

О ПРОДУКТАХ СОВМЕСТНОГО ЭЛЕКТРОИСКРОВОГО ДИСПЕРГИРОВАНИЯ КАРБИДА КРЕМНИЯ С НЕКОТОРЫМИ МЕТАЛЛАМИ

Применение твердых растворов на основе карбида кремния обусловлено его уникальными свойствами. На основе монокристаллических твердых растворов возможно изготовление высокотемпературных силовых полупроводниковых приборов, светодиодов, фотодиодов, инжекторов электронов и дырок, терморезисторов и других приборов [1]. Поэтому определенный интерес представляет модифицирование свойств карбидокремниевых материалов путем введения в них некоторых металлов в элементарном виде или в виде различных соединений [2]. Для получения карбидокремниевых материалов, содержащих различные металлы, перспективным является метод электроискрового диспергирования карбида кремния в паре с соответствующим металлом. Ранее [3] установлено возможности образования твердых растворов карбидов при совместном электроискровом диспергирования вольфрама и молибдена, вольфрама и титана в среде жидких углеводородов.

Для получения продуктов электроискрового диспергирования карбида кремния в паре с алюминием, никелем, железой и титаном использована лабораторная установка с одиночными электродами, где искровой разряд создается с помощью RC - генератора. В качестве электродов использовались карбид кремния и соответствующий металл в виде пластинки. В качестве диэлектрической среды использовался гексан. Искровой разряд создавался при следующих условиях: $U=220\text{В}$, $C = 2 \text{ мкф}$, $E = 0,05\text{дж}$.

Продукты электроискрового диспергирования карбида кремния в паре с металлами находятся в составе твердой фазы, поэтому твердая фаза отделялась от жидкой фазы декантацией, промывалась гексаном и высушивалась.

Фазовый состав продуктов изучался методом рентгенофазового анализа. Дифрактограммы продуктов снимались на дифрактометре ДРОН – 2 с отфильтрованным медным излучением. Расчет дифрактограмм проводился по методике приведенной в работе [4].

