

ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ КОМПОНЕНТОВ В СИСТЕМЕ Si–C–O В ПРОЦЕССЕ КАРБОТЕРМИЧЕСКОГО СИНТЕЗА КАРБИДА КРЕМНИЯ

А. С. Лебедев^{1,2,*}, В. Е. Еремяшев^{1,2}, Е. А. Трофимов²,
член-корреспондент РАН В. Н. Анфилогов¹

Поступило 03.05.2018 г.

Приведены результаты моделирования фазовых равновесий в системе Si–C–O при 1400–1700 °С, выполненного с целью теоретического подбора оптимальных условий реализации предлагаемого нами метода карботермического синтеза карбида кремния в реакторах с автономной защитной атмосферой. Установлено, что в зависимости от соотношения исходных компонентов и температуры процесса синтеза его равновесными продуктами могут быть различные сочетания карбида кремния, газовой фазы, остаточного количества оксида кремния и углерода и образующегося при высоких температурах оксидного расплава.

Ключевые слова: карбид кремния, карботермический синтез, свойств, моделирование, состав фаз.

DOI: <https://doi.org/10.31857/S0869-56524845559-562>

Уникальные термические и механические свойства карбида кремния обуславливают его широкое применение при создании новых функциональных материалов конструкционного назначения с использованием методов упрочнения твёрдыми частицами [1]. Поэтому актуальной является задача разработки и совершенствования технологий получения дисперсного SiC для использования его в качестве наполнителя сплавов, специальной конструкционной керамики и создания защитных покрытий [2].

В настоящее время практически весь карбид кремния получают по методу Ачесона [3]. Этот способ получения порошков модификации α -SiC основан на спекании реакционной смеси кварца (SiO_2) и углерода в электропечах при температуре до 2500 °С [4–6]. Преимуществами метода являются возможность использования дешёвого сырья, простота его реализации и относительно низкие энергозатраты. При этом из-за неравномерности нагрева пространства электропечи реакция образования карбида кремния протекает преимущественно вблизи нагревателей. Этим обусловлены основные недостатки метода Ачесона:

невозможность обеспечения высокого выхода синтезируемого SiC и низкая чистота получаемого материала. Помимо этого метод характеризуется относительно высокой продолжительностью процесса (30–40 ч).

Перечисленных недостатков лишён разработанный нами метод карботермического синтеза карбида кремния [7, 8]. Метод предусматривает синтез дисперсного β -SiC в реакторах с автономной защитной атмосферой при температуре 1400–1700 °С.

Практическая реализация производства карбида кремния по предложенному методу и совершенствование этого процесса требуют теоретических расчётов в части анализа фазовых равновесий в системе Si–C–O и подбора соотношения компонентов исходной шихты и температуры синтеза, направленных на максимизацию выхода SiC.

С этой целью нами проведено моделирование фазовых равновесий в системе Si–C–O и построение фазовых диаграмм при температурах 1400–1700 °С. Моделирование выполнено с помощью блока “Phase Diagram” программного пакета “FactSage” (версия 7.0) производства “Thermfact” (Канада) и “GTT Technologies” (Германия) [9, 10] и данных баз SGPS и FToxid. Были использованы данные для графита, алмаза, расплавленного углерода, твёрдого и жидкого кремния, α -SiC и β -SiC, 26 возможных компонентов газовой

¹ Институт минералогии Уральского отделения Российской Академии наук, Миасс Челябинской обл.

² Южно-Уральский государственный университет (национальный исследовательский университет), Златоуст Челябинской обл.

*E-mail: lebedev.a.s@bk.ru

фазы, восьми кристаллических модификаций оксида кремния и шлакового расплава, а также параметра уравнения Редлиха–Кистера, характеризующего расплав кремния и углерода из работы [11]. При расчётах учитывалась возможность появления в системе газовой фазы, а также жидких кремния, углерода и оксида кремния. При этом принималось, что общее давление в системе равно 1 бар.

Результаты моделирования представлены на рис. 1, 2. Изотермические разрезы фазовой диаграммы Si–C–O (рис. 1), рассчитанные для температур 1400 и 1700 °C, указывают на то, в зависимости от соотношения исходных компонентов и температуры процесса его равновесными продуктами могут быть карбид кремния, газовая фаза, оставшиеся оксид кремния и углерод и образующий при высоких температурах оксидный расплав. На диаграммах показаны фазовые области, соответствующие разным сочетаниям этих фаз. Видно, что в зависимости от соотношения количеств 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.

На рис. 2 представлены результаты моделирования соотношений масс равновесных фаз в зависимости от температуры для процессов, происходящих на разрезе C–SiO₂ системы Si–C–O. На рисунках приведён результат расчёта для соотношений масс углерода и оксида кремния C/SiO₂, равных 1:1 (рис. 2а) и 1:2 (рис. 2б). Расчёт

показывает, что при отношениях C/SiO₂, выходящих за эти пределы, синтез карбида кремния проходит не оптимальным образом вследствие большого остаточного содержания одного из исходных компонентов.

