

ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ АВТОНОМНОЕ ОБРАЗОВАТЕЛЬНОЕ  
УЧРЕЖДЕНИЕ ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ  
«ЮЖНО-УРАЛЬСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ  
(НАЦИОНАЛЬНЫЙ ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ)»

 На правах рукописи

Лебедев Алексей Сергеевич

КАРБОТЕРМИЧЕСКИЙ СИНТЕЗ УЛЬТРАДИСПЕРСНОГО КАРБИДА  
КРЕМНИЯ И ПРИМЕНЕНИЕ ЕГО ДЛЯ УПРОЧНЕНИЯ СПЛАВОВ

02.00.04 – физическая химия

Диссертация на соискание ученой степени  
кандидата химических наук

Научный руководитель:  
д.х.н. Еремяшев В.Е

Челябинск – 2020

## Оглавление

ВВЕДЕНИЕ.....	4
ГЛАВА 1. ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР СВОЙСТВ И МЕТОДОВ ПОЛУЧЕНИЯ КАРБИДА КРЕМНИЯ.....	9
1.1. Свойства карбида кремния.....	9
1.2. Основные методы синтеза карбида кремния.....	20
1.3. Выводы.....	26
ГЛАВА 2. ОБОРУДОВАНИЕ И МАТЕРИАЛЫ.....	27
2.1. Исходные материалы для синтеза карбида кремния.....	27
2.2. Оборудование для высокотемпературного синтеза.....	36
2.3. Принцип создания автономной защитной атмосферы.....	37
2.4. Технология удаления не прореагировавших компонентов шихты.....	39
2.5. Исходные материалы и аппаратура для синтеза металломатричных композиционных материалов.....	39
2.6. Аппаратура и методики анализа.....	41
2.7. Методика термодинамических расчетов.....	43
ГЛАВА 3. КАРБОТЕРМИЧЕСКИЙ СИНТЕЗ КАРБИДА КРЕМНИЯ.....	44
3.1. Способ синтеза карбида кремния в реакторе с автономной защитной атмосферой.....	44
3.2. Очистка порошка карбида кремния от остаточных продуктов синтеза.....	48
3.2.1. Очистка от свободного углерода.....	48
3.2.2. Очистка от остаточного кремнезема.....	50
3.3. Экспериментальный подбор соотношений углерода и кварца в исходной смеси.....	51
3.3.1. Состав продуктов экспериментов с исходным соотношением $C/SiO_2=6/5$ ..	51
3.3.2. Состав продуктов экспериментов с исходным соотношением $C/SiO_2=2/1$ ..	56
3.4. Синтез карбида кремния в алундовом реакторе.....	64
3.5. Структура синтезированного карбида кремния.....	69
3.6. Технологическая схема получения SiC.....	71

3.7. Выводы по главе 3.....	73
ГЛАВА 4. ТЕРМОДИНАМИЧЕСКОЕ ИЗУЧЕНИЕ ПРОЦЕССА СИНТЕЗА КАРБИДА КРЕМНИЯ.....	75
4.1. Анализ возможных реакций, происходящих в процессе синтеза.....	75
4.2. Моделирование фазовых равновесий в системе Si–C–O.....	77
4.3. Вывод.....	83
ГЛАВА 5. СИНТЕЗ КЕРАМИКИ НА ОСНОВЕ КАРБИДА КРЕМНИЯ. ....	84
5.1. Керамика на основе SiC.....	84
5.1.1. Влияние соотношения C/SiO <sub>2</sub> .....	85
5.1.2. Влияние комбинированного уплотнения с дополнительной стеклофазной связкой на плотность керамики. ....	87
5.2. Металломатричные композиционные материалы на основе карбида кремния.....	93
5.2.1. Синтез Mg-SiC с использованием механического перемешивания на основе чистого Mg.....	93
5.2.2. Синтез Mg-SiC с использованием механического перемешивания на основе чистого МЛ5ПЧ.....	95
5.2.3. Синтез Al-SiC с использованием МГД перемешивания.....	101
5.2.4. Синтез Al-SiC с использованием механического перемешивания.....	105
5.3. Вывод.....	108
ЗАКЛЮЧЕНИЕ .....	109
ЛИТЕРАТУРА .....	111

## ВВЕДЕНИЕ

### **Актуальность**

Уникальные свойства карбида кремния в виде ультрадисперсных порошков обуславливают его широкое применение в качестве различных наполнителей и модификаторов сплавов, керамических и металлокерамических материалов, защитных покрытий. В настоящее время практически весь ультрадисперсный порошок карбида кремния получают из модификации  $\alpha$ -SiC по многостадийной технологии методом Ачесона. Текущая тенденция развития технологий синтеза SiC направлена на получение порошков карбида кремния 3C-SiC( $\beta$ ) модификации, обладающей более привлекательными характеристиками. Сдерживающим фактором широко применения данной модификации карбида кремния 3C-SiC является отсутствие недорогих и эффективных технологий синтеза материала заданной чистоты и гранулометрического состава. Данный аспект определяет актуальность исследований, направленных на разработку и апробирование эффективных технологий получения ультрадисперсных порошков карбида кремния 3C-SiC( $\beta$ ) модификации.

### **Цель и задачи исследования**

Целью работы является создание простой и эффективной технологии карботермического синтеза карбида кремния 3C-SiC модификации заданной чистоты и гранулометрического состава в печах, работающих без защитной атмосферы, а также практическое апробирование возможности применения полученного материала в качестве армирующей добавки в сплавах и композитных материалах.

Для достижения цели были поставлены следующие задачи:

1. Разработка технологии карботермического синтеза карбида кремния в печах, работающих в атмосфере воздуха.

2. Экспериментальное определение эффективных параметров синтеза и соотношений исходных компонентов, обеспечивающих максимальный выход карбида кремния после синтеза.

3. Изучение состава, структуры и физических свойств синтезированного карбида кремния в зависимости от полученных расчетных параметров.

4. Моделирование процессов в системе Si–O–C для температур 1400–1700 °C, теоретическое определение эффективных температур и соотношений, обеспечивающих максимальный выход карбида кремния.

5. Определение возможности получения керамики на основе полученного SiC, а также возможность введение полученного материала в сплавы в качестве армирующей добавки.

### **Научная новизна**

Впервые в условиях защитной атмосферы, создаваемой продуктами реакции, получен волокнистый материал структурно соответствующий 3C-SiC модификации карбида кремния. Полученные данные об объёмах и составе газообразных продуктов, образующихся в ходе реакции, позволяют создавать в реакторе защитную атмосферу для проведения синтеза.

Впервые установлены параметры синтеза карбида кремния в ректорах с автономной защитной атмосферой и получено их теоретическое подтверждение. Подобранные соотношения, гранулометрический состав исходных реагентов позволяют исключить операцию химической очистки карбида кремния. Полученные данные позволяют разрабатывать технологии низкотемпературного карботермического синтеза карбида кремния.

### **Практическая значимость**

В работе проведены исследования по определению влияния соотношений исходных компонентов, температуры и времени синтеза на количество получаемого карбида кремния и объёма образующихся газообразных продуктов. Полученные экспериментальные данные согласуются с термодинамическим моделированием, что позволяет на их основе разработать промышленную технологию производства SiC с максимально возможным выходом конечного

продукта. Полученный карбид кремния имеет уникальную развитую поверхность, что позволяет использовать его в качестве наполнителя для синтеза керамических и металлокерамических материалов. Синтезированные образцы металлматричных композитов на основе Mg и Al с использованием полученного карбида кремния, имеет более высокую микротвердость и механические характеристики относительно матричного сплава и могут найти применение в машиностроении.

#### **Основные положения, выносимые на защиту**

- технология получения ультрадисперсного  $\beta$ -карбида кремния в печах, работающих без защитной атмосферы;
- технологические параметры процесса синтеза ультрадисперсных порошков карбида кремния  $3C-SiC(\beta)$  модификации, гранулометрический состав и соотношение исходных компонентов;
- результаты моделирования в системе Si–O–C для температур 1400–1700 °C в открытых системах;
- результаты получения керамики и металлматричных композитов, армированных добавками на основе ультрадисперсных порошков карбида кремния  $3C-SiC(\beta)$  модификации.

#### **Апробация работы**

Материалы, полученные при выполнении исследований неоднократно докладывались на Всероссийской молодежной научной конференции «Минералы: строение, свойства, методы исследования» (Миасс 2009 г., 2010 г., Екатеринбург 2014 г.), Всероссийском минералогическом семинаре «Геоматериалы для высоких технологий, алмазы, благородные металлы, самоцветы Тимано-Североуральского региона», (Сыктывкар, 2010 г.), XVI Российском совещании по экспериментальной минералогии (Черноголовка, 2010 г.), Всероссийском совещании «Современные проблемы изучения и использования минерально-сырьевой базы кварцевого сырья, (Миасс, 2011 г.), XVIII международном совещании «Кристаллохимия, рентгенография и спектроскопия минералов» (Екатеринбург, 2014), Всероссийской конференции с международным участием

«Химия твердого тела и функциональные материалы» и XII Всероссийском симпозиуме с международным участием «Термодинамика и материаловедение» (Санкт-Петербург, 2018).

### **Личный вклад**

Результаты, составляющие основное содержание диссертации, получены автором самостоятельно. Автором проводились эксперименты по синтезу карбида кремния и определению технологических параметров процесса, а также автор принимал участие в синтезе композиционных материалов на основе полученного материала и проведении анализов на всех этапах исследований. Обсуждение и интерпретация экспериментальных и теоретических данных проводились совместно с научным руководителем, а также с соавторами публикаций.

### **Степень достоверности полученных результатов**

Обоснованность и достоверность результатов исследования определяется использованием современных аттестованных методик и поверенных средств измерений. Полученные в работе результаты демонстрируют хорошее согласие с результатами экспериментов других исследователей и не противоречат современным теоретическим представлениям.

### **Финансовая поддержка**

Работа выполнена в рамках выполнения государственного задания Минобрнауки России (проект № 11.9643.2017/8.9) и при поддержке комплексной программы фундаментальных научных исследований УрО РАН № 18-10-5-16 «Создание керамических и металлокерамических композитов на основе ультрадисперсного карбида кремния».

### **Объем работы**

Диссертация состоит из введения, пяти глав, раскрывающих основное содержание работы, заключения и списка литературы из 118 наименований, изложена на 121 страницах машинописного текста и содержит 77 рисунков 22 таблицы.

### **Благодарности**

Автор выражает благодарность научному руководителю доктору химических

наук В.Е. Еремышеву за всестороннюю помощь в выполнении всех этапов работы. Автор искренне благодарен член-корреспонденту РАН В.Н. Анфилову (ЮУ ФНЦ МиГ УрО РАН), кандидату технических наук Р.Ш. Насырову (ЮУ ФНЦ МиГ УрО РАН), кандидату геол.-мин. наук С.А. Садукову (ЮУ ФНЦ МиГ УрО РАН), кандидату геол.-мин. наук Д.А. Артемьеву (ЮУ ФНЦ МиГ УрО РАН), кандидату геол.-мин. наук М.В. Штенбергу (ЮУ ФНЦ МиГ УрО РАН), за внимание к работе и ценные рекомендации. Автор искренне признателен доктору химических наук Ю.П. Зайкову (ИВТЭ УрО РАН, Екатеринбург) и кандидату химических наук А.В. Суздальцеву (ИВТЭ УрО РАН, Екатеринбург) за неоценимый вклад в выполнении экспериментальной части работы. Проведение термодинамических расчетов стало возможным благодаря доктору химических наук Е.А. Трофимову (ФГАОУ ВО ЮУрГУ (НИУ), Челябинск). Автор выражает благодарность ген. директору ООО «СОМЗ» И.Г. Иртегову, главному технологу ООО «СОМЗ» А.И. Иртегову, доктору технических наук С.Ю. Хрипченко (ИМСС УрО РАН, Пермь). Проведение аналитических исследований были осуществлено при помощи кандидата геол.-мин. наук И.А. Блинова, кандидата геол.-мин. наук П.В. Хворова (ЮУ ФНЦ МиГ УрО РАН), руководителя Южно-Уральского ЦКП доктора геол.-мин. наук В.Н. Удачина и руководителя ЦКП «Состав вещества» доктора химических наук М.В. Ананьева (ИВТЭ УрО РАН, Екатеринбург). Отдельная благодарность сотрудникам лаборатории экспериментальной минералогии и физики минералов ЮУ ФНЦ МиГ УрО РАН, способствовавших успешному выполнению работы.

# ГЛАВА 1. ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР СВОЙСТВ И МЕТОДОВ ПОЛУЧЕНИЯ КАРБИДА КРЕМНИЯ

## 1.1. Свойства карбида кремния

### Физические свойства.

Кремния карбид (карборунд) SiC – один из важнейших карбидов, применяемых в технике [1]. В чистом виде карбид кремния представляет собой бесцветные кристаллы, обладающие алмазным блеском; технический продукт окрашен в зеленый или сине-черный цвет, который обуславливается наличием примесей. Карбид кремния существует в виде двух основных кристаллических модификациях: кубической  $\beta$ -SiC, стабильной до приблизительно 2000 °С и гексагональной  $\alpha$ -SiC, стабильной при как при более низких, так и более высоких температурах (рисунок 1.1.) [2].

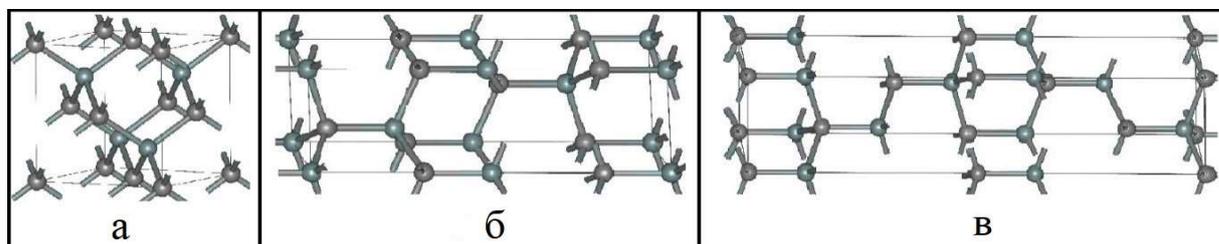


Рисунок 1.1. Положения атомов кремния и углерода в элементарной ячейке карбида кремния в плоскости (1120): а–3С-SiC; б–4Н-SiC; в–6Н-SiC.

Кубическая модификация имеет одну единственную кристаллическую форму, обладающую алмазоподобной элементарной ячейкой с периодом  $a=4.3596 \text{ \AA}$ , гексагональная модификация имеет большое число форм (около 20), различающихся периодом с гексагональной или ромбоэдрической элементарной ячейки:  $a = 3.0806 \text{ \AA}$  и  $c = n \cdot 2.512 \text{ \AA}$ , где  $n$  – количество слоев в элементарной ячейке. Одной из причин образования различных форм гексагонального SiC являются примеси и дефекты роста кристаллов, которые влияют на число и распределение винтовых дислокаций.

Карбид кремния плавится при 2830 °С с разложением. Температурный коэффициент линейного расширения повышается с ростом температуры, составляя для кубической модификации  $4.5 \times 10^{-6}$  при 300 °С и  $5.4 \times 10^{-6}$  при 1200 °С [3]. Теплопроводность карбида кремния равна 4–5 Вт/см, теплоемкость  $c_p = 26,86$  Дж/моль·К [3].

В чистом виде карбид кремния является изолятором. В зависимости от характера примесей приобретает полупроводниковые свойства с n- или p-проводимостью [4; 5]. Удельное электросопротивление технических образцов SiC может меняться на много порядков в зависимости от количества примесей металлического кремния. Температурный коэффициент электросопротивления отрицательный сопротивление с повышением температуры падает за счет увеличения количества электронов переходящих в зону проводимости. В таблице 1.1. приведены характеристики наиболее распространенных политипов SiC.

Таблица 1.1.

Основные характеристики наиболее распространенных политипов карбида кремния. [3,6]

Характеристика политипа	3C-SiC ( $\beta$ - SiC)	2H- SiC ( $\alpha$ - SiC)	4H- SiC ( $\alpha$ -SiC)	6H- SiC ( $\alpha$ - SiC)
Структурная группа	F43m	P63mc	P63mc	P63mc
Гексагональность, %	0	100	50	33
Период решетки, нм				
a	0.43589 – 0.43596	0.30753 – 0.3081	0.3070 – 0.3081	0.3073 – 0.3081
c	–	0.5031 – 0.5048	1.0053 – 1.008	1.510092 – 1.512
Табличные значения, нм				
a	0.4359	0.3079	0.3073	0.3080
c	–	0.5053	1.053	1.5117

### Механические свойства.

Карбид кремния имеет исключительно высокую твёрдость, уступая только алмазу и карбиду бора. Твёрдость карбида кремния по шкале Мооса равна 9.5–9.7 [7]. Материал хрупкий, устойчив в различных химических средах, в том числе при высоких температурах [8]. В таблице 1.2 приведены механические свойства некоторых политипов карбида кремния.

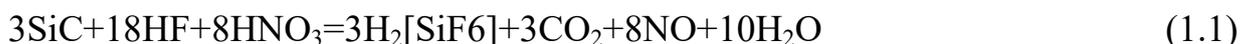
Таблица 1.2.

Механические свойства политипов карбида кремния [9]

Характеристика политипа	3C-SiC (β-SiC)	4H-SiC (α-SiC)	6H-SiC (α-SiC)
Плотность, г/см, 300 К	3.210	3.211	3.210
Твёрдость по шкале Мооса	9	9	9
Поверхностная микротвёрдость, кг/мм <sup>2</sup>	2900-3100	2900-3100	2900-3100
Коэффициент объёмного сжатия, ГПа <sup>-1</sup>	250	220	220
Модуль упругости (модуль Юнга), ГПа	748	748	748
Коэффициент Пуассона	0.45		

### Химические свойства

Химическая стойкость карбида кремния очень высока. Из кислот на него действуют только смесь азотной и плавиковой, а также фосфорная кислота при температуре 230 °С. [10 – 12].



Хлор взаимодействует с карбидом кремния уже при 400–600 °С и полностью разлагает его при 1200 °С.



От окисления карбид кремния предохраняет пленка кремнезема, образующаяся на его поверхности. Медленное окисление карбида кремния начинается при 800 °С. Скорость окисления в токе кислорода зависит от чистоты карбида кремния. Выше 1700 °С карбид кремния энергично окисляется.

Окисление карбида кремния при недостатке кислорода и в присутствии растворителей кремнезема (щелочей, фосфорной кислоты и др.) приводит к его разложению с выделением углерода при относительно низкой температуре (200–250 °С). Расплавленные щелочи и карбонаты в присутствии кислорода воздуха взаимодействуют с карбидом кремния по схеме:



При взаимодействии карбид кремния с гидроксидом натрия образуются силикат натрия и карбонат натрия.



Расплавы стекол и кислых шлаков, растворяя пленку кремнезема, ускоряют окисление карбида кремния. Основные окислы разрушают карбид кремния: окислы щелочноземельных металлов – при 1000 °С, окислы тяжелых металлов (FeO, NiO, MnO) – при 1300–1370 °С, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> – при 1000–1200 °С. С кремнеземом карбид кремния не реагирует даже при 1900 °С. Расплавы металлов, взаимодействуя с карбидом кремния, образуют карбиды и силициды металлов [7].

### **Полупроводниковые свойства.**

Карбид кремния является высокотемпературным полупроводником, свойства которого зависят от присутствия примесей. Кристаллы очень высокой чистоты имеют чрезвычайно низкую проводимость в условиях низких температур при относительно широкой запрещенной зоне [13]. Для кубической модификации α-SiC ширина запрещенной зоны по результатам экспериментального изучения поглощения света первоначально оценивалась приблизительно в 2.2 эВ при комнатной температуре [14; 15]. Однако более поздние исследования спектров фотолюминесценции при низких температурах [16] и измерения поглощения при 4.2 К дали величину 2.390 эВ. Для β-SiC ширина запрещенной зоны зависит от

типа структуры. Она намного больше, чем для  $\alpha$ -SiC, и колеблется в пределах до 3 эВ [16]. Различие в цвете чистых кубических и гексагональных кристаллов связано именно с этой разницей в ширине запрещенной зоны. Так, кубическая модификация имеет желтый цвет, как в отраженном, так и в проходящем свете, тогда как чистые гексагональные кристаллы бесцветны.

Присутствие примесей влияет как на поглощение света, так и на проводимость. Доказано [17; 18], что зеленый цвет SiC может быть обусловлен присутствием азота, а синий – алюминия. Кристаллы, содержащие в качестве основной примеси алюминий, обладают проводимостью p-типа с акцепторным уровнем на 0.30 эВ выше валентной зоны [19; 20], тогда как кристаллы, содержащие азот, имеют проводимость n-типа с донорным уровнем на 0.08 эВ ниже зоны проводимости. Это означает, что не все акцепторы ионизированы при комнатной температуре, и SiC p-типа при нормальных условиях находится в переходной области. Этим обусловлены значительные изменения проводимости в зависимости от температуры [19].

Зависимость электропроводности SiC от температуры связана с изменением, как концентрации, так и подвижности свободных носителей зарядов. Влияние каждого из этих факторов в отдельности определено Ван Даалом с соавторами [20]. Удельное сопротивление SiC при комнатной температуре колеблется от 105 Ом•см для чистых образцов до 10 Ом•см для сильно загрязненных кристаллов. Кэрролл [21] показал, что сопротивление бесцветного SiC можно уменьшить нагреванием этого полупроводника до температур выше 1500 °С, но ниже температуры перекристаллизации (2150–2200 °С) в атмосфере азота, водорода или аргона, а сопротивление зеленого SiC можно снизить нагреванием его в азоте. Подвижность свободных носителей зарядов в SiC меньше, чем в Si и алмазе [20].

### **Фазовая диаграмма Si-C.**

В системе кремний-углерод установлено существование одного соединения SiC. Изучение диаграммы состояния системы Si–C весьма затруднительно. Это связано с высокой химической активностью и упругостью паров расплавленного кремния, а также наличием многочисленных кристаллических модификаций SiC.

В работе [22; 23] представлены диаграммы для разных давлений без учета существования кристаллических модификаций SiC (рисунок 1.2).

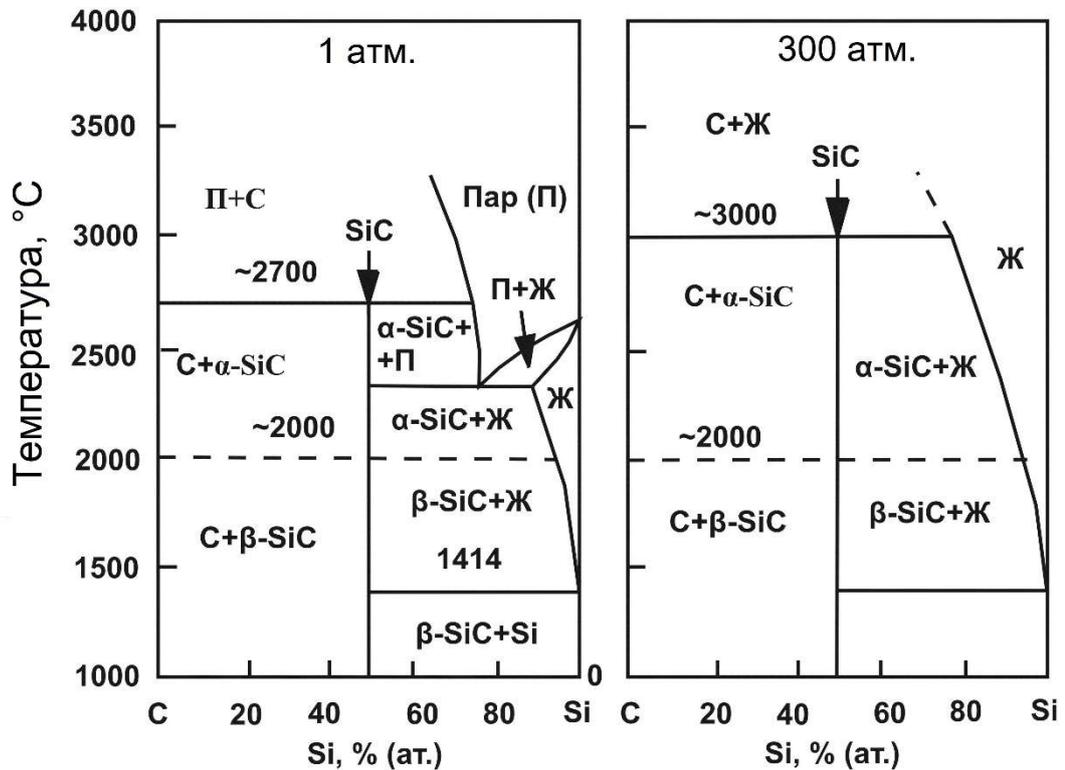


Рисунок. 1.2 Фазовая диаграмма состояния Si-C [22; 23].

Предельная растворимость углерода в кремнии составляет 0.6 % (по массе). Исследование соединений в области составов Si–SiC показало наличие двух фаз – твердого раствора углерода в кремнии и карбида кремния [24]. В образцах составов SiC–C наблюдается наличие SiC и углерода, причем длительный отжиг в вакууме при температурах 2000–2100 °C приводит к диссоциации карбида кремния, испарению кремния и выделению свободного углерода.

Карбид кремния существует в виде двух основных кристаллических модификаций: кубического  $\beta$ -SiC и гексагонального  $\alpha$ -SiC. Температура перехода одной модификации в другую достаточно точно не определена. Кубическая модификация  $\beta$ -SiC устойчива при температуре до 2000 °C, а гексагональная  $\alpha$ -SiC стабильна при более высоких температурах. По другим данным  $\alpha$ -SiC может образовываться при температурах ниже 2100 °C параллельно с  $\beta$ -SiC [25]

Однако, при проведении экспериментов различными исследователями было установлено, что в большинстве случаев сначала образуется  $\beta$ -SiC, а переход в  $\alpha$ -

модификацию происходит при повышении температуры [25]. Это подтверждено в работах, в которых вычислены константы скорости превращения  $\beta$ -SiC в  $\alpha$ -SiC при температурах 2100 и 2300 °С, а также энергия активации процесса превращения, равная 662 кДж/моль. Это близко к значению теплоты испарения SiC в этом интервале температур 557 кДж/моль [23].

### **Кристаллическая структура и полиморфизм SiC.**

Карбид кремния в течение длительного времени был единственным известным полиморфным веществом, и поэтому наиболее подробно изучен. Почти все теории полиморфизма первоначально основывались на данных, полученных при изучении SiC [23]. Полное описание работ по изучению полиморфов карбида кремния приводится в работе А.Р Верма [25].

Морфология кристаллов SiC была изучена с помощью оптических методов задолго до проведения рентгеновских исследований. Были описаны наблюдающиеся формы, а также законы двойникования. Используя только оптические методы, были открыты первые три модификации SiC. В последующем, с развитием аппаратуры и методик исследований, данные о морфологии кристаллов карбида кремния были расширены и дополнены [26-29].

Первоначальные структурные исследования с помощью лауэграмм, снятых перпендикулярно [0001], обнаружили не только гексагональную симметрию (связанную с двойникованием), но также наличие сростаний двух полиморфов, дающих общую рентгеновскую картину. Бердик и Оуэн в своих работах установили, что в структуре изученного ими полиморфа атомы Si и C занимают узлы двух идентичных гранцентрированных ромбоэдрических решеток, близких к кубической, причем одна из них смещена относительно другой на 0.36 периода [0001]. [24]. Истинная структура  $\alpha$ -SiC была впервые определена Халлом. Он установил, что она сходна со структурой алмаза с отличием в том, что половина атомов C принадлежащие одной из гранцентрированных решеток, замещена атомами Si. В дальнейшем с помощью рентгенограмм порошка SiC было доказано, что структура характеризуется гексагональной плотнейшей упаковкой и, в то же время, принадлежит к структурному типу алмаза. Тогда же был сделан

вывод, что в одном и том же кристалле имеется как кубическая, так и гексагональная упаковка атомов Si с атомами C, занимающими центры тетраэдров.

Н. Эспиг получил рентгенограммы вращения гексагонального политипа SiC-II и получил для него следующие параметры гексагональной ячейки:  $a = 6.2 \text{ \AA}$ ,  $c = 15.3 \text{ \AA}$ . Он указывал, что эта ячейка содержит 24 формульные единицы и принадлежит к пространственной группе  $C_{6v}^4 (= P6_3 mc)$ , и принял, что политипы I и III имеют такую же ячейку, но с другим распределением атомов внутри неё [25].

Первые полные структурные данные для политипов I, II и III  $\beta$ -SiC были опубликованы Н. Оттом в 1925 г. [25]. В работах было показано, что структура в каждом отдельном случае состоит из атомов одного сорта, например C, окруженных точно по тетраэдру четырьмя атомами другого сорта Si, причем наименьшее расстояние Si-C составляет  $1.90 \text{ \AA}$ . Он указал, что одинаковое точно тетраэдрическое расположение атомов Si и C является основным элементом всех структур SiC, и что элементарные ячейки политипов  $\beta$ -SiC различаются только по способу расположения тетраэдров в направлении оси c. Согласно этому, для такой структуры все атомы должны лежать на трех вертикальных осях, параллельных [001] и проходящих через 000,  $\frac{1}{3} \frac{2}{3} 0$  и  $\frac{2}{3} \frac{1}{3} 0$ . Данные, опубликованные Н. Оттом, легли в основу всех дальнейших структурных работ по изучению SiC [30].

Данные, полученные Оттом, были позже подтверждены с помощью анализа Фурье. Установлено распределение электронной плотности вдоль нормали к базальному пинакоиду неизвестного политипа SiC. Определено, что плоскости, в которых располагаются атомы C, отстоят одна от другой на  $2.53 \text{ \AA}$ , а плоскости атомов Si лежат приблизительно на  $1.90 \text{ \AA}$  выше или ниже плоскостей атомов C.

Кристаллы, в которых были обнаружены различные политипные структуры, чаще всего представляют собой плоские пластинки, параллельные плоскости [0001]. На этой наиболее развитой грани нередко наблюдаются спирали роста [25].

Большинство известных к настоящему времени структур имеет символы

Жданова, которые ограничены числами 2, 3 и 4; исключения составляют только  $\beta$ -SiC, 2H, 174R и 24R модификации. Но даже для них последовательность интервалов атомов вдоль любой из осей симметрии ограничена числами 2, 3 и 4, хотя в политипе 2H вообще нет атомов ни на одной из осей симметрии, и его можно считать в этом смысле исключением. Никаких причин наблюдающегося ограничения в последовательности интервалов до настоящего времени не установлено.

Все ромбоэдрические политипы относятся к пространственной группе R3m. Гексагональные политипы принадлежат к пространственной группе R3m1; исключения составляют политипы 2H, 4H, 6H и 8H, которые относятся к пространственной группе R6<sub>3</sub>mc. Некоторые структуры характеризуются наложением статистического беспорядка в расположении слоев на имеющуюся в них упорядоченность, в то время как другие прекрасно упорядочены. Структур с полностью разупорядоченным распределением слоев до сих пор не обнаружено.

Из всех политипов в промышленном SiC чаще всего встречается политип 6H. Следующими по распространенности являются политипы 15R и 4H. Все другие политипы встречаются сравнительно редко, в случае их присутствия они часто находятся в сростании с другими политипами.

Модификация 2H не встречается в промышленном SiC. Она была получена при газовом крекинге  $\text{CH}_3\text{SiCl}_3$  при 1400–1500 °C в атмосфере водорода. Модификация 2H представляет собой единственную модификацию с цифрой 1 в символе Жданова. Кубическая модификация  $\beta$ -SiC обычно образуется при температурах около 1800 °C и встречается в более холодных частях электрических печей. Поэтому она считалась низкотемпературной модификацией в отличие от высокотемпературной  $\alpha$ -SiC. Однако, проведенные исследования свидетельствуют о том, что модификация  $\beta$ -SiC является метастабильной модификацией при всех температурах и образуется первой в соответствии с правилом ступенчатых переходов Оствальда. При нагревании выше 2000 °C она претерпевает необратимое превращение в  $\alpha$ -SiC типа 6H; природа этого перехода в последнее время изучалась многими исследователями [25;31-33].

### Превращение $\beta$ -SiC в $\alpha$ -SiC.

Как уже указывалось выше,  $\beta$ -SiC представляет собой низкотемпературную модификацию SiC. Она образуется преимущественно при температурах ниже 2000 °C и претерпевает монотропное превращение в  $\alpha$ -SiC при более высоких температурах. Поэтому ее можно рассматривать как определенную термодинамическую фазу данного соединения в отличие от политипов  $\alpha$ -SiC, термодинамическая устойчивость которых сомнительна.

Первым исследователем, который широко изучил химизм образования SiC и скорость превращения  $\alpha$ -SiC и  $\beta$ -SiC при различных температурах, был Г.Н. Бауман [34]. Он установил, что при 2300 °C реакция проходит быстро, хотя  $\beta$ -SiC начинает медленно превращаться в  $\alpha$ -SiC уже при 2100 °C. Данные, основанные на двух построенных им для процесса превращения  $\alpha$ -SiC в  $\beta$ -SiC диаграммах время - температура, приведены в таблице 1.3 [26]. При этом принимается, что  $\beta$ -SiC существует при «нулевом времени», хотя Бауман использовал не кристаллы  $\beta$ -SiC, а смесь SiO<sub>2</sub> и C.

Таблица 1.3.

Скорость превращения  $\beta$ -SiC в  $\alpha$ -SiC [26]

Скорость превращения при T=2100 °C			Скорость превращения при T=2300 °C		
Время, с.	Состав, %		Время, с.	Состав, %	
	$\beta$ -SiC	$\alpha$ -SiC		$\beta$ -SiC	$\alpha$ -SiC
0	100	0	0	100	0
300	86	14	300	16	84
600	81	19	600	5	95
900	63	37	900	1	99
1200	67	33	1200	0	100

При изучении процесса синтеза он установил, что  $\beta$ -SiC начинает кристаллизоваться при 1400–1500 °C, и реакция заканчивается при 1700 °C. Бауман непосредственно наблюдал реакцию между кремнеземом и углеродом при температуре около 2000 °C с помощью нагревательного микроскопа и обнаружил,

что реакция протекает очень быстро и  $\beta$ -SiC образуется в течение 1 минуты и менее [34]. Следовательно, при реакции между  $\text{SiO}_2$  и C вначале образуется  $\beta$ -SiC модификация, которая затем превращается в  $\alpha$ -SiC.

О наблюдениях, противоречащих данному выводу, впервые сообщили Р.И. Скейс и Г.А. Слэк [22], которые установили, что  $\beta$ -SiC можно нагреть приблизительно до 2830 °C, не вызвав превращения, и что кубические и гексагональные кристаллы могут расти при 2600 °C из паровой фазы, находясь в непосредственном контакте [22]. К. Моерс [31] получил кристаллы кубического SiC методом Ван Аркела при температуре около 2100 °C. Кроме того, открытие структуры вюрцитового типа (типа 2H), образующейся в низкотемпературном интервале между 1400 и 1600 °C, потребовало пересмотра представлений об устойчивых соотношениях между  $\alpha$ -SiC и  $\beta$ -SiC [31].

В.Ф. Книппенберг [25] в проведенных экспериментах подтвердил факт существования и образования  $\beta$ -SiC при температурах выше 2000 °C. На основании своих исследований он пришел к выводу, что эта модификация не является низкотемпературной и метастабильна при всех температурах. Предполагается, что она образуется первой в соответствии с правилом ступенчатых переходов Оствальда, претерпевая превращение в  $\alpha$ -SiC выше 2000 °C посредством поверхностной диффузии. Тот факт, что определенной температуры перехода не существует, и что  $\beta$ -SiC даже при температурах ниже 1000 °C имеет более высокую химическую реакционную способность, чем  $\alpha$ -SiC, также свидетельствует в пользу данной гипотезы.

Превращение одной модификации SiC в другую может происходить путем перестройки самой твердой фазы при участии паровой фазы, а так же обоими способами одновременно [22]. Таким образом, если переход в твердой фазе вообще имеет место, то он проявляется значительно медленнее, чем переход при участии паровой фазы. Последний должен быть реконструктивным и поэтому должен требовать дезинтеграции структуры на отдельные мелкие составные части и последующего построений из них новой кристаллической структуры. Энергетический барьер при таких превращениях сравним с теплотой испарения

указанных отдельных единиц. Поэтому энергия активации, необходимая для превращения, должна иметь тот же порядок величины, что и полная теплота испарения газообразных веществ в равновесии с твердым SiC. Е.Д. Уитни, исходя из данных Г.Н. Баумана о скорости превращения, рассчитал, что энергия активации для такого превращения должна составлять 158 ккал/моль ( $\pm 20\%$ ). Эта величина хорошо согласуется с рассчитанным значением теплоты испарения газообразных веществ из SiC, равным 133 ккал/моль. Это означает, что превращение  $\beta$ -SiC в  $\alpha$ -SiC является реконструктивным и происходит путем переноса материала в паровой фазе. В этом процессе принимают участие газообразный Si и различные формы SiC [25].

Тот факт, что превращение протекает в процессе перекристаллизации, а не путем перераспределения в твердой кубической модификации, был так же установлен Книппенбергом в ходе многочисленных экспериментов. Предполагается, что перекристаллизация происходит вследствие поверхностной диффузии (на границах зерен), а не в результате конденсации из пересыщенного пара. При этом процесс развивается в стороны от разупорядоченных участков в кубическом кристалле. Установлено, что полученные в ходе перекристаллизации структуры представлены типами 6H, 15R и 4H. Аналогичная перекристаллизация происходит также и в  $\beta$ -SiC при температурах выше 2000 °C. Указывалось, что переход  $\beta$ -SiC в  $\alpha$ -SiC необратим [25].

## 1.2. Основные методы синтеза карбида кремния

Обзор методов синтеза карбида кремния приводится в различных работах [35-41]. Ниже приведено описание основных методов получения порошков карбида кремния применяемых в настоящее время.

### **Карботермический способ.**

Метод Ачесона наиболее распространенный метод для получения карбида кремния промышленной чистоты в больших масштабах (тысячи тонн) [9].

Существует множество модификаций данного метода, однако по существу технология не претерпела значительных изменений с момента ее разработки Эдвардом Ачесоном [42-44]. В простейшем случае процесс синтеза осуществляется в графитовой электропечи спеканием оксида кремния и углерода. В электропечах Ачесона через нагреватель-кern пропускается ток порядка 100 кА, что приводит к выделению тепла. Kern состоит из графитовых блоков. Реакционную массу в виде смеси  $\text{SiO}_2$  (природный песок) и С (графит, кокс) помещают в форме полуцилиндра вокруг нагревателя [45]. Тепловая изоляция при этом обеспечивается за счет слоя песка на поверхности смеси прекурсоров. При нагреве реакционной смеси до температуры 2500–2600 °С вокруг kern образуются зоны синтезированного продукта, кристаллов низкой чистоты и не прореагировавших компонентов. Далее синтезированный продукт разделяется по зонам и обрабатывается.

