

Физическая химия и физика металлургических систем

УДК 669-154 + 661.665.1 + 544.344

ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ УСЛОВИЙ ОБРАЗОВАНИЯ КАРБИДА КРЕМНИЯ В СЛОЖНЫХ МЕТАЛЛИЧЕСКИХ РАСПЛАВАХ

Е.А. Трофимов, А.Ю. Габова

Южно-Уральский государственный университет, филиал в г. Златоусте

Системы вида $Me-Si-C$, включающие металлический расплав, являются основой перспективной методики выращивания монокристаллов карбида кремния. Потребности развития такого рода технологий диктуют необходимость поиска составов металла с относительно низкими температурами плавления, которые при этом сохраняли бы способность растворять кремний и углерод в существенных количествах. Усложнение составов металлического расплава на основе элементов подгруппы железа позволяет достигать требуемого эффекта. Для поиска новых составов относительно легкоплавких металлических расплавов – катализаторов роста кристаллов карбида кремния – целесообразно использование проекций поверхностей ликвидуса систем $Fe-(...)-Si-C$.

Целью настоящей работы стало проведение термодинамического моделирования систем вида $Fe-(...)-Si-C$ для определения возможностей понижения температуры металлического расплава, равновесного с карбидом кремния.

Для термодинамического моделирования использован блок Phase Diagram программного пакета FactSage (версия 6.4) производства Thermfact (Канада) и GTT Technologies (Германия).

В ходе настоящей работы рассчитаны координаты поверхностей ликвидуса для систем $Fe-Ni-Si-C$, $Fe-Co-Si-C$, $Fe-Mn-Si-C$ и $Fe-Ni-Co-Mn-Si-C$.

Представленные в форме поверхностей ликвидуса фазовые диаграммы позволяют не только определить состав металла с минимальной температурой плавления, но и наглядно представить диапазоны концентраций и температур, для которых равновесным продуктом взаимодействия компонентов металла будет являться SiC . Это особенно полезно с точки зрения выбора режима процесса выращивания кристаллов карбида кремния.

Ключевые слова: карбид кремния, синтез в металлическом расплаве, железо, никель, кобальт, марганец.

Системы вида $Me-Si-C$, включающие металлический расплав, являются основой перспективной методики выращивания монокристаллов карбида кремния [1, 2]. Потребности развития такого рода технологий диктуют необходимость поиска составов металла с относительно низкими температурами плавления, которые при этом сохраняли бы способность растворять кремний и углерод в существенных количествах. Усложнение составов металлического расплава на основе элементов подгруппы железа позволяет достигать требуемого эффекта. Для поиска новых составов относительно легкоплавких металлических расплавов – катализаторов роста кристаллов карбида кремния – целесообразно использование проекций поверхностей ликвидуса систем $Fe-(...)-Si-C$ [3].

Целью настоящей работы стало проведение термодинамического моделирования систем вида $Fe-(...)-Si-C$ для определения возможностей понижения температуры металлического расплава, равновесного с карбидом кремния.

Для термодинамического моделирования использован блок Phase Diagram программного пакета

FactSage (версия 6.4) производства Thermfact (Канада) и GTT Technologies (Германия).

На начальном этапе с помощью баз данных FSstel; FSupsi; SGTE2011 и SGPS были проведены расчёты диаграмм состояния ряда двойных систем ($Fe-Si$, $Fe-C$, $Si-C$, $Ni-Si$, $Ni-C$, $Co-Si$, $Co-C$, $Mn-Si$, $Mn-C$, $Fe-Ni$, $Fe-Co$, $Fe-Mn$, $Co-Ni$, $Mn-Ni$, $Mn-Co$). Осуществлено сопоставление результатов расчёта с данными о диаграммах состояния двойных систем, опубликованными в литературе. Диаграммы систем $Fe-Si$, $Fe-C$, $Ni-Si$, $Ni-C$, $Co-C$, $Mn-C$, $Fe-Ni$, $Fe-Co$, $Fe-Mn$, $Co-Ni$, $Mn-Co$ с приемлемым качеством описываются с использованием базы FSstel.

