

**СИНТЕЗ ВЫСОКОКАЧЕСТВЕННЫХ СУПЕРТОНКИХ  
КОНСТРУКЦИОННЫХ ПОРОШКОВ КАРБИДА КРЕМНИЯ**

**А. И. Карелин<sup>1</sup>, В. А. Карелин<sup>2</sup>, Е. Д. Домашев<sup>3</sup>, В. Е. Домашев<sup>3</sup>,  
А. П. Юферова<sup>4</sup>, Р. А. Абубекеров<sup>5</sup>**

<sup>1</sup> НПО "Радиевый институт им. В. Г. Хлопина", Россия, С.-Петербург

<sup>2</sup> Северский государственный технологический институт, Россия, Северск

<sup>3</sup> Институт технической теплофизики НАН Украины, Украина, Киев

<sup>4</sup> Сибирский химический комбинат, Россия, Северск

<sup>5</sup> АО "Украинская металлургическая корпорация", Украина, Киев

Проведены синтез и исследования опытных образцов карбида кремния, полученных по разработанной авторами технологии из механически активированного элементного тонкодисперсного кремния и пиролизически полученной сажи. Показано, что в результате синтеза образуются высокочистые порошки карбида кремния ( $\alpha$ - и  $\beta$ - фазы) наноразмерного гранулометрического состава с содержанием диоксида кремния, не превышающим 1 - 2 % мас.

Современные машиностроительная, металлургическая, химическая и энергетическая отрасли промышленности предъявляют высокие требования к конструкционным материалам для изготовления изделий. К таким требованиям, которые не могут обеспечить металлы и сплавы, относятся: высокая химическая стойкость, жаропрочность и жаростойкость изделий при высоких механических и термических нагрузках, малая удельная плотность, низкая себестоимость и экологически чистая технология их производства.

В передовых высокоразвитых странах мира общепризнано, что указанным требованиям наиболее полно соответствуют конструкционные керамические материалы. Уровень технического развития любой страны определяется наличием промышленного производства конструкционных керамических материалов и керамических изделий на их основе [1, 2].

По оценкам зарубежных экспертов в США рост производства тонкой керамики составил к 2000 г. 9,1 % в год, объем производства достиг 8,45 млрд долл. Наибольший интерес представляют конструкционные керамические материалы из карбида и нитрида кремния.

Во всем мире карбид кремния получают в промышленном масштабе по методу Ачесона [3] из диоксида кремния по реакции



На рис. 1 приведена схема процесса производства карбида кремния общего назначения.

В практике получения высококачественной конструкционной керамики рекомендуется использовать чистые гомогенные порошки тонкодисперсного (субмикронного), монофракционного состава с равноосной формой частиц, обладающих одинаковой активностью к спеканию. Названный комплекс отличительных характеристик карбидокремниевых порошков (а не отдельные индивидуально достигнутые характеристики) обеспечивают их высокое качество, превышающее выпускаемые аналоги передовых фирм.

На рис. 2 представлена принципиальная технологическая схема синтеза высококачественных супертонких конструкционных порошков карбида кремния [4].

Исходный материал – порошок металлургического кремния отмывают от примесей железа, алюминия и кальция по описанным в научной литературе методикам до чистоты 99,95 – 99,97 % мас. по кремнию.

Затем на установке с реактором в "затопленных струях" проводят тонкое измельчение, механическую активацию и классификацию отмытого порошка.

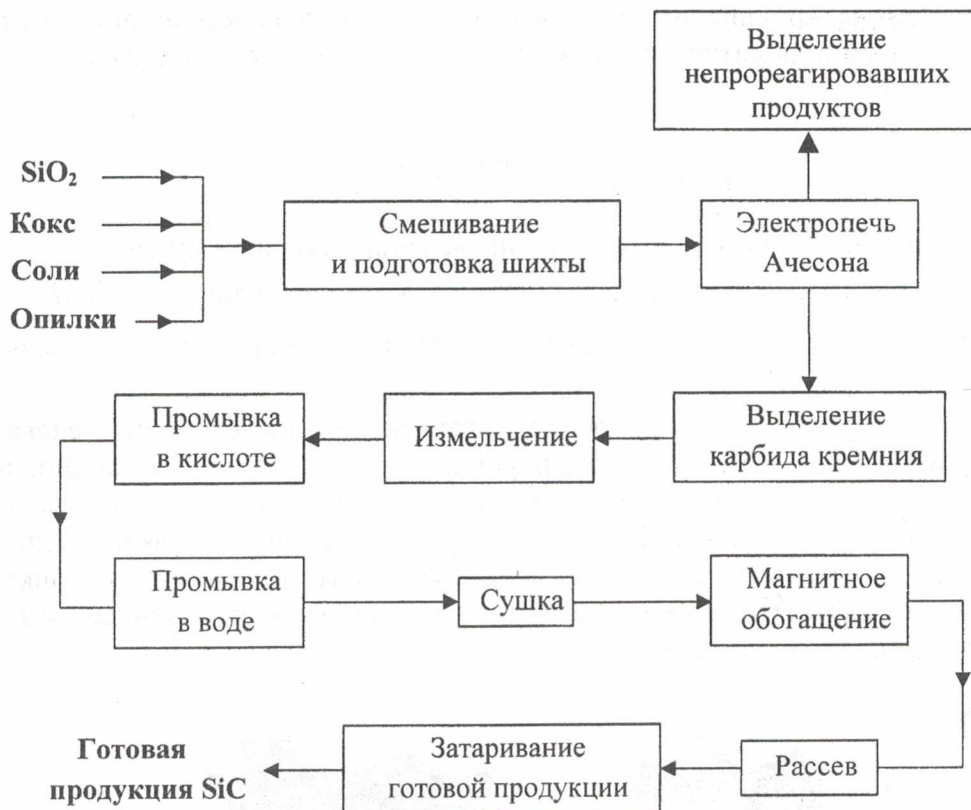
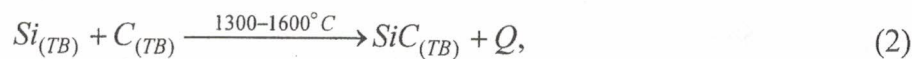


Рис. 1. Принципиальная технологическая схема процесса производства карбида кремния.



Рис. 2. Принципиальная технологическая схема производства по выпуску супертонких порошков карбида (SiC) и нитрида (Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>) кремния.