Такой способ синтеза карбида кремния достаточно прост, является низкзатратным и не требует создания высокотехнологичного оборудования, использует распространенные компоненты и позволяет получать тонны конечного продукта, что явилось причиной его использования для производства абразивного и огнеупорного карбида кремния вплоть до настоящего времени.

Особенности конструкции электропечи Ачесона приводят к неравномерности прогрева: слои вблизи kern нагреваются до 3000 °С, периферийные слои – до более низкой температуры. Это приводит к принципиальной невозможности обеспечения высокого выхода синтезируемой фазы SiC: доля чистого карбида кремния в продукте составляет порядка 13–15 % при теоретическом выходе 67 %. Столь существенная разница объясняется неполнотой реакций восстановления–карбидизации в зоне пониженных температур. Разбраковка продуктов реакции осуществляется вручную, визуальную, поэтому, даже внутри цельной части этих продуктов высокое качество и однородность не гарантированы.

Таким образом, можно назвать следующие недостатки применения метода Ачесона для синтеза карбида кремния (в особенности нанодисперсного), включая как общетехнические проблемы, так и проблемы охраны труда и экологического

влияния:

- сильное загрязнение получаемого продукта, малый выход SiC;
- неконтролируемое образование кристаллов;
- выброс в атмосферу огромного количества моно- и диоксида углерода;
- неоднородность гранулометрического состава;
- ручная разбраковка продуктов реакции осуществляется в условиях высокой запыленности рабочего пространства;
- быстрый износ элементов электропечи (например, подовая теплоизоляция печи быстро насыщается продуктами восстановления, теряет свои теплоизолирующие свойства и требует частой замены);
- затруднено получение продукта наноразмерной дисперсности;
- высокая продолжительность процесса (30 - 40 часов).

Несмотря на явные недостатки метода Ачесона, карботермический способ получения карбида кремния является актуальным. С помощью разработанных модификаций карботермического синтеза реализуются процессы получения карбида кремния спеканием кварца с углеродом [46-48] с использованием органических материалов в качестве источника углерода [49], а также возможность переработки углеродсодержащих отходов [50].

#### **Метод физического транспорта паров.**

Синтез монокристаллического карбида кремния, отличающегося более высокой чистотой получаемого продукта, был предложен Я. Лели [17]. Способ заключается в испарении поликристаллического карбида кремния при температуре 2500–2600 °С и последующей конденсации паров на случайных зародышах. Обычно при использовании метода Лели из карбида кремния прессуют втулку, которую помещают в графитовый тигель. На внутренних стенках втулки температура ниже, чем на внешних примерно на 50–70 °С, что приводит к конденсации паров в полости втулки и спонтанному росту монокристаллов [17, 19; 51].

Недостатком этого метода является большое количество зародышей, что приводит к избытку мелких кристаллов и образованию друз. На основании

карбида кремния, синтезированного таким методом, стало возможно исследование его основных фундаментальных свойств, в особенности электрических и оптических. Так, удалось установить, что карбид кремния является полупроводником с непрямой зонной структурой, и имеет невысокую вероятность излучательной рекомбинации в зависимости от ширины запрещенной зоны и политипа. Однако вследствие малого размера кристаллов метод Лели непригоден для серийного производства, в частности электронных устройств.

Модификация метода Лели была разработана В.Ф. Цветковым и Ю.М. Таировым с целью избавиться от основного недостатка метода Лели - неконтролируемого роста большого количества мелких кристаллов [26]. Метод заключается в конденсации пересыщенного пара, возникающего при сублимации синтезированного карбида кремния на монокристаллическую затравку. Сублимационный рост определяется рядом факторов, важнейшим является конструкция тигля и распределение температуры в нем [52-54]. Шихта (поликристаллический карбид кремния) находится в зоне высоких температур (1800–2600 °С). Пары SiC поступают к более холодному кристаллу-затравке, на поверхности которого из-за пресыщения происходит кристаллизация. В отличие от метода Лели, где требуются минимальные градиенты температуры, в данном методе градиент температуры может достигать 20-30 °/см.

#### **Термоплазменный метод.**

Термоплазменный синтез является процессом для получения высококачественных керамических нанопорошков и характеризуется своим уникальным характеристикам, таким как высокая температура ( $> 10\ 000\ \text{K}$ ), высокая химическая активность материала в потоке плазмы и быстрое охлаждение получаемого продукта ( $1.06 \cdot 10^{-7}\ \text{K/c}$ ) [55].

Суть метода заключается во взаимодействии газообразных продуктов реакции в потоке газа-носителя. В частности, в работе [56] используется в качестве источника кремния газ  $\text{SiCl}_4$  а в качестве источника углерода применяется метан. В процессе синтеза газообразные продукты разлагались под действием плазмы и взаимодействуют между собой или исходными материалами.

За счет быстрого охлаждения полученных продуктов были получены наноразмерные порошки карбида кремния 3C-SiC модификации.

### **Золь-гель метод.**

Золь-гель метод получил широкое развитие в конце 1970-х и начале 1980-х, когда сотням исследователей потребовались новые методы низкотемпературного производства оксидной керамики, такой как диоксид кремния, оксиды алюминия, циркония и титана в плотной монолитной форме [57-59].

Основное преимущество использования данного подхода – это возможность производства особо чистого продукта с наиболее равномерной и диспергированной микроструктурой, недостижимой при использовании обычных методов обработки из-за проблем, связанных с испарением, высокой температурой плавления или кристаллизацией. Золь-гель метод является эффективным способом синтеза нанопорошков. Также метод возможно перенести на производство пленок, волокон, а также объемных изделий [60].

При синтезе карбида кремния источником Si и C являются водорастворимые органические соединения, которые после конденсации образуют гель [61; 62]. Порошок, полученный после сушки геля и последующего карботермического восстановления при повышенной температуре, имеет большую площадь поверхности [63].

Тем не менее, для промышленного применения этот процесс достаточно дорогой, так как требует дорогостоящих прекурсоров, особенно по сравнению с классическим методом Ачесона.

Материалы, полученные методом золь-гель методом, имеют довольно низкую плотность по сравнению с другими методами получения SiC. Действительно, образцы, полученные по технологии золь-гель очень пористые по своей природе за счет выделения газов во время карбонизации и карботермического восстановления гелевых прекурсоров и, таким образом, проявляют более низкую плотность ( $1.86 \text{ г/см}^3$ ) по сравнению с теоретическим значением для SiC ( $3.21 \text{ г/см}^3$ ) [55; 58; 64;].

### **Конденсация кристаллов из газовой фазы.**

Методы роста слитка из газовой фазы являются достаточно распространенными в современной промышленности для выращивания полупроводников [65]. Техника и оборудование для газофазного роста материалов постоянно совершенствуются лабораториями и производственными компаниями. Одним из наиболее актуальных применений метода является рост слитков карбида кремния, который находит все большее применение для различных типов электронных приборов. Отличительной особенностью газофазного роста является то, что осаждаемые вещества подводятся к затравке в газовой фазе [66-71].

Методы газофазного роста можно разделить на три основных вида.

*Высокотемпературное осаждение из газовой фазы (HTCVD).* Исходные газообразные вещества вместе с газом-носителем подаются в реакционную зону, нагретую до высоких температур (свыше 2000 °С), и осаждаются на затравку. Достоинством этого метода является стабильность стехиометрии растущего кристалла по длине благодаря возможности точного поддержания потоков газов-прекурсоров. Слитки, выращенные этим методом, имеют очень малое число дефектов. Недостатком метода является низкая скорость роста [72].

*Галогеновое химическое газофазное осаждение (HCVD).* Данный процесс аналогичен высокотемпературному осаждению, но отличается от него использованием галогеновых прекурсоров. Процесс разработан для увеличения эффективности преобразования исходных газов в конечный материал, и сведения к минимуму осаждения на стенки реактора.

*Сублимационный метод.* В основе метода лежит процесс нагрева материала-источника до температуры сублимации с последующим осаждением его на затравке. Затравка находится в области более низких температур и располагается над источником. Газ под действием градиента температур перемещается к затравке и конденсируется на ней. Данный метод является более производительным по сравнению с HTCVD, но слитки, полученные этим методом, являются менее чистыми и стехиометрически неоднородными по длине [18; 73].

### **Самораспространяющийся синтез.**

Самораспространяющийся высокотемпературный синтез (англ. Self-propagating high-temperature synthesis (SHS)) – экзотермический процесс горения, протекающий в автоволновом режиме в смесях порошков и приводящий к образованию полезных конденсированных продуктов, материалов и изделий. SHS представляет собой режим протекания экзотермической реакции, в котором тепловыделение локализовано в узком слое и передается от слоя к слою путём теплопередачи. [74]. Существует два режима СВС: режим послойного горения и объемного горения. Особенностью режима послойного горения является быстрое распространение реакции в виде волны через смесь реагентов от начальной точки. Температура фронта волны может достигать 4000 К. Для реализации объемного горения необходим равномерный контролируемый нагрев образца до начала реакции по всему объему. Данный способ подходит для слабозэкзотермических реакций, в том числе и для получения SiC.

### 1.3. Выводы

Из приведённого обзора литературы можно сделать вывод, что порошковый поликристаллический карбид кремния является востребованным материалом, находящим применение в прогрессивных наукоемких отраслях, таких как композитные материалы, электроника и полупроводниковая техника, ракетостроение и атомная энергетика. В зависимости от используемой технологии и параметров синтеза возможно получать различные политипы карбида кремния с разными физико-химическими и механическими свойствами. При этом каждая технология синтеза имеет как свои достоинства, так и недостатки. Поэтому представляется актуальной разработка простого метода получения карбида кремния с возможностью контроля чистоты, а также размера и политипа получаемого материала.

## ГЛАВА 2. ОБОРУДОВАНИЕ И МАТЕРИАЛЫ

### 2.1. Исходные материалы для синтеза карбида кремния

#### Графит

В работе применялся графит марки ГК-3 [75] и ГТ-1 [76] производства горно-обогатительного предприятия ООО «Тайгинский карьер». Основной областью применения данного вида графита марки ГК является производство карандашей. Карандашный графит ГК-1, ГК-2, ГК-3 – это малозольный графит, мягкий, тонкодисперсный, без примесей железа, кварца и др. Графит марки ГТ применяется для производства огнеупорных изделий.

В таблице 2.1 и на рисунке 2.1 приведены характеристики применяемого графита и технология его обогащения на предприятии.

Таблица 2.1.

Характеристики графита марок ГК-2, ГК-3 ГТ-1, ГТ-2, ГТ-3.

Марка	ГК-2	ГК-3	ГТ-1	ГТ-2	ГТ-3
Остаток на сетке 0.063 не более %.	0.5	<b>1.0</b>	<b>1.0</b>	3.0	5.0
Массовая доля золы. не более %.	3.0	<b>5.0</b>	<b>0.5</b>	0.5	1.0
Массовая доля железа. в пересчете на Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> . %. не более	1.0	<b>2.0</b>	<b>1.6</b>	1.6	1.6
Влажность, не более %.	1.0	<b>1.0</b>	–	–	–

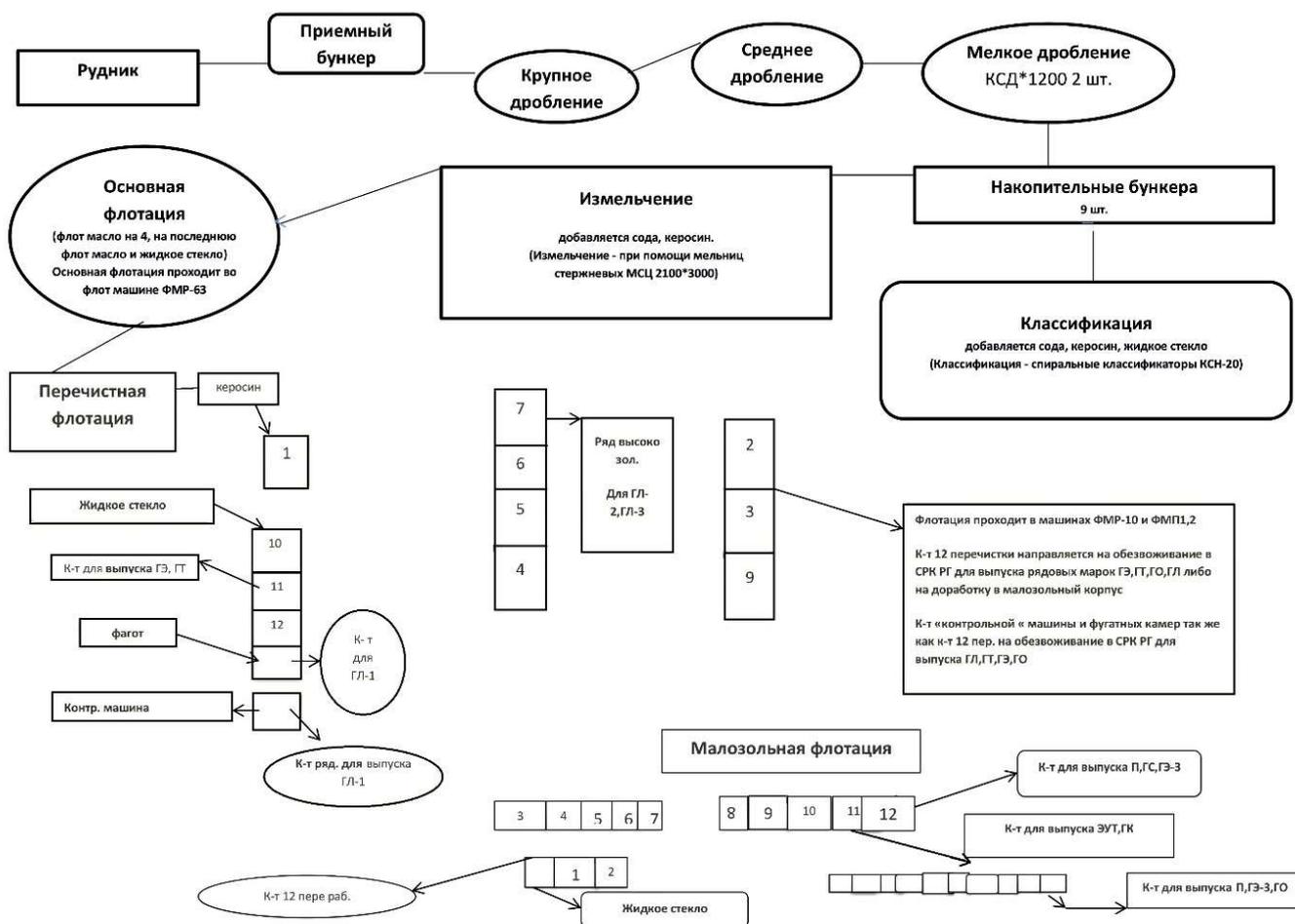


Рисунок 2.1. Технология обогащения графита на горно-обогатительном предприятии ООО «Тайгинский карьер» [77].

### *Петрографические особенности графита ООО «Тайгинский карьер»*

Исходным сырьем для получения графита являются биотит-графит-кварцевые сланцы. Внешне это породы темно-серого цвета. Структура породы мелко-среднезернистая, текстура полосчатая, сланцеватая, местами пятнистая. Микроскопически породы характеризуются лепидогранобластовой структурой и сланцеватой текстурой (рисунок 2.2а).

Количественно-минералогический состав породы (об. %) кварц – 65–68, графит – 12–15, биотит – 10, плагиоклаз – 5–7, апатит – 2–3, магнетит – 1. Кварц наблюдается в виде удлинённых зерен неправильной формы размером от 0.1 до 1.0 мм, интенсивно деформированных, трещиноватых, часто ориентированных согласно сланцеватости. Трещины внутризерновые заполнены тонкодисперсным графитом. Отмечается кварц двух генераций. Кварц-1 интенсивно деформирован, наряду с включениями графита содержит газовой-жидкие включения (ГЖВ), в

поляризованном свете отличается волнистым погасанием. Кварц-2 преимущественно изометричной формы, без ГЖВ и следов деформации. Погасание однородное.

Графит встречается в виде чешуек, листоватых зерен и землистых агрегатов (рисунок 2.2б). В шлифах непрозрачный, в тонких срезах просвечивает зеленовато-серым оттенком. В отраженном свете буровато-серый, слегка коричневатый. Находится графит в промежутках между зернами кварца и плагиоклаза, а также находится в парагенезисе с биотитом (рисунок 2.2г). Часто встречается в виде землистых масс, заполняющих трещины в зернах кварца и плагиоклаза (рисунок 2.2в). Размер зерен от 0.01–0.05 до 2.0–3.0 мм.

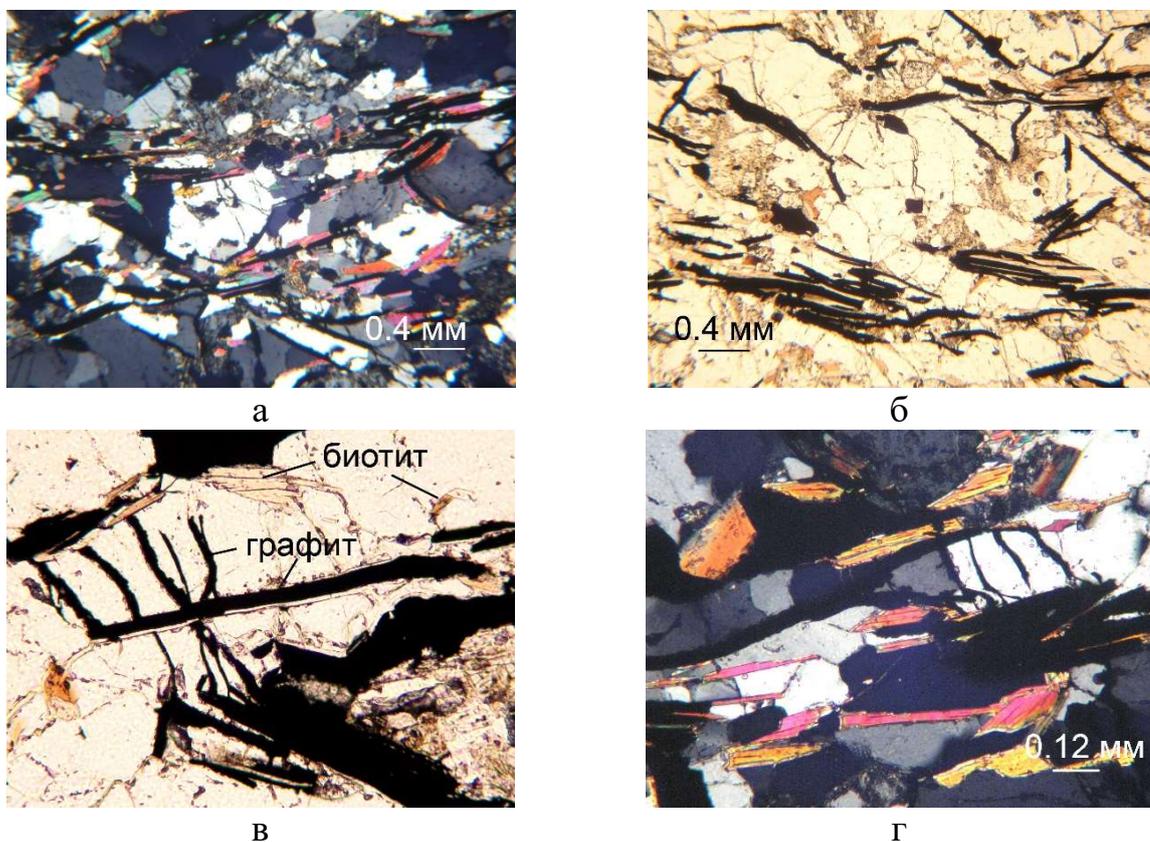


Рисунок 2.2. Биотит-графит-кварцевый сланец: а – лепидогранобластовая структура, сланцеватая текстура; б, в – чешуйчатые и листоватые зерна графита; г – сростания графита с биотитом. Фото шлифа в проходящем поляризованном свете с анализатором а, г, без анализатора б, в.

Биотит образует пластинки, таблички и чешуйки размером от 0.05-0.1 до 1.0 мм. В шлифах цвет биотита бурый до красновато-оранжевого. В разрезах

перпендикулярных к плоскости спайности интенсивно плеохроирует от желтовато-коричневого до темного красно-коричневого. Содержит вкрапленность графита и включения апатита (рисунок 2.3а).

Плагиоклаз наблюдается в виде таблитчатых и неправильной формы зерен размером от 0.1 до 2.0 мм, полисинтетически сдвойникованных, отвечающих по составу андезину № 20–25. Зерна интенсивно деформированы, часто серицитизированы (рисунок 2.3б). Встречаются зерна альбита, с включениями графита, кварца и биотита (рисунок 2.3в).

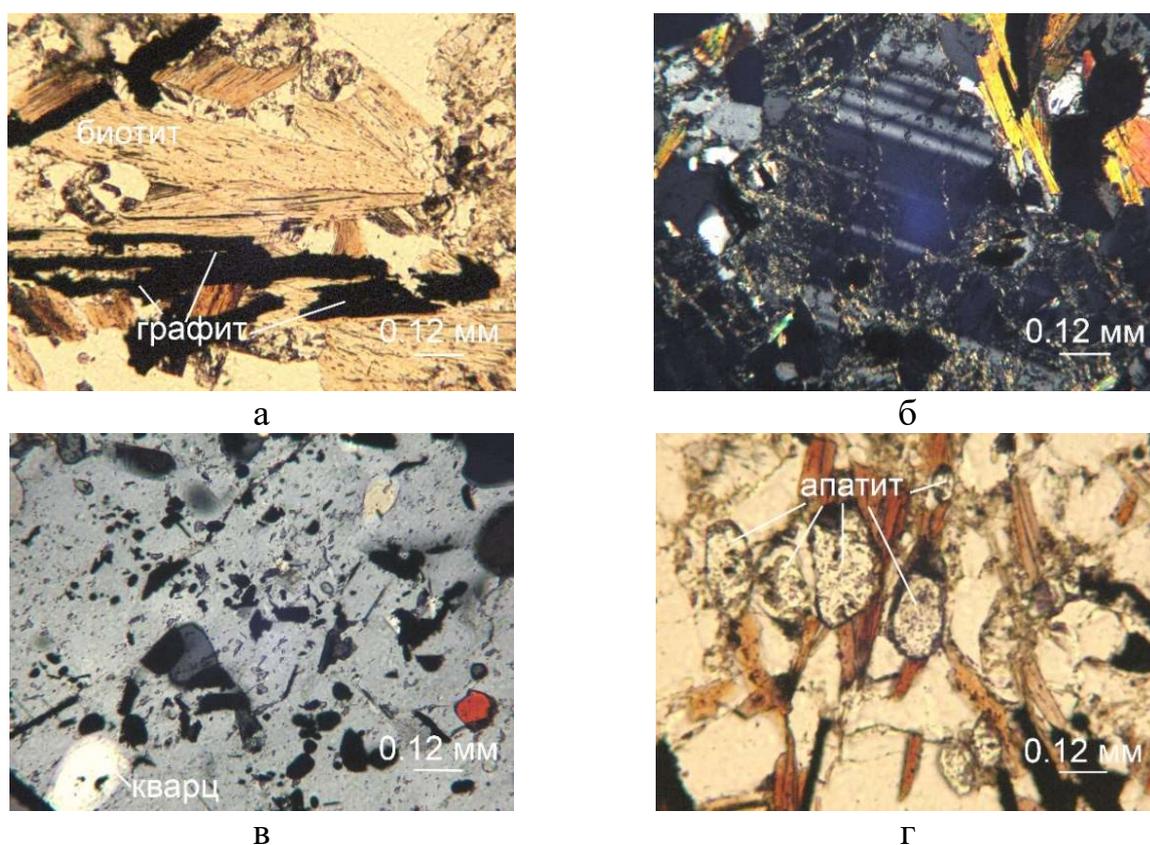


Рисунок 2.3. Биотит-графит-кварцевый сланец: а – включения графита в биотите; б – серицитизированные зерна плагиоклаза; в – включения в альбите графита, кварца, биотита; г – включения апатита в биотите и кварце. Фото шлифа в проходящем поляризованном свете с анализатором б, в, без анализатора а, г.

Апатит встречается в виде короткопризматических и бочонковидных зерен размером от 0.01 до 0.5 мм. Апатит бесцветный, буроватый за счет многочисленных ГЖВ минеральных включений, представленных графитом,

биотитом, магнетитом, ГЖВ (рисунок 2.3г). Некоторые зерна интенсивно деформированы, по трещинкам отмечается тонкодисперсный графит.

Местами отмечается некоторое увеличение содержания зерен апатита, который обычно приурочен к местам с большим количеством биотита и графита (рисунок 2.4).

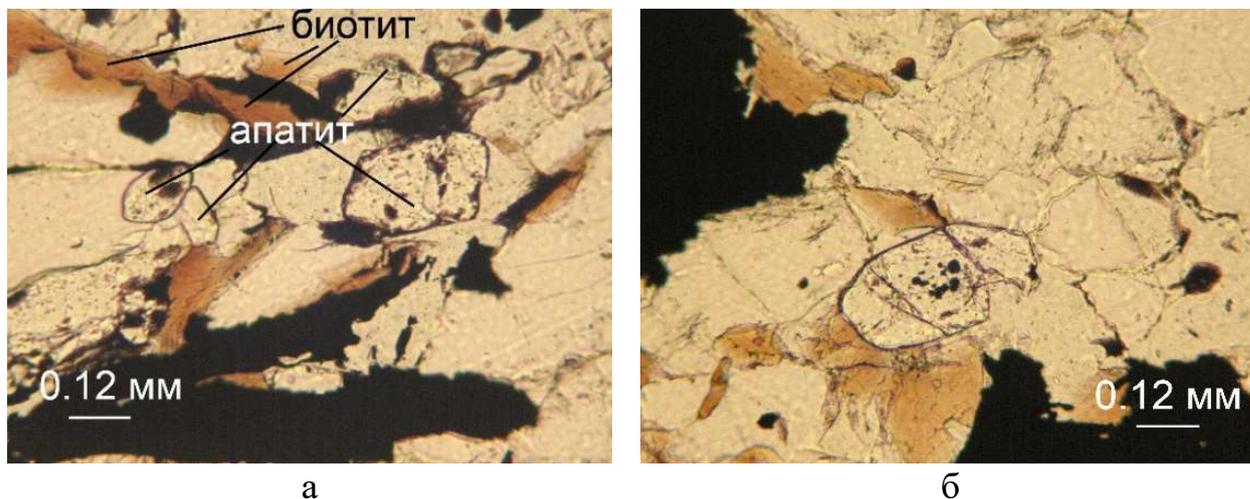


Рисунок 2.4. Биотит-графит-кварцевый сланец: а, б – включения апатита в биотите и кварце. Фото шлифа в проходящем поляризованном свете, без анализатора.

### Кварц

В работе использовался кварц производства горно-обогатительного предприятия ОАО «Кыштымский ГОК» полученный при обогащении жилы №175 Кыштымского месторождения. Используемые сорта кварца RQ-4К и RQ-2КС имеют характеристики, приведенные в таблицах 2.2 и 2.3.

Таблица 2.2.

Гранулометрический состав кварца ОАО «Кыштымский ГОК»

Зерно	Единицы измерения	Сорта концентрата				
		RQ-5К	RQ-4К	RQ-3К	RQ-2КС	RQ-2К
Основная фракция	мкм	100-300	<b>100-300</b>	100-300	<b>75-300</b>	75-300
Массовая доля основной фракции	%	97	<b>97</b>	96	<b>97</b>	97
<, не более	%	2	<b>1.5</b>	2	<b>1.5</b>	1.5
>, не более	%	1	<b>1.5</b>	2	<b>1.5</b>	1.5

Микроэлементный состав разных сортов кварца, ppm.

Вещество	Сорта концентрата				
	RQ-5K	RQ-4K	RQ-3K	RQ-2KC	RQ-2K
Al	50.0	<b>20.0</b>	15.0	<b>5.0</b>	5.0
Fe	10.0	<b>3.0</b>	1.4	<b>0.5</b>	1.0
Ti	6.5	<b>3.0</b>	3.0	<b>3.0</b>	3.0
Na	45.0	<b>9.0</b>	2.0	<b>0.5</b>	0.5
K	25.0	<b>5.0</b>	2.0	<b>0.3</b>	0.3
Li	2.8	<b>1.0</b>	1.5	<b>0.4</b>	0.4
Ca	25.0	<b>5.0</b>	2.0	<b>0.6</b>	1.0
Mg	7.0	<b>8.0</b>	2.0	<b>0.2</b>	0.2
Cu	n/a	<b>0.3</b>	n/a	<b>0.1</b>	0.1
Mn	n/a	<b>0.3</b>	n/a	<b>n/a</b>	n/a
Cr	n/a	<b>0.3</b>	n/a	<b>0.1</b>	0.1
B	n/a	<b>0.2</b>	n/a	<b>0.1</b>	0.1
Ni	n/a	<b>0.3</b>	n/a	<b>0.1</b>	0.1

- RQ-2K - не прошедший высокотемпературного прокаливания;
- RQ-2KC - прошедший высокотемпературное прокаливание при T=1100 °C

На предприятии Кыштымский ГОК применяются несколько технологий обогащения кварца: при сухом обогащении используется схема, представленная на рисунке 2.5, для глубокого обогащения используется схема, представленная на рисунке 2.6.

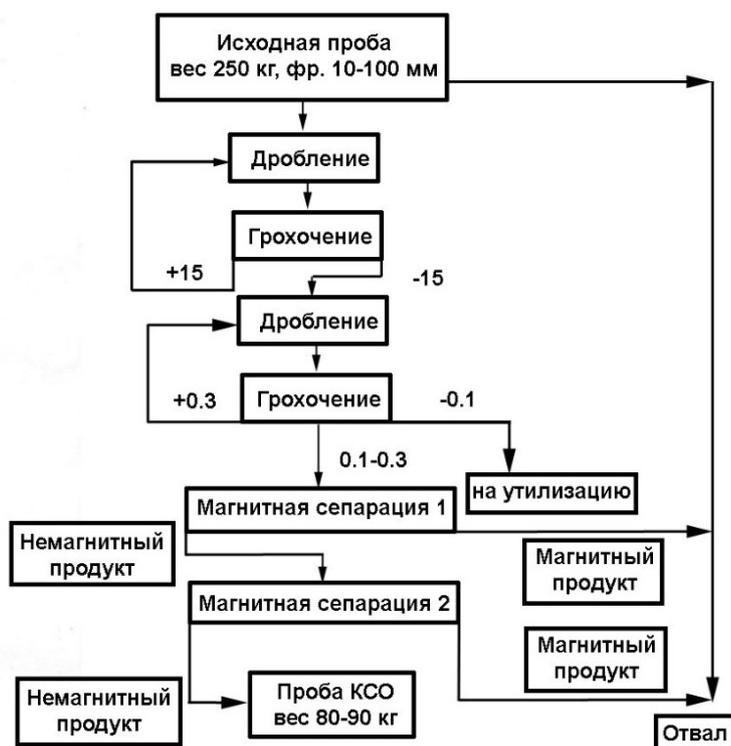


Рисунок 2.5. Технология сухого обогащения кварца горно-обогатительного предприятия ОАО «Кыштымский ГОК» [78].

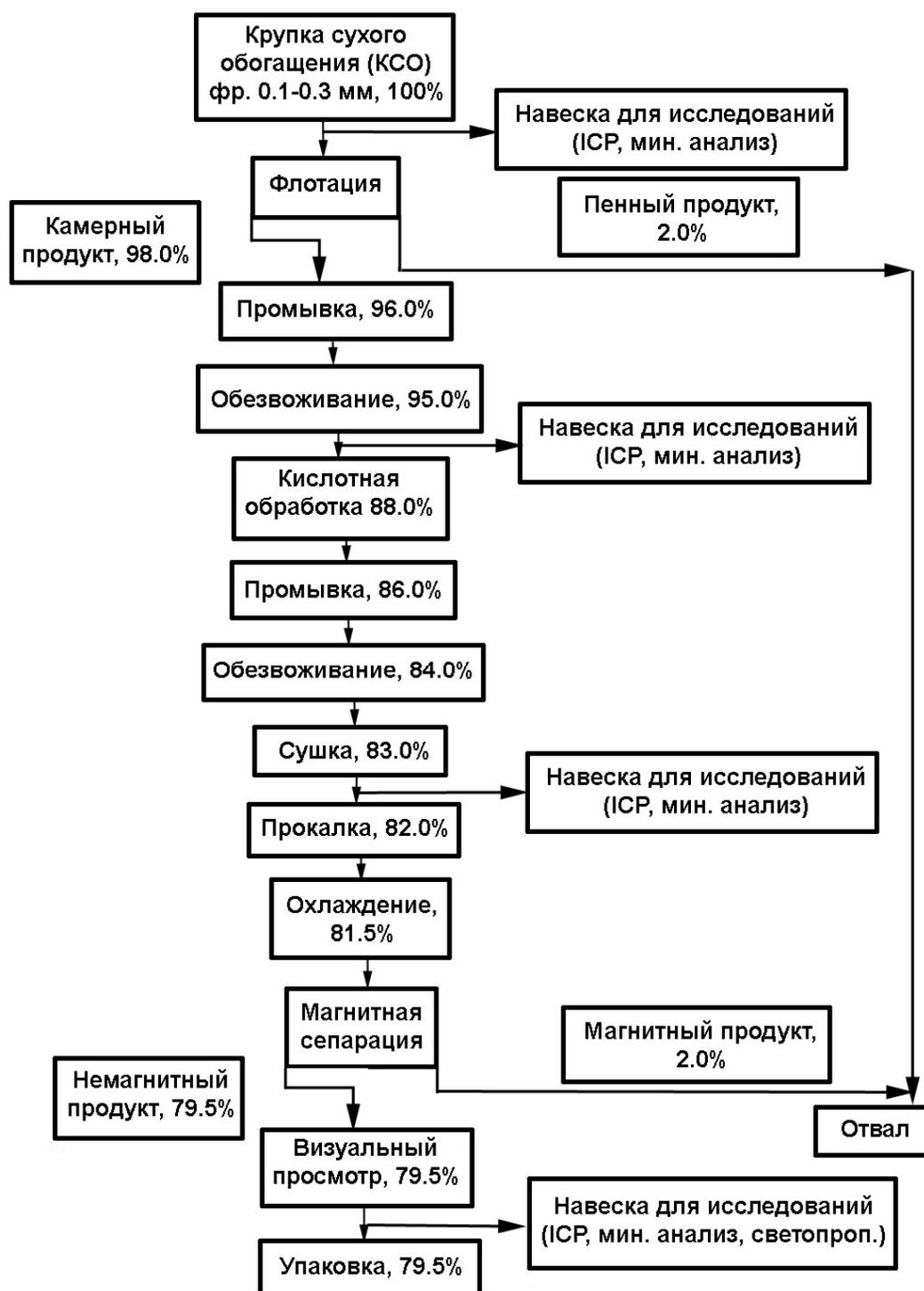


Рисунок 2.6. Технология глубокого обогащения кварца горно-обогатительного предприятия ОАО «Кыштымский ГОК» [78].

*Петрографические особенности кварца.*

Жила 175 Кыштымского месторождения сложена светлым, молочно-белым, светло-серым, желтоватым кварцем. Имеет мелко-среднезернистую, среднезернистую, редко средне-крупнозернистую структуру. Гранулированный

кварц (шлифы 175-13/1, 175-13/5, 175-13/6) в шлифах наблюдается в виде агрегата гранобластовой структуры (рисунок 2.7а), сложенного зернами кварца изометричной и близкой к изометричной формы, в разной степени деформированных.

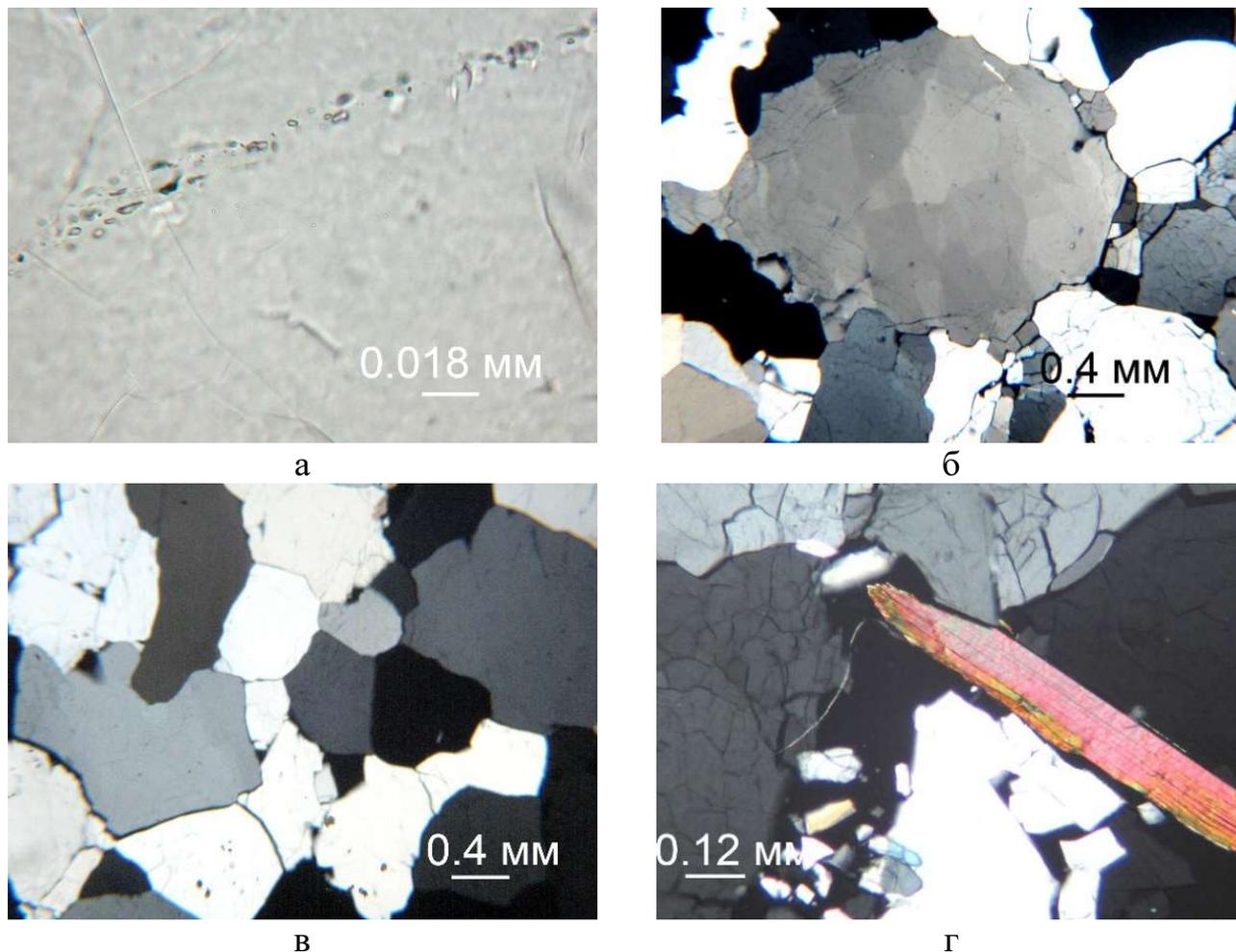


Рисунок 2.7. Гранулированный кварц, а – ГЖВ в кварце, б – блокованный кварц, в – гранулированный кварц, г – включения биотита. Фото шлифа в поляризованном свете с анализатором б, в, г, без анализатора (а).