Использование рассмотренных вариантов параметрического обеспечения для описания системы $Si-C$ не позволяет получить диаграмму, количественно соответствующую данным [4]. Вместе с тем они позволяют получить результаты, близкие к данным работы [5].

Использование для моделирования системы $Co-Si$ базы SGTE2011 позволяет более подробно и качественно описать фрагмент диаграммы, связан-

ный с фазовыми переходами Co_2Si [6]. Однако точность, с которой система описывается посредством базы FSstel, также может быть признана достаточной для целей настоящего исследования.

Диаграмма, которая рассчитана с использованием данных FSstel для системы Mn–Si, практически соответствует данным, которые приводятся со ссылкой на работу [7], и по сравнению со справочными данными [8] выглядит несколько упрощённой.

Наконец, диаграмма системы Mn–Ni, рассчитанная посредством FSstel, фактически воспроизводит результат расчёта L. Kaufman [9]. Использование базы SGTE2011 позволяет описать некоторые участки диаграммы корректнее, но в этом случае рисунок диаграммы не полностью соответствует известным экспериментальным данным [10].

В целом, сопоставление полученных диаграмм двойных систем с данными по диаграммам состояния двойных систем, представленными в справочниках и оригинальных публикациях, позволили сделать вывод о том, что в данном случае для построения диаграмм более сложных систем целесообразно использовать базу данных FSstel. В ходе дальнейших расчётов использована именно эта база.

Была проведена работа по поиску в базах SGTE2011, SGPS, FSups и FactPS соединений, содержащих три и более элемента, принадлежащих системе Fe–Ni–Co–Mn–Si–C и отсутствующих в базе FSstel. Данных, которые следовало бы использовать в процессе дальнейших расчётов в ходе этих поисков, выявлено не было.

Ключевой системой для технологии выращивания карбида кремния является система Fe–Si–C. Диаграмма состояния (проекция поверхности ликвидуса) этой системы представлена на рис. 1.

Для удобства представления результатов расчёта на этой и последующих диаграммах концентрация углерода на оси ординат представлена в виде десятичного логарифма массовой доли. Все диаграммы рассчитаны для давления, равного 1 атм. Тонкими линиями показаны изотермы – линии равновесия металлического расплава с твёрдыми фазами. Поскольку наибольшее значение для рассматриваемой технологии имеют области равновесия металла с карбидом кремния и графитом – изотермы для рассчитанных диаграмм нанесены именно в этих двух областях.

Помимо упомянутых областей, на диаграмме имеется область равновесия жидкого металла с твёрдым металлом с ОЦК кристаллической решёткой и области равновесия металлического расплава с различными силицидами железа.

Из диаграммы (см. рис. 1) следует, что нижняя (по температуре) граница области сосуществования металлического расплава с SiC практически соответствует небольшому участку изотермы для 1200 °C.

В какой степени добавление четвёртого элемента позволяет снизить минимальную температуру области сосуществования жидкого металла с SiC позволяют судить диаграммы на рис. 2–4. На этих рисунках представлены проекции поверхностей ликвидуса для систем Fe–Ni–Si–C, Fe–Co–Si–C и Fe–Mn–Si–C. Во всех случаях расчёт проводился для концентраций никеля, кобальта и марганца, равных 40 мас. %.

Во всех случаях добавление четвёртого элемента приводит к следующим эффектам:

1) температурный предел сосуществования металла и карбида кремния смещается вниз на 150–200 °C (максимальный эффект у системы с кобальтом);

