НЕОРГАНИЧЕСКИЕ МАТЕРИАЛЫ, 2020, том 56, № 1, с. 22–29

УДК 620.22+546.07+541.18

КАРБОТЕРМИЧЕСКИЙ СИНТЕЗ, СВОЙСТВА И СТРУКТУРА УЛЬТРАДИСПЕРСНОГО ВОЛОКНИСТОГО SiC

© 2020 г. А. С. Лебедев[1, *], А. В. Суздальцев[2, **], В. Н. Анфилогов[1], А. С. Фарленков[2], Н. М. Поротникова[2], Э. Г. Вовкотруб[2], Л. А. Акашев[3]

[1]*Южно-Уральский федеральный научный центр минералогии и геоэкологии УрО Российской академии наук, Ильменский заповедник, Миасс, 456317 Россия*

[2]*Институт высокотемпературной электрохимии УрО Российской академии наук, ул. Академическая, 20, Екатеринбург, 620137 Россия*

[3]*Институт химии твердого тела УрО Российской академии наук, ул. Первомайская, 91, Екатеринбург, 620990 Россия*

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

***e-mail: suzdaltsev_av@mail.ru*

Поступила в редакцию 19.11.2018 г.
После доработки 15.05.2019 г.
Принята к публикации 27.06.2019 г.

В работе кратко изложены результаты карботермического синтеза SiC из природного графита и кварца в реакторе с самоорганизующейся защитной атмосферой CO–SiO и в аргоне при температуре 1600–1650°C. Методами химического, рентгенофазового и спектроскопии комбинационного рассеяния исследованы химический и фазовый состав синтезированного SiC. Определены условия получения порошка SiC с преобладанием 6*H*-SiC- либо 3*C*-SiC-модификации с суммарным содержанием примесей не более 0.3 ppm (за вычетом пленки SiO_2). С помощью сканирующей электронной микроскопии, лазерной дифракции, эллипсометрии и математического описания физической адсорбции изучены структурные и размерные особенности порошка SiC, полученного в реакторе с атмосферой CO–SiO. Установлено, что порошок SiC представлен агломератами пластинчатой формы, средний размер и форма частиц которых унаследованы от размера и формы применяемого при синтезе графита, – от 40 до 60 мкм, с удельной поверхностью 10.4 $м^2/г$. При этом агломераты имеют волокнистую структуру с диаметром волокон от 100 до 300 нм (при образующейся пленке SiO_2 толщиной 53 ± 2 нм).

Ключевые слова: карбид кремния, карботермический синтез, структура, характеризация, эллипсометрия

DOI: 10.31857/S0002337X20010091

ВВЕДЕНИЕ

Карбид кремния (SiC) широко применяется для производства современных композитных материалов, электроники и полупроводниковой техники, конструкционных элементов в ракетостроении и атомной энергетике [1–4]. В последние годы особое внимание уделяется использованию SiC в виде нано- и микроразмерных порошков для упрочнения легких металлов и сплавов [5] и 3*D*-печати [6]. Уникальные свойства ультрадисперсных порошков обусловливают их применение в качестве различных наполнителей, модификаторов сплавов, для получения специальной конструкционной керамики и защитных покрытий.

Наиболее простыми и распространенными методами получения SiC промышленной чистоты являются карботермические методы, заключающиеся в спекании реакционной смеси кварца (SiO_2) и углерода в электропечах при температуре 2500–2600°C [2, 7–10]. Поэтому представляется актуальной оптимизация этого наиболее дешевого и простого способа получения SiC. Так, ранее была показана возможность карботермического синтеза SiC из чистого природного сырья месторождений Южного Урала при пониженной температуре (1600–1650°C) без использования внешней защитной атмосферы [11, 12]. При синтезе в реакционной зоне создается автономная атмосфера, содержащая смесь газов CO и SiO (далее атмосфера CO–SiO). По предварительным измерениям было установлено, что синтезированный карбид модификации 3*C*-SiC имеет оригинальную развитую волокнистую структуру. Однако для определения возможностей использования получаемого SiC необходимы данные о его структуре и свойствах.

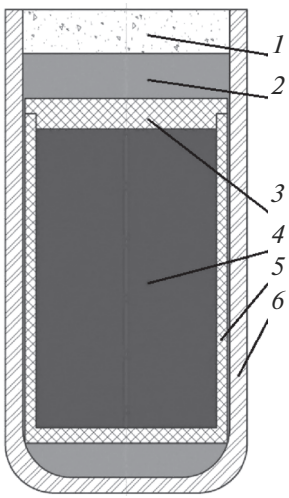

Рис. 1. Схема реактора для карботермического синтеза SiC: *1* – инертный керамический порошок, *2* – защитный слой графита, *3* – крышка из графита, *4* – реакционная смесь, *5* – графитовый тигель, *6* – корундовый тигель.