Хрупкая деформация кварца отражена внутризерновыми залеченными трещинами, количество которых в разных зернах различно. В одних зернах их мало, они длинные, часто изгибающиеся, в других значительно больше, ступенчатые, короткие, и пересекающиеся. Все трещины залечены, к некоторым приурочены ГЖВ, формирующие прерывистые цепочки с разбросанными включениями газа и жидкости (рисунок 2.7б).

Плотность ГЖВ в таких зернах колеблется в разных зернах от 0.2 % до 1 % площади шлифа. Размер включений 1–2 мкм редко достигает 5 мкм. Погасание в зернах волнистое.

Гранулированный прозрачный кварц развивается за счет удлиненных зерен исходного кварца. Границы исходного кварца ступенчато-зубчатые (рисунок 2.7в). Структура гранобластовая. Новообразованный кварц составляет около 60 % объема шлифа. Зерна новообразованного кварца размером 0.1–2.5 мм, не деформированы, практически не содержат трещин и ГЖВ.

Независимо от цвета исходный жильный кварц подвергается рекристаллизации, в результате которой образуется гранулированный прозрачный кварц без следов деформации и ГЖВ. Содержание его в разных образцах составляет 40–60 % объема шлифов.

В небольшом количестве (до 2 % площади шлифа) отмечен более поздний новообразованный кварц, который наблюдается в виде мелких изометричной или округлой формы зерен размером 0.01–0.05 мм, редко до 0.1 мм. Зерна прозрачные, не содержат следов деформации и ГЖВ. Обычно они находятся в ассоциации с эпидотом и цоизитом, реже с кальцитом. Это кварц метасоматического происхождения.

Фрагменты исходного жильного кварца всегда в разной степени деформированы, содержат следы хрупкой и пластической деформации и ГЖВ, плотность которых составляет 0.2–1 % площади шлифа. Размер включений от 1–2 до 10 мкм. Включений других минералов в большей части не обнаружено, иногда встречается слюда (биотит, парагонит, мусковит), что связано с близостью контакта с вмещающими породами.

## 2.2. Оборудование для высокотемпературного синтеза

В работе карботермический синтез осуществлялся в электропечи ТК.15-1750.1Ф производства НПО «Термокерамика». Внешний вид и технические характеристики приведены на рисунке 2.8 и в таблице 2.4



Рисунок 2.8. Электропечь ТК.15-1750.1Ф.

Таблица 2.4. Характеристики электропечи ТК.15-1750.1Ф

Максимальная мощность $P_{max}$ , кВт	5.8
Максимальный ток $I_{огр}$ , А	43
Максимальная рабочая температура $T_{раб}$ , °С	1700
Тип нагревателей "Лантерм"	ХЛП-16/470/220/46
Количество нагревателей	6
Максимально допустимая скорость нагрева	350 °С/час
Тип термопреобразователя	ТПР
Объем рабочей камеры, л	15

Применяемый технологический режим синтеза карбида кремния:

- нагрев до температуры 1650 °С в течение 6 часов;
- выдержка 4 часа при температуре 1650 °С;
- остывание до комнатной температуры (150–200 °С).

Для проведения экспериментов применялись различные типы тиглей: наружные из корундовой керамики и внутренние из графита.

Наружный тигель выполнен из материала КВПТ с составом  $\text{Al}_2\text{O}_3$ —99 %,  $\text{TiO}_2$ —0.7 %,  $\text{SiO}_2$ —0.3 %. Внутренний объем составляет 2000 л, высота 233.5 мм, внутренний диаметр 111.5 мм, толщина стенки 2 мм. Использование таких тиглей позволяет проводить эксперименты при необходимых температурах и получать максимальное количество продукта за один эксперимент.

Для избежание загрязнения получаемой шихты материалом наружного тигля для синтеза применялся внутренний тигель из графита марки ГЭ с содержанием золы до 0.5 %. Объем внутреннего тигля составляет 1.1 л, высота 150 мм, наружный диаметр 95 мм. Данные тигли используются для проведения серийных экспериментов.

Для проведения экспериментов по практическому определению кинетики процесса синтеза карбида кремния использовались тигли с объемом 175 мл. В процессе подготовки эксперимента тигли с загруженной шихтой устанавливались в алундовые тигли количестве 2 и 3 шт, что позволяет проводить серию экспериментов при одинаковых условиях.

### 2.3. Принцип создания автономной защитной атмосферы

Карботермический синтез ультрадисперсного порошка  $\beta$ -SiC основан на взаимодействии кварца с углеродом при температурах 1400–1700 °С. Идея создания автономной защитной атмосферы основана на том, что если шихту поместить в тигель и предотвратить попадание кислорода воздуха в реакционную смесь в процессе нагревания до начала синтеза, то с момента начала протекания реакции образования карбида кремния будет выделяться газообразный монооксид углерода который, и будет выполнять роль защитной атмосферы (рисунок 2.9).

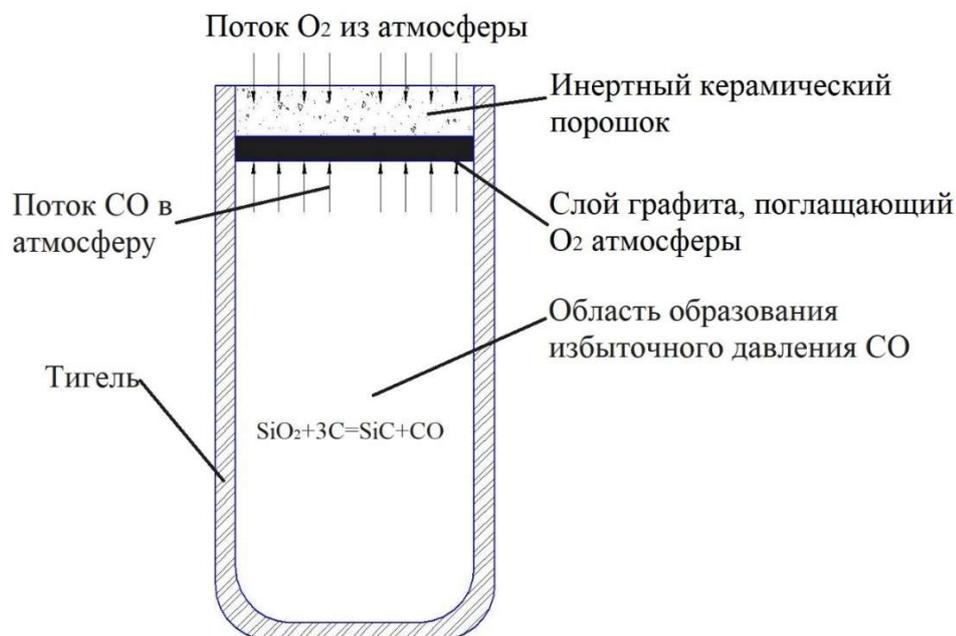


Рисунок 2.9 Схема создания автономной защитной атмосферы.

Механизм создания автономной защитной атмосферы был подтвержден следующим экспериментом: графитовый тигель с реакционной смесью помещался во внешний тигель из оксида алюминия и засыпался слоем графитового порошка, а слой графитового порошка затем перекрывался порошковым керамическим материалом, который не взаимодействует с тиглем и имеет температуру плавления выше 1600 °С. При нагреве и выдержке реакционной смеси, состоящей из кварца и углеродсодержащего компонента в печи слой керамического материала, замедляет выгорание защитного слоя графита и создает во внешнем тигле избыточное давление газов, препятствующее поступлению кислорода к защитному слою графита.

За счет газообразных продуктов, образующихся в процессе синтеза и при медленном выгорании слоя порошка графита в условиях дефицита кислорода, доступ которого замедляется слоем керамического материала, во внешнем тигле из оксида алюминия образуется защитная атмосфера с избыточным давлением. При использовании данного метода необходимость в использовании дорогостоящих и малопродуктивных печей с защитной инертной атмосферой отпадает.

Для карботермического синтеза дисперсных порошков карбида кремния,

осуществляемого путем взаимодействия порошкового углерода с порошком кремнезема при температуре 1400–1700 °С могут использоваться печи, работающие в атмосфере воздуха.

#### 2.4. Технология удаления не прореагировавших компонентов шихты

В процессе синтеза карбида кремния в полученном материале могут оставаться непрореагировавшие кварц и графит. Для получения карбида кремния высокой чистоты необходимо провести очистку исходные компоненты.

Самым простым и эффективным способом очистки от углеродного материала является прокалка смеси при температурах выше 600 °С. В работе для удаления не прореагировавшего углерода полученный карбид кремния подвергался отжигу в электропечи ТК.15-1750.1Ф в контейнерах из кварцевого стекла. Режим отжига заимствован из работы А.П. Петрова [42].

- нагрев до 700 °С в течение 3 часов;
- выдержка при температуре 700 °С в течение 40 часов;
- остывание до комнатной температуры.

Для удаления кварца, не вступившего в реакцию с углеродом, полученный карбид кремния травился в плавиковой кислоте при  $T \approx 100$  °С в течение двух часов. После травления карбид кремния промывался деионизированной водой до нейтральных значений рН и сушился до полного удаления влаги. Все эти операции выполнялись в стеклографитовых тиглях.

#### 2.5. Исходные материалы и аппаратура для синтеза металломатричных композиционных материалов

Для проведения экспериментов по получения металломатричных композитов с матрицей на основе Al использовался алюминий марки А0 [79]. Для проведения

экспериментов по синтезу металломатричных композиционных материалов (ММКМ) на основе Mg применялся материал производства ООО «СОМЗ», а именно:

- гранулы чистого магния марки МГ 90 [80];
- гранулы и слитки сплава МЛ5ПЧ [81].

Синтез проводился в стальном тигле объемом 2 л. Для защиты расплава Mg-SiC использовался солевой флюс и L-газ.

При применении механического перемешивания расплава использовалась печь сопротивления. Плавка велась в графитовом тигле объемом 1 л. Схема процесса приведена на рисунке 2.10.

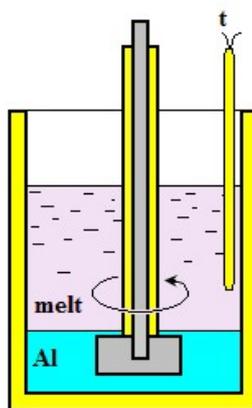


Рисунок 2.10. Схема механического перемешивания под слоем флюса.

Для синтеза при использовании магнитогидродинамического (МГД) перемешивания использовался стальной тигель объемом 1,6 л. Принципиальная схема перемешивания приведена на рисунке 2.10. и описана в работах [82-84]

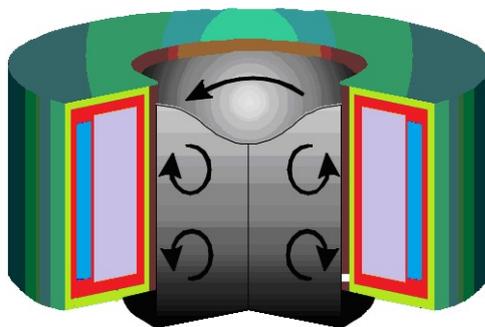


Рисунок 2.11. Принципиальная схема создания магнитогидродинамического перемешивания.

## 2.6. Аппаратура и методики анализа

Оптические исследования полученного порошка  $\beta$ -SiC были выполнены на микроскопе МПСУ-1 и оптическом микроскопе Olympus BX50 сопряженного с фотокамерой и компьютером.

Спектры комбинационного рассеяния карбида кремния были получены на спектрометре RMS 320 LabRam Jobin Yvon с микроскопом Olympus BX41. Рамановский спектрометр имеет единый модуль с компьютерным управлением, оснащен автоматической блокировкой лазера, автоматическими процедурами калибровки и широким набором спектральных библиотек. Полученные спектры КР также были использованы для качественной оценки фазового состава исходных материалов и синтезированных образцов.

Электронно-микроскопические исследования поверхности синтезируемого карбида кремния были выполнены в режиме высокого вакуума на растровом электронном микроскопе Tescan Vega 3 Sbu с энергодисперсионным спектрометром Oxford Instruments X-act (Великобритания). Были получены электронные изображения поверхности образцов и выбранных срезов, позволяющие установить размеры и структуру частиц синтезированного карбида кремния.

Для количественной оценки фазового состава исходных материалов и синтезированных образцов и изучения структурных особенностей получаемого карбида кремния использоваться рентгенофазовый (QXRD) анализатор на дифрактометре SHIMADZU XRD-6000 (Япония) с последующей оценкой содержания элементов в ПО Profex-3.1.3 методом Ритвельда. На рисунке 2.12 приведены XRD спектры для используемых эталонных веществ используемых и получаемых в процессе синтеза.

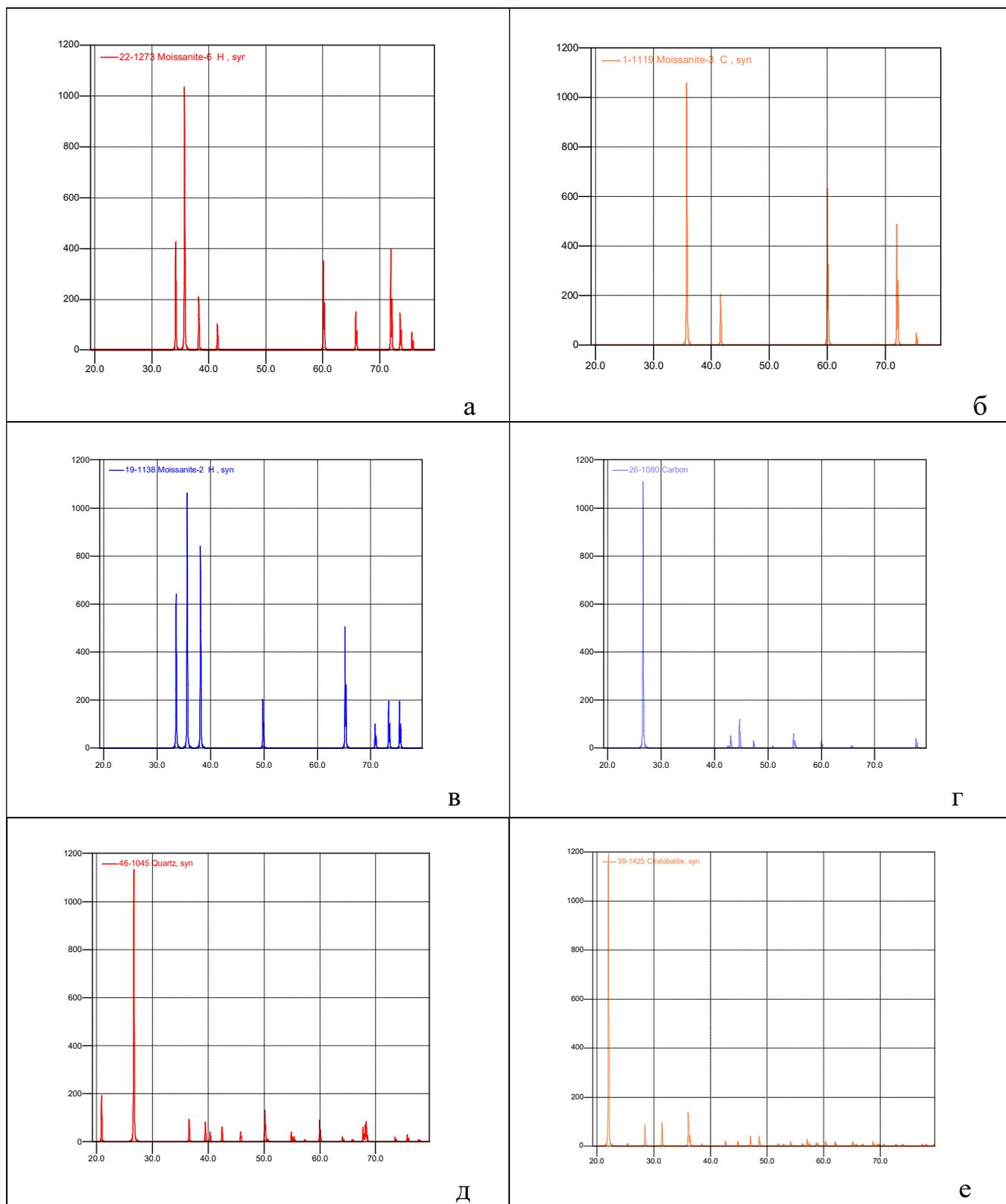


Рисунок 2.12. XRD спектры для эталонных фаз а-6H-SiC, б-3H-SiC, в-2H-SiC, г-графит, д-кварц, е- кристобалит.

Ряд характеристик синтезированного карбида кремния, таких как удельная поверхность, гранулометрический состав, был получен в Институте высокотемпературной электрохимии УрО РАН.

Для оценки количества газовой фазы, образующийся в ходе реакций синтеза карбида кремния в открытой системе, применялся метод взвешивания материала до и после синтеза. Весы фирмы KERN ALS 120-4 с точностью 0,0001г материала до и после синтеза, что позволило экспериментально установить массу газовой составляющей.

## 2.7. Методика термодинамических расчетов

Для расчёта фазовых диаграмм систем Si-C-O использовался блок "Phase Diagram", для моделирование фазовых равновесий, реализующихся в системе C-SiO<sub>2</sub> при температурах, выше 1000 °C выполнено с помощью блока Equilibrium программного пакета FactSage (версия 7.0) производства Thermfact (Канада) и GTT Technologies (Германия) [85–87] и данных баз SGPS и FToxid. Были использованы данные для графита, алмаза, расплавленного углерода, твёрдого и жидкого кремния,  $\alpha$ -SiC и  $\beta$ -SiC, двадцати шести возможных компонентов газовой фазы и восьми кристаллических модификаций оксида кремния и оксидного (шлакового) расплава, а также параметр уравнения Редлиха – Кистера из работы [88], характеризующий расплав кремния и углерода. В процессе проведённых расчётов учитывалась возможность появления в системе газовой фазы и жидких кремния, углерода и оксида кремния. Общее давление в системе принималось равным 1 бар. Проведенное моделирование позволит уточнить диаграмму состояния системы Si-C-O для температур 1400–1700 °C. Полученные расчетные данные были использованы для определения оптимальных температур синтеза и состава исходных компонентов в экспериментах по синтезу карбида кремния 3C-SiC модификации.

### ГЛАВА 3. КАРБОТЕРМИЧЕСКИЙ СИНТЕЗ КАРБИДА КРЕМНИЯ

#### 3.1. Способ синтеза карбида кремния в реакторе с автономной защитной атмосферой

В соответствии с предложенной методикой, описанной в предыдущей главе, в процессе синтеза в графитовом тигле (рисунок 3.1) создается избыточное давление газов, образующихся в ходе протекания реакции описываемой уравнением (3.1)



Образующийся в процессе синтеза монооксид углерода может создавать в реакционной камере защитную атмосферу и если в камере создать условия, препятствующие поступлению в нее кислорода воздуха, то процесс можно вести без использования дополнительных защитных газов.

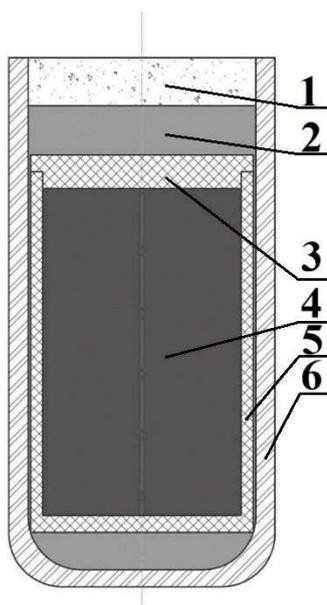


Рисунок 3.1. Схема реактора для карботермического синтеза SiC: 1–инертный керамический порошок; 2 – защитный слой графита; 3 – крышка из графита; 4 – реакция смесь SiO<sub>2</sub>+графит; 5 – графитовый тигель; 6 – тигель из Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

Для решения данной задачи было предложено использовать графитовый

тигель в качестве внутреннего тигля, в котором непосредственно протекает синтез карбида кремния. Использование внутреннего графитового тигля позволяет также избежать загрязнения шихты во время синтеза. Для предотвращения сгорания графитового тигля он помещается во внешний тигель, изготовленный из оксида алюминия. Свободное пространство между стенками тиглей засыпается графитом. За счет образования газообразных продуктов, образующихся в процессе синтеза и при медленном выгорании защитного слоя порошкового графита в условиях дефицита кислорода, доступ которого к порошку графита задерживается слоем керамического материала, во внешнем тигле из оксида алюминия образуется защитная атмосфера. В качестве источника  $\text{SiO}_2$  в исходной шихте были апробированы порошки кварца разной крупности и степени чистоты, а также порошок искусственного аморфного кремнезема, полученного методом золь-гель синтеза. В качестве источника углерода проводились эксперименты с использованием порошка природного графита, а также измельченного древесного угля.

В качестве инертного порошкового керамического материала использовался порошок кварца или  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . Лучшие показатели получены в опытах, в которых слой графита перекрывался маршалитом – природным материалом, состоящим из  $\text{SiO}_2$  98 % и 2 % примесей и размером 40–60 мкм. Образцы порошка карбид кремния с наилучшими характеристиками были получены с использованием кварцевого концентрата глубокого обогащения Кыштымского ГОКа марки RQ-2КС, фракция < 100 мкм и графита Тайгинского месторождения марки ГК-3. Описанная технология защищена патентом [89].

При разработке технологии синтеза в автономной защитной атмосфере был использован следующий состав исходной шихты, близкий к стехиометрическому: 54.5 мас. %  $\text{SiO}_2$  + 45.5 мас. % графита. Графит предварительно был очищен от минеральных примесей травлением в HF. Содержание примесей в исходных материалах приведено в таблице 3.1.

В качестве инертного материала, перекрывающего защитный слой графита, были опробованы маршалит из месторождения в Челябинской области,

содержащий 98 мас. %  $\text{SiO}_2$ , а так же порошок кварца фракции <100 мкм. Во всех экспериментах инертные керамические материалы предохраняли защитный слой графита от выгорания.

Таблица 3.1.

## Содержание примесей в исходных материалах.

Элемент	Материал		
	Кварц RQ-2КР, ppm	Графит ГК-3 мас.%	Графит ГК-3 очищ. масс %
Al	4.8	0.47	0.02
B	0.09	<0.001	<0.001
Ca	0.37	0.05	0.004
Cr	0.08	-	-
Cu	<0.01	0.03	0.0003
Fe	0.6	0.70	0.005
K	0.14	-	-
Li	0.26	-	-
Mg	0.02	0.12	0.016
Mn	0.009	0.005	<0.0001
Na	0.42	-	-
Ni	0.06	-	-
Ti	2.6	0.02	0.003
Zr	0.007	-	-
Si	-	0.93	0.006
Mo	-	0.02	0.002
V	-	0.004	<0.001

Синтез вели при температуре 1650 °С в печи ТК.15.1750.1Ф. Время выдержки при температуре синтеза составляло 4 часа. После опыта масса полученного материала уменьшался на 35 – 40 %. Полученные значения соответствуют расчетным данным при стехиометрическом соотношении

компонентов в исходной шихте. Уменьшения массы материала свидетельствует о потере части материала на создания защитной атмосферы.

При проведении исследований полученного материала было установлено наличие остаточного углерода и  $\text{SiO}_2$ . Для удаления остаточных исходных материалов применялись технологические операции очистки, описанные ниже.

При изучении литературы, посвящённой теориям образования карбида кремния, описанных в главе 1, была принята гипотеза об образования карбида кремния в реакторах с автономной защитной атмосферой через газовую фазу за счет образования монооксида кремния и монооксида углерода. Для подтверждения гипотезы была проведена серия экспериментов с использованием в качестве источника углерода древесного угля.

Во время экспериментов использовалось соотношение  $\text{C}/\text{SiO}_2$ , близкое к стехиометрическому. Синтез проводился по предлагаемой технологии в реакторах с автономной защитной атмосферой с выдержкой при температуре  $1600^\circ\text{C}$  в течение 4 ч.

При изучении полученного после синтеза материала установлено наличие в объеме остаточных скелетов древесного каркаса с замещением углерода на карбид кремния (рисунок 3.2). Также в объеме установлено наличие волокон (виккерсов) состоящих из  $\text{SiC}$  (рисунок 3.3).

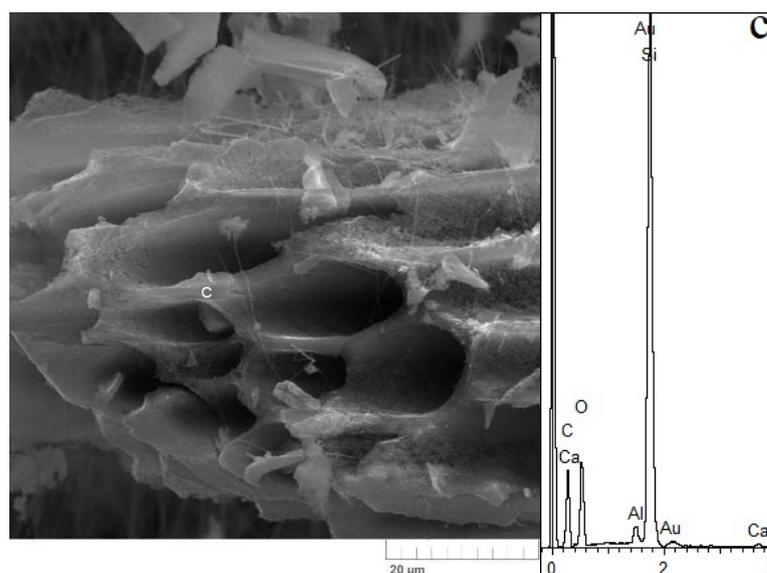


Рисунок. 3.2. SEM фотография остаточного каркаса древесного угля с частичным замещением карбидом кремния.

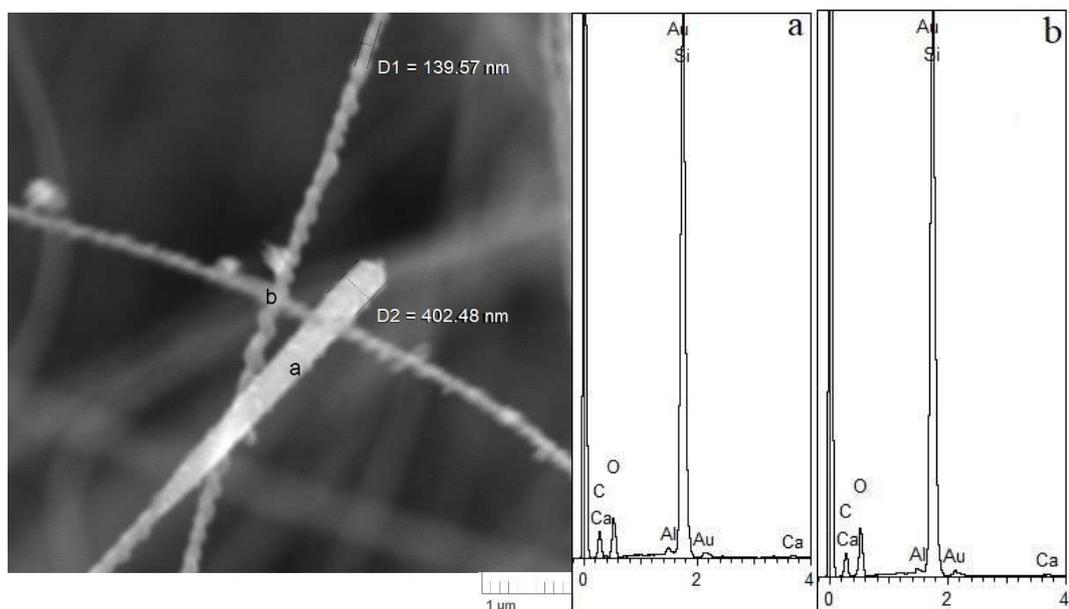


Рисунок. 3.3. SEM фотография виккера карбида кремния.

Наличие остаточного углеродного каркаса и волокон карбид кремниевого состава подтверждает гипотезу, что образование карбида кремния в реакторах с автономной защитной атмосферой происходит через газовую фазу с образованием газообразных SiO и CO.

### 3.2. Очистка порошка карбида кремния от остаточных продуктов синтеза

#### 3.2.1. Очистка от свободного углерода

Для получения ультрадисперсного карбида кремния в соответствии с предлагаемой методикой синтеза в реакторах с автономной защитной атмосферой необходимо обеспечить избыток графита в исходной шихте. Следовательно, после процесса синтеза в полученном материале остается непрореагировавший графит.

Также установлено, что процесс образования идет с замещением графита на карбид кремния. При наличии избытка углерода в шихте наблюдается частично карбидизированные зерна графита (рисунок 3.4).

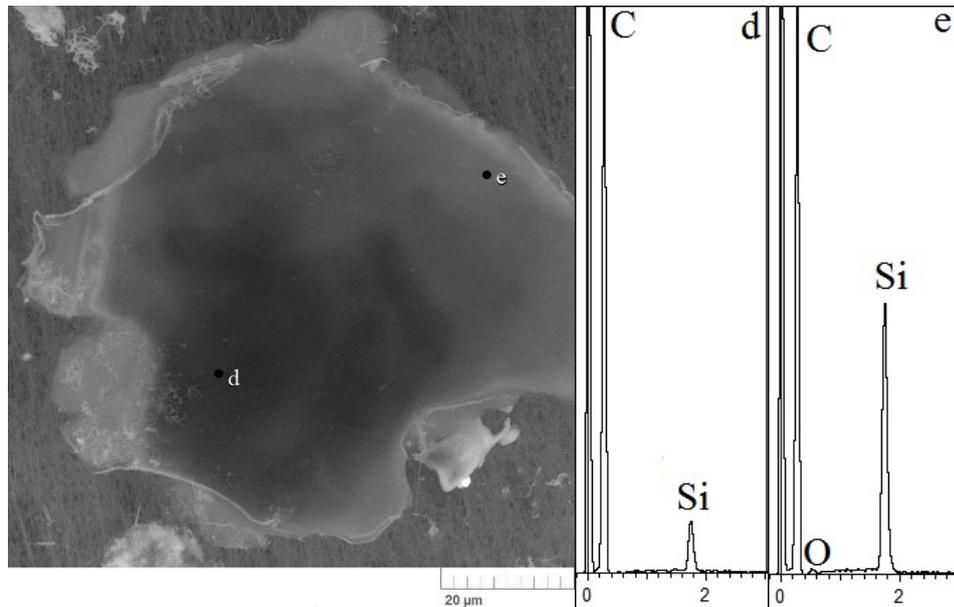


Рисунок 3.4. SEM фотография частично замещенного зерна графита с составом в исследуемых точках.

Самым простым способом удаления графита является его выжигание при температуре свыше 600 °С на воздухе. Максимальная температура отжига не должна превышать 950 °С, связанной с началом активного окисления карбида кремния.

В данной работе процесс отжига углерода реализован следующим образом: извлеченная шихта истиралась и засыпалась на поддон из кварцевого стекла или керамики. Толщина насыпного слоя не должна превышать 2 см. Время выдержки в печи при температуре отжига составляет 40 часов [42; 90]. Проведенные эксперименты по очистке от избыточного углерода при прокаливании синтезированного материала при температуре 700 °С показали, что при толщине слоя больше 2 см или времени выдержки меньше 40 ч. наблюдается невыгоревший углерод. А при температуре свыше 800 °С происходит чрезмерное окисление карбида кремния до образования аморфного  $\text{SiO}_2$ .

### 3.2.2. Очистка от остаточного кремнезема

Для получения карбида кремния высокой чистоты полученный материал после синтеза и выжигания углерода необходимо очистить от не прореагировавшего кремнезема (рисунок 3.5). Для этого материал необходимо протравить в горячей концентрированной плавиковой кислоте или подвергнуть прокалке в вакууме при температуре 1450–1500 °С в течении 20 ч.

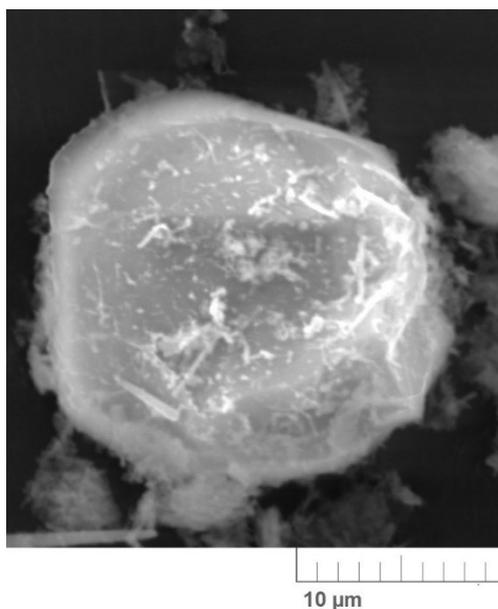


Рисунок 3.5. SEM фотография зерна непрореагировавшего кварца.

В работе применялось химическое травления в HF. Время травления составляло 2 ч, температура  $\approx 100$  °С, травление осуществлялось в стеклографитовой посуде.

Существенным недостатком этой операции является вымывание самой тонкой фракции карбида кремния в процессе промывки до нейтрального значения pH. Так же был апробирован способ очистки от остаточного SiO<sub>2</sub> прокалкой в вакууме при температуре 1500 °С.

### 3.3. Экспериментальный подбор соотношений углерода и кварца в исходной смеси

Предварительные эксперименты по синтезу карбида кремния показали, что при стехиометрическом соотношении исходных компонентов в полученном материале наблюдается остаточный кварц, удаление которого требует проведения сложных дополнительных операций.

Для того, чтобы избавиться от операций очистки полученного карбида кремния от избыточного кремнезема были поставлены опыты с разным отношением  $C/SiO_2$  в исходной шихте. Необходимо было подобрать такой состав шихты, в котором не остается не прореагировавший кремнезем. С этой целью были проведены опыты с отношениями  $C/SiO_2=6/5$  и  $C/SiO_2=2/1$ .

#### 3.3.1. Состав продуктов экспериментов с исходным соотношением $C/SiO_2=6/5$

Полученный материал с массовым соотношением исходных компонентов  $C/SiO_2=6/5$  после выдержки при температуре синтеза 4 ч приобрел зеленоватую окраску (рисунок 3.4). Пространство между крышкой графитового тигля и синтезированным материалом было заполнено волокнами карбида кремния.

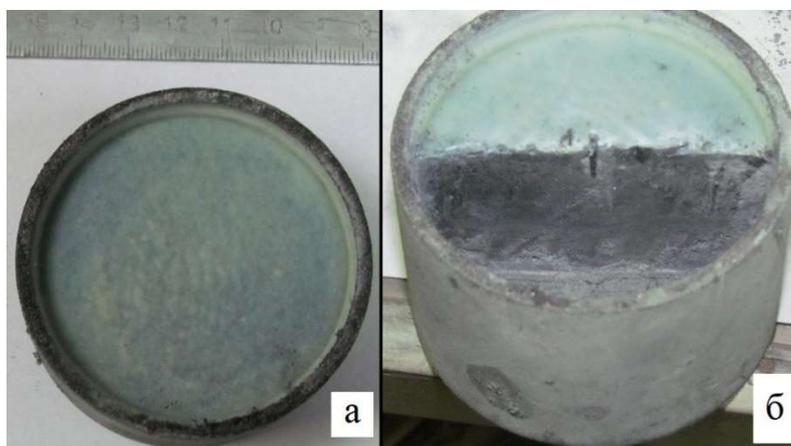


Рисунок 3.6. Графитовый тигель со смесью после опыта с соотношением  $C/SiO_2=6/5$ : а – вид сверху, б – вид с верху в разрезе

Для определения фазового состава полученного материала был проведен рентгенофазовый анализ, результаты которого приведены в таблице 3.2 и на рисунке 3.7

Таблица 3.2.

Результаты рентгенофазового анализа пробы с соотношением  $C/SiO_2=6/5$  после проведенных операций.

Операция	Минеральный состав (мас. %)		
	SiC	графит	SiO <sub>2</sub>
Синтез	45	48	7
Отжиг	86	1	13
Травление	99.3	0.7	0

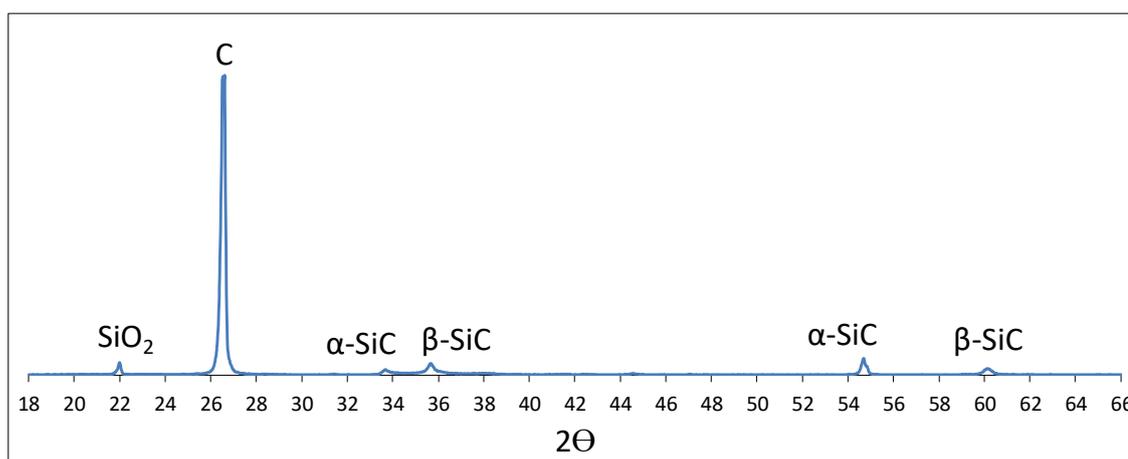


Рисунок 3.7. Дифрактограмма пробы с соотношением  $C/SiO_2=6/5$  после синтеза.