Синтез карбида кремния проводят в вакуумной электрической печи из исходных элементов – кремния и пиролизически полученного углерода – в соотношении 1 : 1 при 1300 – 1600 °С по реакции



где Q – количество тепла, выделяющегося при проведении реакции, кДж/моль.

Для синтеза используют тонкие фракционированные порошки кремния  $d_{95}^{cp} \leq 1,0$  мкм и  $d_{95}^{cp} \leq 5,0$  мкм по 200 г каждой фракции ( $d_{95}^{cp}$  - средний размер частиц, составляющий не менее 95 % от общего количества частиц, мкм).

Методами дифракционной электронной микроскопии проведены исследования морфологии, гранулометрии и фазового состава порошка кремния. На рис. 3 показано, что частицы этого порошка являются в основном тонкими пластинами и имеют осколочную форму.

Пластинки не содержат внутрифазных и межфазных границ, т.е. являются однофазными монокристаллами (см. рис. 3, а и б). В отдельных случаях (см. рис. 3, в) в пластинках наблюдается дефектная субструктура в виде дислокационных сеток, расположенных, как правило, вдоль границ, окаймляющих кристаллиты.

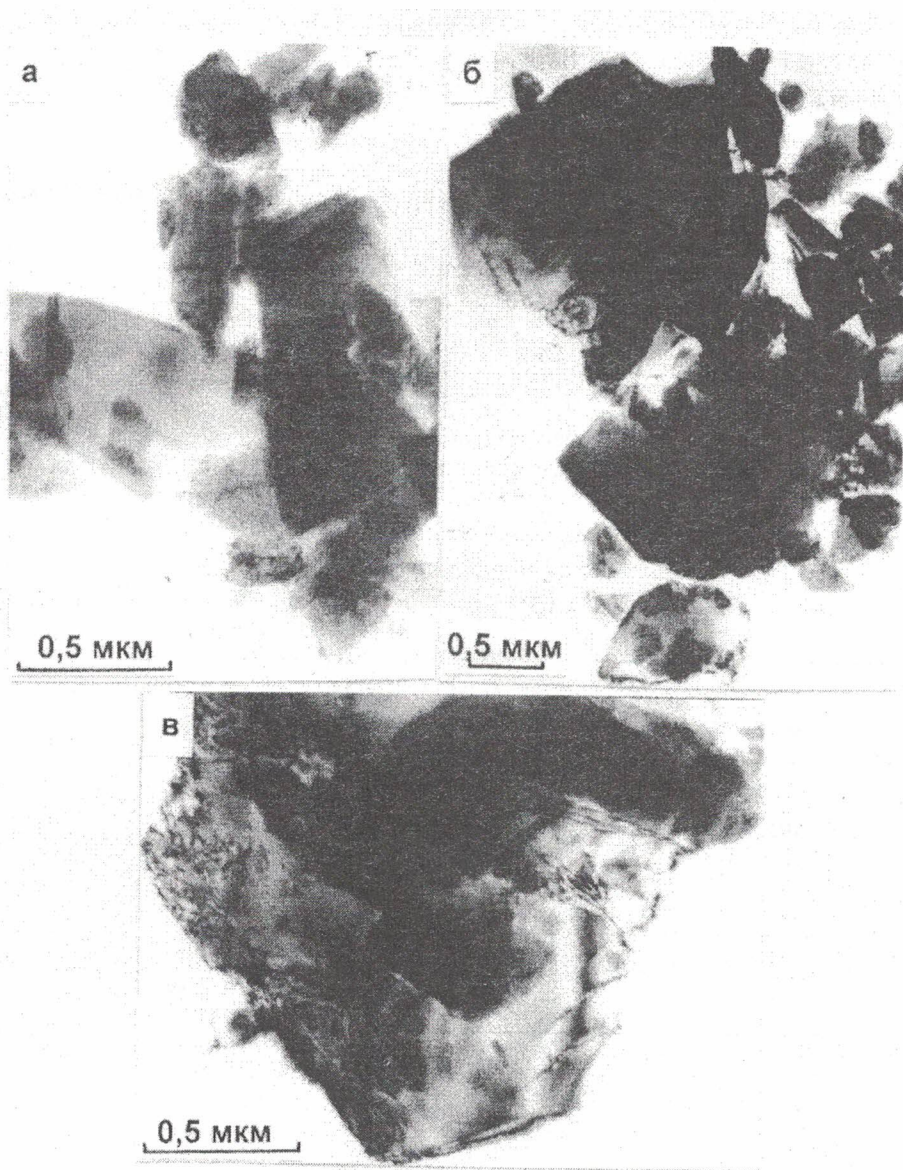


Рис. 3. Электронно-микроскопическое изображение кристаллитов порошка кремния.

Одной из причин формирования дислокационной субструктуры может быть механический способ приготовления порошка кремния. Необходимо отметить, что дислокационная субструктура способствует увеличению коэффициента диффузии вторых элементов, ускоряя процесс науглероживания материала. Средний размер частиц  $d = 274,8$  нм ( $\sigma = 221,3$  нм). Гистограмма размеров частиц представлена на рис. 4.