В работе при помощи комплекса физико-химических методов анализа изучены состав, свойства и структура SiC, полученного новым карботермическим способом с использованием природных реагентов.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Синтез порошка SiC проводили по раннее описанным методикам [11, 12]. Реакционную смесь порошка SiO_2 и графита помещали в графитовый тигель, который находился во внешнем корундовом тигле. Графитовый тигель закрывали графитовой крышкой, на которую насыпали сначала слой графитового порошка, а затем слой керамического порошка, инертного по отношению к корундовому тиглю (рис. 1). Температура синтеза составляла 1600–1650°C.

В процессе синтеза в графитовом тигле создается избыточное давление CO, который медленно удаляется в атмосферу, диффундируя через слои графита и инертного материала. В таких условиях попадание кислорода воздуха в реактор затруднено. Экспериментально подобранные параметры синтеза позволяют получать SiC в печах, работающих и в атмосфере воздуха. Для определения влияния атмосферы на состав SiC был проведен синтез в графитовом тигле в печи с непрерывной продувкой аргоном при аналогичных параметрах.

Состав и структуру полученного порошка исследовали методами масс-спектроскопии с индуктивно связанной плазмой, рентгенофазового анализа, спектроскопии комбинационного рассеяния, сканирующей электронной микроскопии, лазерной дифракции, эллипсометрии и математического описания физической адсорбции [13, 14].

На основе анализа имеющихся работ [8, 15] и моделирования процесса карботермическкого синтеза SiC в открытых системах [16] предполагаем, что формирование SiC предложенным способом включает в себя промежуточную стадию образования газообразного SiO. Возможность формирования SiO в данном случае можно связать с его отводом от фронта реакции за счет протекания последующих реакций, например:

$$SiO_g + C_s = Si_l + CO_g, \quad (1)$$

$$SiO_g + 2C_s = SiC_s + CO_g. \quad (2)$$

Стандартная энергия Гиббса этих реакций при 1600°C составляет –26.1 и –77.0 кДж/моль соответственно.

Для подтверждения гипотезы была проведена серия экспериментов с использованием в качестве источника углерода древесного угля. При изучении полученного материала в объеме остаточных скелетов древесного каркаса обнаружено замещение углерода на SiC и наличие волокон (викерсов), состоящих из SiC (рис. 2).

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Химический и фазовый состав SiC. По данным химического анализа, проведенного методом масс-спектрометрии с индуктивно-связанной плазмой (ICP-MC) с пределом обнаружения 0.01–0.1 ppm, полученные в атмосфере CO–SiO и в атмосфере аргона порошки SiC содержали (не более, ppm): 0.24 Al, 0.04 Fe, 0.01 Ti, остальные (Ca, B, Cu, Mg, Mn, V) – не более 0.01. Таким образом, чистота SiC, синтезированного из природных реагентов, не уступает чистоте порошков SiC, полученных другими способами [7–10].

В табл. 1 приведен фазовый состав порошков SiC по данным количественного рентгенофазового анализа (QXRD). Диапазоны значений определены исходя из нескольких серий экспериментов по синтезу SiC. После отжига остаточного углерода продукт, полученный в атмосфере CO–SiO, содержит до 85.8 мас. % SiC, а продукт, полученный в атмосфере аргона, – до 99.6 мас. % SiC (с учетом аморфной фазы). Остальная часть продукта представлена SiO_2, образованным в результате окисления SiC при синтезе и отжиге углерода. Это подтверждают данные рентгенофазового анализа (XRD).

На рис. 3 представлены дифрактограммы порошка SiC, синтезированного в атмосфере CO–SiO. До отжига (дифрактограмма *1*) при углах ~24°–25° наблюдается пик остаточного углерода с весовым содержанием до 65% (табл. 1). Как было отмечено ранее [11], избыток углерода необходим для полного протекания реакции образования SiC. Также на дифрактограмме при углах 21°–22° присут-

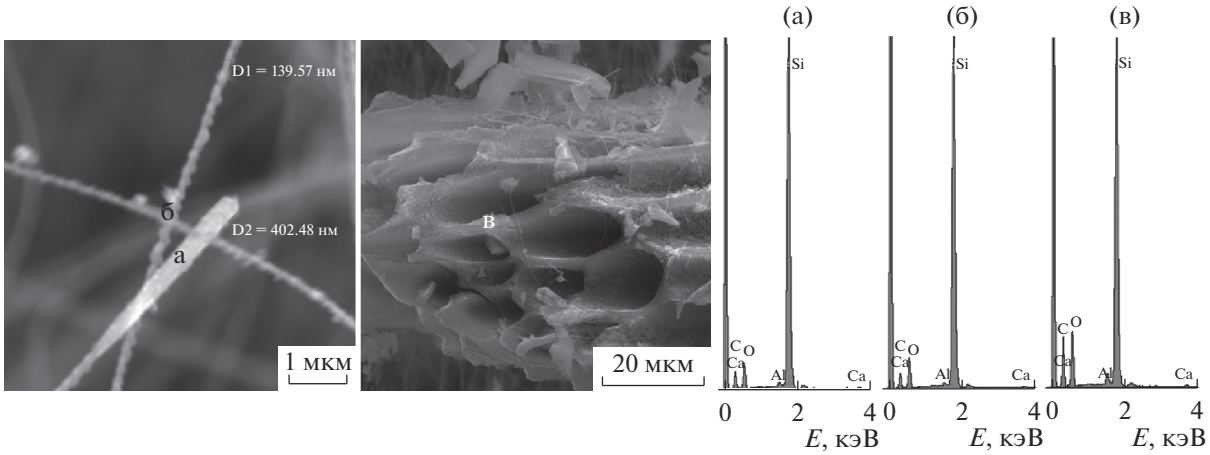

Рис. 2. Микрофотографии остаточного каркаса древесного угля с частичным замещением карбидом кремния с составом в исследуемых точках.