На дифрактограмме, снятой с материала после опыта, наблюдается, наряду с пиком соответствующим фазе графита, также пик, соответствующий фазе кварца (рисунок 3.7).

При анализе изображений, полученных на электронном микроскопе, в объеме исследуемого материала наблюдались остаточные зерна SiO<sub>2</sub>, схожие с изображенными на рисунке 3.5. Основной объем материала (рисунок 3.8) представлен карбидизированными чешуйками графита и волокнами карбид-кремневого состава (рисунок 3.9).

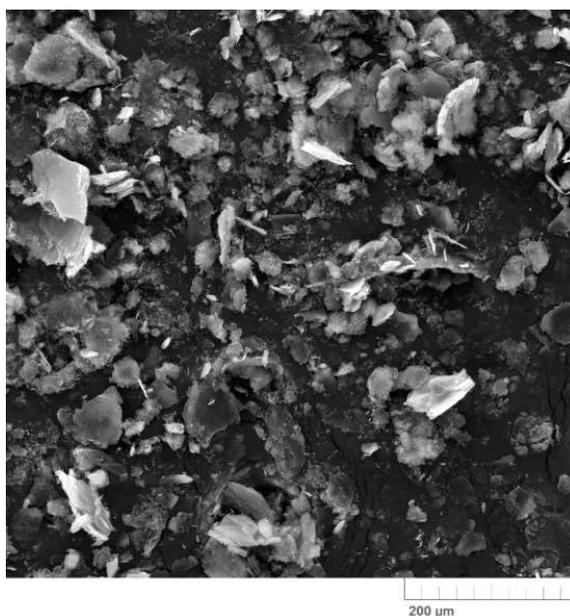


Рисунок 3.8. SEM фотография пробы с исходным соотношением  $C/SiO_2=6/5$  после синтеза.

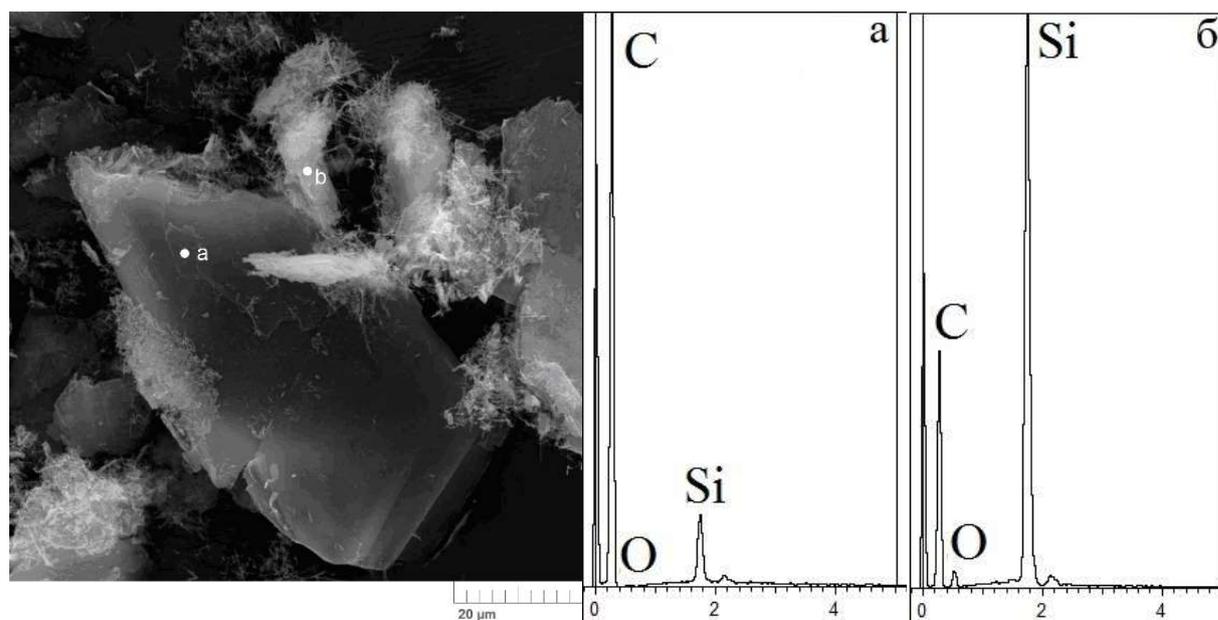


Рисунок 3.9. SEM фотография зерна графита в пробе с исходным соотношением  $C/SiO_2=6/5$  частично замещенного карбидом кремния (a) и волокнистого карбида кремния (b).

Из полученного материала было отобрано 15 г для проведения дальнейшей операции по выжиганию избыточного графита. После отжига пробы в течении 40 ч при температуре 700 °С осталось 9 г. Анализ фазового состава шихты после отжига приведен в таблице 3.2.

После отжига при температуре 700 °С в продукте опыта остались две фазы: SiO<sub>2</sub> и SiC. На дифрактограмме (рисунок 3.10) наблюдается так же незначительный пик, соответствующий фазе углерода, который связан с неполным выгоранием углерода из объема шихты.

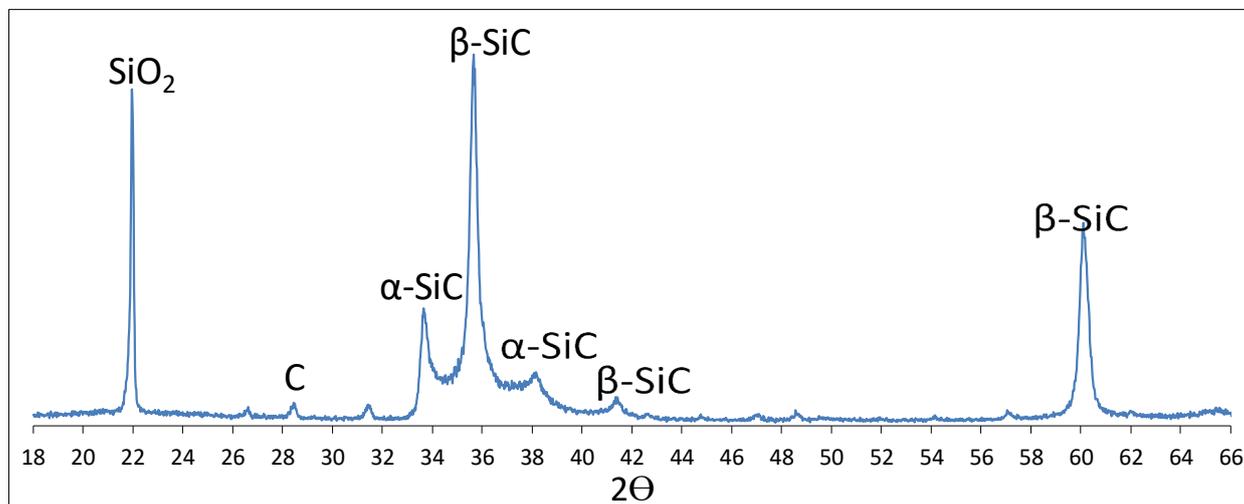


Рисунок 3.10. Дифрактограмма пробы с соотношением C/SiO<sub>2</sub>=6/5 после отжига.

При изучении материала, после выжигания избыточного углерода, на электронном микроскопе в объеме наблюдаются сrostки волокнистого карбида кремния (рисунок 3.11) и небольшое количество зерен непрореагировавшего кварца.

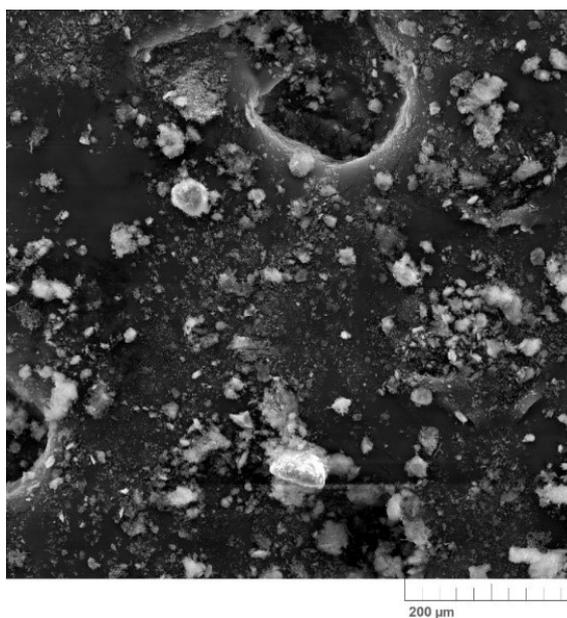


Рисунок 3.11. SEM фотография пробы с соотношением C/SiO<sub>2</sub>=6/5 после отжига.

После травления в горячей HF дифрактограмме (рисунок 3.12) пик, соответствующий фазе  $\text{SiO}_2$ , отсутствует. По результатам рентгенофазового анализа проба состоит из карбида кремния с незначительным пиком графита (таблица 3.2). При изучении электронном микроскопе в объеме пробы непрореагировавшего  $\text{SiO}_2$  не обнаружено (рисунок 3.13)

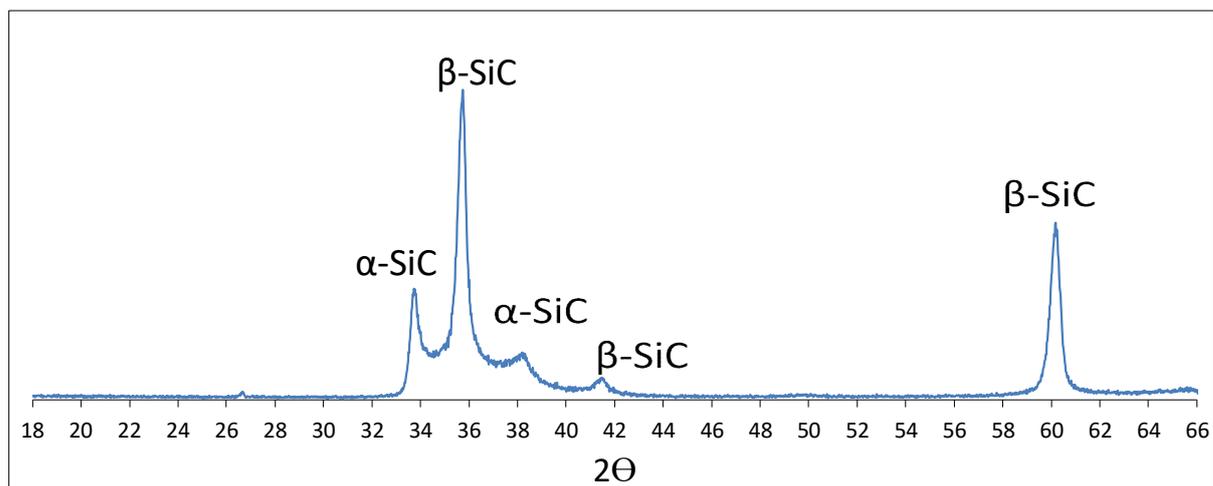


Рисунок 3.12. Дифрактограмма пробы с исходным соотношением  $\text{C}/\text{SiO}_2=6/5$  после травления.

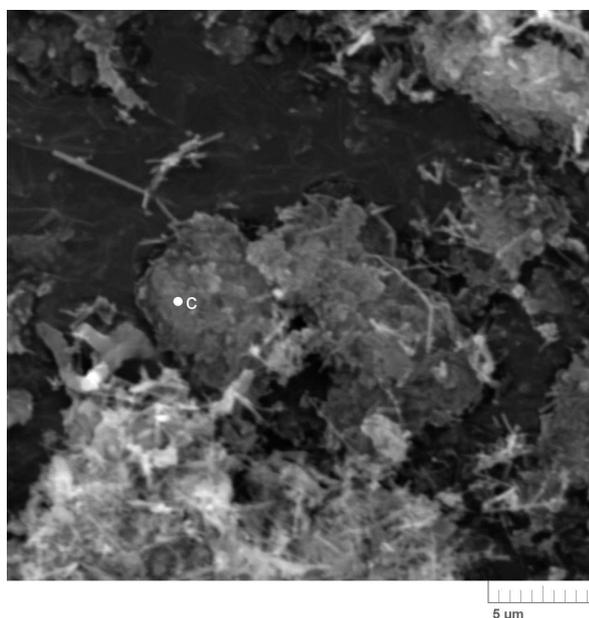


Рисунок 3.13. SEM фотография пробы с исходным соотношением  $\text{C}/\text{SiO}_2=6/5$  после травления.

3.3.2. Состав продуктов экспериментов с исходным соотношением C/SiO<sub>2</sub>=2/1

Полученный после синтеза материал с соотношением исходных компонентов равным C/SiO<sub>2</sub>=2/1 также приобрел зеленоватый оттенок. Рентгенофазовый анализ полученного материала (таблица 3.3) показал наличие фазы соответствующей углероду и фазы, соответствующие α- и β- карбиду кремния, пик соответствующий фазе кварца на дифрактограмме (рисунок 3.14) отсутствует.

Таблица 3.3.

Результаты рентгенофазового анализа пробы с соотношением C/SiO<sub>2</sub>=2/1 после проведенных операций.

Операция	Минеральный состав (прибл. вес. %)		
	SiC	графит	кristобалит
Синтез	43	57	0
Отжиг	96	4	0
Травление	99.9	0.1	0

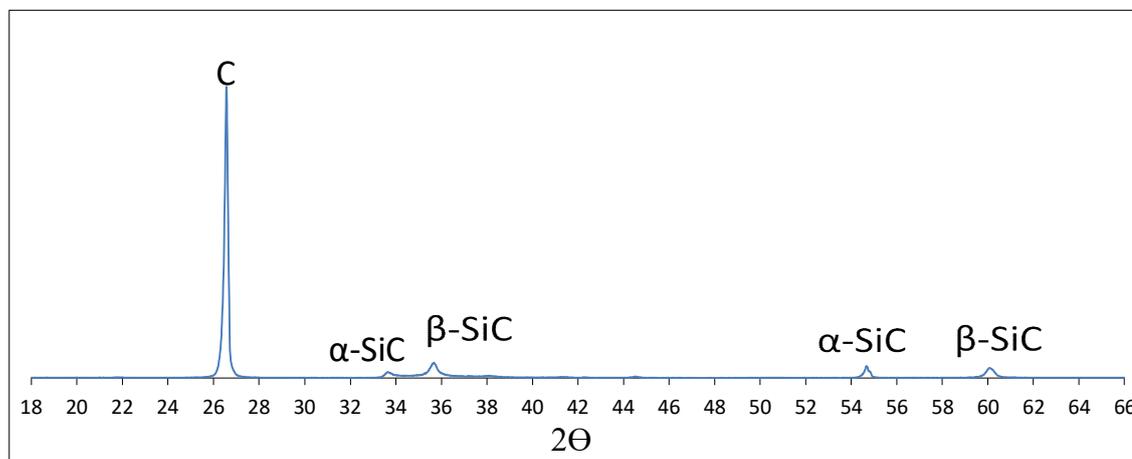


Рисунок 3.14. Дифрактограмма пробы с исходным соотношением C/SiO<sub>2</sub>=2/1 после синтеза.

При анализе образцов на электронном микроскопе установлено, что в объеме материала зерен кварца не наблюдается. Весь объем состоит из волокон и сростков игольчатых кристаллов карбида кремния и карбонизированных чешуек углерода (рисунок 3.15, 3.16).



Рисунок 3.15. SEM фотография пробы после опыта с исходным соотношением  $C/SiO_2=2/1$  после синтеза.

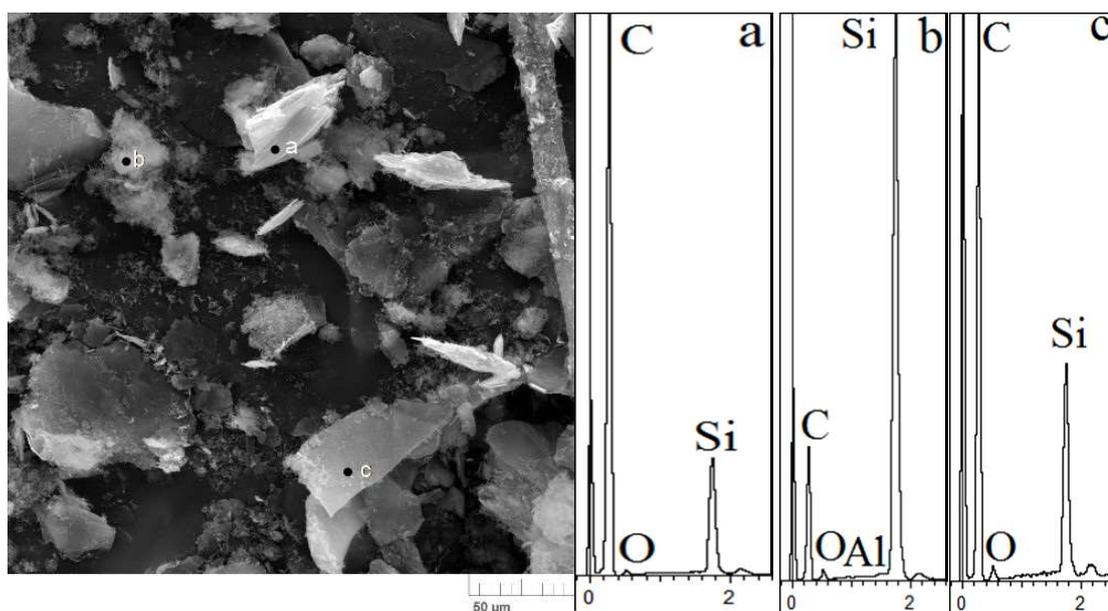


Рисунок 3.16. SEM фотография сростков игольчатых кристаллов SiC (b) и карбидизированных чешуек графита (a, c) в опыте с исходным соотношением  $C/SiO_2=2/1$ .

Из полученной шихты с соотношением  $C/SiO_2=2/1$  было отобрано, так же, как и для шихты с соотношением  $C/SiO_2=6/5$ , 15 г для проведения дальнейшей операции по выжиганию избыточного графита. После отжига пробы в течении 40 часов при температуре 700 °C осталось 6 г.

По результатам рентгенофазового анализ материала после отжига состоит из фаз карбида кремния и небольшого количества углерода (таблице 3.3). На дифрактограмме пик соответствующий фазе  $\text{SiO}_2$  отсутствует (рисунок 3.17).

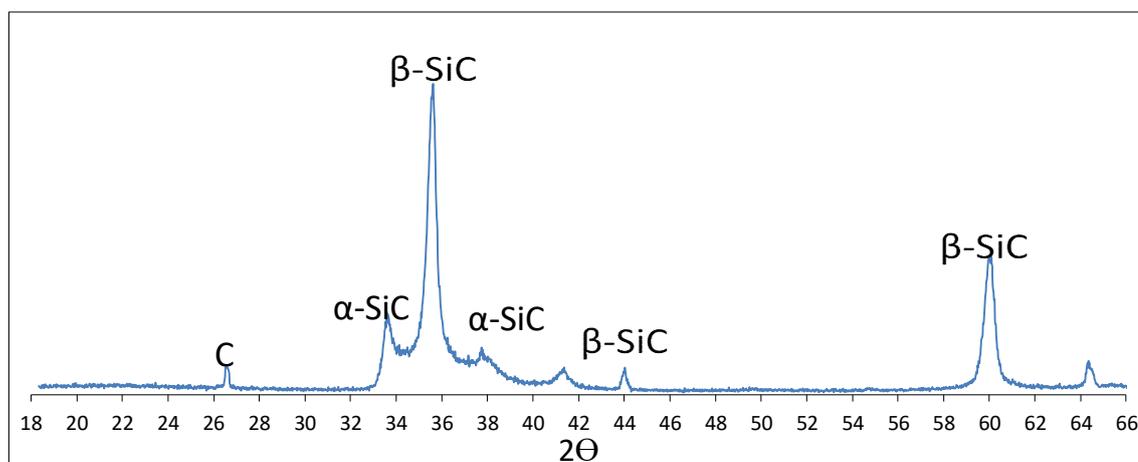


Рисунок 3.17. Дифрактограмма пробы с исходным соотношением  $\text{C}/\text{SiO}_2=2/1$  после отжига.

При анализе пробы на электронном микроскопе в исследуемом объеме материала остаточных зерен кварца не обнаружено. Проба состоит из сростков игольчатых кристаллов карбида кремния (рисунок 3.18).

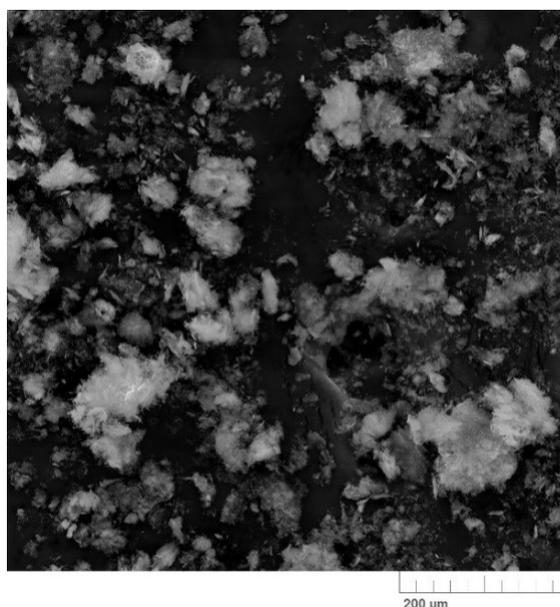


Рисунок 3.18. SEM фотография пробы с исходным соотношением  $\text{C}/\text{SiO}_2=2/1$  после отжига

После выжигания избыточного углерода материала с соотношением  $\text{C}/\text{SiO}_2=2/1$ , так же как материала с соотношением  $\text{C}/\text{SiO}_2=6/5$ , травилась в горячей

HF в течение 2 ч при температуре  $\approx 100$  °C.

Результаты рентгеноструктурного анализа после травления приведены в таблице 3.3. На дифрактограмме пик, соответствующий фазе  $\text{SiO}_2$  отсутствует (рисунок 3.19).

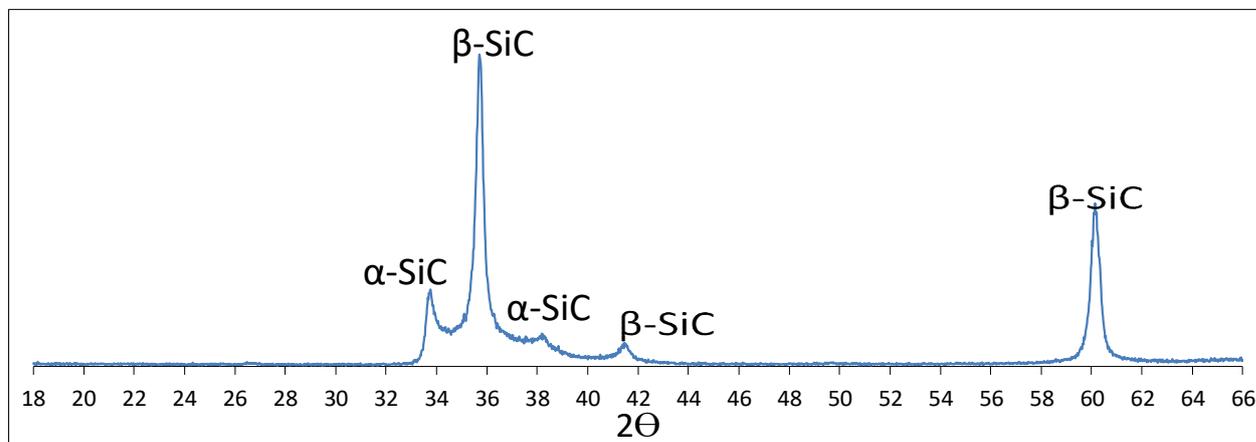


Рисунок 3.19. Дифрактограмма пробы с исходным соотношением  $\text{C}/\text{SiO}_2=2/1$  после травления.

При анализе на электронном микроскопе в исследуемом объеме пробы с соотношением  $\text{C}/\text{SiO}_2=2/1$  присутствуют только сростки волокнистого карбида кремния (рисунок 3.20, 3.21).

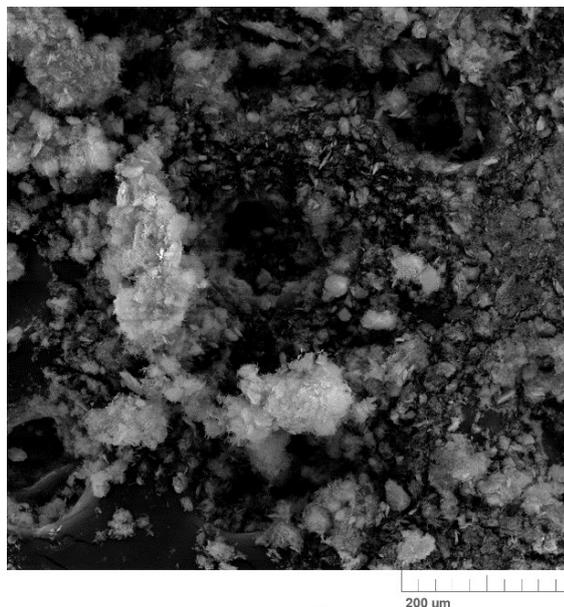


Рисунок 3.20. SEM фотография пробы с исходным соотношением  $\text{C}/\text{SiO}_2=2/1$  после травления.

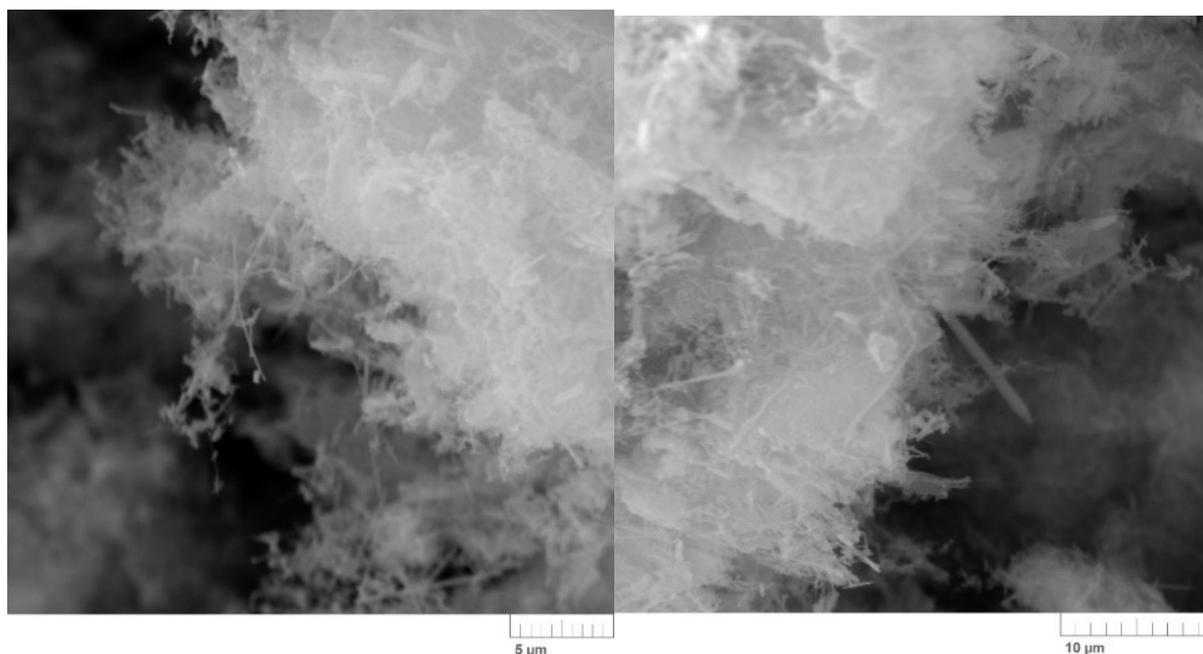


Рисунок 3.21. SEM фотография волокон карбида кремния с соотношением  $C/SiO_2=2/1$  после травления.

В исследуемой объеме пробы зерен  $SiO_2$  не выявлено, что подтверждается отсутствием соответствующего пика на дифрактограмме (рисунок 3.19). Результаты измерений массы после каждой операции приведены в таблице 3.4.

Таблица 3.4.

Потери массы в опытах с соотношением  $C/SiO_2=6/5$  и  $C/SiO_2=2/1$

Масса после операции	$C/SiO_2=6/5$	$C/SiO_2=2/1$
	Исходные компоненты	
	55г (25г /30г)	60г (20г/40г)
Синтез	33г (остаток 60%)	38г (остаток 64%)
До прокалки	15г	15г
После прокалки	9г (остаток 60%)	6г (остаток 40%)
До травления	9г	6г
После травления	7 (остаток 78%)	5г (остаток 84%)
Общий выход	12,7 %	8,3 %

При соотношении в шихте  $C/SiO_2=6/5$  кварц в ходе реакции синтеза расходуется не полностью. После травления в горячей HF теряется около 22 %

массы образца. Частично, это связано с протеканием реакции взаимодействия  $\text{SiO}_2$  и  $\text{HF}$  с образованием  $\text{SiF}_6$  и воды, а частично – с вымыванием самой тонкой фракции при промывке после травления. При промывке шихты с соотношением  $\text{C}/\text{SiO}_2=2/1$  также наблюдается потеря тонкой фракции карбида кремния.

При сравнении дифрактограмм после выжигания углерода (рисунок 3.10 и 3.17) наблюдается отсутствие пика, соответствующего фазе  $\text{SiO}_2$  в пробе с соотношением  $\text{C}/\text{SiO}_2=2/1$ , и более интенсивный пик, соответствующий фазе углерода. Таким образом, отношение  $\text{C}/\text{SiO}_2$  в исходной шихте, равное  $2/1$ , позволяет исключить операцию по удалению избыточного кремнезема кипячением в  $\text{HF}$ .

Для точного определения оптимальных технологических параметров синтеза карбида кремния в автономной защитной атмосфере была поставлена серия экспериментов при температурах  $1600$  и  $1700^\circ\text{C}$  и соотношении компонентов в исходной шихте  $\text{C}/(\text{SiO}_2+\text{C})$ , равным  $0.375$ ,  $0.5$ ,  $0.6$ ,  $0.66$ ,  $0.71$  при разном времени выдержки реакционного тигля в печи.

В таблице 3.5 приведены результаты рентгенофазового исследования материала после синтеза при температуре  $1600^\circ\text{C}$  при длительности выдержки  $2$ ,  $4$ ,  $6$ ,  $8$  и  $10$  ч.

Анализ полученных данных рентгенофазового исследования карбида кремния, полученного при температуре  $1600^\circ\text{C}$ , показал, что минимальное время, обеспечивающее полную выработку  $\text{SiO}_2$ , составляет  $4$  ч. При этом времени выдержки исходное соотношение  $\text{C}/(\text{SiO}_2+\text{C})$  должно составлять не менее  $0.5$ .

В таблице 3.6 приведены результаты рентгенофазового исследования материала после синтеза при температуре  $1700^\circ\text{C}$  при длительности выдержки  $1$ ,  $2$ ,  $4$ ,  $6$  и  $8$  ч.

Состав материала после синтеза при 1600 °С.

C/(SiO <sub>2</sub> +C)	Время выдержки, ч	Состав, мас.%		
		графит	3C-SiC	SiO <sub>2</sub>
0.375	2	39.4	1.1	59.5
0.5		65.1	0.5	34.4
0.6		76.3	0.3	23.4
0.66		80.1	0.3	19.6
0.71		94.5	0.35	5.1
0.375	4	23.0	58.3	18.7
0.5		29.3	70.7	0
0.6		41.1	58.9	0
0.66		53.6	46.4	0
0.71		56.1	43.9	0
0.375	6	16.1	77.9	6
0.5		27.1	72.2	0
0.6		43.7	56.3	0
0.66		52.9	47.1	0
0.71		73.7	26.3	0
0.375	8	11	89	0
0.5		28.9	71.1	0
0.6		52.1	47.9	0
0.66		51.4	48.6	0
0.71		62.3	37.7	0
0.375	10	16.5	83.5	0
0.5		34.6	65.4	0
0.6		43.7	56.3	0
0.66		49.8	50.2	0
0.71		55.5	44.5	0

Состав материала после синтеза при 1700 °С.

C/(SiO <sub>2</sub> +C)	Время выдержки, ч	Состав, мас. %		
		графит	3C-SiC	SiO <sub>2</sub>
0.375	1	30.3	35.9	33.7
0.5		47.6	25.8	26.6
0.6		51.5	25.1	23.4
0.66		61.7	24.5	13.9
0.71		74.9	22.8	2.3
0.375	2	30.2	69.8	0
0.5		31.9	60.7	7.4
0.6		43.9	55.9	0.2
0.66		56	43.9	0.1
0.71		59.3	40.7	0
0.375	4	5.3	94.7	0
0.5		33.79	66.21	0
0.6		46.9	53.1	0
0.66		56.1	43.9	0
0.71		70.2	29.7	0.1
0.375	6	6	94	0
0.5		38.7	61.2	0.1
0.6		56.9	43	0.1
0.66		69.5	36.5	0
0.71		69.3	30.7	0
0.375	8	10.7	89.3	0
0.5		35.3	64.7	0
0.6		52.7	47.2	0.1
0.66		65.3	34.	0
0.71		70.9	29.1	0.1

При синтезе карбида кремния при температуре 1700 °С минимальное время синтеза также составляет 4 ч для гарантированной выработки SiO<sub>2</sub>. При этом исходное соотношение C/(SiO<sub>2</sub>+C) может быть близким к стехиометрическому (C/(SiO<sub>2</sub>+C)=0.375). Однако, для создания защитной атмосферы необходимо обеспечить избыток углерода в шихте. Поэтому оптимальное соотношение C/(SiO<sub>2</sub>+C) должно быть не менее 0.5.

### 3.4. Синтез карбида кремния в алундовом реакторе

После проведения подбора оптимального соотношения углерода к кварцу было предложено отказаться от графитового тигля и проводить синтез непосредственно в корундовом тигле. Так же были проведены эксперименты по синтезу в корундовой трубе в качестве наружного тигля без использования внутреннего графитового тигля.

Для проведения экспериментов была подготовлена шихта с соотношением C/(SiO<sub>2</sub>+C)=0,5 в объеме, достаточном для заправки тигля и трубы. В корундовом тигле сначала засыпалась шихта, а сверху на шихту засыпался защитный слой маршалита толщиной 2 см. В корундовой трубе, установленной на подставку из Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, сначала засыпался слой графит толщиной 2 см, далее засыпалась шихта, а сверху сыпался слой графита и слой маршалита толщиной по 2 см каждый.

Синтез велся по следующей схеме: нагрев до 1650 °С в течении 6 ч, выдержка при этой температуре 4 ч и охлаждение до комнатной температуры.

После проведения синтеза в тигле под защитным слоем маршалита на границе с синтезированным материалом образовалась фаза зелёного цвета (рисунок 3.22), состоящая по данным рентгенофазового анализа из карбида кремния 71 % и графита 29 %. Общий рентгеноструктурный анализ шихты после синтеза приведен в таблице 3.7.



Рисунок 3.22. Зелёный карбид кремния на поверхности шихты в корундовом тигле.

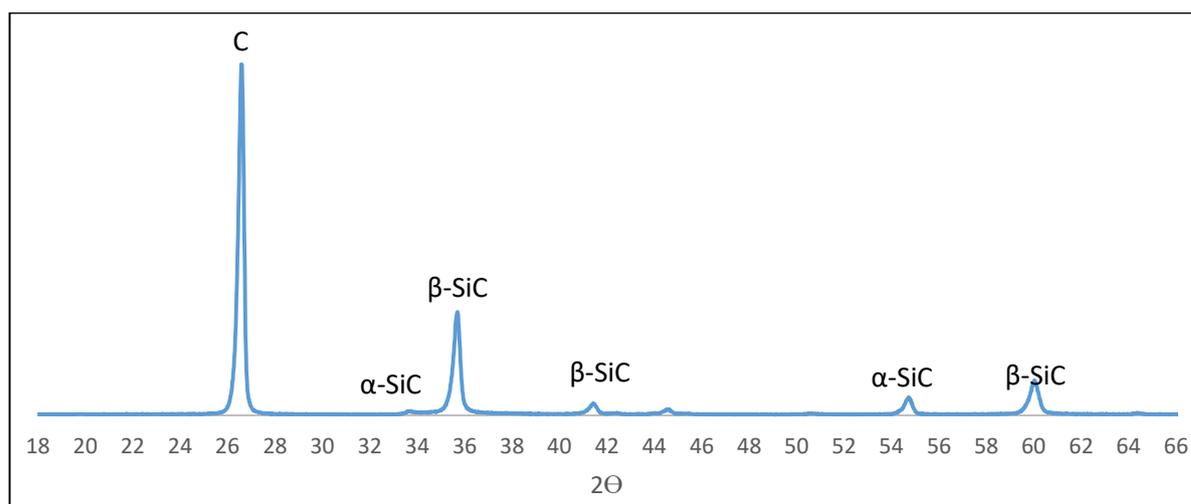


Рисунок 3.23. Дифрактограмма пробы из алундового тигля после опыта.

На дифрактограмме (рисунок 3.23) шихты после синтеза пик  $\text{SiO}_2$  не наблюдается. В ходе анализа шихты на электронном микроскопе кварца в исследуемом объеме не обнаружено (рисунок 3.24), однако имеются загрязнения синтезированного карбида кремния оксидом алюминия (рисунок 3.25).

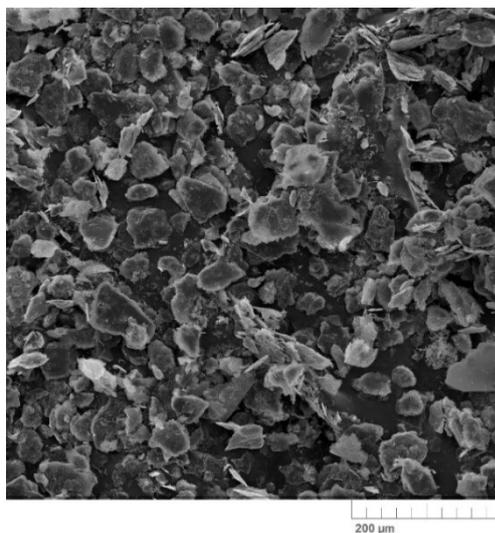


Рисунок 3.24. SEM фотография зеленого SiC из корундового тигля.