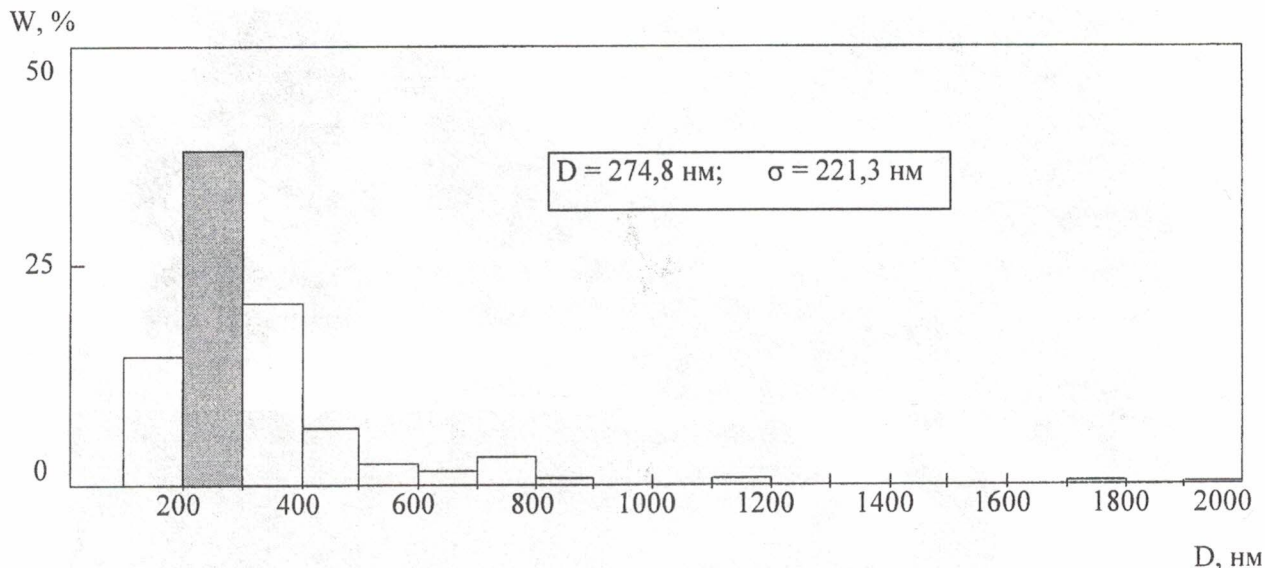


Рис. 4. Распределение частиц порошка кремния по размерам:  
D – размер частиц, нм;  $\sigma$  – среднее квадратическое отклонение, нм.

Из рис. 4 отчетливо видно, что распределение частиц порошка кремния по размерам может быть описано логарифмическим нормальным законом. Характерной особенностью является наличие в пробе некоторого количества частиц, размеры которых существенно (примерно в семь раз) превышают размеры основной массы частиц, однако количество таких частиц в общей массе не превышает 2 – 3 %.

Синтез карбида кремния проводят печным способом в среде аргона при заданных температурах в течение 4 ч. После охлаждения печи синтезированные порошки карбида кремния термически обрабатывают с целью удаления избытка углерода в открытой электропечи в течение 8 ч, осуществляя перемешивание через 4 ч.

Были выполнены исследования гранулометрического и фазового составов полученных образцов карбида кремния.

#### Образец карбида кремния, синтезированный при 1300 °С

В результате проведенных электронно-микроскопических исследований, представленных на рис. 5, установлено, что синтезированный порошок SiC имеет следующий фазовый состав:  $\alpha$ -SiC,  $\beta$ -SiC, SiO<sub>2</sub> и графит.

Морфология частиц – сферы. Частицы  $\alpha$ -SiC (рис. 6а) и  $\beta$ -SiC (рис. 6б) располагаются в виде конгломератов размерами 1 мкм и более.

Частицы графита (рис. 6в) с гексагональной и кубической кристаллическими решетками располагаются в виде скоплений малого количества частиц или в виде отдельно расположенных частиц.

Диоксид кремния (SiO<sub>2</sub>) наблюдался в виде частиц сферической формы совместно с частицами карбидной фазы. Выделить частицы диоксида кремния отдельно не удастся. Кремний кристаллический в свободном состоянии не обнаружен.

По частоте обнаружения данных фаз при индировании микроэлектронограмм была произведена оценка их содержания в анализируемой пробе: карбид кремния ~70 % ( $\alpha$ -SiC – ~47 %,  $\beta$ -SiC – ~23 %), графит ~23 %, диоксид кремния ~7 %. Необходимо отметить, что

разделение карбидной фазы на  $\alpha$ - и  $\beta$ -модификации методами электронной микроскопии не совсем корректно, поскольку соответствующие (наиболее интенсивные) рефлексы данных модификаций имеют близкие значения радиус-векторов, что затрудняет достоверное индентифицирование микроэлектронограмм.

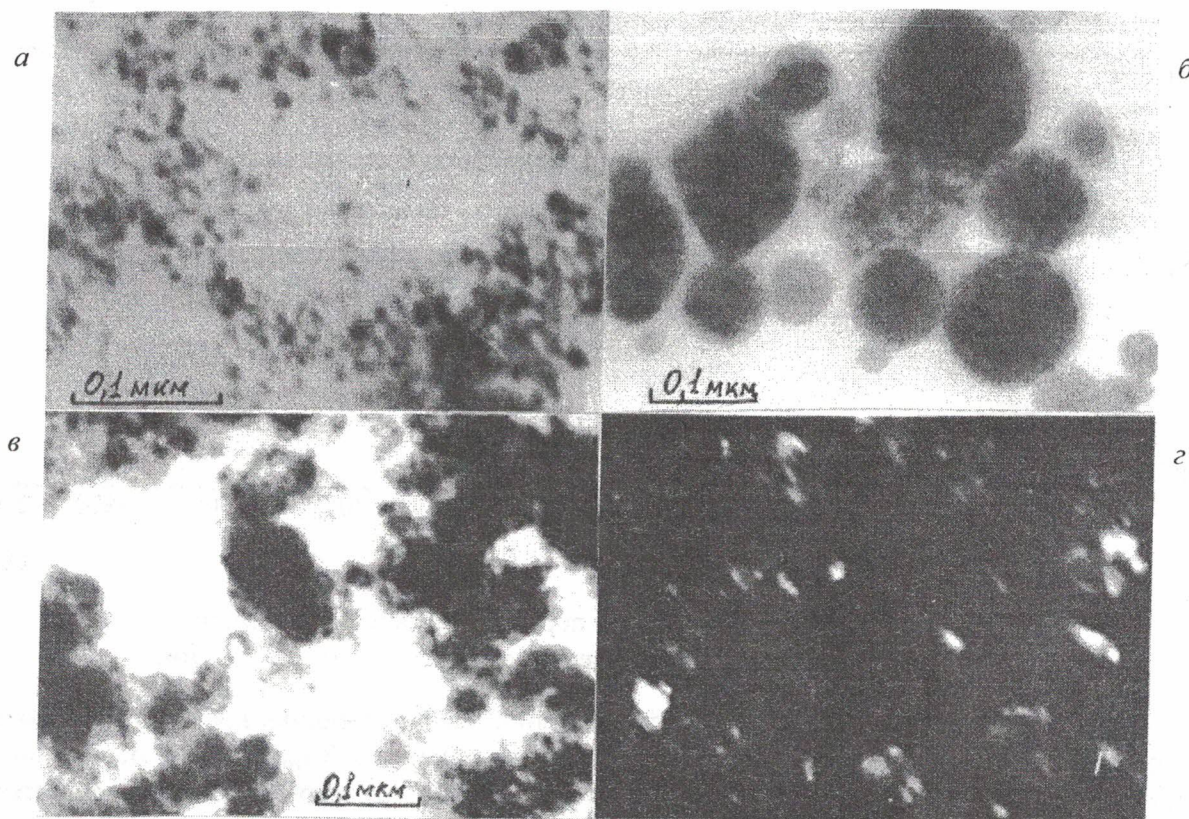


Рис. 5. Электронно-микроскопическое изображение кристаллитов карбида кремния (SiC): а -  $\beta$ -SiC; б - С-графит; в -  $\alpha$ -SiC (в светлом поле); г -  $\alpha$ -SiC (в темном поле).