ствует пик SiO_2. На рис. 4 даны дифрактограммы порошка SiC, синтезированного в атмосфере аргона. В исследуемом порошке до отжига (дифрактограмма *3*) наблюдается до 59% остаточного исходного углерода. Пик при углах 21°–22° на дифрактограмме отсутствует. Для сравнения на рис. 3 и 4 приведены дифрактограммы чистого кристаллического порошка SiC фирмы Saint Gobain (SG) [17]. Основные пики SiC, соответствующие углам 34.5°—36.5°, 41°—42° и 59.5°—60.5°, присутствуют на всех дифрактограммах. При этом пики, соответствующие углам 33.5°—34.5°, 37.5°—38.5°, 45°—45.5°, 54°—55.5° и 65°—66°, указывают на присутствие в продукте SiC гексагональной модификации (6*H*-SiC).

Сравнивая результаты, можно отметить, что порошок SiC, полученный в атмосфере CO–SiO, преимущественно представлен модификацией 3*C*-SiC, в то время как порошок SiC, полученный в аргоне, а также порошок SiC от Saint Gobain содержат гексагональную модификацию 6*H*-SiC (рис. 3 и 4).

Спектры комбинационного рассеяния в диапазоне 400–2000 см$^{-1}$ для образцов SiC, полученных в атмосфере CO–SiO (кривая *2*) и в аргоне (кривая *4*), после отжига остаточного углерода приведены на рис. 5. Линия 793 см$^{-1}$ характерна для модификации 3*C*-SiC [18]. В диапазоне 100–750 см$^{-1}$ у образца *4* никаких особенностей не выявлено. У образца *2* наблюдается линия 502.3 см$^{-1}$, которая может соответствовать как остаточному кремнию, так и модификации 6*H*-SiC [18]. Отсутствие резких особенностей в диапазоне 100–750 см$^{-1}$ для спектра образца *2* указывает на преобладание модификации 3*C*-SiC. Также на обоих спектрах присутствуют линии, характерные для связей C–C, в частности, у образца *4* линии 1368.0, 1511.3, 1585.0 см$^{-1}$, близкие к графиту, а у образца *2* линия 1506 см$^{-1}$, соответствующая углероду со структурой, близкой к фуллерену.

Для сравнения приведен спектр комбинационного рассеяния SiC производства Saint Gobain (SG) [17]. Положения основных линий 793 см$^{-1}$ в спектрах *2*, *4* и SG совпадают. При этом помимо линий модификации 3*C*-SiC в спектре SG присутствуют линии 204, 266, 776 см$^{-1}$, характерные для модификации 4*H*-SiC. Различия в спектрах вызваны тем, что карбид компании производства Saint Gobain представляет собой кристаллический порошок с размером зерен >1 мкм, в то время как SiC, полученный в данной работе, имеет волокнистую структуру с диаметром волокон ~300 нм, в результате чего основные полосы становятся более широкими.

Структура SiC. С целью уточнения механизма формирования SiC в атмосфере CO–SiO сначала

Таблица 1. Состав полученных образцов SiC по данным QXRD

Образец	Атмосфера синтеза	Отжиг	*C*, мас. %			
			SiC	SiO_2	графит	аморфная фаза
1	CO–SiO	–	23.7–27.9	<1	65	–
2		+	71.9–74.8	1	<1	9.8–11.0
3	Ar	–	35.5–38.2	Следы	59	–
4		+	92.0–94.2	0	<1	4.2–5.4

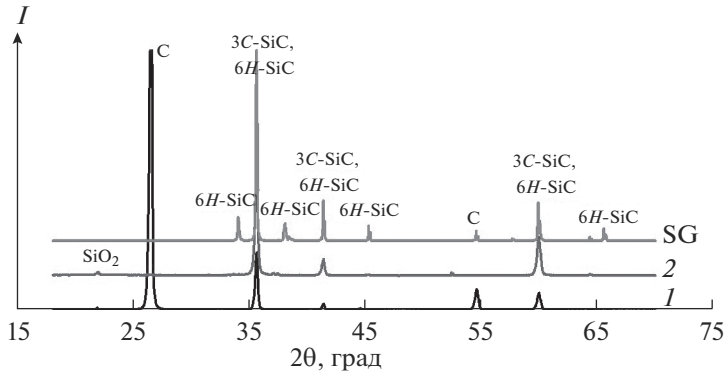

Рис. 3. Дифрактограммы порошков SiC после синтеза в атмосфере CO–SiO до (*1*) и после (*2*) выжигания избыточного углерода (номера дифрактограмм соответствуют номерам образцов в табл. 1).