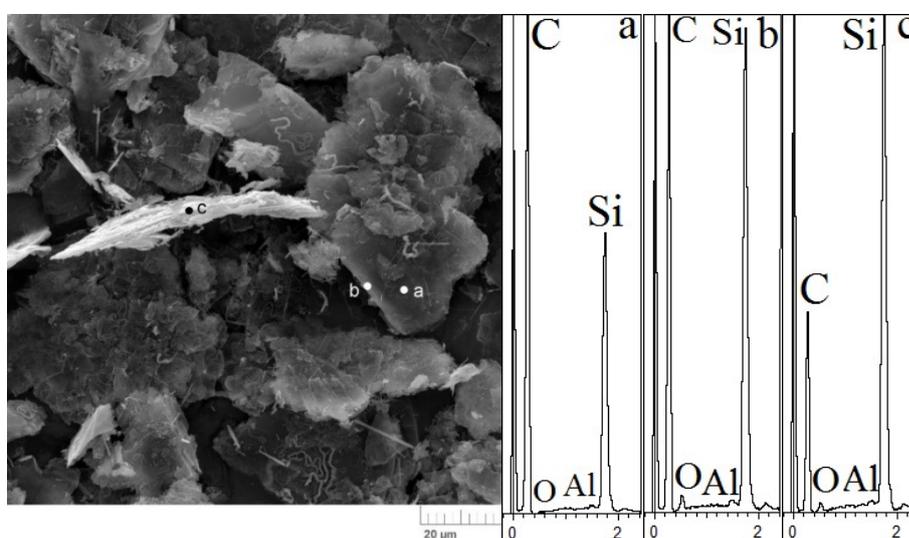


Рисунок 3.25. SEM фотография карбидизированной чешуйка карбида кремния (а, б), игольчатый карбида кремния (с) из опыта с корундовым тиглем.

Избыточный углерод из шихты выжигался согласно принятой технологии: нагрев до 700 °С и выдержка при этой температуре в течение 40 ч. По результатам рентгенофазового анализа в пределах чувствительности метода шихта практически полностью состоит из карбида кремния (таблица 3.7).

Таблица 3.7.

Результаты рентгеноструктурного анализа пробы из алундового тигля после проведенных операций

Операция	Фазовый состав (мас. %)	
	SiC	графит
Синтез	46	54
Отжиг	99	1

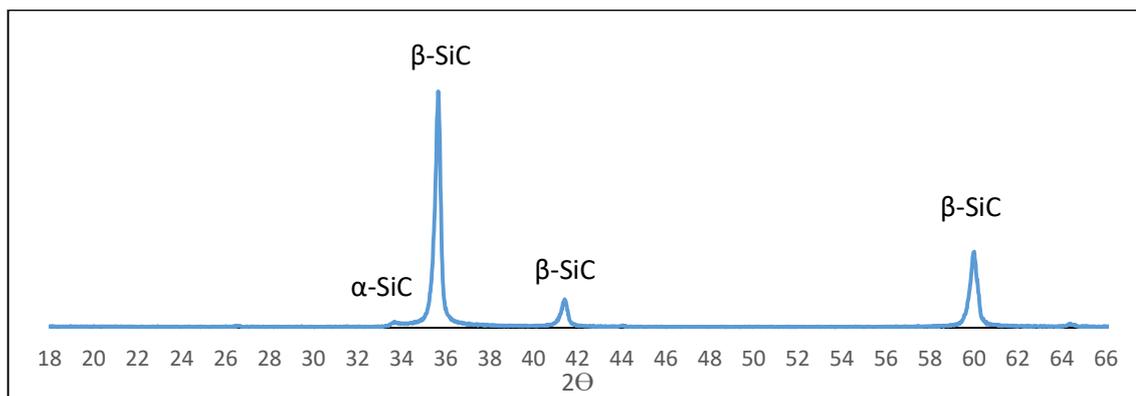


Рисунок 3.26. Дифрактограмма пробы из алундового тигля после отжига.

На дифрактограмме, снятой с отожженной шихты (рисунок 3.26), присутствуют только пики карбида кремния. При анализе на электронном микроскопе установлено, что отожженная шихта состоит из сростков волокон карбида кремния (рисунок 3.27, 3.28)

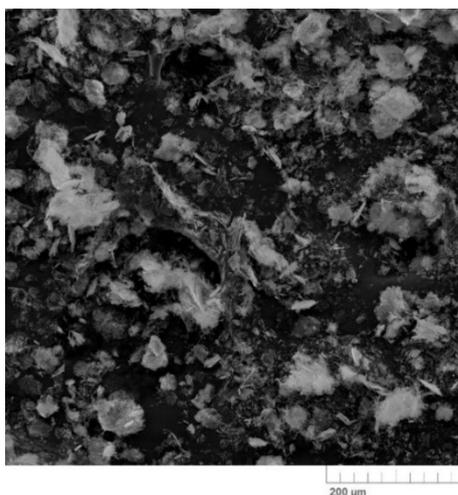


Рисунок 3.27. SEM фотография пробы из корундового тигля после отжига.

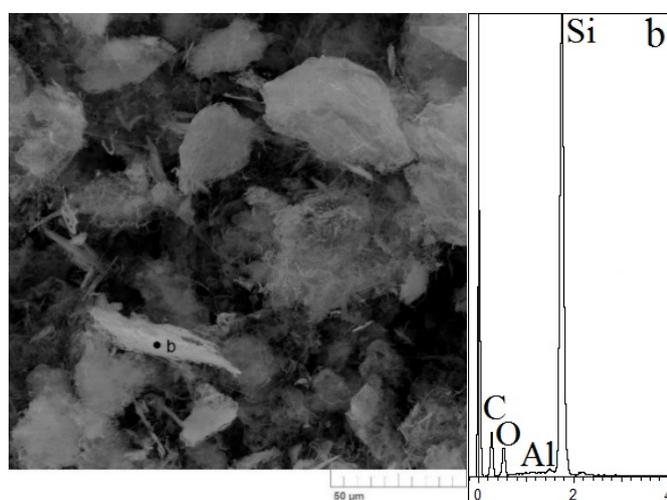


Рисунок 3.28 SEM фотография игольчатых кристаллы карбида кремния b из корундового тигля после отжига.

Наличие на спектрах (рисунок 3.25, 3.28) пика, соответствующего Al, свидетельствует о загрязнении получаемого SiC материалом корундового тигля. Поэтому для получения чистого карбида кремния необходимо использовать внутренний тигель из графита.

Для сопоставления полученного материала и уточнения получаемой модификации было проведено сравнение с мировыми аналогами. На рисунке 3.29 приведен спектр комбинационного рассеяния, синтезированного карбида кремния. Для сравнения дан спектр порошка, выпускаемого компанией Saint-Gobain (Норвегия) и приведенный в работе [91].

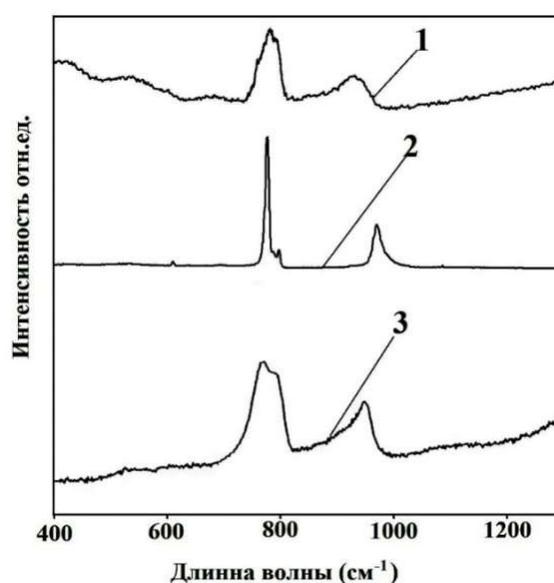


Рисунок 3.29. Спектры комбинационного рассеяния карбида кремния: 1– синтезированный карбид кремния, 2–SiC компании Saint-Gobain (Норвегия), 3– SiC [91].

Положение основных полос на спектрах совпадают. Различия между спектрами вызваны двумя причинами:

1. Полученный карбид в основном состоит из  $\beta$ -модификации, в то время как порошок Saint-Gobain представлен  $\alpha$ -модификацией SiC.

2. Карбид компании Saint-Gobain представляет собой кристаллический порошок с размером зерен  $>1\mu\text{м}$ . Синтезированный в автономной защитной атмосфере карбид кремния имеет волокнистую структуру с диаметром волокон  $\sim 100\text{ нм}$ , в результате чего основные полосы становятся более широкими.

### 3.5. Структура синтезированного карбида кремния

При анализе структуры полученного карбида кремния и сравнении её с уже известными аналогами было определено, что положение основных пиков на дифрактограммах  $\alpha$ - и  $\beta$ -модификаций SiC совпадают, и различить их можно только по наличию или отсутствию определенных второстепенных пиков. Мы полагаем, что в ряде опытов нам удалось получить достаточно чистую кубическую ( $\beta$ ) модификацию карбида кремния. Дифрактограмма полученной  $\beta$ -модификации, совмещенная с дифрактограммой  $\alpha$ - модификации карбида кремния приведена на рисунке 3.30.

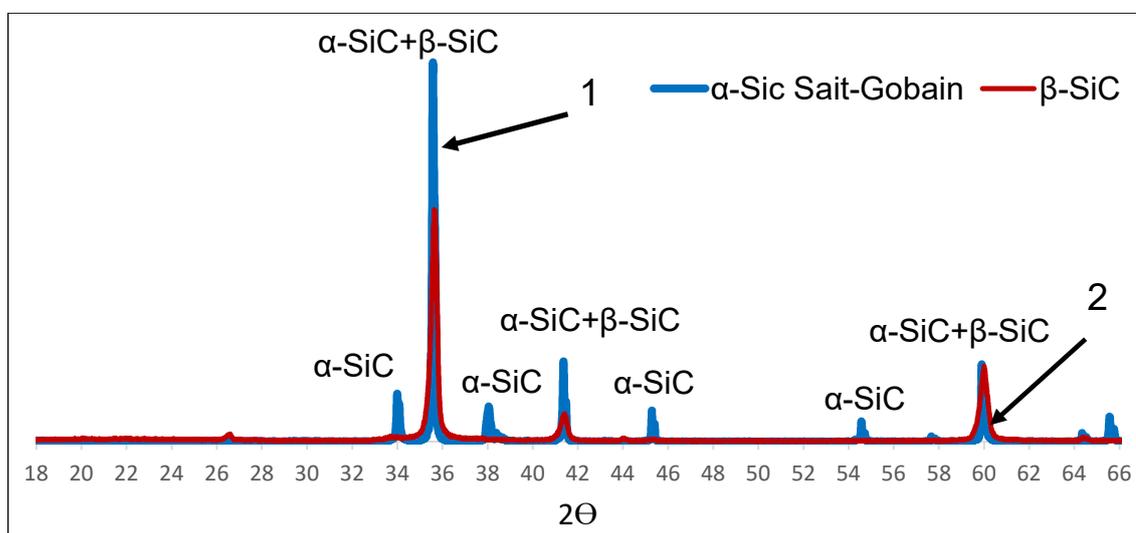


Рисунок 3.30. Совмещенные дифрактограммы  $\alpha$  (1) и  $\beta$  (2) модификаций карбида кремния.

Полученные пробы исследовались в ЦКП «Состав вещества» ИВТЭ УрО РАН. Рентгенофазовый анализ в пределах чувствительности метода показал, что исследуемая проба состоит из карбида кремния без примесей исходных кварца и углерода (рисунок 3.31)

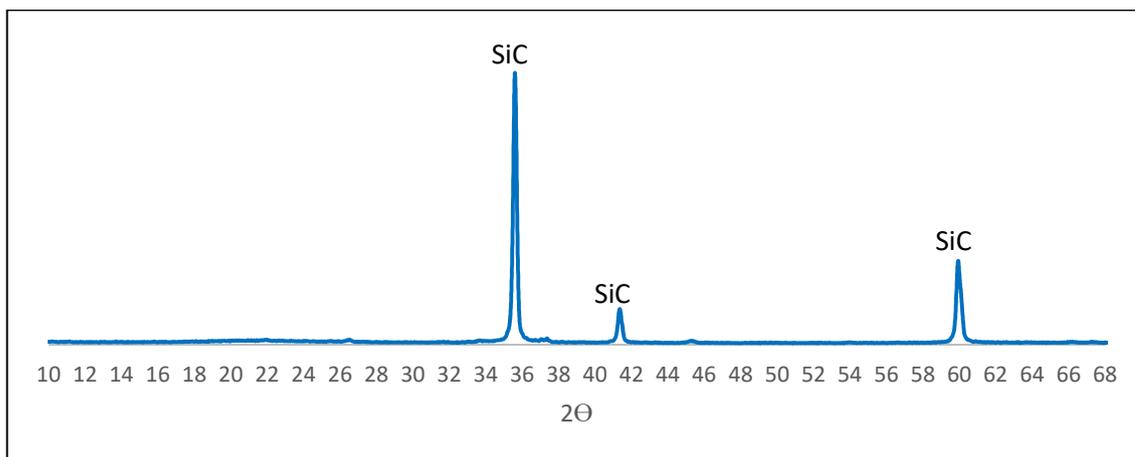


Рисунок 3.31. Дифрактограмма пробы карбида кремния ИВТЭ УрО РАН.

Анализ на электронном микроскопе показал, что исследуемая проба состоит из сростков карбида кремния размером от 20 до 100 микрон (рисунок 3.32). Сростки в свою очередь состоят из волокнистого карбида кремния (рисунок 3.33).

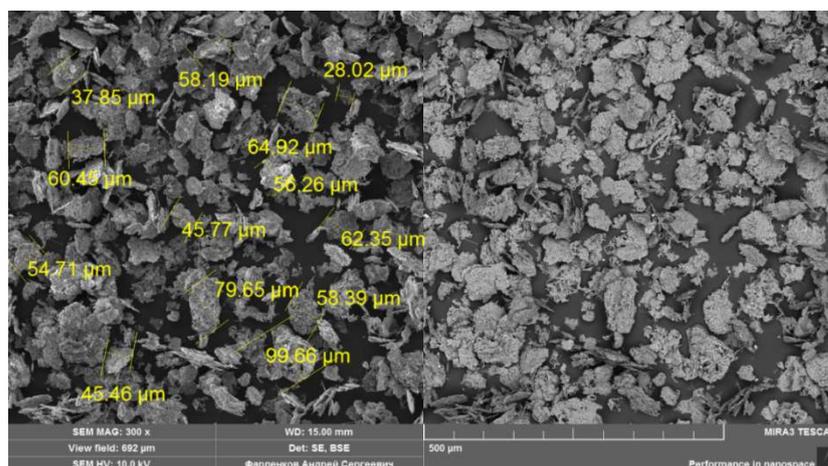


Рисунок 3.32 SEM фотография агломератов карбида кремния в отраженных электронах.

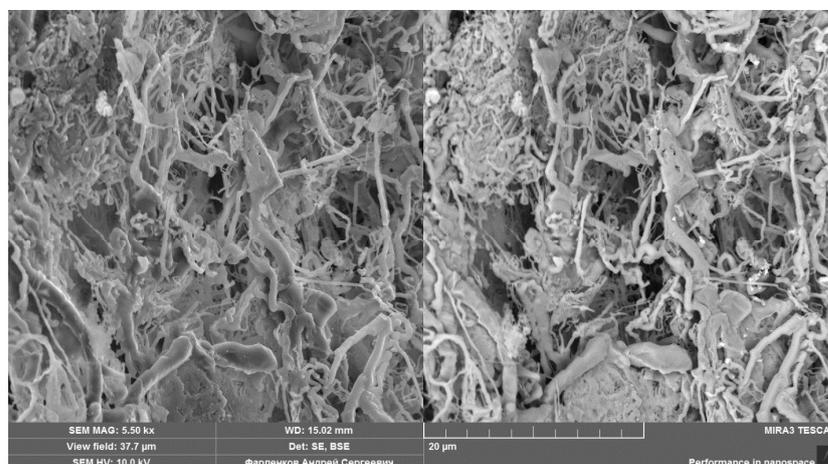


Рисунок 3.33. SEM фотография волокна карбида кремния в отраженных электронах.

Измерение полной удельной поверхности с помощью многоточечного метода BET показала, что удельная поверхность исследуемой пробы составляет  $10.24 \pm 0.43 \text{ м}^2/\text{г}$ . Это в 22 раза больше, чем для кристаллического порошка размером 100 мкм полученного по методу Ачессона.

Исследование гранулометрического состава карбида кремния определено, что проба в среднем состоит из частиц размером от 10 до 100 мкм (рисунок 3.34).

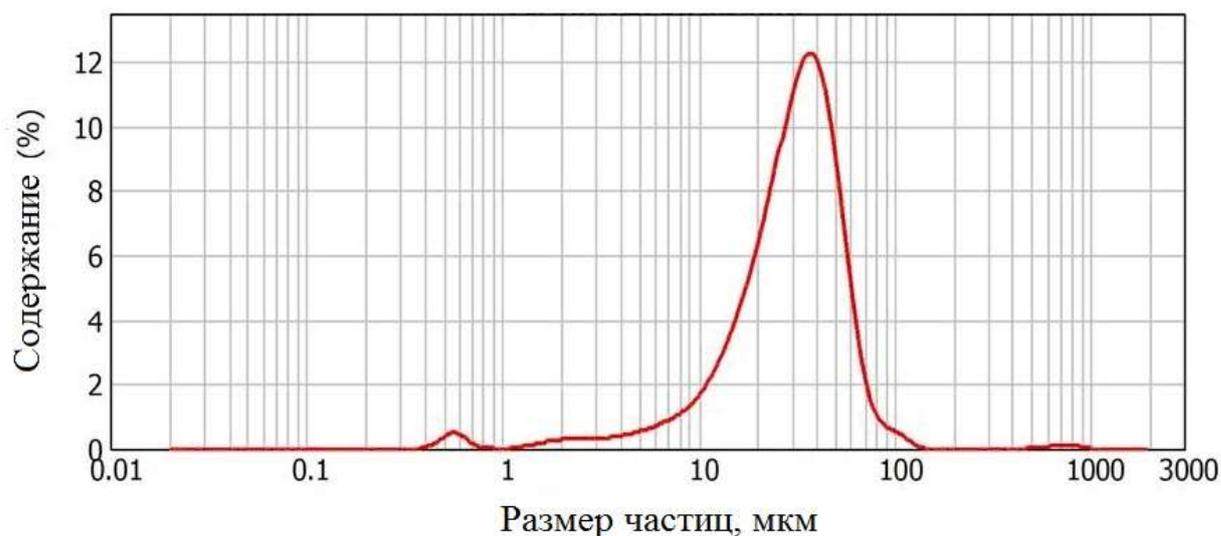


Рисунок 3.34 Средний размер частиц в исследуемой пробе.

Полученные данные говорят о развитой поверхности SiC и пригодности его использования в качестве наполнителя для производства керамики и металлматричных композитов.

### 3.6. Технологическая схема получения SiC

На основе проведенных работ по синтезу карбида кремния в реакторах с автономной защитной атмосферой была предложена технологическая схема, которая может быть использована для перехода от лабораторного производства к промышленному (рисунок 3.35).



Рисунок 3.35. Предлагаемая технологическая схема синтеза SiC.

Операция механического перемешивания исходных компонентов в течение 10–15 мин необходима для равномерного распределения зерен SiO<sub>2</sub> в объеме графита и более быстрого протекания реакции восстановления кремнезема до монооксида кремния.

Проведение операций загрузки шихты в реакционный тигель, проведение синтеза SiC и извлечение шихты описывались ранее.

Операция механического перемешивания необходима для разрушения образующихся в ходе синтеза комков, возникших в результате образования волокнистой структурой.

Операцию выжигания остаточного углерода можно проводить как в муфельных печах, при толщине насыпного слоя не более 2 см, так и во вращающихся печах. До и после выжигания углерода необходим отбор пробы для контроля фазового состава карбида кремния.

В промышленном производстве зеленого кристаллического  $\alpha$ -SiC расход на 1 кг составляет: кварцевый песок 13.4 кг, антрацит 4.69 кг, нефтяной кокс 4 кг, древесные опилки 2.5кг, соль NaCl 1.54 кг, до 10 кВт·ч/кг непосредственно для проведения операции синтеза без учета затрат на измельчение и последующую очистку. Выход конечного продукта составляет до 15 %. Для производства 1 кг  $\beta$ -SiC по предложенной технологии необходимо 1.3 кг кварца, 2.7 кг графита, 133 кВт·ч/кг. Выход конечного продукта составляет 25 %. Себестоимость продукта с учетом всех затрат составляет 7500–10 000 руб./кг. Ближайший зарубежный аналог с подобными характеристиками производства фирмы US Research Nanomaterials, Inc. [92], полученный CVD методом, имеет стоимость от 400\$/кг.

Таким образом, предложенная технология является ресурсосберегающей за счет увеличения выхода годного конечного продукта и более дешевой за счет применения более простых технологических операций и оборудования.

### 3.7. Выводы по главе 3

1. Предложена и апробирована конструкция реактора, позволяющая вести синтез карбида кремния в печах, работающих в атмосфере воздуха за счет создания защитной атмосферы непосредственно в реакторе. Проведенные эксперименты по синтезу карбида кремния хорошо согласуются с термодинамическими расчетами процессов, протекающих в процессе синтеза.

2. Проведенные эксперименты по синтезу SiC с использованием в качестве компонентов шихты высокочистого концентрата кварца и очищенного от минеральных примесей порошка графита Тайгинского месторождения, позволили получить карбид кремния с содержанием примесей менее 0.01 %.

3. Установлено, что в процессе синтеза в реакторах с автономной защитной атмосферой при выбранных условиях образуется волокнистый карбид кремния  $\beta$ -SiC модификация с диаметром волокон  $\sim 100$  нм.

4. Определено влияние исходного соотношения  $C/(SiO_2+C)$  и конструкции реактора на состав продукта синтеза. Проведены эксперименты по подбору соотношения исходных компонентов, температуры и времени синтеза для получения материала без остаточного  $SiO_2$ , что позволяет избежать дополнительных операций по его удалению.

5. Предложенная технологическая схема карботермического синтеза в реакторе с автономной защитной атмосферой позволяет получать чистый карбид кремния  $3C-SiC$  модификации в достаточно больших объемах при себестоимости ниже, чем имеющиеся предложения на рынке.

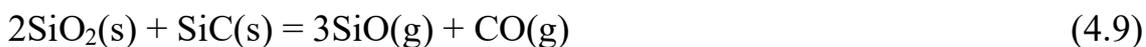
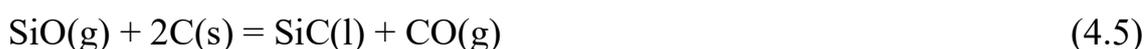
## ГЛАВА 4. ТЕРМОДИНАМИЧЕСКОЕ ИЗУЧЕНИЕ ПРОЦЕССА СИНТЕЗА КАРБИДА КРЕМНИЯ

### 4.1. Анализ возможных реакций, происходящих в процессе синтеза

Синтез карбида кремния протекает по реакции, которую упрощенно можно записать следующим образом.



Однако на практике синтез карбида кремния протекает по более сложной схеме с образованием промежуточных газообразных и конденсированных фаз, влияющих на протекание процесса. Данные реакции подробно рассмотрены в работах по восстановлению кремния при взаимодействии с углеродом [93]:



Для этих уравнений с использованием справочной литературы рассчитаны изменения свободных энергий Гиббса в зависимости от состояния исходных и конечных продуктов, а также равновесное давление газов над конденсированной фазой с использованием справочной литературы [94-104].

Реакция (4.2) эндотермическая, расчёт изменения энергии Гиббса показывает возможность протекания реакции при  $T > 1942 \text{ K}$ . При этой температуре

равновесное давление  $P_{CO}$  становится равным атмосферному, и увеличивается с увеличением температуры.

Реакция (4.3) эндотермическая с теоретической температурой начала 1796 К, что на 146 К ниже температуры начала реакции для (4.2). Расчеты парциальных давлений над карбидом по реакции (4.3) и чистым кремнием по реакции (4.2) показывают, что образующийся кремний по реакции (4.2) окисляется оксидом углерода или взаимодействует со свободным углеродом, образуя карбид. Следовательно, пока в системе есть углерод, кремний метастабилен, а реакция (4.2) является метастабильной реакцией.

Реакция (4.4) эндотермическая. Её энергия Гиббса изменяет знак на обратный при 2034 К. Полученная расчётная температура начала реакции находится за пределом интересующих нас температур.

Реакция (4.5) экзотермическая, энергия Гиббса с ростом температуры увеличивается. Реакция (4.5) сдвинута в правую сторону и возможна как при высоких, так и при низких температурах, её скорость зависит только от развитости поверхности восстановителя и скорости отвода продуктов реакции. Газообразный оксид кремния в процессе протекания реакции используется полностью. В ходе реакции происходит разогрев продуктов. Проведенные расчеты показывают, что если в реакции участвует разогретый SiO, то продукты реакции разогреваются на 400-450 К выше температуры SiO. Поэтому реакция (4.5) не только превращает поверхностную реакцию (4.3) в объемную, но и обеспечивает перенос большого количества энергии из горячих в холодные зоны печи.

Реакция (4.6) эндотермическая, при 1178 К энергия Гиббса реакции изменяет знак и становится отрицательной. Однако эту температур нельзя считать температурой начала реакции. Проведенные расчеты показывают, что для реализации данной реакции при расчетной температуре начала реакции необходимо давление  $p_{Si}$  больше 50.6 кПа, а при более высоких температурах более вероятна реакция (4.5).

Реакция (4.7) экзотермическая, энергия Гиббса реакции возрастает с

увеличением температуры. Эта реакция возможна только при наличии конденсированного Si, образованного по реакциям 4.2, 4.6, 4.10 и 4.11.

Реакция (4.8) эндотермическая. При 2151 К энергия Гиббса реакции изменяет знак. Возможность протекание данной реакции зависит от температуры и давления  $P_{SiO}$ . При температурах ниже 1973 К реакция может протекать только при расчетном значении  $P_{SiO}$  больше 17.87 кПа.

Реакция (4.9) эндотермическая, энергия Гиббса с повышением температуры уменьшается и при 2155 К изменяет знак. Полученная расчётная температура начала реакции находится за пределом интересующих температур.

Реакция (4.10) эндотермическая, энергия Гиббса с при 2195 К изменяет знак и выше 2195 (1922) К становится отрицательной. При более низких температурах реакция возможна только при большом давлении  $P_{SiO}$

Реакция (4.11) эндотермическая, энергия Гиббса с ростом температуры уменьшается, при 2167 К изменяет знак. Полученная расчётная температура начала реакции находится за пределом интересующих температур.

Полученные данные показывают, что в процессе карботермического синтеза карбида кремния в печах, работающих в атмосфере воздуха при температурах до 1700 °С, возможно протекание реакций 4.2, 4.3, 4.5. Реакция 4.7, при выбранных условиях синтеза возможна, но она проходить не будет в связи с наличием избыточного углерода в исходной шихте.

Все это свидетельствует в пользу того, что в таких сложных процессах термодинамический анализ можно использовать лишь совместно с изучением кинетики и анализом равновесия всего комплекса реакций.

## 4.2. Моделирование фазовых равновесий в системе Si–C–O

Практическая реализация производства карбида кремния по предложенному методу синтеза в реакторах с автономной защитной атмосферой и совершенствование этого процесса требует теоретических расчетов в части

анализа фазовых равновесий в системе Si–C–O и подбора соотношения компонентов исходной шихты и температуры проведения синтеза, направленных на максимизацию выхода SiC.

Результаты моделирования представлены на рисунках и отражают состав и количественные соотношения масс всех образующихся в исследуемой системе Si–O–C фаз в зависимости от соотношения масс исходных компонентов и температуры процесса. На рисунке 4.1 представлена рассчитанная диаграмма системы Si–O–C для сечения C–SiO<sub>2</sub>.

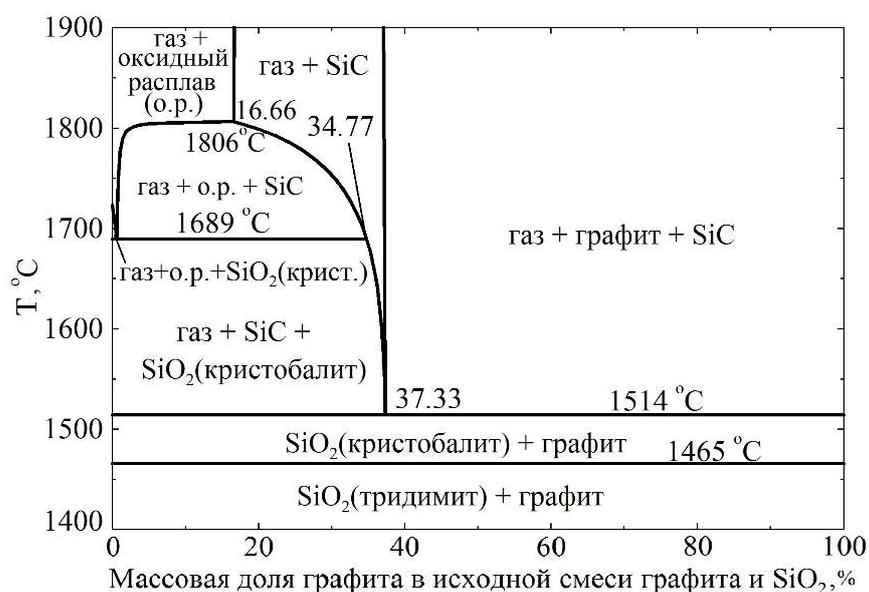


Рисунок 4.1. Результаты расчёта фазовой диаграммы системы Si–O–C для сечения C–SiO<sub>2</sub>.

Изотермические разрезы фазовой диаграммы Si–C–O (рисунок 4.2), рассчитанные для температур 1400–1700 °C, указывают на то, в зависимости от соотношения исходных компонентов и температуры проведения процесса его равновесными продуктами могут быть карбид кремния, газовая фаза, оставшийся оксид кремния и углерод, а также образующийся при высоких температурах оксидный расплав. На диаграммах показаны фазовые области, соответствующие разным сочетаниям этих фаз. Видно, что в зависимости от соотношения количества исходных компонентов, в качестве равновесных продуктов происходящих в системе процессов могут выступать следующие сочетания фаз: 1 – карбид кремния, газовая фаза и оставшийся оксид кремния; 2 – только карбид

кремния и газовая фаза; 3 – карбид кремния, газовая фаза и оставшийся графит.

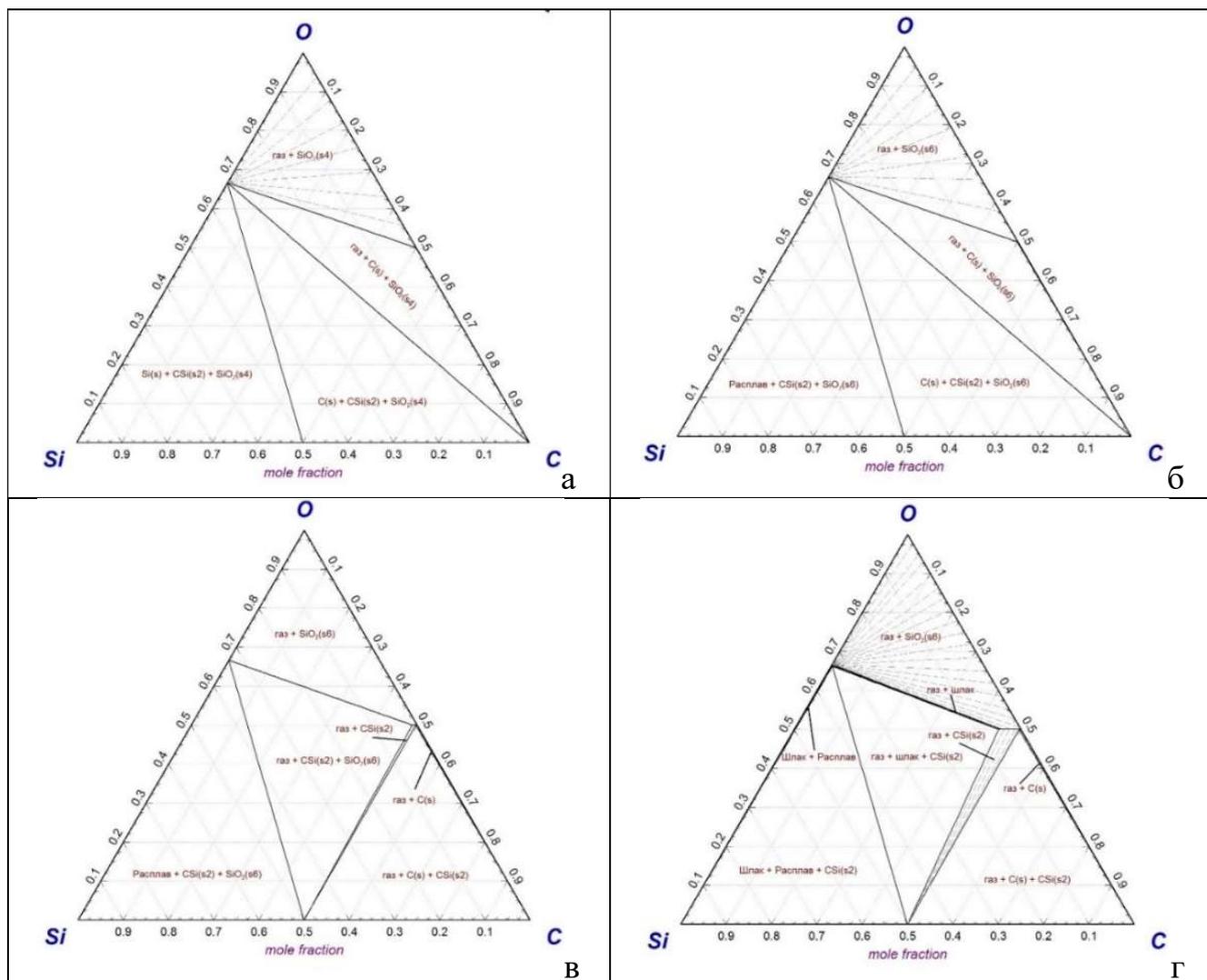


Рисунок 4.2. Фазовая диаграмма системы Si–C–O. Разрез для а – T=1400 °C, б – T=1500 °C, в – T=1600 °C, г – T=1700 °C

Изотермические разрезы фазовой диаграммы Si–C–O (рисунок 4.2), рассчитанные для температур 1400–1700 °C, указывают на то, в зависимости от соотношения исходных компонентов и температуры проведения процесса его равновесными продуктами могут быть карбид кремния, газовая фаза, оставшиеся оксид кремния и углерод, а также образующийся при высоких температурах оксидный расплав. На диаграммах показаны фазовые области, соответствующие разным сочетаниям этих фаз. Видно, что в зависимости от соотношения количества исходных компонентов, в качестве равновесных продуктов происходящих в системе процессов могут выступать следующие сочетания фаз: 1 – карбид кремния, газовая фаза и оставшийся оксид кремния; 2 – только карбид

кремния и газовая фаза; 3 – карбид кремния, газовая фаза и оставшийся графит.

Анализ полученных при моделировании данных позволяет сделать вывод о том, что взаимодействие графита и оксида кремния в форме кристобалита с образованием карбида кремния в сечении C–SiO<sub>2</sub> может происходить при температурах только выше 1514 °С, и образование β-SiC более вероятно, чем образование его α-модификации. В целом, в системе Si–C–O процессы, сопровождающиеся образованием карбида кремния, могут происходить и при более низких чем 1514 °С температурах, однако только при соотношениях компонентов, которые лежат вне интересующего нас сечения.

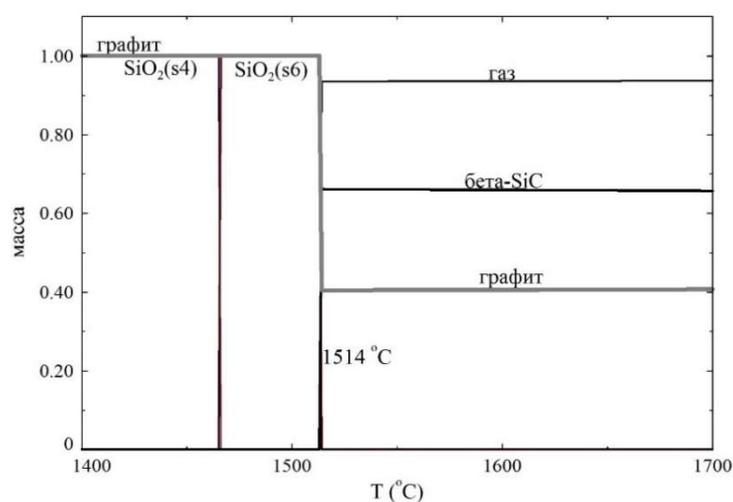


Рисунок. 4.3. Результаты моделирования зависимости масс равновесных фаз от температуры для исходного отношения масс C/SiO<sub>2</sub>=1:1

В соответствии с рисунком 4.3 при соотношении  $C/(C+SiO_2)=0.5$  значительная часть углерода является избыточной. Однако избыток углерода обеспечивает стабильное образование газовой фазы, необходимой для создания и поддержания защитной атмосферы в зоне синтеза (рисунок 4.3). При исходном отношении масс графита и оксида кремния, равном стехиометрическому  $C/(C+SiO_2)=0.375$  равновесными фазами должны быть только карбид кремния и газовая фаза. Однако при таком соотношении в реальных условиях некоторая неравномерность распределения компонентов в исходной смеси может привести к формированию зон, в которых восстановление оксида кремния будет происходить не до конца. При соотношении  $C/(C+SiO_2)=0.33$  недостаток углерода приводит к

сохранению непрореагировавшего оксида кремния и падению доли синтезируемого карбида кремния, которое особенно выражено при температурах выше 1600 °С (рисунок 4.4). Поэтому значение 1600 °С определяет верхнюю границу температурного интервала, соответствующего синтезу в оптимальных условиях.