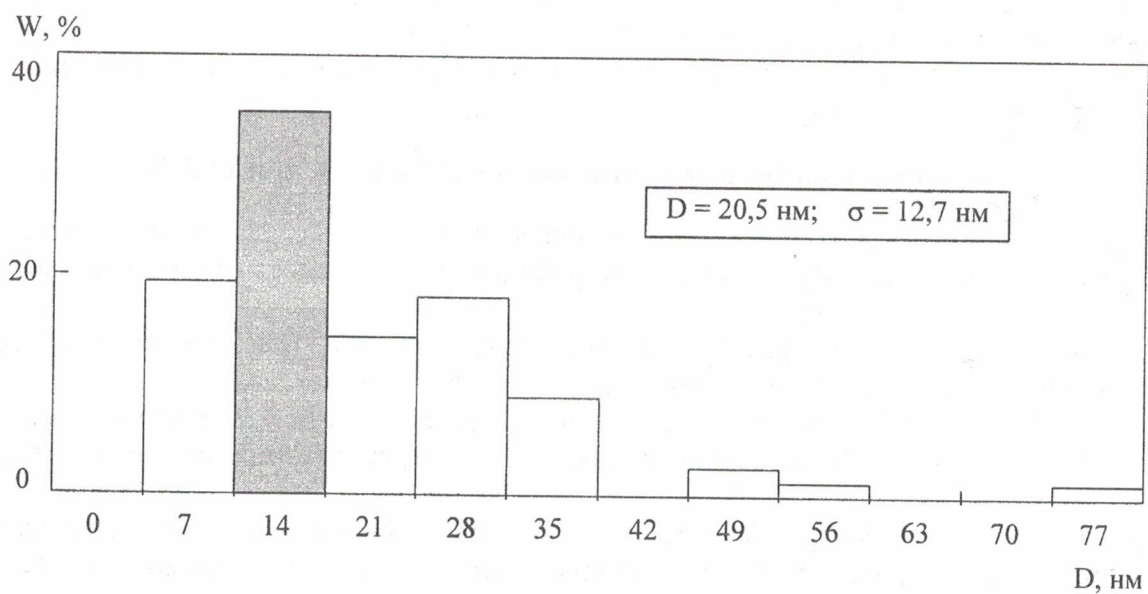


Рис. 6а. Гистограмма размеров частиц  $\alpha$ -SiC.

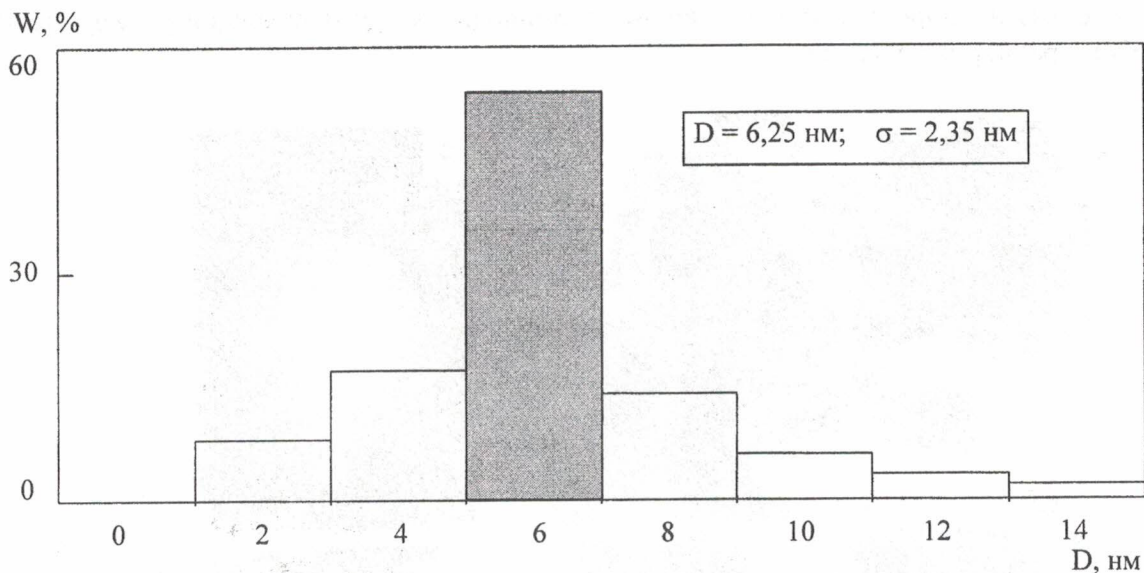


Рис. 6б. Гистограмма размеров частиц  $\beta$ -SiC.