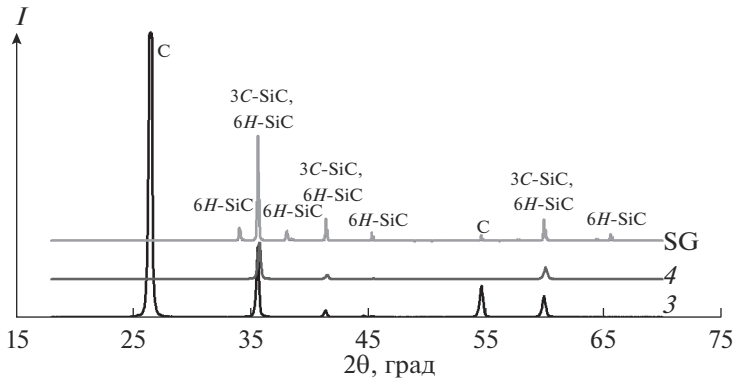

Рис. 4. Дифрактограммы порошков SiC после синтеза в атмосфере аргона до (*3*) и после (*4*) выжигания избыточного углерода (номера дифрактограмм соответствуют номерам образцов в табл. 1).

был исследован образец *1*, полученный до отжига остаточного углерода. Микрофотография образца и электронные спектры в разных точках образца приведены на рис. 6. В объеме образца присутствуют частицы с практически полным замещением углерода на SiC (рис. 6, точка а), а также зерна углерода с минимальным содержанием кремния (в виде SiC) на поверхности (рис. 6, точка б). В целом полученный порошок состоит из волокон SiC, образовавшихся на поверхности частиц графита. При этом образец *1* не содержал остаточные частицы SiO_2 (табл. 1). Это подтверждает возможность образования SiO в ходе синтеза.

На рис. 7 приведены микрофотографии образца SiC, полученного в атмосфере CO–SiO, после отжига углерода при разном увеличении. Из микрофотографий видно, что графитовый каркас был полностью выжжен, и полученный продукт пред-

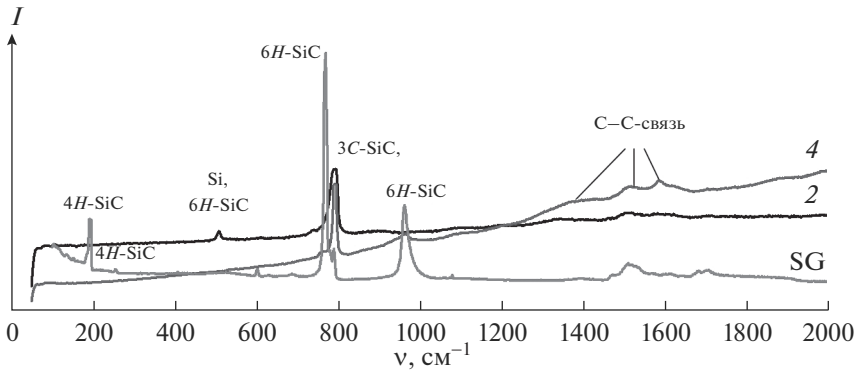

Рис. 5. Спектры комбинационного рассеяния порошков SiC, полученных в атмосфере CO–SiO (*2*), аргоне (*4*), а также компанией Saint Gobain (SG) [17] (номера кривых соответствуют номерам образцов в табл. 1).