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–SiO₂ может происходить при температурах только выше 1514 °C 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 °C, температурах, однако только при соотношениях компонентов, которые лежат вне интересующего нас сечения.

Моделирование также 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 присутствовать в небольшом количестве пары других кремний- и углеродсодержащих веществ.

В соответствии с рис. 2а при соотношении C/SiO₂ = 1:1 значительная часть углерода является избыточной. Однако избыток углерода обеспечивает стабильное образование газовой фазы, необходимой для создания и поддержания защитной атмосферы в зоне синтеза. При исходном отношении масс графита и оксида кремния, равном стехиометрическому 1:1,678, равновесными фазами должны быть только карбид кремния и газовая фаза. Однако при таком соотношении в

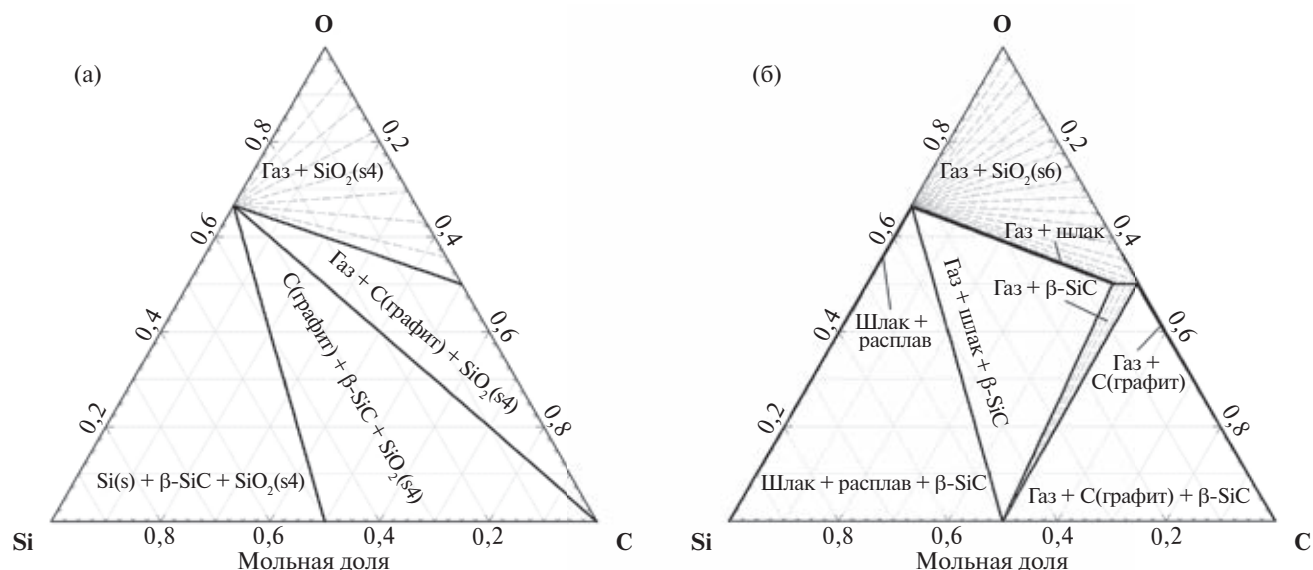


Рис. 1. Фазовая диаграмма системы Si–C–O. Разрез для $T = 1400$ °C (а) и 1700 °C (б).

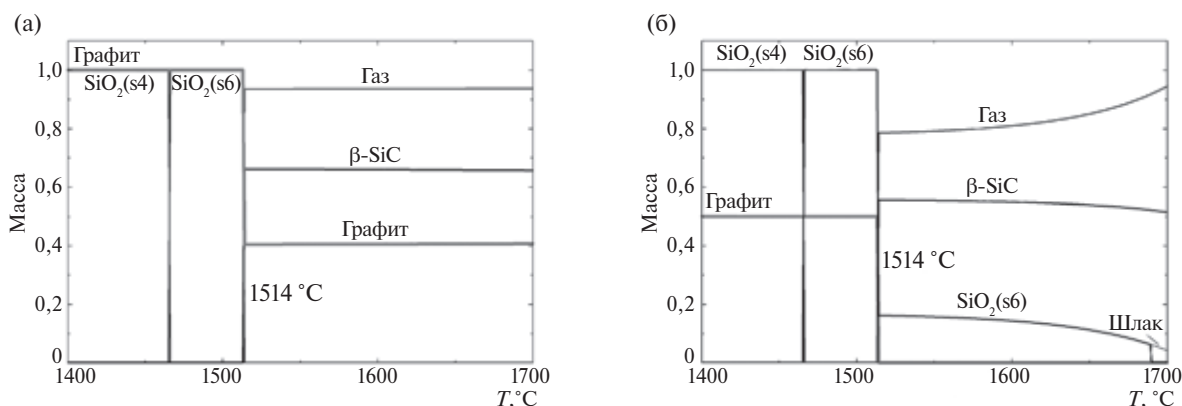


Рис. 2. Результаты моделирования зависимости масс равновесных фаз от температуры для исходного отношения масс C/SiO₂ = 1:1 (а) и C/SiO₂ = 1:2 (б).