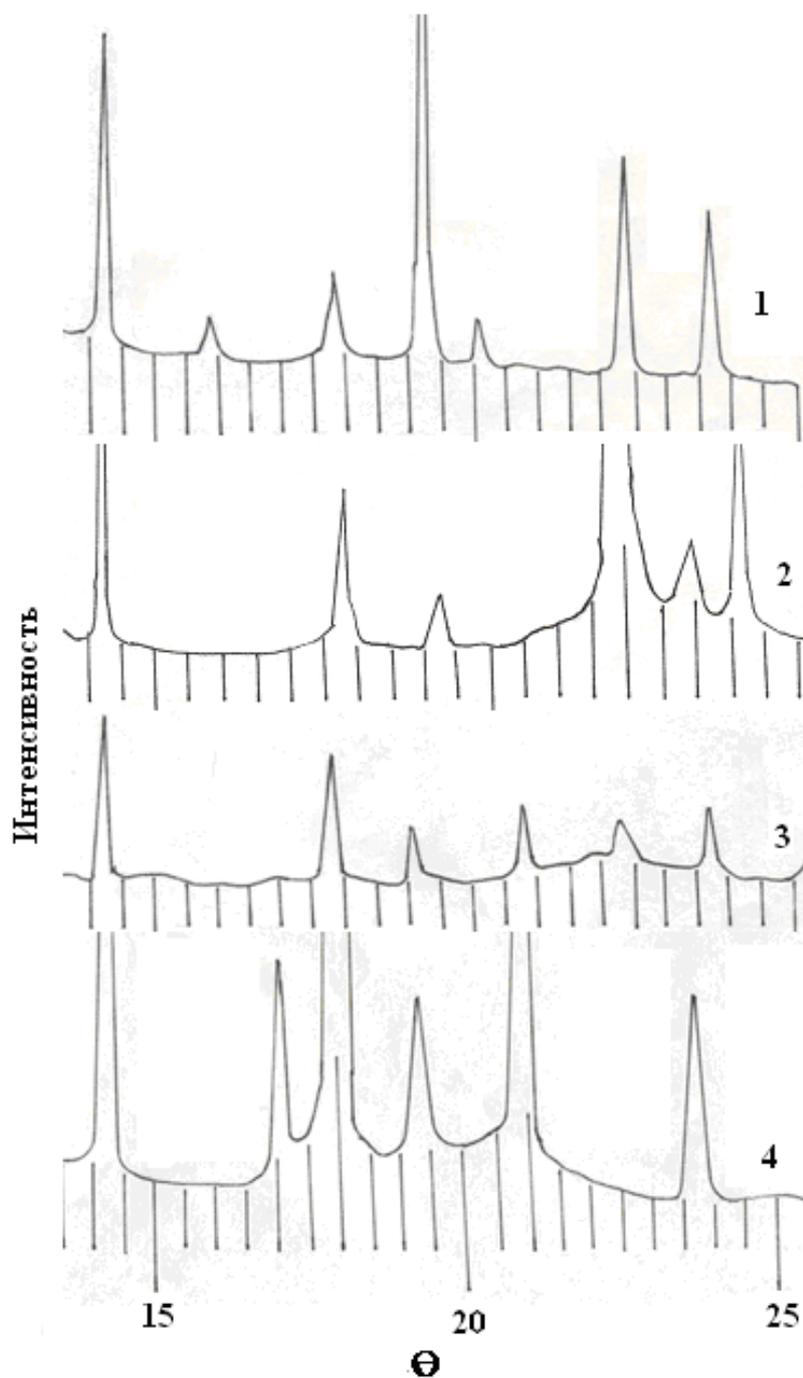


Рис. Дифрактограммы продуктов электроискрового диспергирования системы SiC-Al (1), SiC-Ni (2), SiC-Fe (3) и SiC-Ti (4) в гексане

Дифрактограммы продуктов совместного электроискрового диспергирования карбида кремния с алюминием, никелем, железой и титаном представлены на рисунке, а результаты их расчета в таблицах 1-4.

Из рисунка видно, что фазовый состав продуктов совместного электроискрового диспергирования карбида кремния с металлами зависит от природы металлов. Продукты диспергирования карбида кремния с алюминием, никелем и железой состоят из следующих фаз: металлической, кремния и карбида кремния, а продукт системы SiC-Ti состоит из карбида кремния, свободного кремния и карбида титана.

Результаты расчета дифрактограммы продуктов электроискрового диспергирования системы SiC-Al в гексане

| Экспериментальные данные | | | Фазовый состав | | | | | | |
|--------------------------|-----|--------|----------------|--------|-----|--------|-----|--------|--------|
| № | I | d, нм | Al | | Si | | SiC | | |
| | | | hkl | a, нм | hkl | a, нм | hkl | a, нм | c, нм |
| 1 | 55 | 0,3135 | | | 111 | 0,5430 | | | |
| 2 | 16 | 0,2519 | | | | | 006 | | 1,5096 |
| 3 | 100 | 0,2337 | 111 | 0,4048 | | | 103 | 0,3076 | 1,5108 |
| 4 | 10 | 0,2157 | | | | | 104 | 0,3076 | 1,5108 |
| 5 | 39 | 0,2024 | 200 | 0,4048 | | | | | |
| 6 | 31 | 0,1919 | | | 220 | 0,5426 | | | |

Основной фаз продукта совместного электроискрового диспергирования карбида кремния и алюминия является металлическая фаза, которая представляет собой, металлический алюминий. Второй фазой является элементарный кремний, а третий фазой – карбида кремния. Система кремний–алюминий характеризуется небольшой растворимостью компонентов друг в друге в твердом состоянии [5]. Растворимость кремния в твердом алюминии составляет 1,5 % (ат.) при 5770С, а растворимость алюминия в кремнии – всего 0,016% (ат.) при 11900С. Поэтому при диспергировании системы SiC-Al в условиях искрового разряда не происходит образование твердых растворов между алюминием и кремнием. Это подтверждает результаты расчета параметров кристаллической решетки этих фаз (таблица 1.). Для чистого алюминия и кремния параметры кристаллической решетки составляет соответственно 0,4041 нм и 0,5430 нм третья фаза – карбида кремния также не является твердым раствором.

Из литературы [1] известно, что кристаллическая решетка карбида кремния характеризуется весьма малыми размерами вакансий и междоузлий. В сочетании с жесткой, преимущественно ковалентной связью это обстоятельство существенно ограничивает растворимость металлов в карбиде кремния. В работе [6] методом механического легирования получен композиционный материал системы Al-SiC. При этом отмечается, что при механическом легировании высокая энергия, подводимая в атриторе к частицам порошков, способствует установлению прочной связи между частицами алюминия и SiC.

В продукте системы SiC-Ni главной фазой является элементарный кремний. Второй и третий фазой являются твердые растворы кремния в никеле. На это указывают параметры кристаллической решетки этих фаз (таблица 2). У первого твердого раствора значение параметра составляет 0,3585 нм, а у второго – 0,3619 нм, что значительно больше чем значение параметра кристаллической решетки металлического никеля (0,3517 нм). В системы Si-Ni существует ограниченная растворимость [7]. Максимальная растворимость кремния в никеле достигает 15,8% (ат.) при 11430С. Четвертой фазой этой системы является карбида кремния

Продукт одновременного электроискрового диспергирования карбида кремния и железа также является трехфазной системой. Основной фазой является элементарный кремний, а второй фазой – карбид кремния. Третьей фазой является твердый раствор кремния в железе. На это указывает значение параметра решетки этой фазы (0,3514 нм), т.к. она значительно превышает соответствующее значение для железе (0,2866 нм).