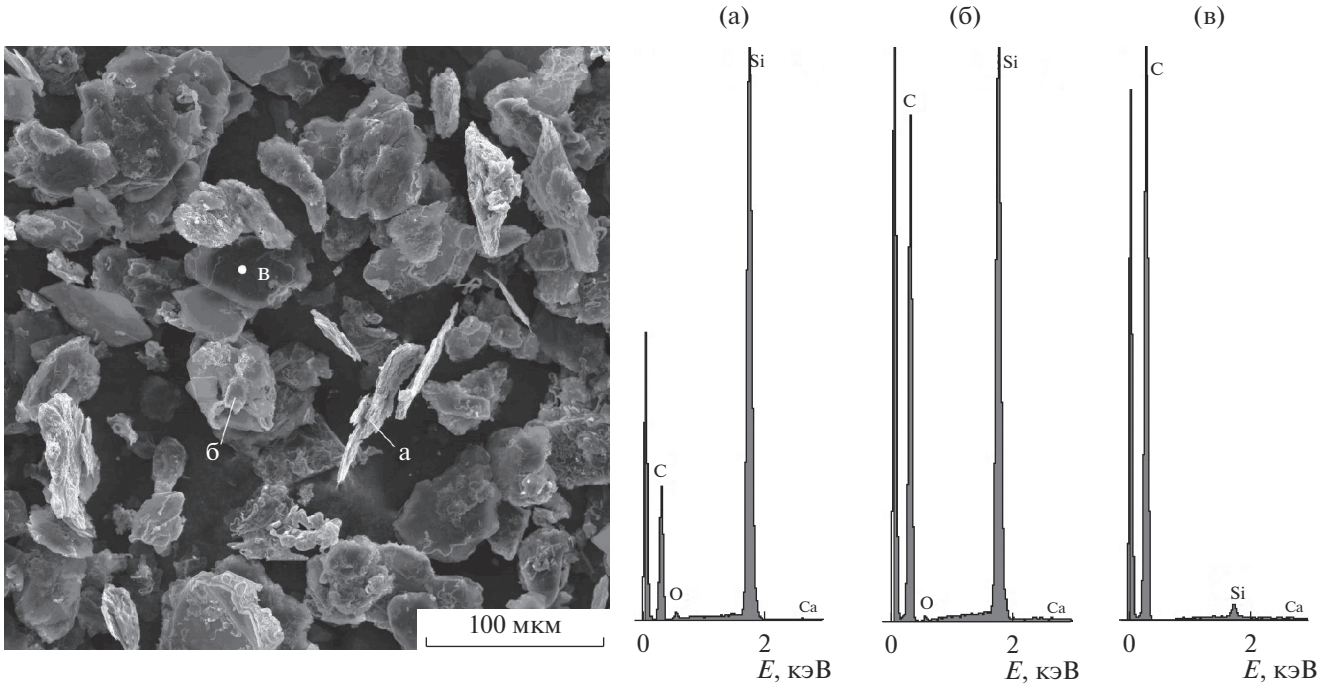

Рис. 6. Микрофоторгафии образца SiC, полученного в атмосфере CO–SiO, до отжига углерода с составом в исследуемых точках: а – ребро пластинки графита; б и в – середины пластинок графита.

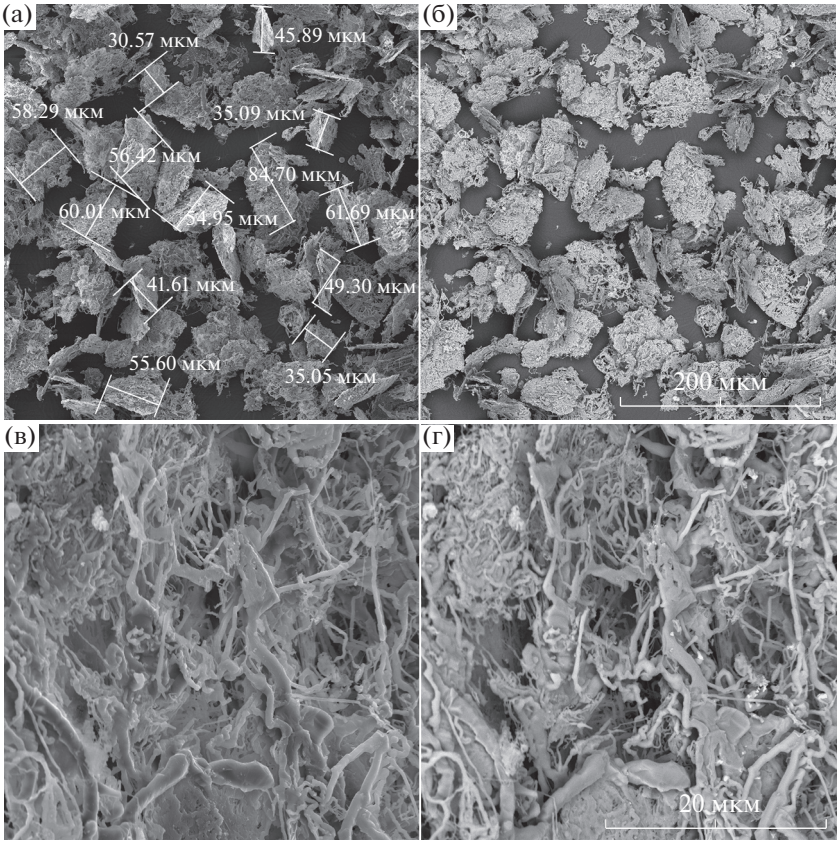

Рис. 7. Микрофотографии образца SiC, полученного в атмосфере CO–SiO, после отжига углерода при разном увеличении.