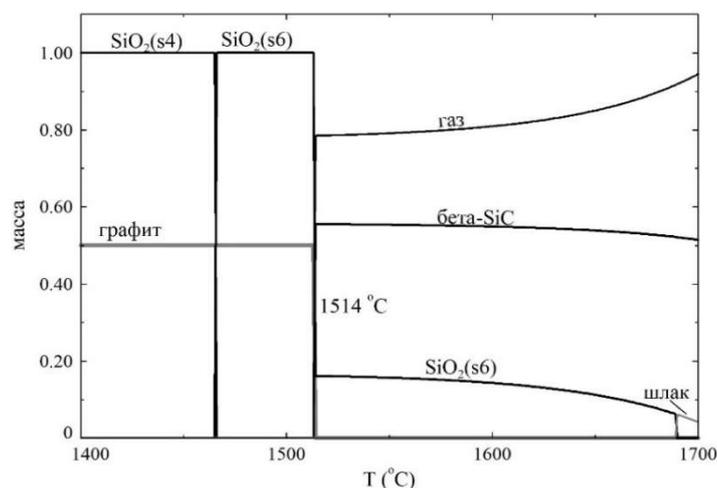


Рисунок. 4.4. Результаты моделирования зависимости масс равновесных фаз от температуры для исходного отношения масс  $C/SiO_2=1/2$

Также моделирование показывает, что взаимодействие графита и оксида кремния с образованием карбида кремния будет сопровождаться образованием газовой фазы, в составе которой будет преобладать угарный газ, а также в небольшом количестве присутствовать пары других кремний- и углеродсодержащих веществ (рисунок 4.5).

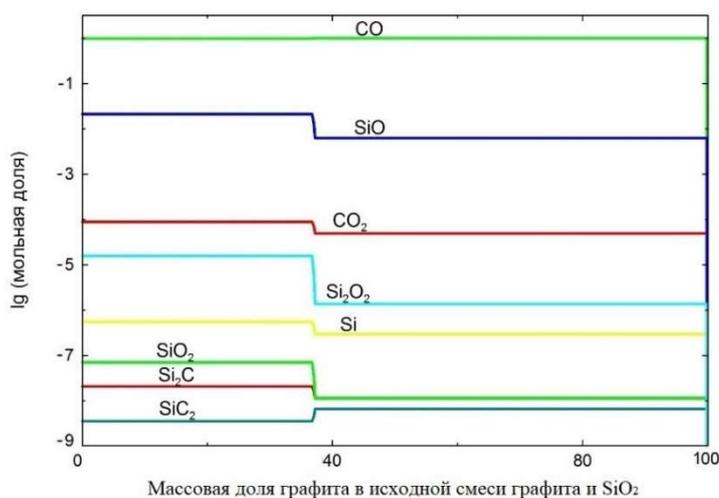


Рисунок. 4.5 Результаты моделирования зависимости состава газовой фазы от массовой доли углерода в исходной смеси для температуры 1600 °С

При температуре 1600 °С (рисунок 4.6) максимум массы газовой фазы наблюдается при  $C/(C+SiO_2) = 0,368$ , тогда как при температуре 1700 °С (рисунок 4.7) максимум массы газа приходится на значение  $C/(C+SiO_2)=0,343$ .

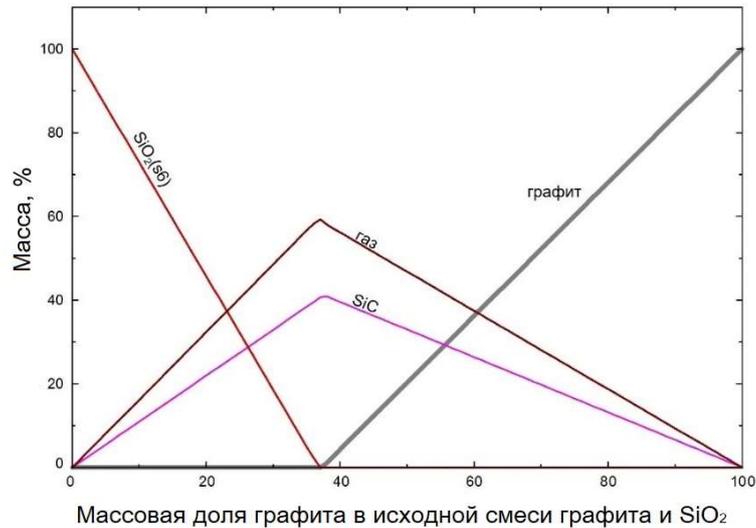


Рисунок 4.6. Результаты моделирования зависимости масс равновесных фаз от массовой доли углерода в исходной смеси для температуры 1600 °С.

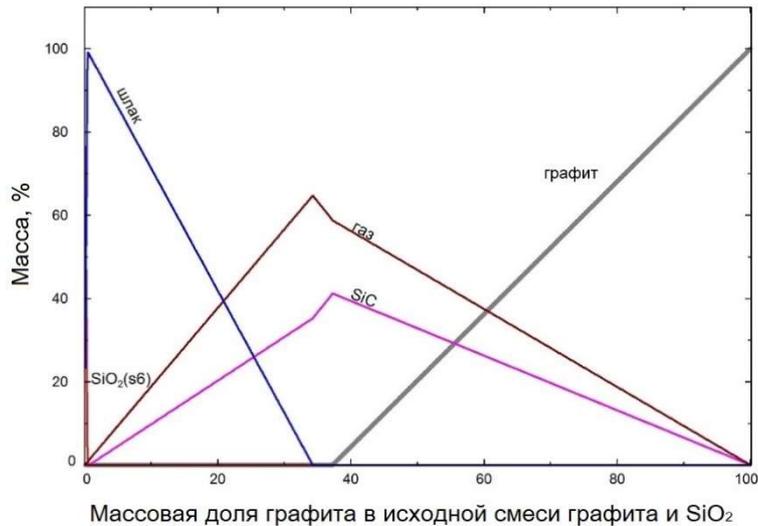


Рисунок 4.7. Результаты моделирования зависимости масс равновесных фаз от массовой доли углерода в исходной смеси для температуры 1700 °С.

Результаты расчёта показывают, что максимальная масса газа, приходящаяся на 1000 г суммарной массы всех веществ, участвующих в системе при температуре 1600 °С составляет 595 г, а при температуре 1700 °С – 647 г. При  $C/(C+SiO_2) \geq 0,37$  масса газа не зависит от температуры и определяется только соотношением  $C/(C+SiO_2)$ .

В соответствии с результатами моделирования основным компонентом образующейся в зоне реакции газовой смеси является угарный газ. Среди других компонентов газовой смеси преобладает монооксид кремния (масса CO составляет около 1 мас. % от общей массы всех компонентов), а среди остальных – углекислый газ (см. рис. 3). Содержание других компонентов, среди которых преобладают кремнийсодержащие ( $\text{Si}_2\text{O}_2$ , Si,  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Si}_2\text{C}$ ,  $\text{SiC}_2$ ), является несущественным (менее 0,01 мас. %).

Согласно результатам выполненного моделирования при  $C/(\text{SiO}_2+C)\approx 0,37$  в газовой фазе наблюдается скачкообразное снижение содержания всех газов-примесей (кроме малозначимого  $\text{SiC}_2$ ) (рисунок 4.5).

### 4.3. Вывод

В результате моделирования фазовых равновесий в системе Si–C–O и теоретического подбора оптимальных условий с целью увеличения выхода годного продукта  $\beta\text{-SiC}$  при применении метода карботермического синтеза в реакторах с автономной защитной атмосферой установлено, что оптимальное значение температуры синтеза соответствует диапазону 1514–1600 °C при отношении массы углерода к массе углерода и оксида кремния  $> 0.373$  и  $< 0.5$ .

Наличие избыточного углерода в исходной шихте в экспериментальных работах подтверждается теоретическими расчетами и необходимо для обеспечения стабильного образования газовой фазы, что является важным условием для создания и поддержания защитной атмосферы. Повышение экспериментальной температуры синтеза на 50 °C выше расчетной необходимо для исключения возможного температурного градиента в объеме печи.

## ГЛАВА 5. СИНТЕЗ КЕРАМИКИ НА ОСНОВЕ КАРБИДА КРЕМНИЯ.

### 5.1. Керамика на основе SiC

Керамика на основе карбида кремния является одним из основных материалов для изделий, работающих в условиях интенсивного механического износа и высоких температур [105-109]. Благодаря своим уникальным свойствам карбид-кремниевая керамика находит свое применение в атомной энергетике, металлургии и машиностроении. Изделия из керамики на основе SiC используются в качестве нагревательных элементов, радиальных подшипников и пар скольжения, работающих в тяжелых условиях, распылительных соплах, теплозащитных элементах и др. Для различных целей требуется как плотная керамика, так и пористые материалы с низкой плотностью и заданным размером и распределением пор.

Основным способом получения керамики на основе карбида кремния является высокотемпературное спекание порошков SiC с различными связующими добавками [110-113].

Проведенные эксперименты по получению карбида кремния в реакторах с автономной защитной атмосферой показали, что при уплотнении исходной шихты в графитовом тигле после синтеза образуется связанная структура из смеси карбида кремния и избыточного углерода.

Для подтверждения возможности получения самосвязанной керамики непосредственно в процессе синтеза карбида кремния были проведены эксперименты с прессованием исходной шихты с последующим синтезом в реакторах с автономной защитной атмосферой.

5.1.1. Влияние соотношения C/SiO<sub>2</sub>

Для определения оптимальных соотношений углерода к кварцу для получения самосвязанной керамики было изготовлено три образца с разным содержанием углерода в исходной смеси: 1 –  $C/(C+SiO_2) = 0,66$ , 2 –  $C/(C+SiO_2) = 0,5$ , 3 –  $C/(C+SiO_2) = 0,33$ .

Для проведения экспериментов по получению керамики исходными порошками были выбраны графит марки ГК-3 Тайгинского месторождения и кварц Кыштымского месторождения марки RQ-2КР.

Исходные порошки взятые в необходимых пропорциях, перемешивались до образования однородной смеси. Полученная шихта засыпалась в цилиндрическую матрицу и спрессовывались при усилии 960 кг/см<sup>2</sup>. После извлечения полученный спрессованный цилиндр взвешивался и измерялся.

Технология проведения процесса синтеза самосвязанной керамики аналогична технологии синтеза карбида кремния в реакторах с автономной защитной атмосферой. Спрессованные образцы загружались непосредственно в корундовый тигель. Оставшееся свободное пространство засыпалось графитом марки ГК-3. Сверху насыпался защитный слой маршалита. Режим синтеза так же аналогичен режиму синтеза карбида кремния: нагрев в течение 6 ч до температуры 1650 °С, выдержка 4 ч при этой температуре, а затем охлаждение до комнатной температуры. После проведения синтеза керамические цилиндры (рисунок 5.1) повторно взвешивались и измерялись. Результаты измерений приведены в таблице 5.1.

Таблица 5.1.

Результаты измерений до и после опыта

Соотношение C/SiO <sub>2</sub>	До опыта				После опыта			
	m, г	d, мм	h, мм	ρ, г/см <sup>3</sup>	m, г	d, мм	h, мм	ρ, г/см <sup>3</sup>
2/1	151	51.5	36	1.97	89	50.8	37.5	1.17
1/1	200	51.5	47.5	1.98	120	52.5	50.5	1.1
1/2	165	51.5	41.5	1.87	102	53	43	1.1

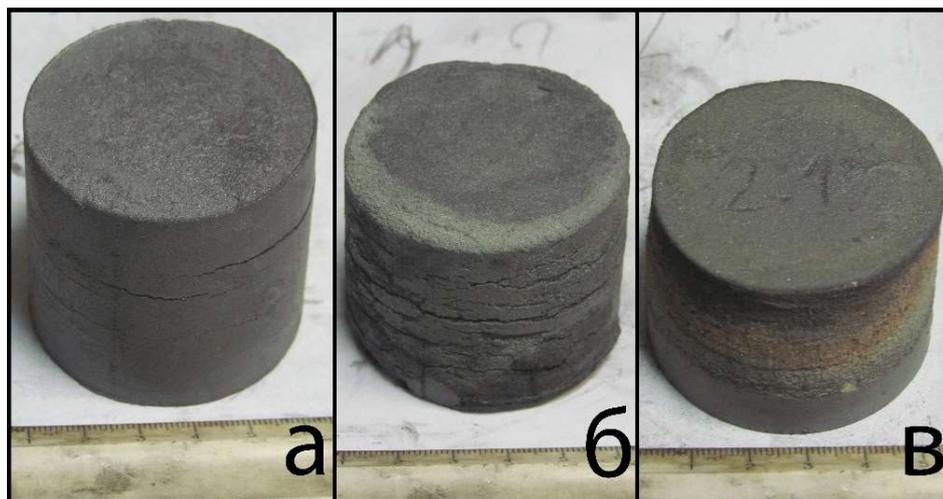


Рисунок 5.1. Образцы керамики с соотношением  $C/(C+SiO_2)$  равным 0.5 (а), 0.33(б), 0.66(в).

Образец с соотношением  $C/(C+SiO_2)=0.5$  после синтеза покрылся трещинами, произошло увеличение диаметра и высоты. У образца с соотношением  $C/(C+SiO_2)=0.66$  верхняя часть, выдавленная из тигля во время синтеза, уменьшилась в диаметре, а нижняя увеличилась. Высота цилиндра так же увеличилась. В образце с соотношением  $C/(C+SiO_2)=0.33$  образовалось большое количество трещин, произошло увеличение диаметра и высоты.

При проведении экспериментов по синтезу керамических цилиндров большой длины предложенным способом наблюдалось образование трещин (рисунок 5.2). В первую очередь это связано с образованием воздушной прослойки между слоями во время засыпки исходной смеси в матрицу.

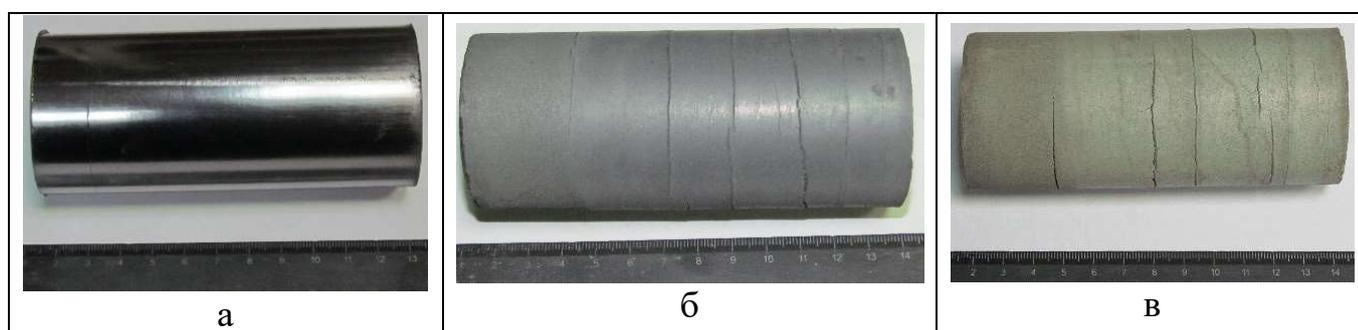


Рисунок 5.2. Внешний вид спрессованного образца до (а), после синтеза (б) и после отжига (в)

Полученный блок покрылся трещинами, верхняя часть приобрела зеленоватый оттенок. Результаты измерений образца после синтеза приведены в таблице 5.2.

Таблица 5.2.

Результаты измерений до и после опыта, и после отжига.

Этап взвешивания	m, г	d, мм	h, мм	$\rho$ , г/см <sup>3</sup>
До синтеза	480	51	139	52
После синтеза	371	52	122	1,43
После отжига углерода	139	52	122	0,5

После опыта полученный образец помещался в печь для выжигания непрореагировавшего в процессе синтеза графита при температуре 700 °С в течение 40 ч. Результаты измерений образца после отжига приведен в таблице 5.2. После отжига остаточного углерода образец приобрел зеленый цвет (рисунок 5.2)

#### 5.1.2. Влияние комбинированного уплотнения с дополнительной стеклофазной связкой на плотность керамики.

Для удаления остатка воздуха между слоями засыпки было предложено использовать вибрационное уплотнение совместно с прессованием. В качестве источника SiO<sub>2</sub> предложено использовать природный маршалит. Состав природного маршалита: 98 мас. % SiO<sub>2</sub> и ≈2 мас. % Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Присутствующий в маршалите оксид алюминия при температуре синтеза карбида кремния вступит в реакцию с SiO<sub>2</sub> с образованием стеклофазы, что в свою очередь дополнительно свяжет образующуюся керамику.

Соотношение исходных компонентов на основе проведенных опытов выбрано  $C/(C+SiO_2)=0.66$ , исходный материал: маршалит (неочищенный природный), графит ГК-3 (неочищенный). Прессование проводилось совместно с вибрационным уплотнением при усилении 961.5 кг/см<sup>2</sup>. После извлечения

полученный спрессованный цилиндр (рисунок 5.3) взвешивался и измерялся. Результаты измерений образца до синтеза приведены в таблице 5.5.

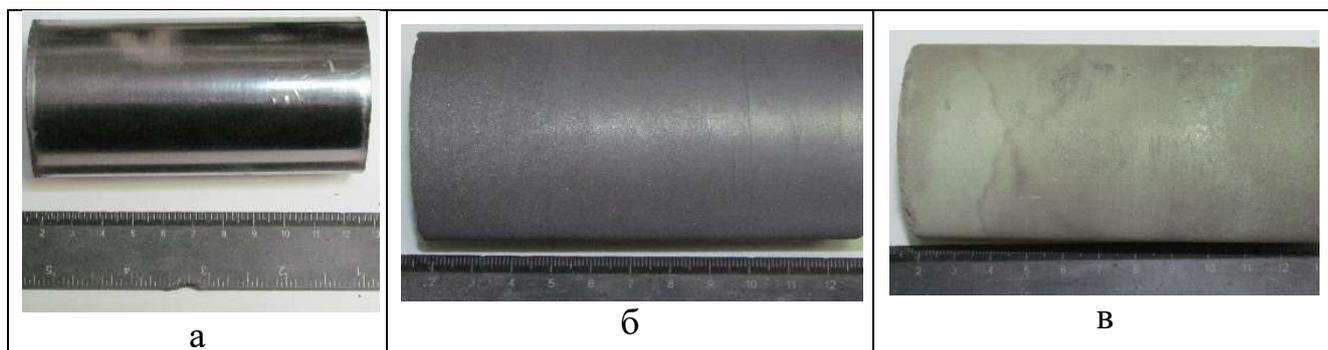


Рисунок 5.3. Внешний вид образца после вибрационного уплотнения и прессования (а), после синтеза (б), после выжигания углерода (в).

После синтеза в образце трещин не наблюдается (рисунок 5.3б). После этого полученный образец помещался в печь для выжигания непрореагировавшего графита при температуре 700 °С в течение 40 ч. Результаты измерений образца до и после проведенных операций приведены в таблице 5.3.

Таблица 5.3.

Результаты измерений образца с уплотнением вибрацией и прессованием

Этап взвешивания	m, г	d, мм	h, мм	$\rho$ , г/см <sup>3</sup>
До синтеза	433	51	116	1,82
После синтеза	351	52	108	1,53
После отжига углерода	222	52	109	0,96

Из проведенного опыта можно сделать вывод, что использование маршалита в качестве источника кварца с комбинированным уплотнением смеси дает положительный результат (рисунок 5.3).

Так как в процессе синтеза часть кварца, содержащаяся в маршалите, расходуется на образование стеклофазы в керамике, то в блоке должно оставаться большое количество углерода. Это ведет к уменьшению плотности керамики и, возможно, её прочности. Для определения оптимального соотношения исходных компонентов при получении керамики, дополнительно связанной стеклофазой, был проведен эксперимент с соотношением C/SiO<sub>2</sub> равным 6/5, 1/1 и 5/6.

Исходный материал: маршалит (неочищенный природный), графит ГК-3

(неочищенный). Прессование проводилось при усилии 960 кг/см<sup>2</sup>. После извлечения полученные спрессованные образцы взвешивались и измерялись. Результаты измерений образцов до синтеза приведены в таблице 5.4.

Технология проведения синтеза аналогична технологии синтеза карбида кремния в реакторах с автономной защитной атмосферой. Спрессованные образцы загружались в корундовый тигель, а оставшееся свободное пространство засыпалось графитом марки ГК-3. Сверху насыпался защитный слой маршалита.

Режим синтеза так же аналогичен режиму синтеза карбида кремния: нагрев в течение 6 ч до температуры 1650 °С, выдержка 4 ч при этой температуре, охлаждение до комнатной температуры.

После синтеза в полученных образцах трещин не наблюдается (рисунок 5.4.). Результаты измерений после синтеза приведены в таблице 5.4.

После измерений полученные образцы помещались в печь для упрочнения образцов при температуре 1550 °С в течение 4 ч с одновременным выжиганием непрореагировавшего в процесс синтеза графита.

После проведения отжига образцы покрылись коркой (рисунок 5.4). Результаты измерений образцов после отжига приведены в таблице 5.4.

Таблица 5.4.

Результаты измерений образцов

Соотношение C/SiO <sub>2</sub>	Операция	m, г	d, мм	h, мм	ρ, г/см <sup>3</sup>
6/5	До синтеза	108	51.5	25.5	2.03
	После синтеза	64	52	26.5	1.14
	После отжига углерода	50	53	26.2	0.87
1/1	До синтеза	119	51.5	28.2	2.03
	После синтеза	86	52	29	1.40
	После отжига углерода	55	52.5	28.5	0.89
5/6	До синтеза	180	51.5	25.5	2.03
	После синтеза	80	52	26.5	1.42
	После отжига углерода	56	52.5	25.8	1.00

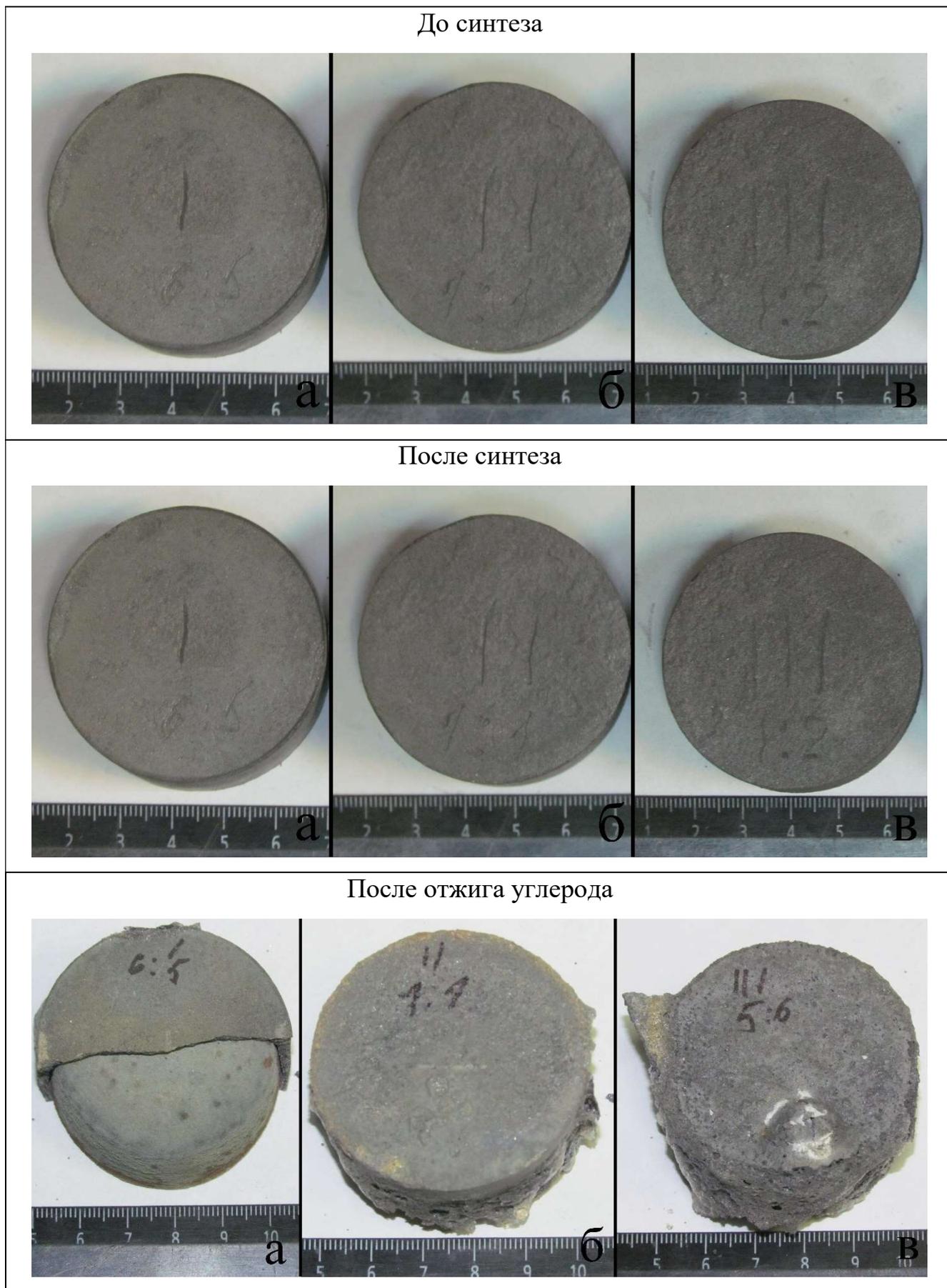


Рисунок 5.5. Внешний вид образцов а –  $C/SiO_2=6/5$ , б –  $C/SiO_2=1/1$ , в –  $C/SiO_2=5/6$

Для детального изучения полученной структуры из образцов были изготовлены шлифы для анализа на электронном микроскопе, а также часть образцов была подготовлена для проведения рентгенофазового анализа. Рентгенофазовый анализ показал (рисунок 5.5, 5.6, 5.7), что все пробы состоят из карбида кремния, остатков углерода и кварца.

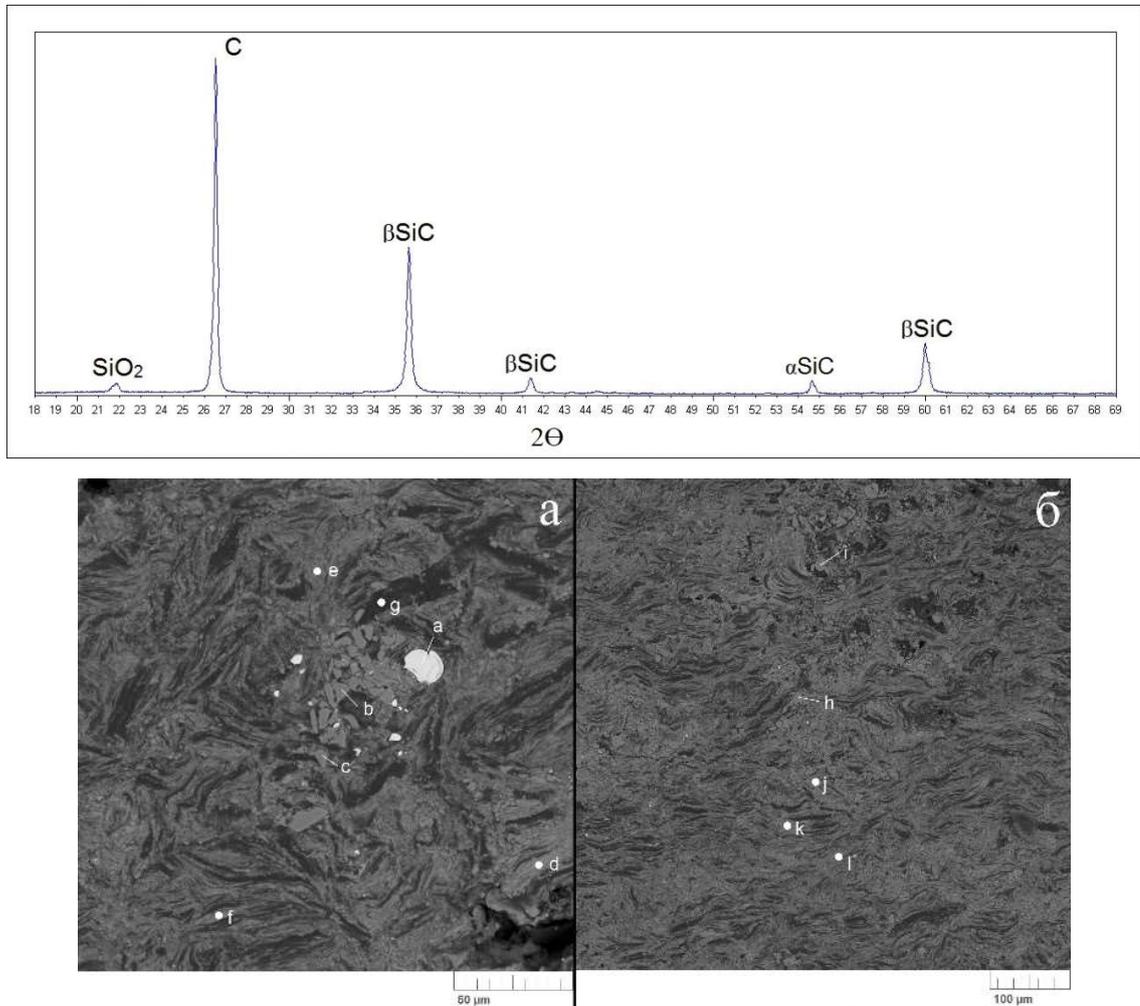


Рисунок 5.5. Дифрактограмма и SEM фотография структуры образца с соотношением  $C/SiO_2=6/5$  при разном увеличении.

При анализе на электронном микроскопе было определено, что проба с соотношением  $C/SiO_2=6/5$  состоит из карбида кремния, связанного силикатным стеклом разного состава. В образце наблюдается небольшое количество пор (рисунок 5.5).

Рентгенофазовый анализ показал, что проба с соотношением  $C/SiO_2=1/1$  состоит из карбида кремния, остатков углерода и кварца (рисунок 5.6.).

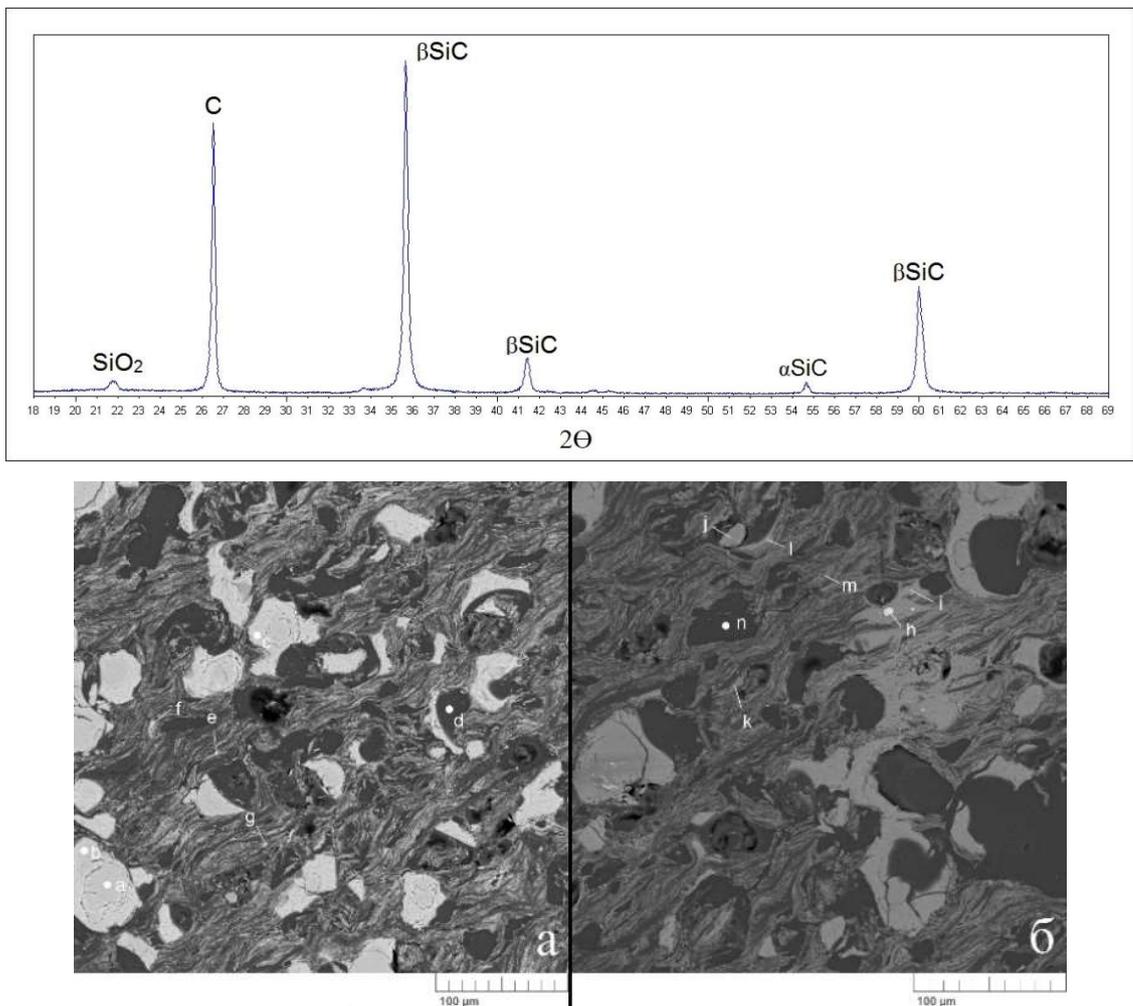


Рисунок 5.6. Дифрактограмма и SEM фотография структуры образца с соотношением  $\text{C}/\text{SiO}_2=1/1$ .

При анализе на электронном микроскопе образца с соотношением  $\text{C}/\text{SiO}_2=1/1$  установлено, что проба также состоит из карбида кремния с включениями силикатного стекла разного состава. Но в этом образце наблюдается равномерное распределение пор с размером около 10 мкм.

При анализе на электронном микроскопе образца с соотношением  $\text{C}/\text{SiO}_2=5/6$  установлено, что в этом образце, также состоящем из карбида кремния с включениями силикатных стекол разного состава, наблюдается сильно неравномерное распределение пор (рисунок 5.7). В центре образца структура более плотная (зона 1), размер пор менее 10 мкм. Ближе к периферии размер пор увеличивается от 10 мкм (зона 2, 3) до 300 мкм (зона 4).

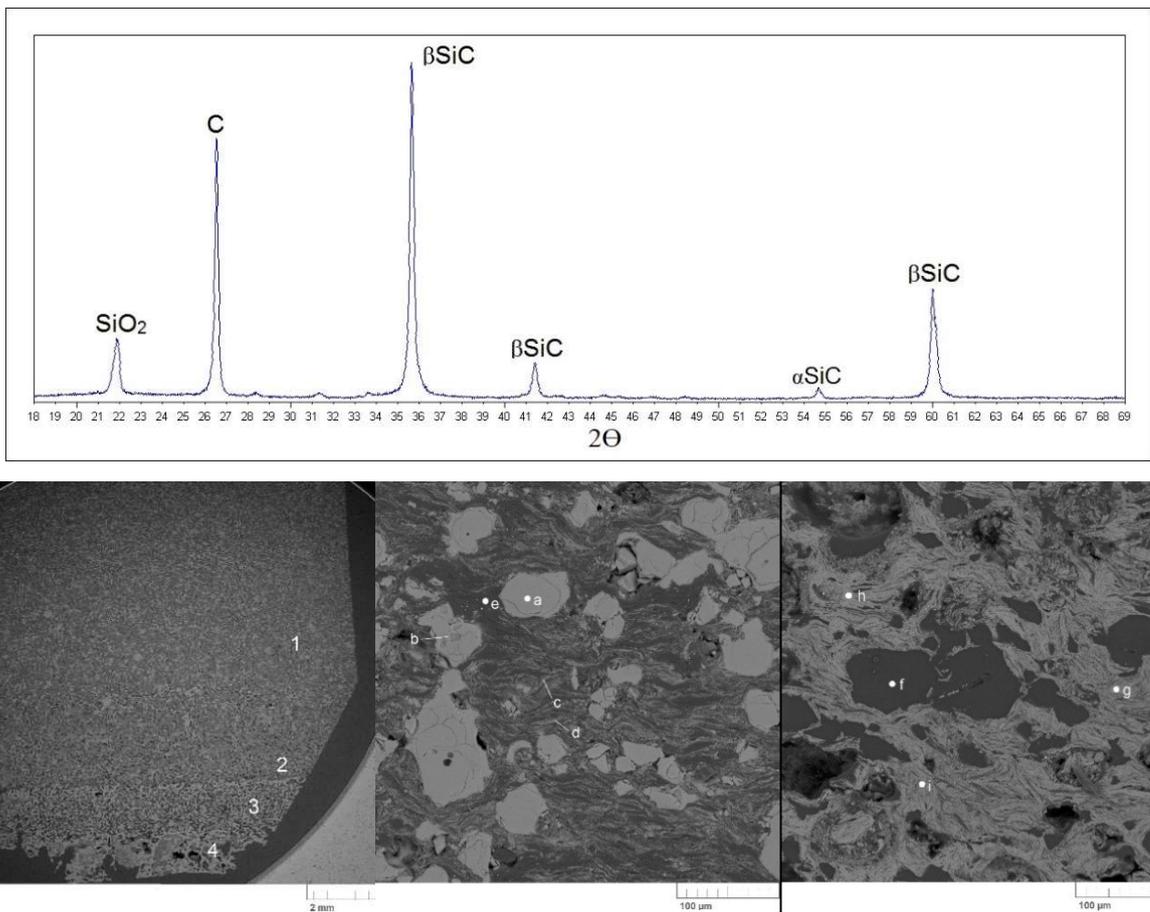


Рисунок 5.7. Дифрактограмма и SEM фотография структуры образца с соотношением  $\text{C}/\text{SiO}_2=5/6$ .

## 5.2 Металломатричные композиционные материалы на основе карбида кремния

### 5.2.1. Синтез $\text{Mg-SiC}$ с использованием механического перемешивания на основе чистого $\text{Mg}$

Введение полученного карбида кремния в расплав матричного сплава был выполнен жидкофазным способом с внесением и замешиванием частиц в расплав, находящийся под слоем флюса, препятствующему окислению. Соотношение исходных компонентов в шихте равно 90 % порошкового  $\text{Mg}$  и 10 % волокнистого  $\text{SiC}$ . Подготовленная смесь загружалась в стальной тигель и перекрывалась сверху флюсом. Тигель помещался в разогретую печь и

выдерживался при температуре 700 °С ( $\pm 10^\circ\text{C}$ ) в течение часа. Проведенные исследования поверхности полученного металломатричного композита на основе чистого Mg оптическими методами (рисунок 5.8) показывают равномерное распределение SiC в сплаве.