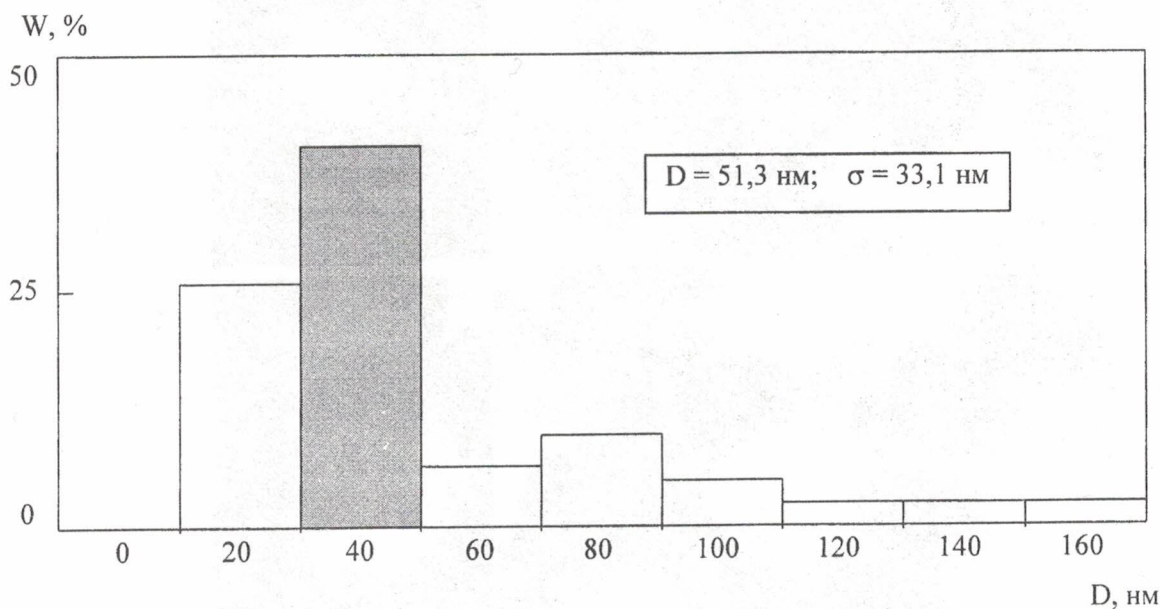


Рис. 6в. Гистограмма размеров частиц графита.

**Образцы карбида кремния, синтезированные при 1600 °С,  
без последующего отжига и с отжигом на воздухе**

Методами дифракционной электронной микроскопии проведены исследования морфологии, гранулометрии и фазового состава порошков карбида кремния без отжига (рис. 7 и 8) и с отжигом (рис. 9 и 10) на воздухе.

Частицы обоих образцов имеют в основном форму неправильных многогранников, реже – округлую форму. В отожженном образце внутри отдельных частиц наблюдается полосчатый контраст, подобный контрасту микродвойников (см. рис. 9, а).

По характерным размерам частицы порошка могут быть разбиты на два размерных класса наночастицы и субмикрочастицы, объемные доли которых примерно равны.

На рис. 8 и 10 приведены гистограммы размеров частиц, указаны их средние размеры ( $D$ ) и величина среднеквадратического отклонения ( $\sigma$ ). Из анализа полученных результатов

следует, что отжиг порошка карбида кремния приводит к незначительному укрупнению частиц обоих размерных классов.

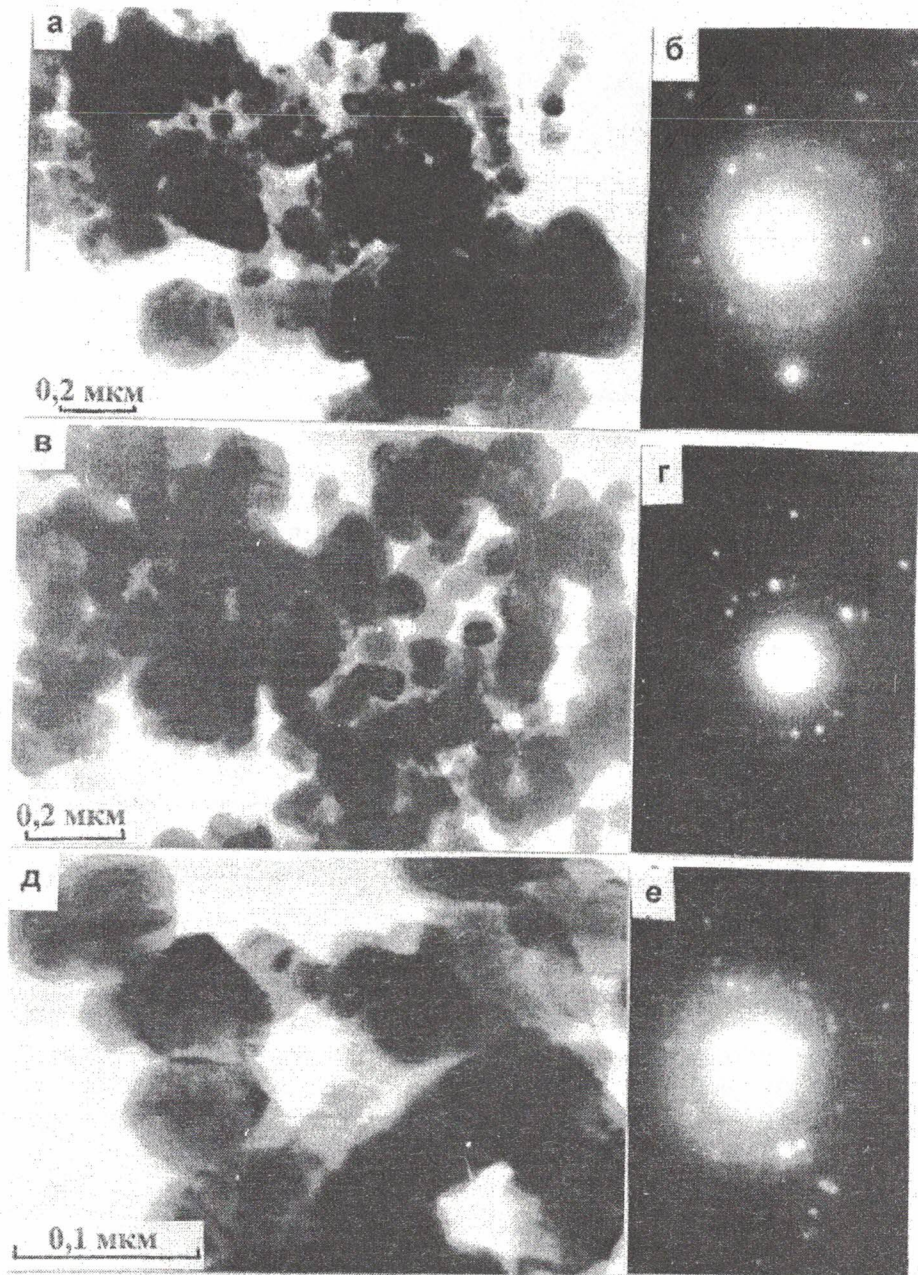


Рис. 7. Электронно-микроскопические изображения частиц порошка карбида кремния без отжига на воздухе: *а* – частицы SiC двух размерных классов; *б, д* – частицы карбида кремния нанометрового диапазона; *а, в, д* – светлопольные изображения; *б, г, е* – микроэлектроннограммы, полученные с данных частиц.