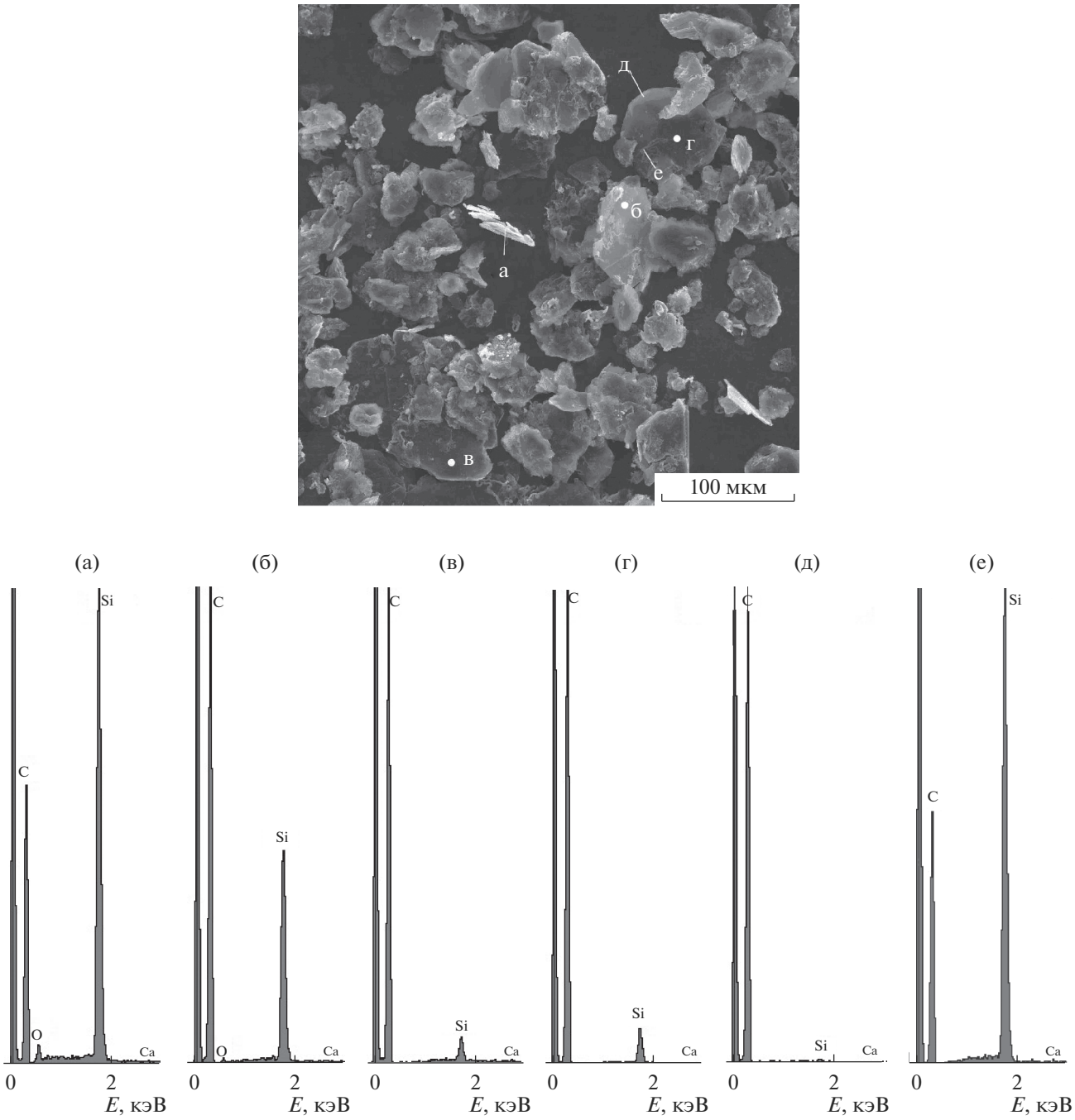

Рис. 8. Микрофотографии образца SiC, полученного в атмосфере аргона, до отжига углерода с составом в исследуемых точках: а – частица SiC без графита; б, в и г – середины пластинок графита с разным содержанием Si; д – край пластинки графита; е – волокно SiC, образованное на поверхности графита.

ставляет собой агломераты, состоящие из SiC волокнистой формы.

Аналогичными микрофотографиями характеризуются образцы SiC, полученные в атмосфере аргона до и после (рис. 8 и 9) отжига остаточного углерода. После отжига в порошке наблюдаются остаточные каркасы волокнистого SiC. В целом, в ряде экспериментов по карботермическому синтезу показана идентичность структуры SiC, полученного в атмосфере CO–SiO и в аргоне. Также установлено, что эффективность процесса синтеза во многом определяется размерами частиц графита и SiO_2 в шихте.

На рис. 10 приведены кривые распределения по размерам частиц порошка SiC, полученного в атмосфере CO–SiO, после отжига углерода. По