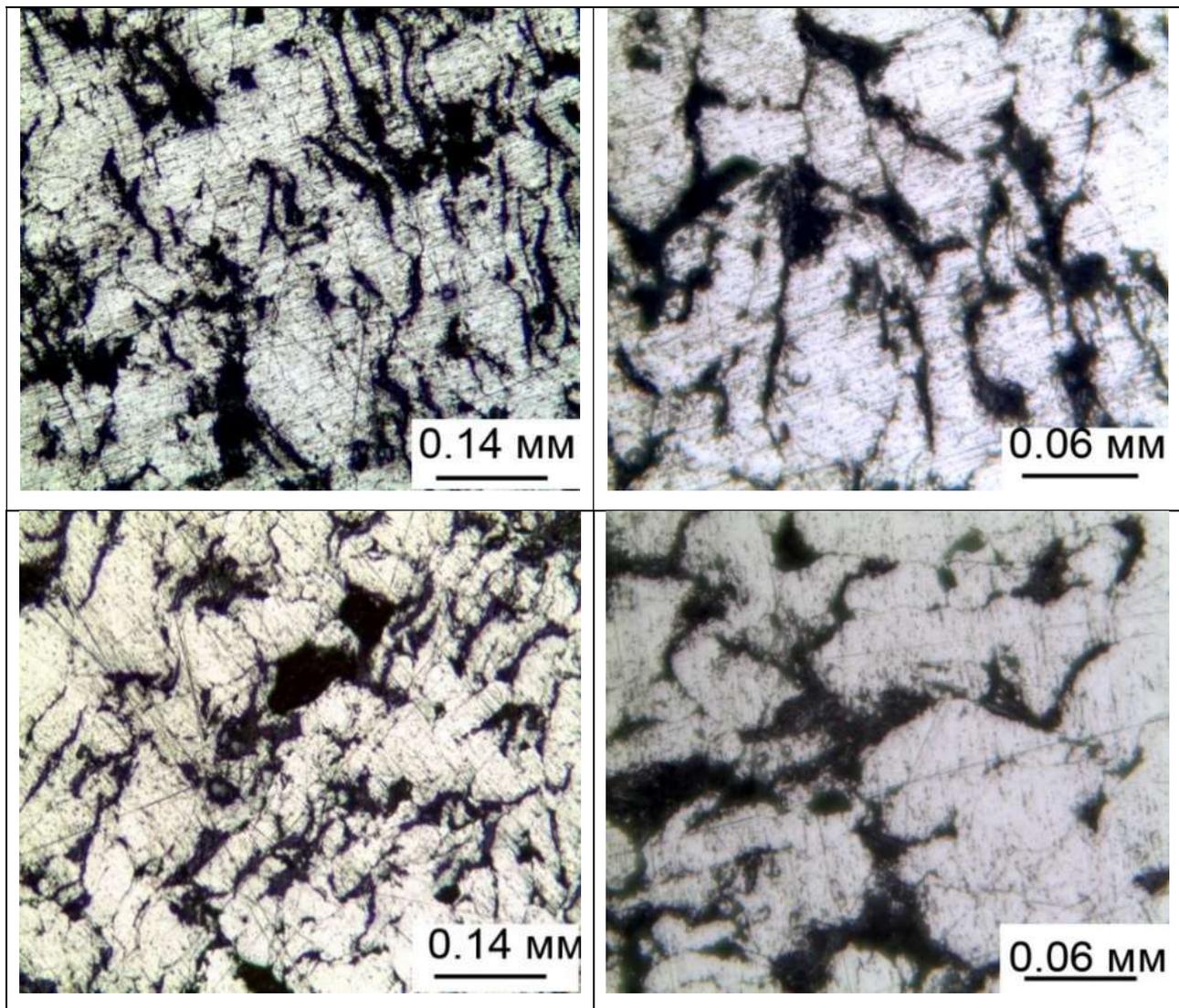


Рисунок 5.8. Микрофотографии полированной поверхности образца.

Полученные методами сканирующей электронной микроскопией с определением состава в выбранных точках (рисунок 5.9) электронные изображения полученного металломатричного композита на основе чистого Mg приведены на рисунке 5.9 и также показывают равномерное распределение SiC в сплаве.

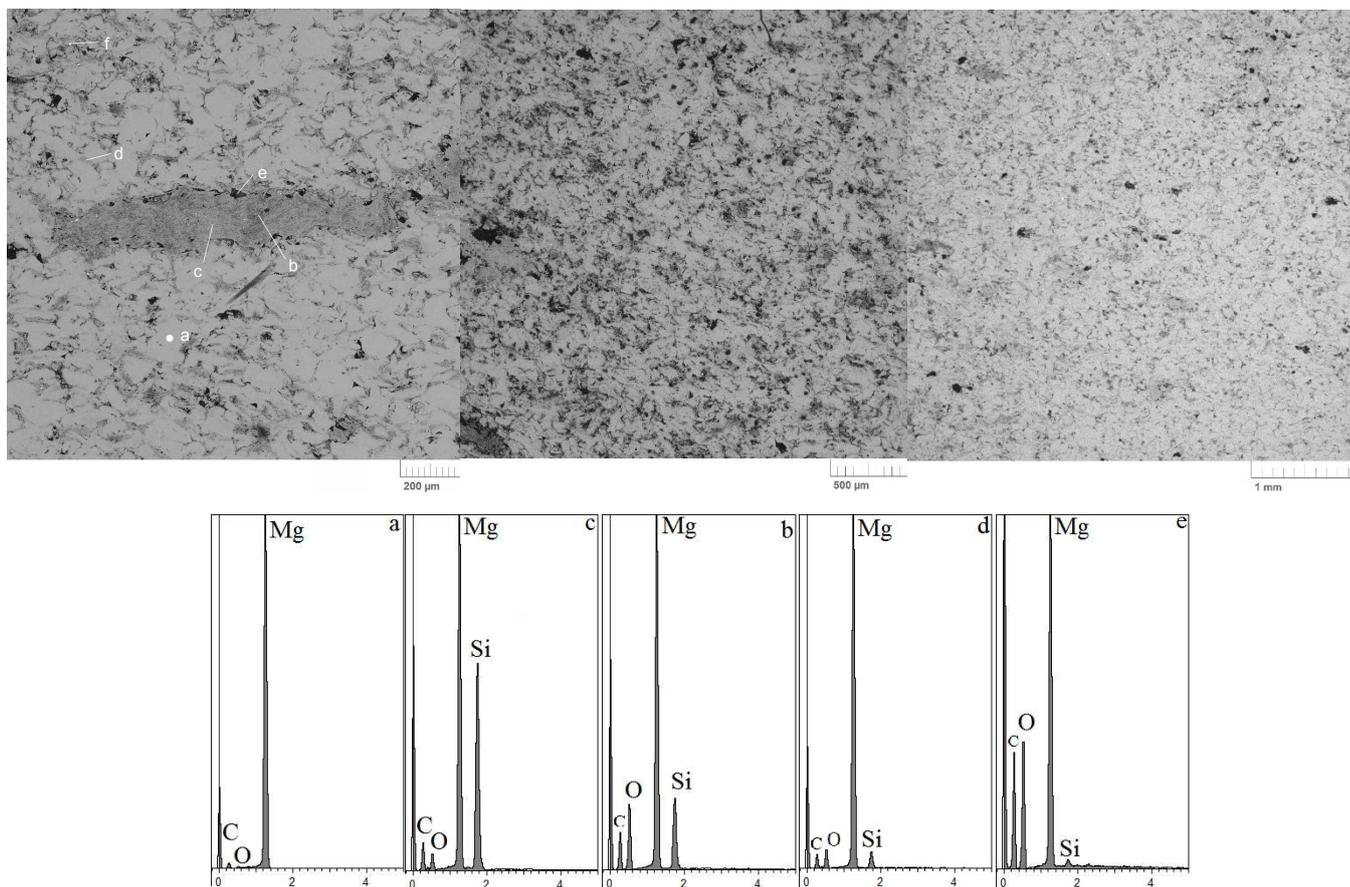


Рисунок 5.9. SEM фотография композита состава Mg+10% SiC, с составом исследуемых точек.

Результаты исследования образцов показывают возможность введения синтезированного ультрадисперсного SiC в расплав Mg. Механическое перемешивание расплава позволяет равномерно распределить введенный SiC в объеме расплава.

### 5.2.2. Синтез Mg-SiC с использованием механического перемешивания на основе чистого МЛ5ПЧ

Для определения влияния количества SiC на изменения размера зерна и изменения механических свойств матричного сплава была поставлена серия экспериментов по введению в расплав заданного количества (0.5, 1, 3, 5 и 10 мас. %) карбида кремния с использованием в качестве матричной основы сплава марки МЛ5ПЧ.

На рисунке 5.10 и 5.11 представлены результаты анализа верхней и нижней части образцов, полученные методом электронной микроскопии (SEM) с анализом состава в выбранных точках.

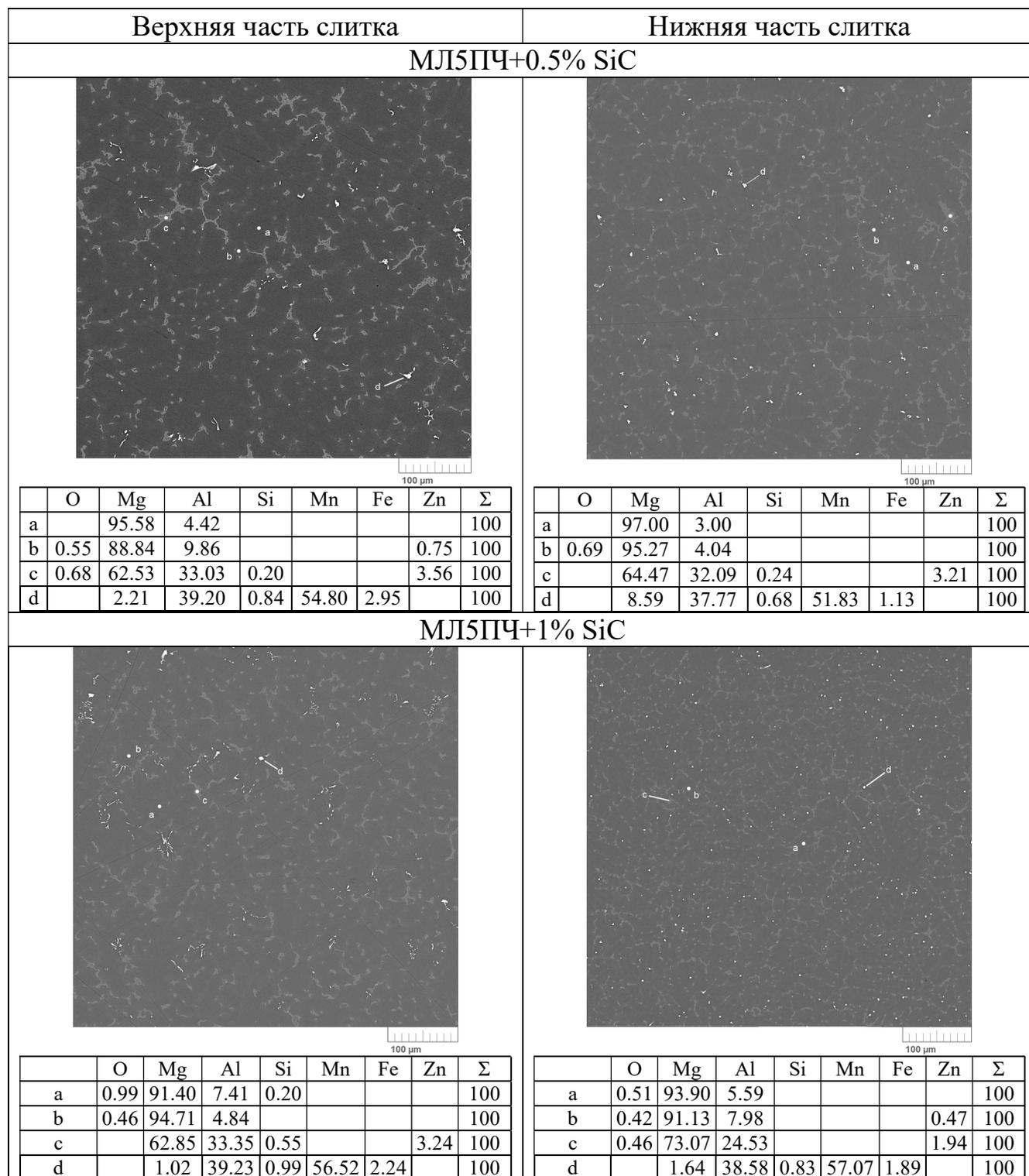


Рисунок 5.10. SEM фотография верхней и нижней части образцов с содержанием 0.5 и 1 мас. % SiC с составом в исследуемых точках.

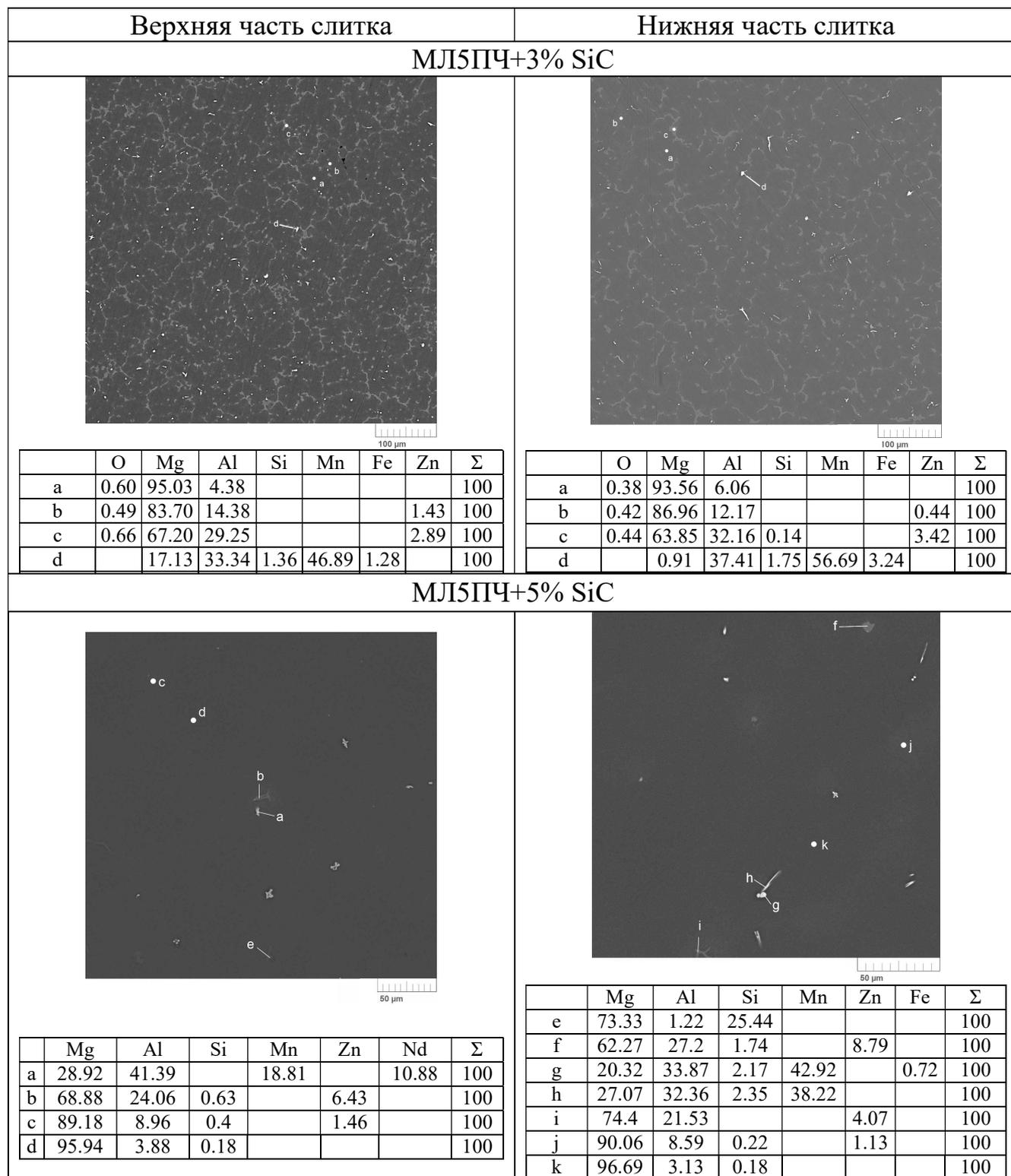


Рисунок 5.11. SEM фотография верхней и нижней части образцов с содержанием 3 и 5 мас. % SiC с составом в исследуемых точках

Проведенные исследования образцов показывают равномерное распределение SiC по объему полученных слитков. На рисунке 5.12 приведены фотографии поверхности некоторых полученных образцов до травления поверхности (а), поверхности этих образцов после травления по ОСТ1 90360-85

(б) и изображения излома образцов (с), полученные методом электронной микроскопии (SEM).

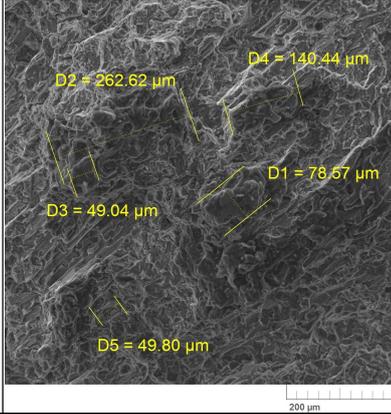
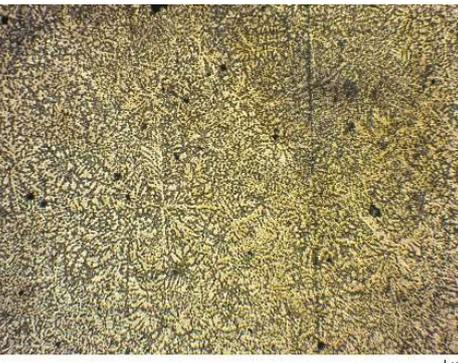
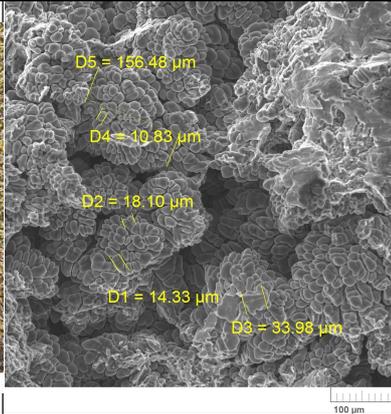
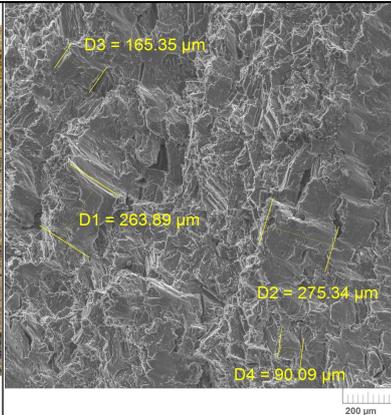
Травление поверхности по ГОСТ 1 90360-85		SEM фотография излома.
Оптический микроскоп	Рудный микроскоп	
<b>МЛ5ПЧ (0 мас.% SiC)</b>		
		
<b>МЛ5ПЧ + 1% SiC</b>		
		
<b>МЛ5ПЧ + 5% SiC</b>		
		

Рисунок 5.12 Поверхность исследуемых образцов.

Характеристика структурных составляющих на микрофотографиях [114]:

–  $Mg_{17}Al_{11}$ , образования белого цвета, часто встречается в форме вырожденной эвтектики или «эвтектоида» распада; в последнем случае имеет форму пластин или зерен. Травители, обычно применяемые для магниевых сплавов, на это соединение не действуют;

–  $Mg$ , образования округлой формы и матово-серого цвета; располагается беспорядочно по полю зерна и при небольшом увеличении имеет вид темных точек;

–  $Mg_2Si$ , образования разветвленной формы (китайские письма) голубого цвета; при травлении сильно разъедается; располагается ниже плоскости зерна твердого раствора.

При сравнении полученных образцов со сплавом без  $SiC$  сделан вывод о значительном уменьшении размера зерна за счет увеличения содержания фазы  $Mg_2Si$ , её измельчения и равномерном распределении по объему образца.

Для образцов, полученных в результате проведенных экспериментов, за исключением образцов с содержанием карбида кремния 10 мас. %, для которых невозможно получать отливки по жидкофазному способу в связи с резким уменьшением текучести расплава, были проведены определения изменения механических свойств и микротвердости металломатричных композитов в зависимости от количества введенного  $SiC$ .

В соответствии с результатами измерения микротвердости поверхности исследуемых образцов (рисунок 5.13) наблюдается однозначный рост твердости сплава при увеличении содержания карбида кремния. Исходя из проведенных измерений, на основе полученных данных можно сделать вывод о равномерности распределения  $SiC$  в матрице композита  $Mg-SiC$ . Измеренные значения микротвердости в 1.3–1.9 раза превышают значение микротвердости для матричного сплава и в 2–3 выше ГОСТ 804–93.

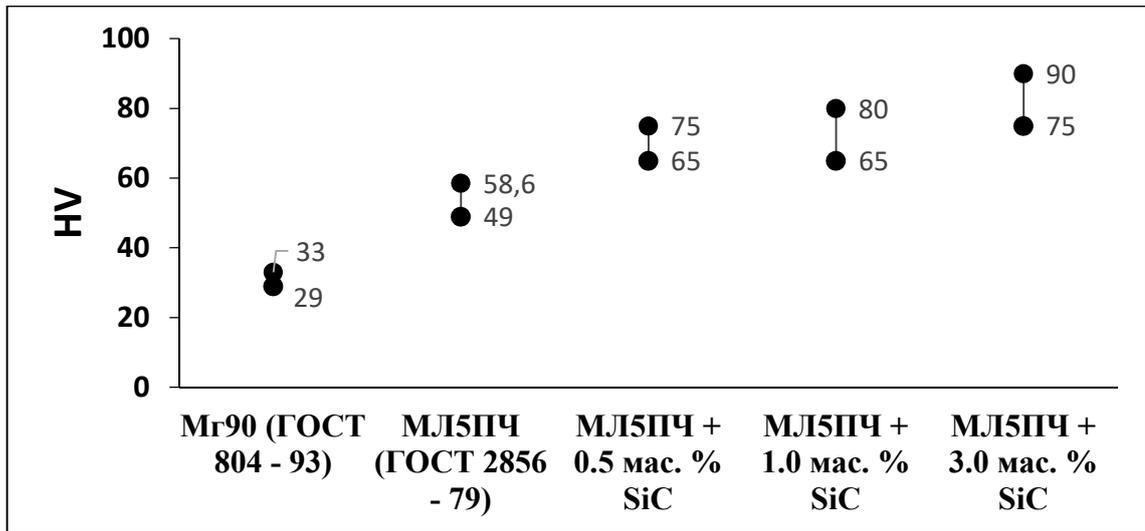


Рисунок 5.13. Результаты измерения микротвердости поверхности образцов по методу Виккерса.

Измерения механических свойств проводилось на растяжение по [115] и на сжатие по [116]. Результаты измерений приведены в таблицах 5.6 и 5.7.

Таблица 5.6.

Результаты испытаний образцов композитов состава МЛ5пч+SiC на растяжение

Измеряемая величина	МЛ5ПЧ ГОСТ 2856-79	МЛ5ПЧ	0.5 мас. % SiC	1 мас. % SiC	3 мас. % SiC	5 мас. % SiC
Предел прочности ( $\sigma_B$ ), МПа	160	175.44	141.14	92.71	52.24	215.60
	235	185.95	152.21	45.18	59.28	210.42
Условный предел текучности ( $\sigma_{0.2}$ ), МПа	85	75.57	93.35	87.37	45.80	72.10
	110	65.19	95.23	*	*	72.88
Степень деформации при разрушении, $\varepsilon =$ $\ln(F_0/F_k)$		0.060	0.025	0.019	0.022	0.14
		0.056	0.023	0.012	0.034	0.14
Относительное удлинение до разрушения ( $\sigma$ ), % $100 \cdot (h_0 - h_k) / h_0$	1-5	5.40	1.14	1.15	0.58	12.96
		5.52	1.53	0.105	0.31	13.00

$F_0, F_k$  – площадь поперечного сечения образца до и после испытания;

$h_0, h_k$  – длина образца до и после испытания;

\* - значение не определялось, т.к. величина остаточного удлинения менее 0.2 %.

Результаты испытаний образцов композитов состава МЛ5ПЧ+SiC на сжатие

Измеряемая величина	МЛ5ПЧ ГОСТ 2856-79	МЛ5ПЧ	0.5 мас. % SiC	1 мас. % SiC	3 мас. % SiC	5 мас. % SiC
Предел прочности ( $\sigma_B$ ), МПа	160	292.48	366.78	355.10	340.41	367.66
	235	325.96	377.43	361.00	302.08	377.38
Условный предел текучести ( $\sigma_{0.2}$ ), МПа	85	96.46	101.26	97.24	98.35	68.29
	110	129.00	101.51	101.49	93.77	69.33
Степень деформации при разрушении, $\varepsilon = \ln(F_0/F_k)$		0.21	0.23	0.22	0.22	0.39
		0.19	0.26	0.23	0.20	0.35
Относительное сжатие до разрушения ( $\sigma$ ), % $100 \cdot (h_0 - h_k) / h_0$	1-5	15.90	19.85	19.12	20.86	28.12
		12.43	20.85	19.76	16.72	27.60

Введения 0.5 % SiC и выше позволило увеличить предел прочности на сжатие практически в 2 раза с одновременным увеличением пластичности. Введение SiC в количестве 5 % увеличивает предел прочности композита на растяжение. Введение используемого SiC в количестве более 10 % в матричный расплав становится невозможным из-за резкого снижения текучести расплава. Полученные данные позволяют сделать вывод о положительном влиянии введения SiC на механические свойства сплава МЛ5ПЧ за счет уменьшения зерна матричного расплава.

### 5.2.3. Синтез Al-SiC с использованием МГД перемешивания

Эксперимент по введению порошка SiC в алюминий проводился в стальном тигле квадратного сечения с высотой 210 мм. Верхнее сечение 105x105 мм, нижнее сечение 72x72 мм, дно тигля водоохлаждаемое, стенки покрывались жаростойкой обмазкой.

После нагрева тигля с алюминием в печи до заданной температуры он помещался в МГД миксер. Температура металла при выемке из печи составляла 830 °С, температура тигля 600 °С. Порошок SiC помещался в трубки диаметром 8 мм и вводился в жидкий алюминий. После введения трубок производилось перемешивание расплава в течение 20 мин, после чего включалось охлаждение дна тигля водой. Через 5 мин после включения охлаждения дна отключается обогрев стенок.

На продольном разрезе полученного слитка (рисунок 5.14.) видно, что небольшая часть порошка в виде кластеров скопилась вблизи поверхности слитка. Макроструктура слитка выявлялась химическим травлением в 10 % водном растворе HF с последующим травлением реактивом состава 10%FeCl<sub>3</sub>+25%HCl+H<sub>2</sub>O.

Макроструктура слитка неоднородная, на 1/3 она состоит из зоны мелких дендритных зёрен (зона 1). На высоте 2/3 слитка мелкие зёрна формируют волокна, которые меняют свое направление относительно оси слитка, что, вероятно, обусловлено массопереносом в зависимости от условий перемешивания расплава. Нижняя часть слитка (зона 2) также как и зона 1 состоит из мелких дендритных зерен.



Рисунок 5.14. Структура полученного слитка в разрезе.

Измерение твердости производилось на методу Бринелля по всему сечению слитка на 2-х уровнях (зона 1 и 2), нагрузка 250 кг, шарик диаметром 10 мм, всего сделано 10 отпечатков. Микротвердость определена на приборе ПМТ-3, в 3-х сечениях: край,  $\frac{1}{2}$  радиуса, центр. Все полученные значения представлены в таблице 5.8.

Таблица 5.8.

Результаты измерения твердости и микротвердости полученного слитка.

Область исследования	Твердость НВ				Микротвердость, МПа		
	край	$\frac{1}{2}$ радиуса	центр	среднее значение	край	$\frac{1}{2}$ радиуса	центр
зона 1	23.7	23.2	23.9	23.5	350	420	380
зона 2	23.1- 22.4	23.3- 24.4	23.7	23.3	360	410	380

Твердость по Бринеллю в нижней и верхней зоне одинаковая, но выше чем для исходного алюминия на 27 %, что мы связываем с присутствием SiC в матрице. Изменение микротвердости  $\alpha$  –твердого раствора по сечению в верхней и нижней зоне идентичны.

Зона 1 состоит из дендритных зерен (рисунок 5.15) Частицы SiC располагают в междендритном пространстве (рисунок 5.16). В верхней части наблюдается усадочная раковина с концентрацией порошка SiC и пленочных включений железа и оксида алюминия (рисунок 5.17.)

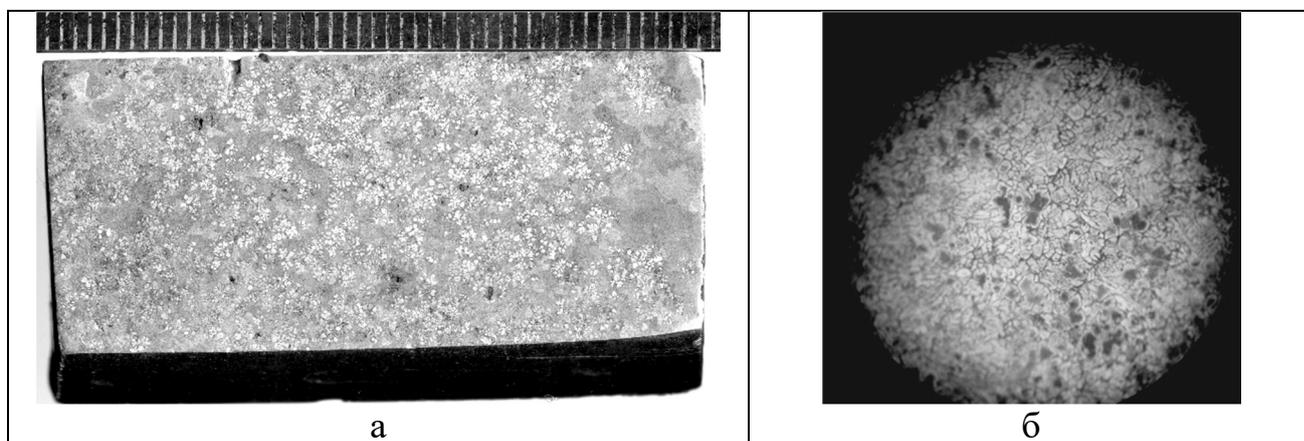


Рисунок 5.15. Дендритная структура зона 1, а–продольное, б–поперечное сечение.

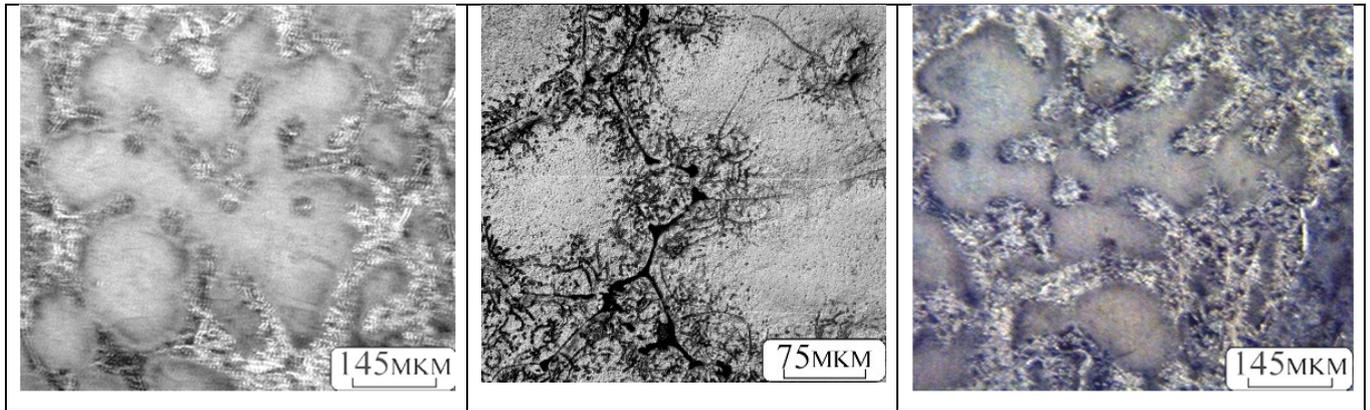


Рисунок 5.16. Распределение частиц карбида кремния в межзерновом пространстве матричного Al.

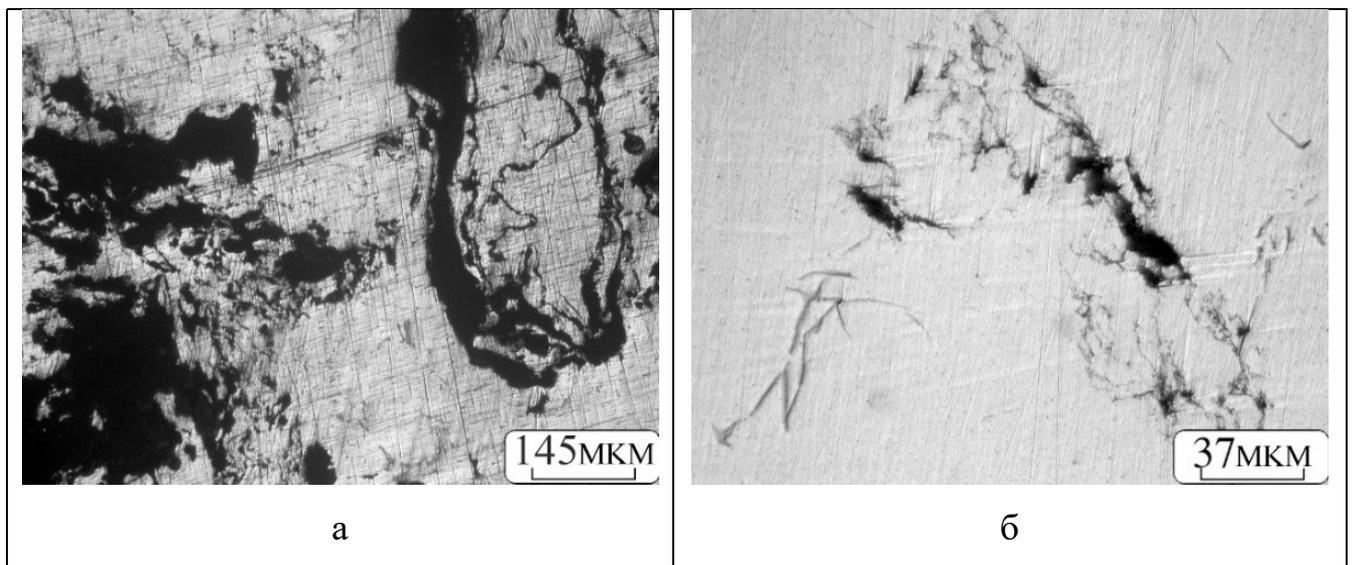


Рисунок 5.17. Участок с остатками порошка из усадочной раковины в прибыльной части слитка (а) и плёночные включения оксида алюминия (б).

Зона 2 мелкого зерна состоит из дендритов с округлыми ветвями, а также небольшого участка направленных дендритов около центра слитка. В местах повышенной плотности карбида наблюдаются участки с субдендритной структурой (рисунок. 5.18). Размер зерна составляет  $\sim 750$  мкм, субзерна  $\sim 30$  мкм. По границам зёрен располагаются интерметаллидные фазы ликвационного происхождения, содержащие железо и кремний (рисунок 5.18).

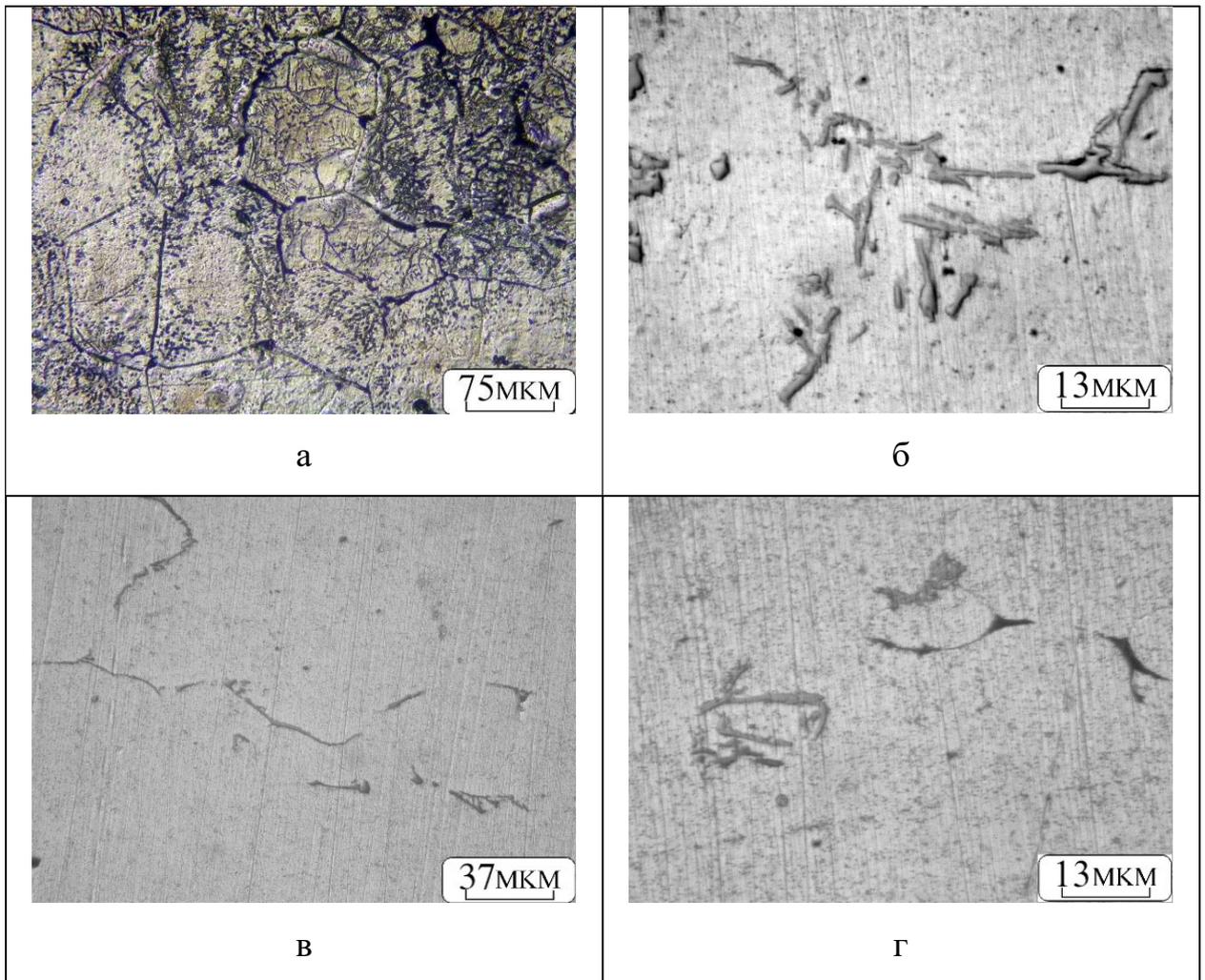


Рисунок 5.18 Структура зоны 2 а–дендритные зерна, б, в ,г–интерметаллидные фазы.