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/SiO₂ = 1:2 недостаток углерода приводит к сохранению непрореагировавшего оксида кремния и падению доли синтезируемого карбида кремния, которое особенно выражено при температурах выше 1600 °C (рис. 2б). Поэтому значение 1600 °C определяет верхнюю границу температурного интервала, соответствующего синтезу в оптимальных условиях.

Таким образом, в результате моделирования фазовых равновесий в системе Si–C–O и теоретического подбора оптимальных условий с целью увеличения выхода годного продукта β-SiC при применении метода карботермического синтеза карбида кремния в реакторах с автономной защитной атмосферой нами установлено, что оптимальное значение температуры синтеза соответствует диапазону 1514–1600 °C при отношении массы углерода к массе оксида кремния от 1:1 до 1:1,678. Избыточный углерод обеспечивает стабильное образование газовой фазы, что является необходимым для создания и поддержания защитной атмосферы в зоне синтеза при реализации предлагаемого метода карботермического синтеза карбида кремния в реакторах с автономной защитной атмосферой.

Источник финансирования. Работа выполнена в рамках 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”.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Penchal Reddy M., Shakoор R.A., Gururaj Parande, Vyasaraј Manakari, Ubaid F., Mohamed A.M.A., Manoj Gupta // Progress Nat. Sci.: Materials Int. 2017. V. 27. Iss. 5. P. 606–614.
2. Renbing Wu, Kun Zhou, Chee Yoon, Yue // Progress Materials Sci. 2015. V. 72. P. 1–60.
3. Агеев О. А, Беляев А.Е. Карбид кремния: технология, свойства, применение. Харьков: ИСМА, 2010. 532 с.
4. Hwang Y., Riu D.-H., Kang H.-J., An J.-H., Jung W. S., Chun D., Kim Y. // Int. J. Materials Res. 2014. V. 105. P. 392–396.
5. Martin H.P., Ecke R., Muller E. // J. Europ. Ceram. Soc. 1998. V. 18. P. 1737.
6. Gorovenko V.I., Knyazik V.A., Shteinberg A.S. // Ceram. Int. 1993. V. 19. № 2. P. 129–132.
7. Anfilogov V.N., Lebedev A.S., Ryzhkov V.M., Blinov I.A. // Inorg. Materials. 2016. V. 52. № 7. P. 655–660.
8. Анфилогов В.Н., Лебедев А.С., Рыжков В.М. // ДАН. 2015. Т. 460. № 2. С. 170–172.
9. Bale C.W., Chartrand P., Degterov S.A., Eriksson G., Hack K., Mahfoud R. Ben, Melançon J., Pelton A.D., Petersen S. // Calphad. 2002. V. 26. № 2. P. 189–228.
10. Bale C.W., Bélisle E., Chartrand P., Decterov S.A., Eriksson G., Hack K., Jung I.-H., Kang Y.-B., Melançon J., Pelton A.D., Robelin C., Petersen S. // Calphad. 2009. V. 33. № 2. P. 295–311.
11. Sakiko Kawanishi, Takeshi Yoshikawa, Toshihiro Tanaka // Materials Trans. 2009. V. 50. № 4. P. 806–813.

THERMODYNAMIC ANALYSIS OF THE INTERACTION OF COMPONENTS IN THE Si–C–O SYSTEM IN THE CARBOTHERMIC SYNTHESIS OF SILICON CARBIDE

**A. S. Lebedev^{1,2}, V. E. Eremyashev^{1,2}, E. A. Trofimov²,
Corresponding Member of the RAS V. N. Anfilogov¹**

¹South Urals Federal Research Centre of Mineralogy and Geoecology of the UB RAS,
Miass, Chelyabinsk district, Russian Federation

²Federal State Autonomous Educational Institution of Higher Education
"South Ural State University" (National Research University) Zlatoust, Chelyabinsk district, Russian Federation

Received May 3, 2018

Phase equilibria in the Si–C–O system at temperatures of 1400–1700°C were modeled to theoretically determine the optimal conditions for implementing our proposed method of carbothermic synthesis of silicon carbide in reactors with an autonomous protective atmosphere. It was found that, depending on the ratio between the initial components and the synthesis temperature, the equilibrium products of the synthesis can be various combinations of silicon carbide, a gas phase, residual amounts of silicon oxide and carbon, and an oxide melt formed at high temperatures.

Keywords: silicon carbide, carbothermal synthesis, properties, modeling, phase composition.