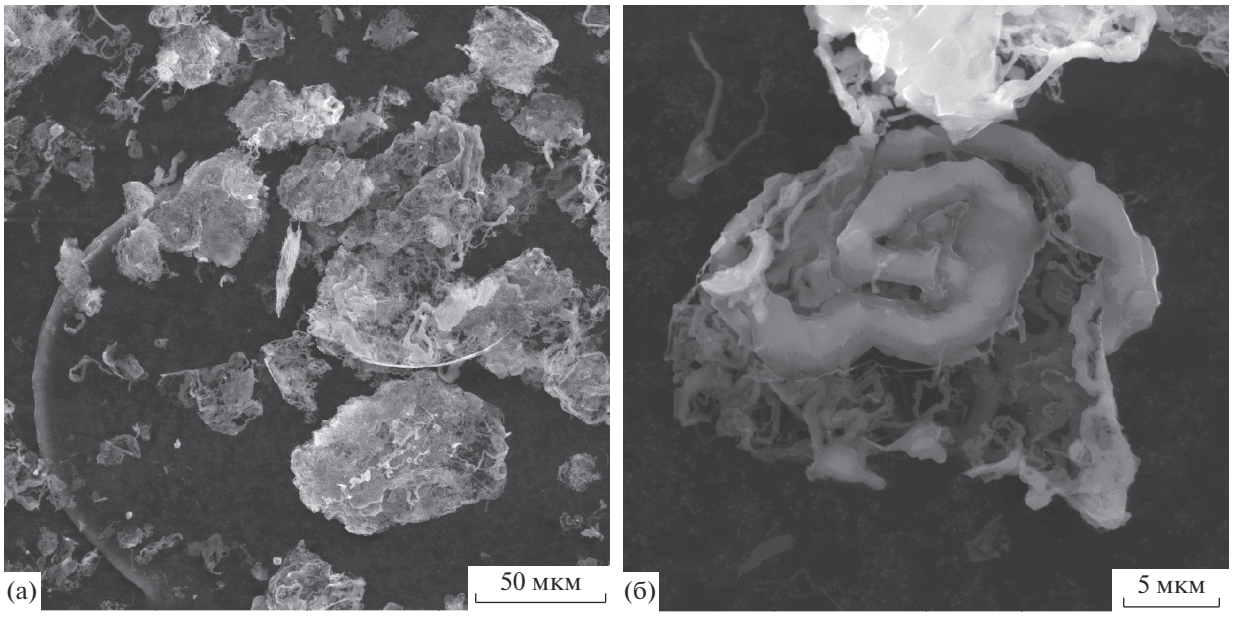

Рис. 9. Микрофотографии образца SiC, полученного в атмосфере аргона, после отжига углерода при разном увеличении.

количеству преобладают частицы со средним размером от 0.3 до 0.8 мкм, а по объему – частицы с размером от 10 до 100 мкм. Удельная поверхность порошка SiC, оцененная исходя из изотермы адсорбции азота, составила 10.24 ± 0.43 м^2/г. Удельный объем монослоя порошка – 2.3517 мл/г. Количество остаточной адсорбированной влаги при измерениях не превышало 0.1%.

При помощи эллипсометрических измерений с последующей аналитической оценкой было установлено, что в ходе синтеза и последующего хранения на поверхности порошка SiC за счет окисления образуется пленка SiO_2 толщиной 53 ± 2 нм.

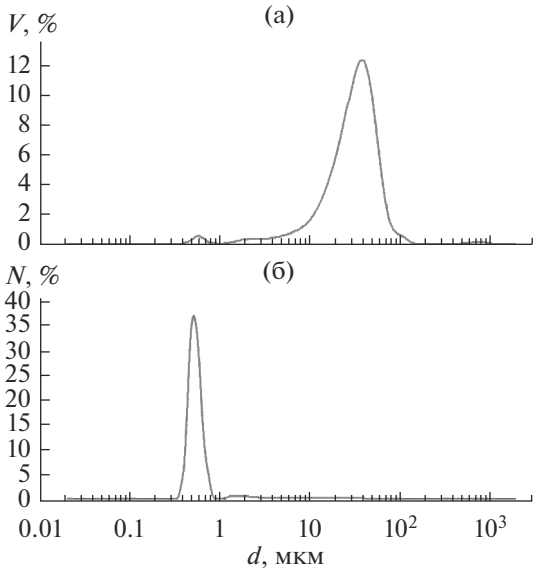

Рис. 10. Кривые распределения частиц порошка SiC, полученного в атмосфере CO–SiO, после отжига углерода: а – по количеству, б – по объему.

Из результатов следует, что состав и структура порошка SiC, полученного при 1600–1650°C в реакторе с атмосферой CO–SiO, обладают определенной уникальностью в сравнении с порошками SiC, полученными другими методами. Преимущественно это связано со структурой исходных природных реагентов. При этом важно отметить, что карбид отличается однородностью состава и структуры по всему объему в сравнении с традиционными карботермическими методами получения.

Таким образом, разработанный способ позволяет с большей эффективностью получать порошки SiC контролируемого состава и структуры, что актуально для производства материалов широкого назначения.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Исследованы состав, структура и некоторые физические характеристики SiC, полученного в самоорганизующейся защитной атмосфере с использованием в качестве реагентов особо чистого природного кварца и порошка природного графита. Показана возможность получения высокочистого SiC оригинальной волокнистой структуры. На основании литературных данных и полученных экспериментальных результатов сделано предположение, что синтез SiC включает в себя стадию образования газообразного SiO, который взаимодействует с графитом и газообразным CO с образованием SiC.

Установлено, что полученный порошок SiC представлен модификацией 3*C*-SiC преимущественно в виде агломератов пластинчатой формы со средним размером частиц от 40 до 60 мкм и удельной поверхностью 10.4 $м^2/г$, при этом агломераты имеют волокнистую нитевидную структуру с диаметром волокон от 100 до 300 нм (при образующейся пленке SiO_2 толщиной 53 ± 2 нм).