Таким образом, структура нижней и верхней части слитка одинаковы. Основное отличие заключается в наличии в верхней части конгломератов, состоящих из порошка карбида кремния и многочисленных пленочные включений. В нижней части обнаружено повышенное количество алюминидов ликвационной природы.

#### 5.2.4. Синтез Al-SiC с использованием механического перемешивания

Синтез композитов Al-SiC при механическом перемешивании производили в графитовом реакторе в течение 60 мин при температуре 750–760 °С. В реактор загружали порошок или гранулы алюминия, смешанные с покровно-

рафинирующим солевым флюсом на основе системы  $\text{KF-AlF}_3$ . После расплавления в реакционную смесь при постоянном перемешивании загружали карбид  $\text{SiC}$  в алюминиевой фольге. После гомогенизации расплава его сливали в стальную изложницу.

Измеренные значения микротвердости рисунок (5.21) указывают на небольшие колебания значения этого параметра по поверхности образцов и в 2.5–3.0 раза превышают значение микротвердости чистого алюминия, а также в 1.5–2.5 раза композита  $\text{Al-SiC}$ , полученного из микроразмерного порошка  $\text{SiC}$  шарообразной формы [117, 118]. Это указывает на то, что модифицирование свойств алюминия наблюдаются уже при введении в него ультрадисперсного  $\text{SiC}$  в количестве 0.1–0.3 мас. %.

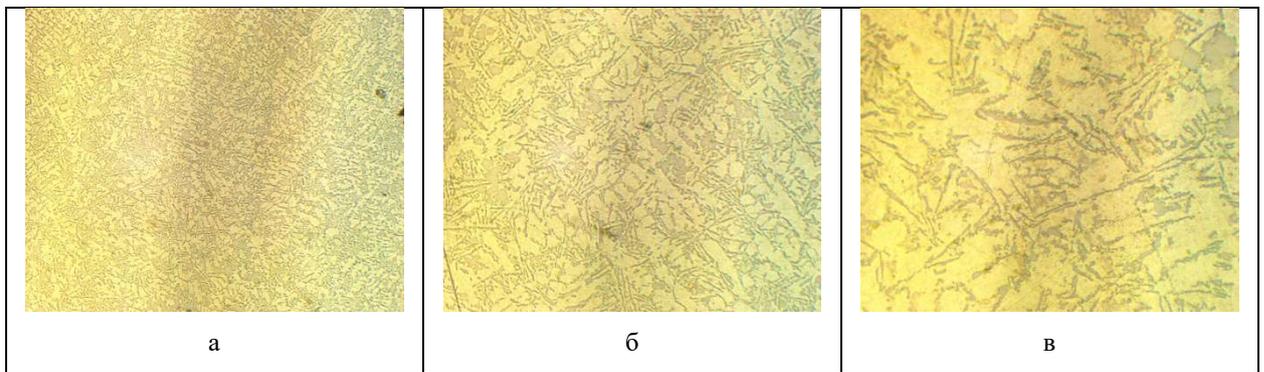


Рис 5.19. Структура образца при увеличении а-10х, б-20-х, в-50х

Проведенные оптические исследования показали, что образцы состоят из дендритных зерен (рисунок 5.19) с включениями интерметаллидов. Карбид кремния заполняет межзерновое пространство.

По содержанию кремния в алюминии и солевом флюсе после экспериментов было оценено содержание и степень усвоения ультрадисперсного порошка  $\text{SiC}$  алюминием, которые составили 0.15–0.45 мас. % и 15–30 %, соответственно. Из рисунка 5.20. и 5.21 видно, что микротвердость композита  $\text{Al-SiC}$ , полученного с использованием механического перемешивания, оказалась наибольшей из всех полученных композитов данного состава. Одной из причин этого может быть уменьшение размеров вкраплений  $\text{SiC}$  за счет растворения пленки остаточного  $\text{SiO}_2$  в солевом флюсе при синтезе. Проведенные ранее исследования показали,

что  $\text{SiO}_2$  достаточно интенсивно взаимодействует с расплавом  $\text{KF-AlF}_3$  при температуре  $700\text{ }^\circ\text{C}$ .

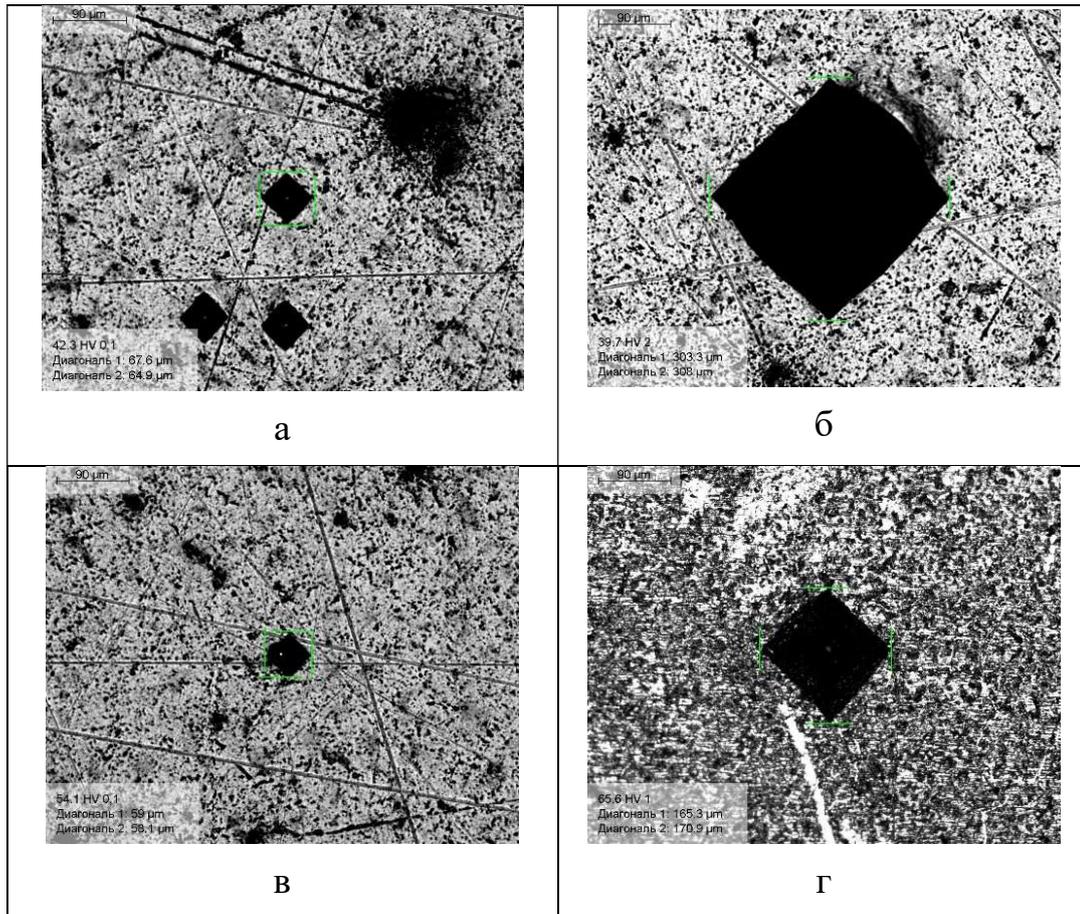


Рисунок 5.20. Результаты измерений микротвердости композита Al-SiC, полученного в индукторе МГД (а,б) и при механическом перемешивании (в,г)

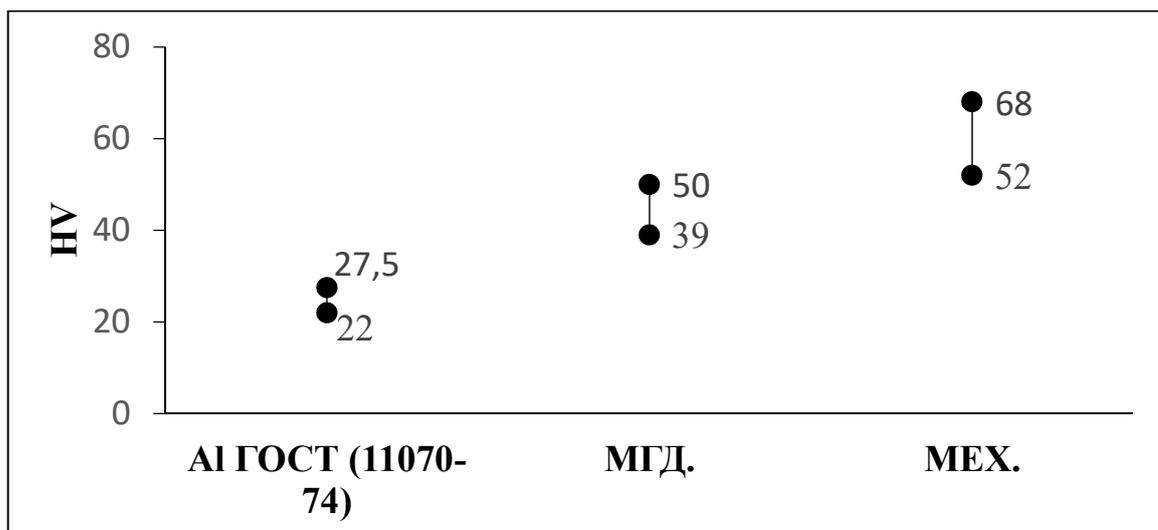


Рисунок 5.21. Результаты измерения микротвердости поверхности образцов по методу Виккерса.

Полученные данные показывают возможность применения синтезированного ультрадисперсного карбида кремния в качестве добавки в алюминий и его сплавы.

### 5.3. Вывод

1. Предложенная конструкция создания автономной защитной атмосферы в реакторе позволяет в процессе образования карбида кремния получать самосвязанную керамику.

2. Проведенные эксперименты показали, что самосвязанная керамика, полученная из чистых исходных материалов, не обладает достаточной прочностью. Установлено, что использование маршалита в качестве источника  $\text{SiO}_2$  позволяет дополнительно упрочнить керамику на основе карбида кремния за счет образования стеклофаз. Более прочная керамика получилась с соотношением  $\text{C}/\text{SiO}_2=2/1$  с использованием комбинированного уплотнения.

3. Установлено, что при синтезе длинных блоков, предпочтительней использовать вибрационное уплотнение совместно с прессованием. Это позволяет эффективно удалить воздух из шихты, что приводит к уменьшению трещин в блоке.

4. Проведены эксперименты по получению металломатричных композитов на основе Mg и Al. Установлено положительное влияние вводимого карбида кремния на микротвердость и механические свойства магниевых сплавов. Показана возможность улучшения механических свойств этого сплава. Использование МГД-перемешивания позволило получить равномерное распределение карбида кремния в объеме образца без использования флюсов во время эксперимента. Механическое перемешивание расплава позволяет получать равномерное распределение карбида кремния как за счет непосредственного перемешивания, так и за счет использования флюсов.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

1. В результате опытно-конструкционных и методических работ разработана и апробирована конструкция реактора, позволяющего вести синтез карбида кремния при относительно невысоких температурах в автономной защитной атмосфере. Использование в процессе создания автономной защитной атмосферы инертного керамического порошка и защитного слоя графита позволяет исключить поступления атмосферного кислорода в тигель и предотвратить возможное окисление графитового тигля и синтезируемого карбида кремния.

2. С использованием предлагаемого реактора синтезированы образцы 3C-SiC модификации карбида кремния, представляющие собой агломераты из волокон с диаметром  $\sim 100$  нм. По результатам серии опытов установлено влияние исходного состава компонентов, температуры синтеза, размера фракций исходных компонентов и состояния защитной атмосферы на размер получаемого карбида кремния и его политип.

3. С использованием в качестве компонентов шихты высокочистого концентрата кварца Кыштымского ГОКа и очищенного от минеральных примесей порошка графита Тайгинского месторождения подобраны оптимальные соотношения исходных материалов, обеспечивающие максимальный выход карбида кремния 3C-SiC модификации с содержанием примесей менее 0.01 мас. %.

4. В ходе выполненного термодинамического моделирования фазовых равновесий в системе Si-O-C определены оптимальные теоретические температурные параметры и соотношения исходных компонентов, обеспечивающих максимальный выход конечного продукта. Установлена и обоснована необходимость избытка углерода в исходной шихте для обеспечения стабильного образования автономной защитной атмосферы в реакционном тигле.

5. Предложенная конструкция создания автономной защитной атмосферы в реакторе позволяет в процессе образования карбида кремния получать самосвязанную керамику. Использование маршалита в качестве источника  $\text{SiO}_2$  с применением комбинированного уплотнения позволяет дополнительно упрочнить керамику на основе карбида кремния за счет образования стеклофаз.

6. Показана возможность практического применения полученного волокнистого  $3\text{C-SiC}$  карбида кремния в качестве армирующей добавки в сплавы магния и алюминия. Получены металломатричные композиты, для которых в ходе проведённых испытаний установлено значительное увеличение микротвердости и других механических свойств относительно образцов неармированного сплава.

## ЛИТЕРАТУРА

1. Гнесин, Г. Г. Карбидокремниевые материалы. // М.: Metallurgizdat, 1977. – 215 с.
2. Карбид кремния. Строение, свойства и области применения. / Под ред. И. Н. Францевич. // Киев: Наукова думка, 1966. – 360 с.
3. Андриевский, Р. А. Наноструктурные материалы: Учебное пособие студ. высш. учеб. заведений / Р. А. Андриевский, А. В. Рагуля // М.: Издательский центр «Академия», 2005. – 192 с.
4. Крапухин, В. В. Физико-химические основы технологии полупроводниковых материалов / В. В. Крапухин, И. А. Соколов, Г. Д. Кузнецов. // М.: Metallurgiya, 1982. – 352 с.
5. Косолапова, Т. Я. Свойства, получение и применение тугоплавких соединений: Справочник / Под ред. Т. Я. Косолаповой. М.: Metallurgiya, 1986. – 928 с.
6. Кикоин, И. К. Таблицы физических величин. / Ред. И. К. Кикоин // М.: Атомиздат. 1976. – 1008 с.
7. Кнунянц, И. Л. Краткая химическая энциклопедия Т2. / Гл. ред. И. Л. Кнунянц // М.: Сов. энцикл., 1990. – 671 с.
8. Harris G. L. Properties of Silicon Carbide. // INSPEC. London. 1995.
9. Агеев, О. А. Карбид кремния: технология, свойства, применение / О. А. Агеев, А. Е. Беляев (ред.), Н. С. Болтовцев, В. С. Киселев, Р. В. Конакова (ред.) и др. // Харьков: «ИСМА». 2010. – 532 с.
10. Никольского, Б. П. Справочник химика. / Под ред. Б. П. Никольского // М. Химия. 1966. – Т. 1. – 567 с.
11. Barin, I. Thermochemical Data of Pure Substances/ I. Barin // VCH Verlags Gesellschaft, Weinheim, 1989.

12. Андриевский, Р. А. Наноразмерный карбид кремния: синтез, структура, свойства // Успехи химии. 2009. № 9. С. 799 – 900.
13. Таиров, Ю. М. Технология полупроводниковых и диэлектрических материалов / Ю. М. Таиров, В. Ф. Цветков // – М.: Высшая школа, 1990. – 423 с.
14. Dalven, R. Absorption edge in (3-SiC) / R. Dalven // Phys. Chem. Solids, 1960, V. 13, –P. 163–164.
15. Philipp H. R., Intrinsic optical absorption in single crystal silicon carbide, In Silicon Carbide// H. R. Philipp, E. A. Taft, // Proc. Conf. Boston, 1959, Pergamon Press, London, 1960, –P. 366– 371,
16. Чоуке, В. Дж., Optical properties of cubic SiC, Luminescence of nitrogen-exciton complexes and interband absorption / W. J. Чоуке, D. R. Hamilton, L. Patrick // Phys. Rev., 1964, 133 A, – P. 1163-1166.
17. Лели, Дж. А., Darstellung von Einkristallen von Silicium-carbid und Behreschung von Art und Menge der eingebauter verunreinigungen / J. A. Lely //Ber. Deut. Keram. Ges., 1955, –V. 32, –P. 229– 231.
18. Hamilton, D. R., The growth of silicon carbide by sublimation, In Silicon Carbide / D. R. Hamilton // Pergamon Press, London, 1960. –P. 43–51,
19. Лели, Дж. А., Optical properties of pure and doped SiC, In Semicond / J. A. Lely, F. A. Kroger // Phosphors, Proc. Intern. Colloq., Garmisch-Partenkirchen, 1956, Interscience Publishers, New York, 1958, –P. 514–524.
20. Van Daal, H. J., On the electronic conduction of a-SiC crystals between 300 and 1500° K / H. J. Van Daal, W. F. Knippenberg, J. D. Wasscher // Phys. Chem. Solids, 1963, –V. 24, –P. 109–127.
21. Carroll, P. E., Process for adjusting the electrical characteristics of SiC crystals, U. S. Pat. 3,074,887 per. 22 January 1963.
22. Scace, R. I., The Si-C and Ge-C phase diagrams, In Silicon Carbide / R. I. Scace, G. A. Slack // Proc. Conf. Boston, 1959, Pergamon Press, London, 1960, –P. 24–30.
23. Горелик, С. С. Материаловедение полупроводников и диэлектриков: Учебник для вузов / С. С. Горелик, М. Я. Дашевский. //М.: МИСИС, 2003. – 480 с.

24. Dewald, W. Phase diagram of Si nanowire growth by disproportionation of SiO / W. Dewald, C. Borschel, D. Stichtenoth, T. Niermann, C. Ronning // *Journal of Crystal Growth*, 2010, V. 312, –P. 1751–1754.
25. Верма А. Р. Политипизм и полиморфизм в кристаллах. / А. Р. Верма, П. К. Кришна; ред., предисл. А. С. Поваренных. // М.: Мир, 1969, – 274 с.
26. Whitney, E. D. Polymorphism in silicon carbide / Whitney E. D. // *Nature*, 199, 278–280, 1963.
27. Tairov, M Yu., Investigation of growth processes of ingots of silicon carbide single crystals, / M Yu. Tairov, V. F. Tsvetkov // *Journal of Crystal Growth*, 1978, –V. 43, –P. 209-212.
28. Nakashima, S. Raman Investigation of SiC Polytypes / S. Nakashima, H. Harima // *Phys. stat. sol. (a)*, 1997 – V. 162, –P. 39 – 64.
29. Patrick, A. D. Silicon carbide nanostructures: a tight binding approach / A. D. Patrick, X. Dong, T. C. Allison, B. Blaisten // *J Chem Phys*. 2009, –P. 130-154.
30. Сорокин, Н. Д., Исследование кристаллохимических свойств политипов карбида кремния / Н. Д. Сорокин, Ю. М. Таиров, В. Ф. Цветков, М. А. Чернов // *Кристаллография*, 1983. – Вып. 5. – С. 910 – 914.
31. Merz, K. M., Synthesis of the wurtzite form of silicon carbide. / K. M. Merz, R. F. Adamsky // *Journ. Am. Chem. Soc.*, 1959, Issue 30, –V. 81, 250–251.
32. Левин, В. И. Исследование кинетики кристаллизации карбида кремния / В. И. Левин, Ю. М. Таиров, М. Г. Траваджан, В. Ф. Цветков // *Изв. АН СССР Неорганические материалы*, 1980, – Т. 16, – С. 1011.
33. Лебедев, А. А. Влияние собственных дефектов на политипизм SiC / А. А. Лебедев // *Физика и техника полупроводников*, 1999, Т. 33. – Вып. 7. – С. 769 – 771.
34. Baumann, H. N., Jr., The relation of alpha and beta silicon carbide/ Baumann H. N., Jr. // *Journ. Electro-chem. Soc.*, 1952, V. 99, P. 109–114.
35. Prener, J. S., Method of making silicon carbide. US patent 3,085,863, 1963

36, Vodakov, Yu. A., Mokhov E. N. Silicon Carbide. 1973. Edited by R. C. Marshall, J. W. Faust // Jr. and C. Ekyan University of saefh Car. Col. 1974. –P. 508–519.

37. Гусев, А. И. Нанокристаллические материалы: методы получения и свойства / А. И. Гусев. // Екатеринбург: УрО РАН, 1998. – 199 с.

38. Roewer, G. Silicon carbide A survey of synthetic approaches, properties and applications / G. Roewer, U. Herzog, K. Trommer et al. // Structure and Bonding, 2002. –V. 101, – P. 59-135.

39. Ефременкова, В. М., Информационное сопровождение научных исследований по карбиду кремния / В. М. Ефременкова, В. Г. Севастьянов // НТИ. Сер. 1. Орг. и Методика Информ. Работы. 2004. – №9. – С. 16.

40. Stephen, E. Advances in silicon carbide processing and applications / E. Stephen // Sadow Anant Agarwal Editors. Boston • London – Artech House, Inc. – 2004.

41. Mukherjee, M. Silicon carbide – materials, processing and applications in electronic devices / M. Mukherjee // Edited by Moumita Mukherjee. InTech. 2011. – P. 558.

42. Петров, А. П. Получение дисперсных порошков карбида кремния углетермическим методом / А. П. Петров, В. Кеворкян, Д. Колар // Неорганические материалы. 1992. Т. 28. № 4. – С. 782–788.

43. Растегаев, В. П. . Получение монокристаллов полупроводникового карбида кремния в вакууме/ В. П. Растегаев // Перспективные материалы "Интерконтакт Наука" М, № 2, 2008, – С. 43-48

44. Раткин, Л. С. . Новые разработки российской академии наук в сфере нанотехнологий/ Л. С. Раткин // Нано- и микросистемная техника "Новые технологии" М, № 4, 2010, – С. 2-4.

45. Довгаль, А. Н. Производство изделий на основе карбида кремния на волжском абразивном заводе / А. Н. Довгаль, Т. П. Бондарчук, О. А. Сакадеева, А. Л., Юрков, Н. Зенкович, Г. Дьюкс // Новые огнеупоры, 2010, №3, с. 15–17.

46. Kevorkijan, V. M. Low-temperature synthesis of sinterable SiC powders by carbothermic reduction of colloidal SiO<sub>2</sub> / V. M. Kevorkijan, M. Komak, D. Kolar // *Journal of Materials Science*. 1992, – V. 27, – P. 2705-2712.
47. Martin, H. P., Synthesis of Nanocrystalline Silicon Carbide Powder by Carbothermal Reduction. / H. P. Martin, R. Ecke, E. Muller // *Journal of the European Ceramic Society*. 1998. – V. 18. –P. 1737.
48. Wesch Sevastyanov, V. G., Thermodynamic analysis of the production of silicon carbide via silicon dioxide and carbon / V. G. Sevastyanov, E. P. Simonenko, Yu. S. Ezhov, N. T. Kuznetsov // *Material Science Forum*. 2004. – V. 59, –P. 457–460.
49. Wesch, W. Silicon carbide: synthesis and processing // *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B*. 1996. - Vol. 116. - P. 305.
50. Ju, Z. The synthesis of nanostructured SiC from waste plastics and silicon powder / Z. Ju, L. Xu, Q. Pang, Z. Xing, X. Ma, Y. Qian // *Nanotechnology*, 2009, №2, –P. 20–55. Проверить имя и фамилию
51. Wellmann, P. SiC single crystal growth by a modified physical vapor transport technique / P. Wellmann, P. Desperrier, R. Müller, T. Straubinger, A. Winnack, F. Baillet, Blanquet E., J. M. Dedulle, M. Pons // *Journal of Crystal Growth*, 2005, –V. 275, –P. e555-e560.
52. Саидов, М. С. Кристаллизация и некоторые свойства карбида кремния кубической модификации / М. С. Саидов, Х. А. Шамуратов, М. Мирталипов, А. Умурзаков // *Карбид кремния*. Ташкент: Фан, 1977. – С. 14 – 21.
53. Савкина, Н. С. Влияние высокотемпературного эпитаксиального процесса роста слоев SiC на структуру пористого карбида кремния / Н. С. Савкина, В. В. Ратников, В. Б. Шуман // *Физика и техника полупроводников*. – 2001. – Т. 35. – Вып. 2. – С. 159 – 163.
54. Бабаянц, Г. И. Кристаллическая структура поверхности роста карбида кремния, полученного методом сублимации / Г. И. Бабаянц, В. А. Попенко // *Кристаллография "Наука"*, М., Том: 52, №: 2, 2007, С. 295-298.

55. Oh, S. M. Preparation of nano-sized silicon carbide powder using thermal plasma / S. M. Oh, M. Cappelli, D. W. Park // Korean J Chem Eng, 2002, –V. 19, – P. 903-907.
56. Krstic, V. D. Production of Fine, High-Purity Beta Silicon Carbide Powders / V. D. Krstic // Journal of the American Ceramic Society, 1992, –V. 75, –P. 170-174
57. Klein, L. C., Kinetics of the Sol-Gel Transition / L. C. Klein, G. J. Garvey // Journal of Non-Crystalline Solids, 1980, –P. 45-50.
58. Raman, V. Synthesis of silicon carbide through the sol-gel process from different precursors / V. Raman, O. P. Bahl, U. Dhawan // Journal of Materials Science, 1995,–V. 30, –P. 2686-2693.
- 59 Narisawa, M., Synthesis of Ultrafine SiC Powders from Carbon-Silica Hybridized Precursors with Carbothermic Reduction / M. Narisawa, Y. Okabe, M. Iguchi, K. Okamura, Y. Kurachi // Journal of Sol-Gel Science and Technology. 1998. – V. 12. –P. 143.
60. Rodeghiero, E. D. Sol-gel synthesis of ceramic matrix composites/ E. D. Rodeghiero, B. C. Moore, B. S. Wolkenberg, M. Wuthenow, O. K. Tse, E. P. Giannelis // Materials Science and Engineering, 1998, –V. 24, –P. 11-21.
61. Севастьянов, В. Г., Влияние природы прекурсоров высокодисперсного углерода на морфологию наночастиц карбида кремния/ В. Г. Севастьянов, Р. Г. Павелко, Н. Т. Кузнецов // Химическая технология. 2007. – Т. 1. – С. 12–17
62. Курбаков, С. Д. Осаждение высокоплотных карбидокремниевых покрытий при пиролизе хлорпроизводных силана в псевдооживленном слое / С. Д. Курбаков, Т. А. Миреев // Химия твердого топлива "Наука", М, № 2, 2009, С. 60–72.
63. Babić, B. New manufacturing process for nanometric SiC/ B. Babić, D. Bučevac, A. Radosavljević-Mihajlović, A. Došen, et all// Journal of the European Ceramic Society, V. 32, Issue 9, 2012.
64. Boecker, W. D. G. Silicon carbide: from Acheson's invention to new industrial products/ W. D. G. Boecker//Ceram Forum Int, 1997, –P. 244-251

- 65 Кристаллизация из газовой фазы. / Под. ред. Н. Н. Шфефтеля. // М.: Мир, 1965. – 344 с.
66. Каргин, Ю. Ф., Получение нитевидных кристаллов карбида кремния из нитрида кремния/ Ю. Ф. Каргин, С. Н. Ивичева, А. С. Лысенков, Н. А. Аладьев, С. В. Куцев, Л. И. Шворнева // Неорганические материалы, Наука, М., Т. 45, №7, 2009, С. 820-828.
67. Orthnerz, M. P. Design and Performance of an LPCVD Reactor for the Growth of 3C-Silicon Carbide / M. P. Orthnerz, L. W. Rieth, F. Solzbacher // ECS – The Electrochemical Society, 2009, –V. 92, №6, –P. 1296-1302.
68. ElGazzar, H. Preparation and characterizations of amorphous nanostructured SiC thin films by low energy pulsed laser deposition / H. ElGazzar , H. G. Abdel-Rahman Salem, F. Nassar //Applied Surface Science, 2010, V. 256, , – P. 2056-2060.
69. Орлов, Л. К. Особенности и механизмы фотолюминесценции наноструктурированных пленок карбида кремния, выращиваемых на кремнии в вакууме. / Л. К. Орлов, Э. А. Штейнман, Н. Л. Ивина, В. И. Вдовин // Физика твердого тела "Наука" М, Т. 53 № 9, 2011, – С. 1706-1712
70. Орлов, Л. К. Особенности и механизмы роста пленок кубического карбида кремния на кремнии / Л. К. Орлов, Э. А. Штейнман, Т. Н. Смыслова, Н. Л. Ивина, А. Н. Терещенко //Физика твердого тела "Наука", М, Т. 54, № 4, 2012 – С. 666-672
71. Бейсембетов, И. К. Синтез тонких пленок SiC на подложках Si методом ионно-лучевого распыления поверхность / Бейсембетов И. К., Нусупов К. Х., Бейсенханов Н. Б., Жариков С. К., Кенжалиев Б. К., Ахметов Т. К., Сейтов Б. Ж. // Рентгеновские, синхротронные и нейтронные исследования "Наука", М, №:4, 2015, С. 81.
72. López-Honorato, E. Control of stoichiometry, microstructure, and mechanical properties in SiC
73. Карачинов, В. А. Получение профилированных монокристаллов карбида кремния методами сублимации и электрической эрозии: дис. д-ра техн. наук: 05.

27. 06: утв. 18. 11. 2005 / Карачинов Владимир Александрович. //Великий Новгород, 2005. – 304 с.

74. Pampuch, R. Solid combustion synthesis of  $\beta$  SiC powders / R. Pampuch, L. Stobierski, J. Lis, M. Rączka // Materials Research Bulletin, 1987,–V. 22, Issue 9, –P. 1225-1231,

75. ГОСТ 4404-78 Графит для производства карандашных стержней. Технические условия. – М.: ИПК Издательство стандартов, 2002, - 7с

76. ГОСТ 4596-75 Графит тигельный. Технические условия. – М.: ИПК Издательство стандартов, 2002, –4 с

77. URL: <http://http://www.uralgrafit.com/>

78. URL: <http://www.russianquartz.com>

79. ГОСТ 11069–2001 Алюминий первичный. Марки, -Минск, Стандартиформ 2001, –7 с.

80. ГОСТ 804-93 Магний первичный в чушка. ИПК Издательство стандартов, 2004, - 7 с.

81. ГОСТ 2856–79 Сплавы магниевые литейные. Марки. – М.: ИПК Издательство стандартов, 2004, – 4 с.

82. Хрипченко, С. Ю. Структура и свойства полученных с применением магнитогидро-динамического воздействия заготовительных слитков из алюмоиниево-кремниевого сплава / С. Ю. Хрипченко, Л. В. Никулин, В. М. Долгих, С. А. Денисов // Цветные металлы, 2014, №6, –С. 82–86.

83 Хрипченко С. Ю., Оборин П. А. Устройство для перемешивания расплавленного алюминиевого сплава (варианты) // Патент РФ 2567970 С1, приоритет от 05. 08. 2014, публ. 10. 11. 2015, бюл. №31.

84. Khripchenko, S., Use of a travelling magnetic field «rod» inductor for stirring molten metal in an aluminum bath / S. Khripchenko, S. Denisov, V. Dolgikh, F. Pavlinov // Magnetohydrodynamics, 2016, –V. 52, –P. 407-416.

85. Pelton A.D., Petersen S. FactSage Thermochemical Software and Databases. Calphad, 2002, vol. 26(2), pp. 189–228.

86. Bale C.W., Belisle E., Chartrand P., Deckerov S.A., Eriksson G., Hack K., Jung I.-H., Kang Y.B., Melançon J., Pelton A.D., Robelin C., Petersen S. FactSage Thermochemical Software and Databases – Recent Developments. Calphad, 2009, vol. 33(2), pp. 295–311.

87. Bale C.W., Bélisle E., Chartrand P., Deckerov S.A., Eriksson G., Gheribi A.E., Hack K., Jung I.-H., Kang Y.-B., Melançon J., Pelton A.D., Petersen S., Robelin C., Sangster J., Spencer P., Van Ende M.-A. FactSage Thermochemical Software and Databases, 2010–2016. Calphad, 2016, vol. 54, pp. 35–53.

88. Kawanishi S., Yoshikawa T., Tanaka T. Equilibrium Phase Relationship between SiC and a Liquid Phase in the Fe-Si-C System at 1523–1723 K. Materials Transactions, 2009, vol. 50(4), pp. 806–813.

89. Анфилогов, В. Н. Способ карботермического синтеза дисперсных порошков карбида кремния / В. Н. Анфилогов, А. С. Лебедев // заявитель и патентообладатель ФГБУН Институт минералогии УрО РАН, заявлено 24. 06. 2013, опубликовано: 10. 01. 2015 Бюл. № 1.

90. Рембеза, С. И. Термическое окисление карбида кремния / С. И. Рембеза, И. А. Рябина, Д. П. Тимохин. // Вестник Воронежского государственного технического университета. 2007. № 11. – 88 с.

91 Wei J. Largescale synthesis and photoluminescence properties of hexagonal-shaped SiC nanowires/ J. Wei, K. Li, H. Li, D. Hou, Y. Zang, C. Wang // J. Alloys and Compounds. 2008. V. 462. Pp. 271–274.

92. URL: <http://www.us-nano.com/home>

93. <https://metallurgy.zp.ua/termodinamika-vosstanovleniya-kremniya/>

94 Несмеянов, А. Н. Давление пара химических элементов/ А. Н. Несмеянов // М.: Изд. АН СССР. –1961.

95. Пригожин, И., Химическая термодинамика. /И. Пригожин, Р. Дефей// Новосибирск: Наука. - 1966. – 173с.

96. Карапетьянц, М. Х Основные термодинамические константы неорганических и органических веществ. / М. Х. Карапетьянц, М. Л. Карапетьянц // – М. «Химия». – 1968, –472 с.

- 97 Rostovtsev, S. T. Equilibria and Reaction Kinetics in the Si-O-C System / S. T. Rostovtsev, A. K. Ashin, R. V. Ankudinov, O. V. Kostelov., L. Kamkina, V. Phase // *Izvestiya Akademii Nauk SSSR. Metally*, 1972. – V. 6. –P. 34-41.
98. Болгар, А. С., Термодинамические свойства карбидов / А. С. Болгар, А. Г. Турчанин, В. В. Фесенко // Киев: Наукова думка. 1973, – 271 с.
99. Киреев, В. А. Методы практических расчетов в термодинамике химических реакций. //- М. «Химия» 1975 – 528 с.
100. Varin, I. Thermochemical properties of inorganic substances/ I. Varin, O. Knacke, O. Kubaschewski, // *Supplement, Springer-Verlag, Berlin*, 1977, –P. 861.
101. Рябин, В. А. Термодинамические свойства веществ. Справочник. / В. А. Рябин, М. А. Остроумов, Т. Ф. Свит // Л. «Химия». 1977. – 386 с.
102. Гурвич, Л. В. Термодинамические свойства индивидуальных веществ / Л. В. Гурвич, И. В. Вейц, В. А. Медведев, Г. А. Бергман и др. // Справочное издание в 4-х томах. Под ред. Глушко В. П. и др. Москва: Наука, 1978-1982.
103. Галахова, Ф. Я. Диаграммы состояния тугоплавких оксидов. Двойные системы: Справочник / Под ред. Галахова Ф. Я. // Вып. 5. – Ч. 1. – Л. Наука. – 1985. – 284 с.
104. Соловьев, М. Е. Компьютерная химия. / М. Е. Соловьев, М. М. Соловьев. // – М.: СОЛОН-Пресс, 2005. – 536 с.
105. Гаршин, А. П., Конструкционные карбидокремниевые материалы / А. П. Гаршин, В. В. Карлин, Г. С. Олейник, В. И. Островерхое // Л.: Машиностроение, 1975, –152 с.
106. Гаршин, А. П. Машиностроительная керамика / А. П. Гаршин, В. Н. Гропянов, Г. П. Зайцев, С. С. Семенов // Сб.:С. – Петербургский государственный технический университет. – 1997. – 726 с.
107. Шевченко, В. Я. Техническая керамика. / В. Я. Шевченко, С. М. Баринов// М.: Наука, 1993. -187 с.
108. Liu, H. Fabrication of silicon carbide nanowires/carbon nanotubes heterojunction arrays by high-flux Si ion implantation / H. Liu, G. A. Cheng, C. Liang, R. Zheng // *Nanotechnology*, 2008, –V19, –P. 24

109. Matthews, F. L., Composite Materials: Engineering and Science. / F. L. Matthews, R. D. Rawlings // Woodhead Publishing Limited. Cambridge. 1999, – P. 15.
110. Bocker W. et al. Спекание  $\alpha$ -SiC с добавлениями Al. // J. Vid. 1979. -11. №2. -P. 83-85.
111. Гнесин, Г. Г. Спекание материалов на основе карбида и нитрида кремния / Г. Г. Гнесин // Порошковая металлургия, 1984, – №9. – с. 19-26.
112. Любина Дж. Справочник по композиционным материалам: В 2-х кн. Кн. 1 / Под ред. Дж. Любина; Пер. с англ. А. Б. Геллера, М. М. Гельмонта; Под ред. Б. Э. Геллера // –М.: Машиностроение. 1988. - С. 221 – 249.
113. Vogt U. Porous SiC ceramics with oriented structure from natural materials / U. Vogt, A. Herzog, R. Klingner // The American Ceramic Society. Ceramic Engineering and Science Proceedings. 2002. – V. 23, Issue 4, –P. 219.
104. ОСТ 1 90360-85 Магниевые литейные сплавы, отлитые в песчаные формы. Определение микроструктуры, м. 1986, – 28 с.
115. ГОСТ1497-84 Металлы. Методы испытаний на растяжение. М., Стандартиформ, 2008, –23 с.
116. ГОСТ 25. 503–97 Расчеты и испытания на прочность. Методы механических испытаний металлов. Метод испытания на сжатие. 1997, – 26 с.
117. Zakaria, H. M. Microstructural and corrosion behavior of Al/SiC metal matrix composites / H. M. Zakaria // Ain Shams Engineering Journal, 2014, –V. 5, –P. 831-838.
118. Каблов, Е. Н. Инновационные разработки ФГУП «ВИАМ» ГНЦ РФ по реализации «Стратегических направлений развития материалов и технологий их переработки на период до 2030 года/ Е. Н Каблов // Авиационные материалы и технологии, 2015, Т. 34, №1, С. 3 – 33.