

## 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 диспергировании 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].

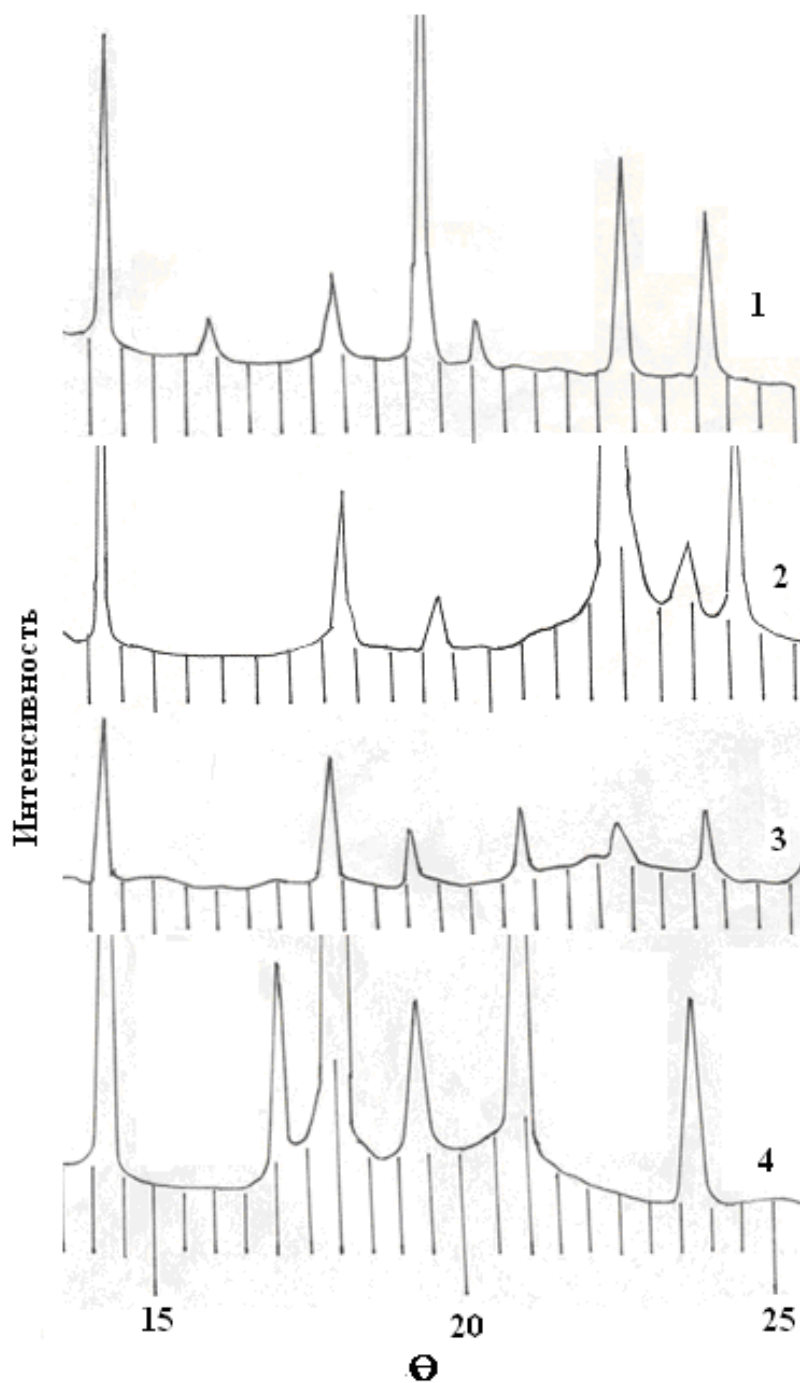


Рис. Дифрактограммы продуктов электроискрового диспергирования системы SiC-Al (1), SiC-Ni (2), SiC-Fe (3) и SiC-Ti (4) в гексане

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  $\alpha$  - 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

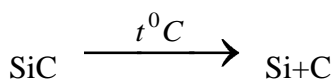
			hkl	a, нм	c, нм	hkl	a, нм	hkl	a, нм
	75	0,3132				111	0,5424		
	33	0,2631	101	0,3065	1,5126				
	100	0,2519	006		1,5114				
	86	0,2497						111	0,4325
	27	0,2358	103	0,3065	1,5126				
	68	0,2163	104					200	0,4326
	36	0,2089							
	30	0,1919				220	0,5429		
	15	0,1639				311	0,5435		
	32	0,1542	108	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 ( $\beta$ -SiC) и гексагональной плотноупакованной ( $\alpha$ -SiC). Модификация  $\alpha$ -SiC образует большое число гексагональных и ромбоэдрических политипов, наиболее распространенными среди которых является 4-, 6- и 15-слойные политипов. Поэтому в составе исходного промышленного карбида содержится гексагональная плотноупакованная модификация карбида кремния  $\alpha$ -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  $27600^{\circ}\text{C}$  [10]. Температура и продукт перитектического распада карбида кремния зависит от давления, поэтому при высоком давлении (10 МПа) разложение SiC происходит при температуре  $28300^{\circ}\text{C}$  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.