Таблица 2

Результаты расчета дифрактограммы продуктов электроискрового диспергирования системы SiC-Ni в гексане

| Экспериментальные данные | | | Фазовый состав | | | | | | | | |
|--------------------------|-----|--------|----------------|--------|------|--------|------|--------|-----|--------|--------|
| № | I | d, нм | Si | | NiSi | | NiSi | | SiC | | |
| | | | hkl | a, нм | hkl | a, нм | hkl | a, нм | hkl | a, нм | c, нм |
| 1 | 100 | 0,3135 | 111 | 0,5430 | | | | | | | |
| 2 | 28 | 0,2519 | | | | | | | 006 | | 1,5096 |
| 3 | 11 | 0,2342 | | | | | | | 103 | 0,3066 | 1,5146 |
| 4 | 13 | 0,2168 | | | | | | | 104 | 0,3066 | 1,5146 |
| 5 | 44 | 0,2090 | | | | | 111 | 0,3620 | | | |
| 6 | 92 | 0,2070 | | | 111 | 0,3585 | | | | | |
| 7 | 46 | 0,1918 | 220 | 0,5425 | | | | | | | |
| 8 | 14 | 0,1809 | | | | | 200 | 0,3618 | | | |
| 9 | 33 | 0,1793 | | | 200 | 0,3586 | | | | | |
| 10 | 22 | 0,1635 | 311 | 0,5423 | | | | | | | |

Таблица 3

Результаты расчета дифрактограммы продуктов электроискрового диспергирования системы SiC-Fe в гексане

| Экспериментальные данные | | | Фазовой состав | | | | | | |
|--------------------------|-----|--------|----------------|--------|-----|--------|--------|-----|--------|
| № | I | d, нм | Si | | SiC | | | Fe | |
| | | | hkl | a, нм | hkl | a, нм | c, нм | hkl | a, нм |
| 1 | 100 | 0,3135 | 111 | 0,5430 | | | | | |
| 2 | 77 | 0,2522 | | | 006 | | 1,5132 | | |
| 3 | 37 | 0,2363 | | | 103 | 0,3125 | 1,5064 | | |
| 4 | 50 | 0,2172 | | | 104 | 0,3125 | 1,5064 | | |
| 5 | 40 | 0,2029 | | | | | | 111 | 0,3514 |
| 6 | 50 | 0,1921 | 220 | 0,5433 | | | | | |
| 7 | 23 | 0,1635 | 311 | 0,5423 | | | | | |

Согласно литературным данным [7] в системе Si-Fe существует ограниченная растворимость компонентов. В богатой железом области образуются твердые растворы на основе α - Fe. Содержание кремния в этих растворах может составить до 27% (ат.).

Продукт электроискрового диспергирования системы SiC-Ti состоит из трех фаз. Основной фазой является сам карбид кремния, с второй фазой – элементарный кремний. Особенностью этого продукта является отсутствие металлической фазы. Поэтому третьей фазой является карбида титана. Образование в условиях электроискрового разряда карбида титана объясняется тем, что при диспергировании титана в углеродсодержащих диэлектрических средах происходит карбидизация активных частиц этого металла. Согласно литературным данным [8] в системе Si-Ti существует ограниченная растворимость кремния в титане. Растворимость Si в Ti составляет менее 0,7% (ат.) при 8000С, - 3,35% (ат.) при 10000С и - 5% (ат.) при 12000С.

Таблица 4

Результаты расчета дифрактограммы продуктов электроискрового диспергирования системы SiC-Ti в гексане

| Экспериментальные данные | | | Фазовый состав | | |
|--------------------------|---|-------|----------------|----|-----|
| № | I | d, нм | SiC | Si | TiC |

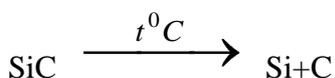
| | | | hkl | a, нм | c, нм | hkl | a, нм | hkl | a, нм |
|--|-----|--------|------|--------|--------|-----|--------|-----|--------|
| | 75 | 0,3132 | | | | 111 | 0,5424 | | |
| | 33 | 0,2631 | 101 | 0,3065 | 1,5126 | | | | |
| | 100 | 0,2519 | 006 | | 1,5114 | | | | |
| | 86 | 0,2497 | | | | | | 111 | 0,4325 |
| | 27 | 0,2358 | 103 | 0,3065 | 1,5126 | | | | |
| | 68 | 0,2163 | 104 | | | | | 200 | 0,4326 |
| | 36 | 0,2089 | | | | | | | |
| | 30 | 0,1919 | | | | 220 | 0,5429 | | |
| | 15 | 0,1639 | | | | 311 | 0,5435 | | |
| | 32 | 0,1542 | 108 | 0,3070 | 1,5116 | | | | |
| | 25 | 0,1528 | | | | | | 220 | 0,4321 |
| | 14 | 0,1423 | 109 | 0,3070 | 1,5116 | | | | |
| | 25 | 0,1315 | 1010 | 0,3076 | 1,5130 | | | | |
| | 12 | 0,1304 | | | | | | 113 | 0,4325 |

