	37	54	59	78
	I / I_{B_4C}	2,18	4,83	6,84	7,34
система C-Si+30 мас.% Cu	d_{111} , нм	0,2523	0,2517	0,2516	0,2516
	L, нм	18	22	39	42
	I / I_{B_4C}	1,75	2,67	3,48	1,91

Изменение структурных характеристик углерода в зоне твердофазного взаимодействия происходит также в первые секунды (таблица 2). В системе C-Si-Al средние размеры ОКР графита в направлении оси "с" увеличиваются наиболее интенсивно, от ~ 9,5 до 11,5 нм (время отжига 24 с). В системах C-Si и C-Si-Cu после 12 с отжига $L_c \sim 11$ нм. При прокатке углеситалла без расплава кремния в течение 120 секунд в аналогичных условиях его структурные характеристики не изменяются.

Таблица 2

Изменение структурных характеристик ОКР углерода от времени термообработки (t) в композите, полученном взаимодействием расплавов Si, Si+30 мас.% Al и Si+30 мас.% Cu при 1500°C

t, с		0	2	4	6	24	60	120
C-Si	I, отн.ед.	9600	2560	2470	3470	3740	4110	4050
	d_{002} , нм	,3471	,3453	,3451	,3451	,3451	,3449	,3449
	L_c , нм	9,8	10,5	10,7	11	10,7	10,7	10,6
C-Si-Al	I, отн.ед.	9600	2530	1820	2690	3630	5640	5590
	d_{002} , нм	,3471	,3453	,3452	,3451	,3447	,3447	,3447
	L_c , нм	9,8	10,5	11	11	11,5	11,5	11,5
C-Si-Cu	I, отн.ед.	9600	1630	2510	3260	3690	3620	3610
	d_{002} , нм	,3471	,3453	,3449	,3450	,3451	,3449	,3450
	L_c , нм	9,8	10,3	10,5	11	10,7	10,7	10,7

Таким образом в процессе твердофазного взаимодействия в системе C-Si за время меньше двух секунд формируются кристаллы SiC, средние размеры которых превышают 30 нм. Увеличение времени взаимодействия 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 процесс образования SiC сопровождается экзотермическим эффектом 60 ± 12 кДж/моль. Поэтому также, как и в других ультрадисперсных системах [6-7], выделяющаяся в момент взаимодействия на границе раздела фаз теплота обеспечивает локальное повышение температуры в зоне реакции. В предположении, что твердофазное взаимодействие протекает адиабатно, величина перегрева в локальном микрообъеме, испытывающем превращение, может достигать 700°. Повышение температуры в зоне реакции стимулирует взаимодействие и рост кристаллов карбида кремния. Добавка Cu в расплав тормозит рост средних размеров ОКР SiC. В присутствии добавки алюминия процесс твердофазного взаимодействия в системе углерод-кремний развивается более активно. Интенсивное формирование кристаллов SiC в присутствии Al, 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 процессом образования кристаллов карбида кремния в системе развивается перестройка кристаллической структуры исходного углерода - происходит рост средних размеров ОКР и уменьшение межслоевых расстояний d_{002} .

Результаты модельных исследований начальных стадий твердофазного взаимодействия в системе углерод - кремний позволяют более детально рассмотреть закономерности формирования структуры композитов при взаимодействии пористого ультрадисперсного углеродного материала с расплавами Si-Al и Si-Cu.

Выводы

Быстрый рост размеров кристаллов карбида кремния в первые секунды твердофазного взаимодействия стимулируется теплотой реакции образования SiC. Добавка меди в расплав кремния тормозит рост кристаллов SiC. В присутствии добавки алюминия процесс кристаллообразования развивается более активно.

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., Мамаев Н.А., Беленков Е.А., Асюков В.Р., Шейнкман А.И. Фазообразование в процессе естественного старения кремнеуглеродного композиционного материала // Журнал неорган. хим. - 1991. - Т.36, N.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, N.10/11. - С. 2096-2099.
5. Францевич И.Н., Гнесин Г.Г., Зубкова С.М., Кровец В.А., Романова В.З. Карбид кремния. Свойства и области применения. Киев.: Наукова думка. 1975. 84 с.
6. Беляев Э.К. О некоторых закономерностях начального периода реакций в порошковых смесях. // Неорган. материалы. - 1980.- Т.16, N.11. - С. 1990-1994.
7. Шейнкман А.И., Тюменцев В.А., Фотиев А.А. Рекристаллизация диоксида титана, стимулированная фазовым превращением. // Неорган. материалы. - 1984.- Т.20, N.10.- С. 1692-1694.