Методами микродифракционного анализа с последующим индицированием электронограмм показано, что основной фазой исследуемых образцов является карбид кремния (SiC), находящийся в  $\alpha$ - и  $\beta$ -модификациях. Дополнительной фазой является диоксид кремния (SiO<sub>2</sub>). Частиц свободного кремния и графита не обнаружено. В образце без отжига частицами субмикронных размеров, как правило, являются  $\beta$ -SiC. Наноразмерные частицы имеют смешанный состав  $\alpha$ - и  $\beta$ -SiC. Диоксид кремния обнаруживается в скоплениях наноразмерных частиц. Рефлексы кристаллической решетки диоксида кремния относительно слабы, что указывает на малую (~1 – 2 %) объемную долю данной фазы.

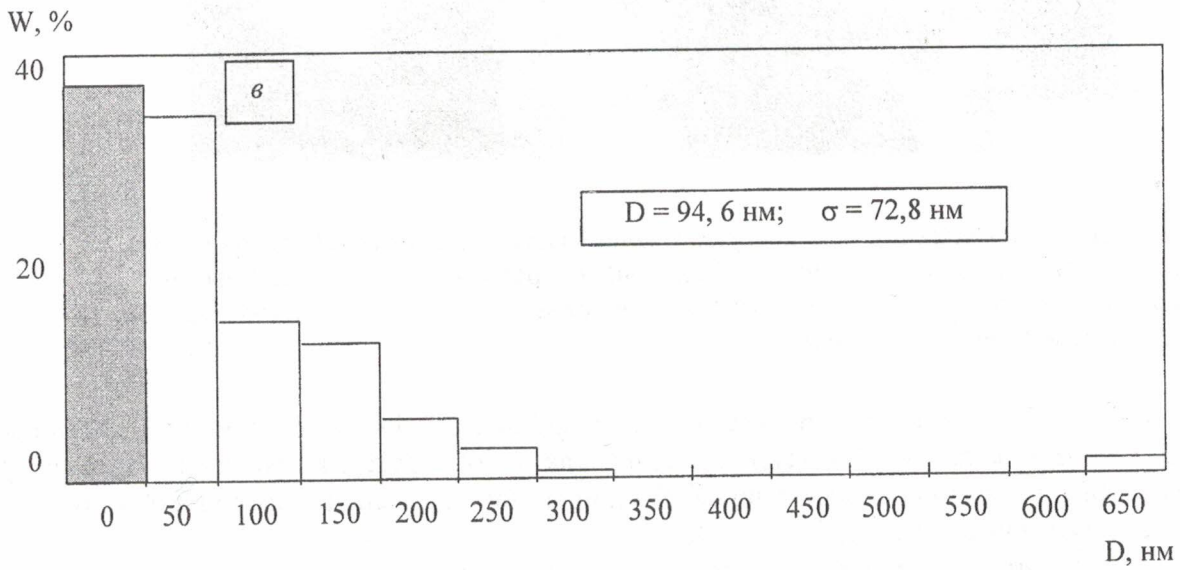
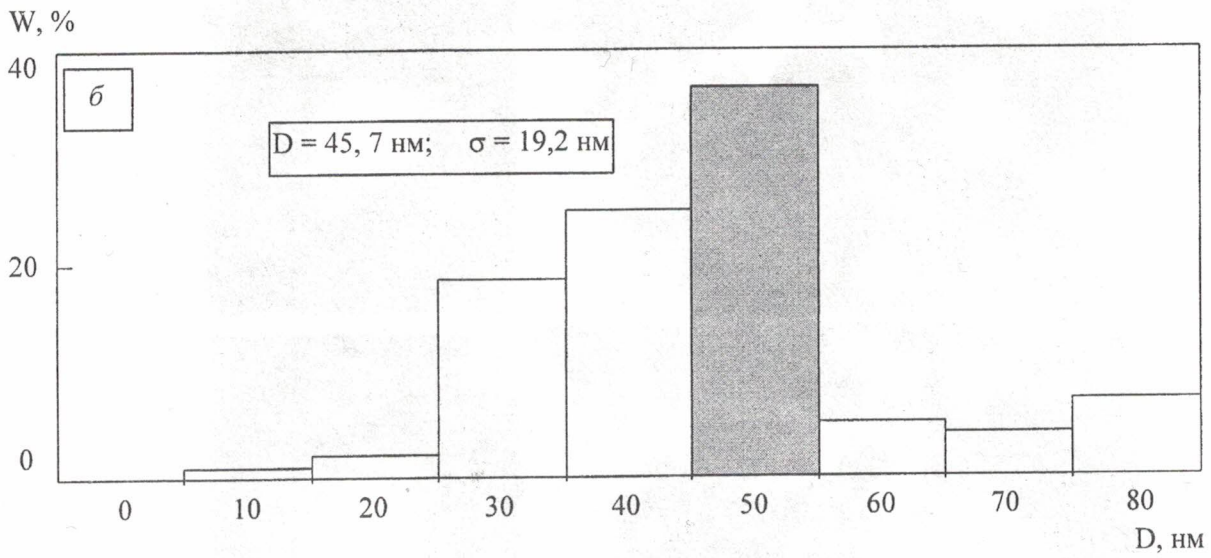
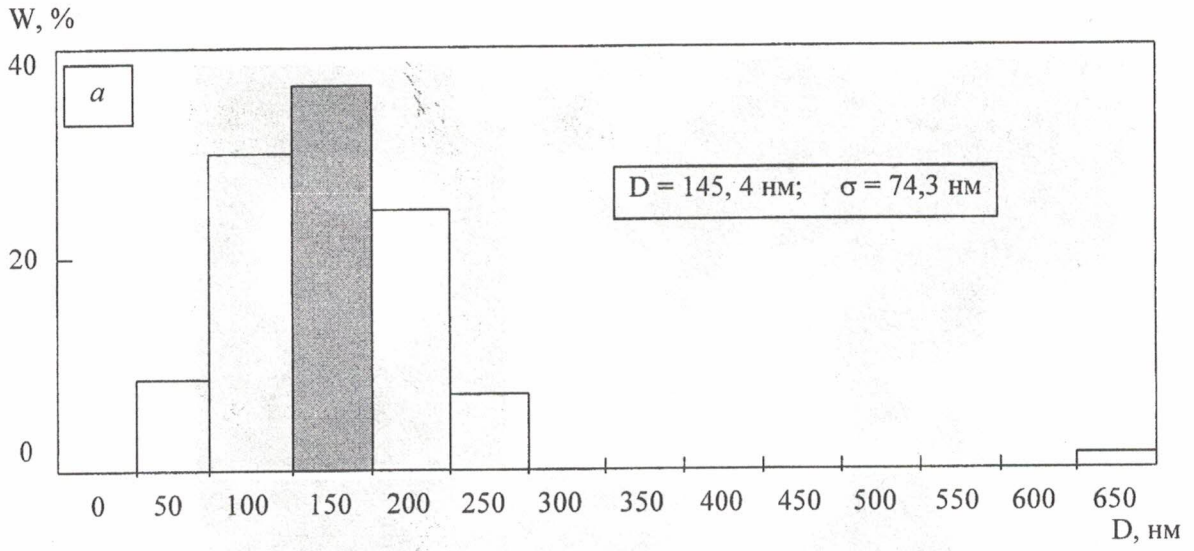