БЛАГОДАРНОСТЬ

Работа выполнена при поддержке комплексной программы фундаментальных научных исследований УрО РАН № 18-10-5-16 “Создание керамических и металлокерамических композитов на основе ультрадисперсного карбида кремния” с использованием оборудования ЦКП “Состав вещества” Института высокотемпературной электрохимии УрО РАН.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Silicon Carbide – Materials, Processing and Applications in Electronic Devices // Ed. Mukherjee M. InTech. 2011. https://doi.org/10.5772/852

2. Карбид кремния: технология, свойства, применение / Под ред. Агеева О.А., Беляева А.Е. Харьков: ИСМА, 2010.

3. *Zhao D.L., Luo F., Zhou W.C.* Microwave Absorbing Property and Complex Permittivity of Nano SiC Particles Doped with Nitrogen // J. Alloys Compd. 2010. V. 490. P. 190–194. https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2009.09.008

4. *Zhang B., Li J., Sun J., Zhang S., Zhai H., Du Z.* Nanometer Silicon Carbide Powder Synthesis and Its Dielectric Behavior in the GHz Range // J. Eur. Ceram. Soc. 2002. V. 22. P. 93–99. https://doi.org/10.1016/S0955-2219(01)00248-5

5. *Smirnov S., Vichuzhanin D., Nesterenko A., Smirnov A., Pugacheva N., Konovalov A.* A Fracture Locus for a 50 Volume-Percent Al/SiC Metal Matrix Composite at High Temperature // Int. J. Mater. Forming. 2017. V. 10. P. 831–843. https://doi.org/10.1007/s12289-016-1323-6

6. *Hwa L.Ch., Rajoo S., Noor A.M., Ahmad N., Uday M.B.* Recent Advances in 3D Printing of Porous Ceramics: A Review // Curr. Opinion Solid State Mater. Sci. 2017. V. 21. P. 323–347. https://doi.org/10.1016/j.cossms.2017.08.002

7. *Martin H.P., Ecke R., Muller E.* Synthesis of Nanocrystalline Silicon Carbide Powder by Carbothermal Reduction // J. Eur. Ceram. Soc. 1998. V. 18. P. 1737.

8. *Hwang Y., Riu D.-H., Kang H.-J., An J.-H., Jung W.S., Chun D., Kim Y.* Carbothermal Synthesis of β-SiC Powders from Silicon and SiO_2-Coated Carbon Powders // Int. J. Mater. Res. 2014. V. 105. P. 392–396. https://doi.org/10.3139/146.111026

9. *Kimoto T., Cooper J.A.* Fundamentals of Silicon Carbide Technology: Growth, Characterization, Devices and Applications. 2014. https://doi.org/10.1002/9781118313534

10. *Mukasyan A.S., Lin Y.-Ch., Rogachev A.S., Moskovskikh D.O.* Direct Combustion Synthesis of Silicon Carbide Nanopowder from the Elements // J. Am. Ceram. Soc. 2013. V. 96. P. 111–117. https://doi.org/10.1111/jace.12107

11. *Анфилогов В.Н., Лебедев А.С., Рыжков В.М., Блинов И.А.* Карботермический синтез наноразмерного карбида кремния в автономной защитной атмосфере // Неорганические материалы. 2016. Т. 52. № 7. С. 712–717. https://doi.org/10.1134/S0020168516070025

12. *Анфилогов В.Н., Лебедев А.С.* Способ карботермического синтеза дисперсных порошков карбида кремния: Патент РФ 2537616, приоритет от 24.06.2013, публ. 10.01.2015. БИ. № 1.

13. *Останина Т.Н., Рудой В.М., Никитин В.С., Даринцева А.Б., Залесова О.Л., Поротникова Н.М.* Определение поверхности дендритных электролитических порошков цинка и оценка ее фрактальной размерности // Изв. вузов. Порошковая металлургия и функциональные покрытия. 2014. № 3. С. 15–20. https://doi.org/10.3103/S1067821216010120

14. *Попов Н.А., Акашев Л.А., Кочедыков В.А., Шевченко В.Г.* Термическое окисление поверхности интерметаллида Al_3Y // Расплавы. 2013. № 1. С. 55–60.

15. *Zhang J., Li W., Jia Q., Lin L., Huang J., Zhang Sh.* Molten Salt Assisted Synthesis of 3*C*-SiC Nanowire and Its Photoluminescence Properties // Ceram. Int. 2015. V. 41. P. 12614–12620. https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2015.06.089

16. *Лебедев А.С., Еремяшев В.Е., Трофимов Е.А., Анфилогов В.Н.* Термодинамический анализ взаимодействия компонентов в системе Si–C–O при карботермическом синтезе карбида кремния // Доклады Академии наук. 2019. Т. 484(5). С. 559–562. https://doi.org/10.1134/S0012500819020046

17. *Wei J., Li K., Li H., Hou D., Zang Y., Wang C.* Large-Scale Synthesis and Photoluminescence Properties of Hexagonal-Shaped SiC Nanowires // J. Alloys Compd. 2008. V. 462. P. 271–274. https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2007.08.014

18. *Nakashima S., Harima H.* Raman Investigation of SiC polytypes // Phys. Status Solidi A. 1997. V. 162. P. 39–64. https://doi.org/10.1002/1521-396X(199707)162:1<39::AID-PSSA39>3.0.CO;2-L