Появление в составе продуктов совместного электроискрового диспергирования карбида кремния с металлами элементарного кремния можно объяснить двумя причинами. Содержанием кремния в составе использованного нами промышленного карбида кремния и термическим разложением карбида кремния в условиях искрового разряда [9].

Согласно литературным данным [10] карбид кремния кристаллизуется в двух основных модификациях: кубической со структурой сфалерита (β -SiC) и гексагональной плотноупакованной (α -SiC). Модификация α -SiC образует большое число гексагональных и ромбоэдрических политипов, наиболее распространенными среди которых является 4-, 6- и 15-слойные политипы. Поэтому в составе исходного промышленного карбида содержится гексагональная плотноупакованная модификация карбида кремния α -SiC, относящаяся к политипу 6Н. Данная фаза характеризуется следующими параметрами кристаллической решетки: $a = 3,074 \text{ \AA}$, $c = 15,126 \text{ \AA}$.

Политипный состав кристаллов SiC зависит от температуры синтеза, давления и состава газовой среды, содержания примесей и, следовательно, условий и технологии их получения [10]. Карбид кремния является строго стехиометрическим соединением.

После электроискрового диспергирования карбида кремния в составе продуктов увеличивается элементарный кремний, а содержание карбида кремния уменьшается (табл.1-3). Отсюда можно предположить, что в условиях искрового разряда под действием высокой температуры происходит разложение карбида кремния по схеме:



Согласно диаграмме в системе Si-C существует одно соединение SiC с соотношением элементов 50% (ат.). Фаза SiC перитектически разлагается на графит и газовую фазу, обогащенную кремнием при атмосферном давлении и температура перитектического распада этого соединения составляет 27600°C [10]. Температура и продукт перитектического распада карбида кремния зависит от давления, поэтому при высоком давлении (10 МПа) разложение SiC происходит при температуре 28300°C и продуктами разложения являются графит и богатый кремнием жидкий расплав.

Таким образом, результаты данного исследования показывают, что фазовый состав продуктов электроискрового диспергирования систем карбид кремния-металл в углеродсодержащих жидкостях зависит от природы металла. Методом рентгенофазового анализа показано, что в условиях электроискрового диспергирования, в системах SiC-Ni, SiC-Fe наблюдается образование твердых растворов кремния в никеле и железе.

Литература:

1. Твердые растворы на основе карбида кремния / Г.К. Сафаралиев, Н.В. Офинерова, Б.А. Билалов, Ш.А. Мурмагомедов, Н.Д. Сорокин // Неорганические материалы, 2002. - №7. - С. 817 – 819.
2. Гнесин Г.Г. Карбидокремниевые материалы. – М.: Металлургия, 1977. – 216 с.
3. Сатывалдиев А.С., Асанов У.А. Электроэрозионный синтез соединений переходных металлов. – Бишкек: КГНУ, 1995. – 187 с.
4. Миркин Л.И. Рентгеноструктурный анализ. Справочное руководство. Получение и измерение рентгенограмм. – М.: Наука, 1976. – 326 с.
5. Диаграммы состояния двойных металлических систем / Под ред. Н.П. Лякишева. – М.: Машиностроение, 1996. Т.1. – 992 с.
6. Влияние механического легирования на свойства порошковых металлокомпозиций системы Al-SiC / Л.Р. Вишняков, Н.П. Ониськова., А.Н. Гриков, И.М. Ромашко, И.М. Ромашко // Порошковая металлургия. – 1997. - №11/12. - С.38-43.
7. Диаграммы состояния двойных металлических систем / Под ред. Н.П. Лякишева. – М.: Машиностроение, 1997. Т.2. – 1024 с.
8. Диаграммы состояния двойных металлических систем / Под ред. Н.П. Лякишева. – М.: Машиностроение, 2000. Т.3. – 448 с.
9. О продукте электроискрового диспергирования карбида кремния / Ж.Б. Бакенов, А.С. Сатывалдиев // Известия вузов. – 2011. - №3. - С. 133-135.
10. Косолапова Т.Я., Андреева Т.В., Бартницкая Т.Б. и др. Неметаллические тугоплавкие соединения. – М.: Металлургия, 1985. – 224 с.