Рис. 8. Распределение частиц порошка карбида кремния по размерам в образце без отжига на воздухе.



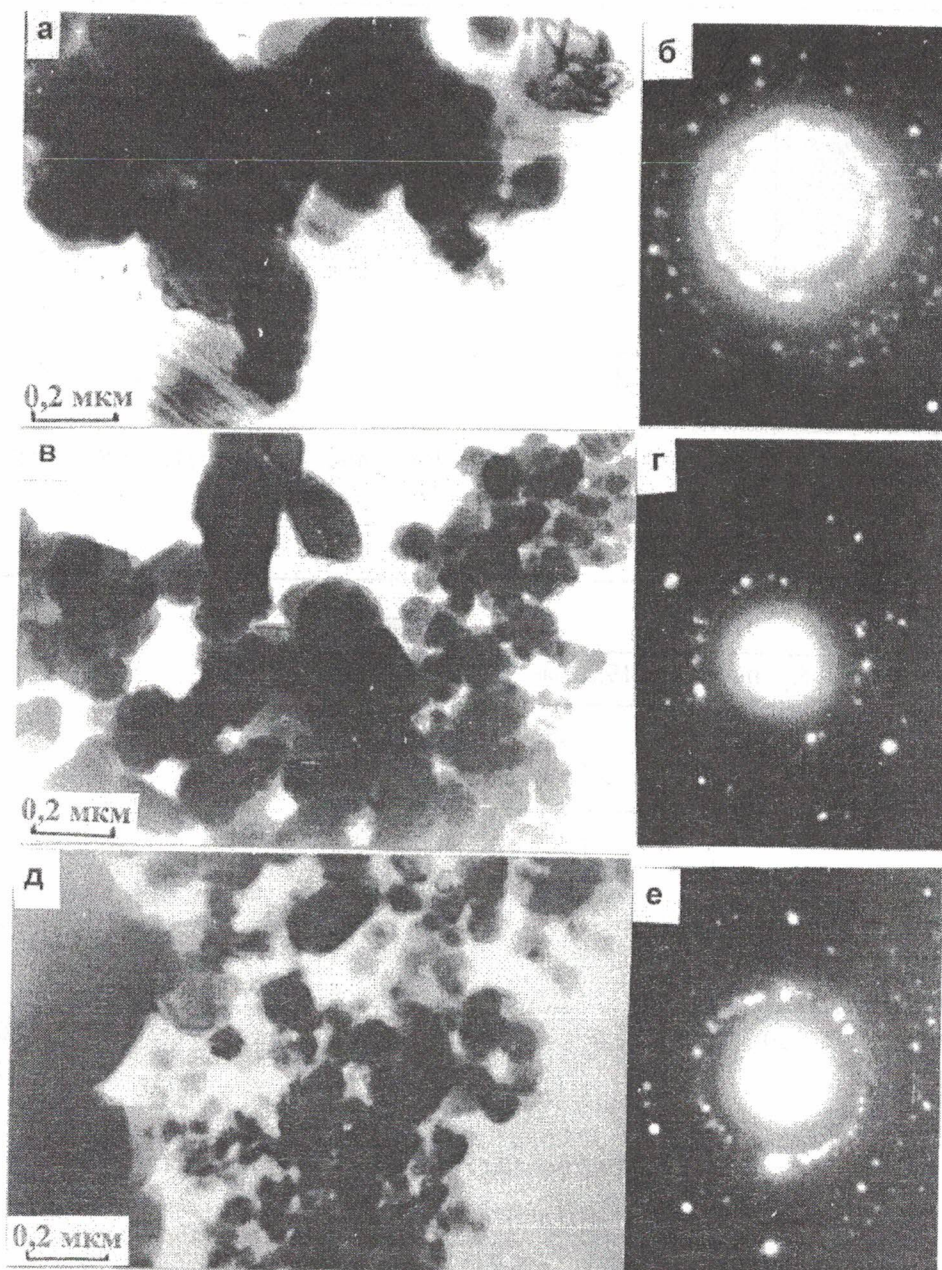


Рис. 9. Электронно-микроскопические изображения частиц порошка карбида кремния с отжигом на воздухе: *а* – частицы субмикронного размера; *б, в* – частицы двух размерных классов; *а, в, д* – светлопольные изображения; *б, г, е* – микроэлектроннограммы, полученные с данных частиц.

В образце с отжигом на воздухе  $\alpha$ - и  $\beta$ -модификации SiC наблюдаются в частицах обоих размерных классов. Диоксид кремния также обнаруживается среди частиц и наноразмерного и субмикронного уровней. Объемная доля диоксида кремния относительно образца без отжига выше и составляет ~5 %.

На основании проведенных исследований предложена технология синтеза высококачественных, супертонких порошков карбида кремния с содержанием SiC  $\geq 99$  % мас. и средним размером частиц  $d_{95}^{sp} \leq 1,0$  мкм, (см. рис. 2).

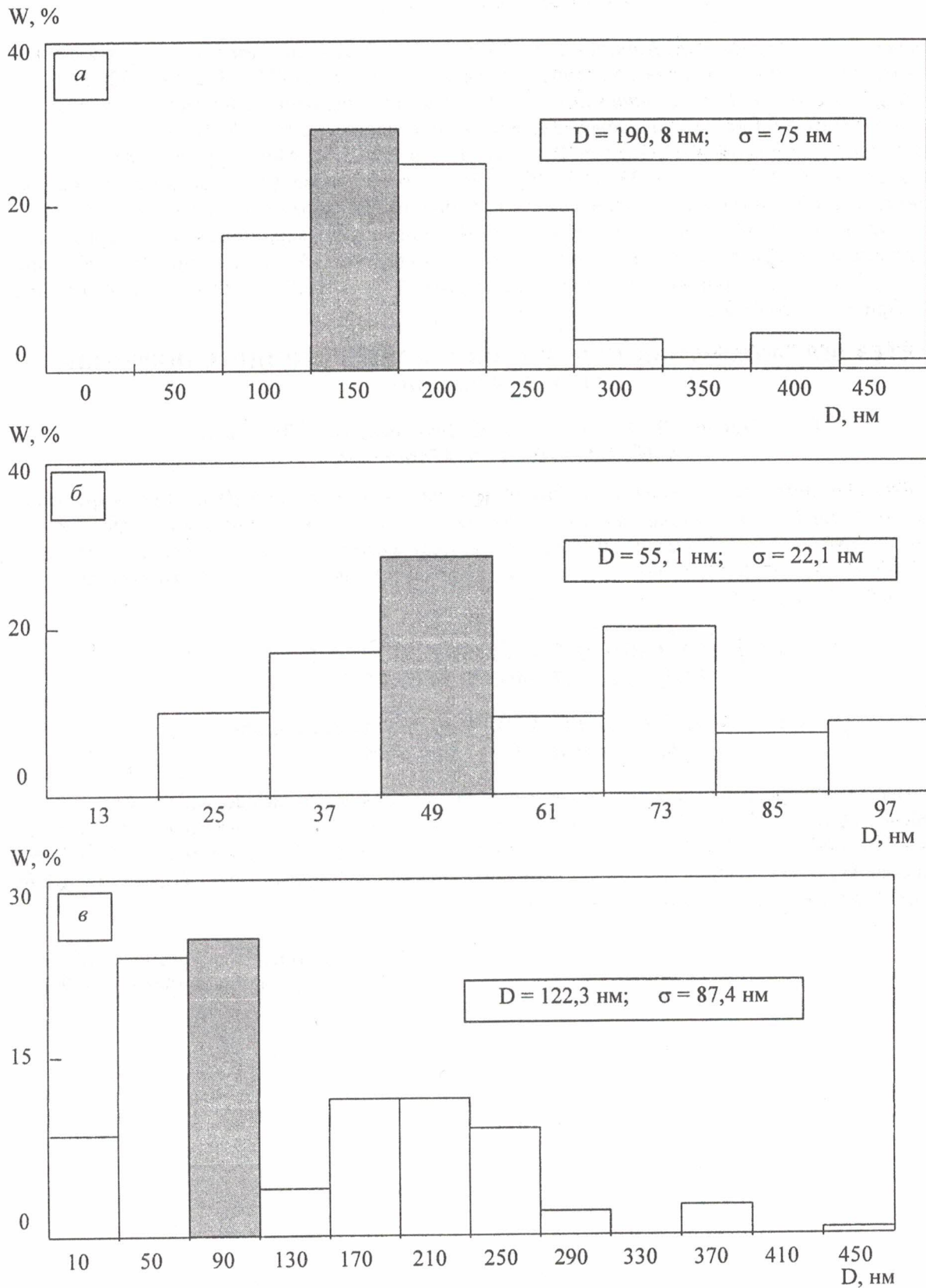


Рис. 10. Распределение частиц порошка карбида кремния по размерам в образце после отжига образца на воздухе: а – гистограмма частиц субмикронных размеров; б – гистограмма частиц нанометровых размеров; в – гистограмма, полученная без разбиения частиц на размерные классы.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Абуберов Р.А., Домашев Е.Д., Карелин А.И., Карелин В.А.* О целесообразности создания замкнутого ядерного топливного цикла в Украине // Промтеплотехника. – 1999. – Т. 21. – С. 32 - 36.
2. *Карелин А.И., Карелин В.А., Домашев Е.Д. и др.* Производство поликристаллического полупроводникового кремния // Энергетика: економіка, технології, екологія. – 2002. – № 1. – С. 35 – 37.
3. *Тонкая техническая керамика* / Под ред. Х. Янагида: Пер. с яп. - М.: Металлургия, 1986.
4. *Пат. 2156220 РФ, МКИ<sup>7</sup> С 01 В 33/00, 31/36, 21/068.* Способ получения раствора металлического кремния, способ получения металлического кремния из раствора и металлический кремний, полученный на основе этих способов, способ получения керамических материалов и керамический материал, полученный на основе этого способа / А. И. Карелин, В. А. Карелин, Д. А. Трубин, А. Г. Чернышев (Россия). – № 99110318; Заяв. 26.05.99; Опубл. 20.09.00, Бюл. № 26; Приоритет 26.05.99.

### **СИНТЕЗ ВИСОКОЯКІСНИХ СУПЕРТОНКИХ КОНСТРУКЦІЙНИХ ПОРОШКІВ КАРБІДУ КРЕМНІЮ**

**О. І. Карелін, В. О. Карелін, Є. Д. Домашев, В. Є. Домашев,  
А. П. Юферова, Р. А. Абубекеров**

Проведено синтез та вивчення дослідних зразків карбіду кремнію, одержаних по розробленій авторами технології з механічно активованого елементного тонкодисперсного кремнію та піролітично одержаної сажі. Показано, що завдяки синтезу можна одержати високочисті порошки карбіду кремнію ( $\alpha$ - та  $\beta$ -фази) нанорозмірного гранулометричного складу з вмістом діоксиду кремнію не вище 1 – 2 % мас.

### **SYNTHESIS OF HIGH QUALITY SUPERFINE STRUCTURAL POWDERS OF SILICIUM CARBIDE**

**A. I. Karelin, V. A. Karelin, E. D. Domashev, V. E. Domashev,  
A. P. Yuferova, R. A. Abubekarov**

We have synthesized and studied the experimental samples of silicium carbide, which were produced of mechanically activated elemental fine-disperse silicium and pyrolytical soot according to the technology developed by the authors. We have shown that, as a result of synthesis, it is possible to produce the powder of silicium carbide ( $\alpha$ - and  $\beta$ -phases) with high purity, nanodimensional fractional composition, and silicium dioxide content not more then 1 - 2 mass %.

Поступила в редакцію 12.07.02,  
после доработки – 17.01.03.