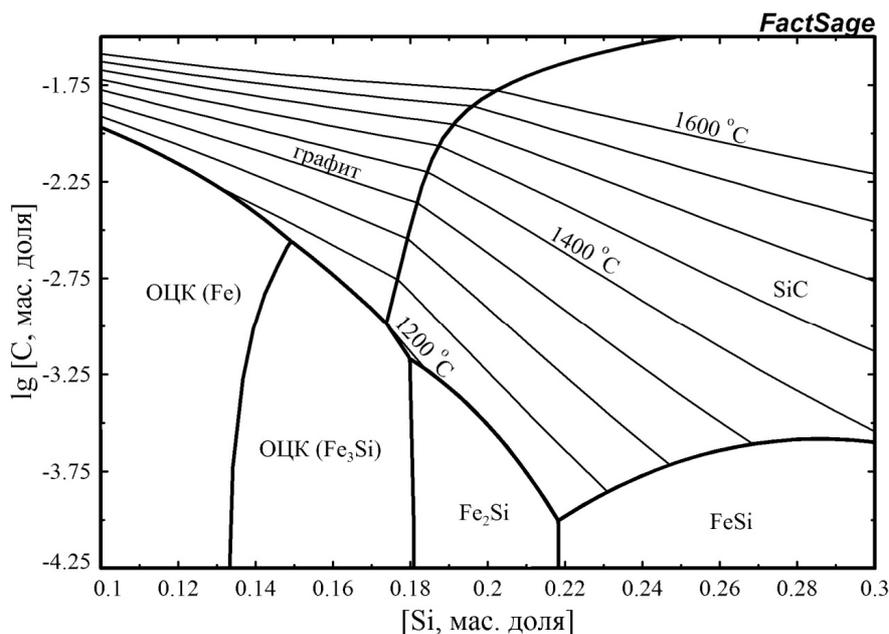


Рис. 1. Проекция поверхности ликвидуса системы Fe–Si–C

2) твёрдыми металлическими фазами, находящимися в равновесии с жидким металлом при определённых сочетаниях концентраций компонентов, являются сплавы с ГЦК кристаллической решёткой (а в системе с марганцем с расплавом сосуществует ещё и твёрдый раствор на основе β -Mn);

3) среди других твёрдых фаз, находящихся в равновесии с металлическим расплавом, появляются различные силициды добавленных элементов;

4) снижение температурного предела сопровождается понижением растворимости углерода в металлическом расплаве.

Учитывая результаты моделирования четырёхэлементных систем, можно предположить, что для дальнейшего понижения температуры плавления металлического расплава, в ходе реакций компонентов которого может образовываться твёрдый карбид кремния, необходимо использовать металл более сложного состава.

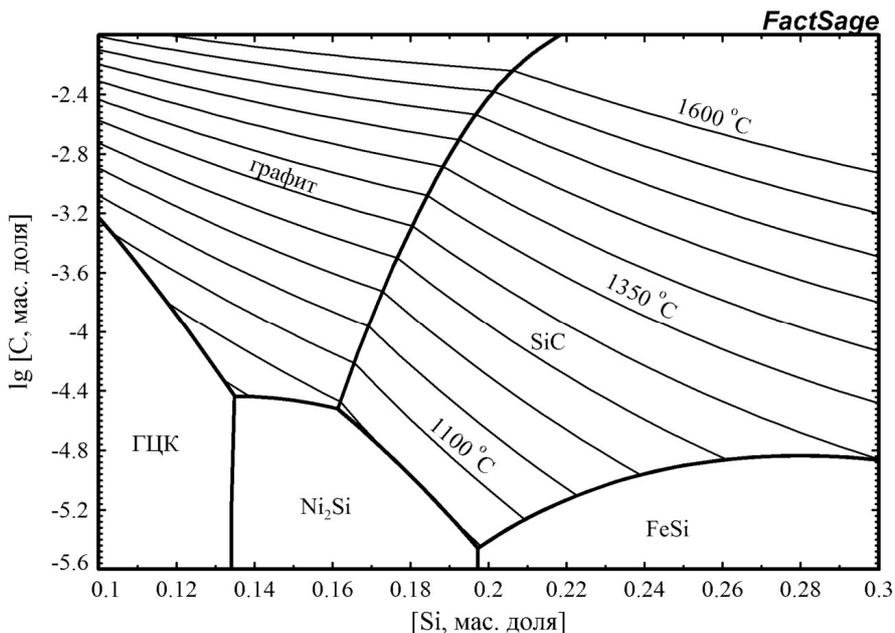


Рис. 2. Проекция поверхности ликвидуса системы Fe–Ni–Si–C при содержании никеля 40 мас. %

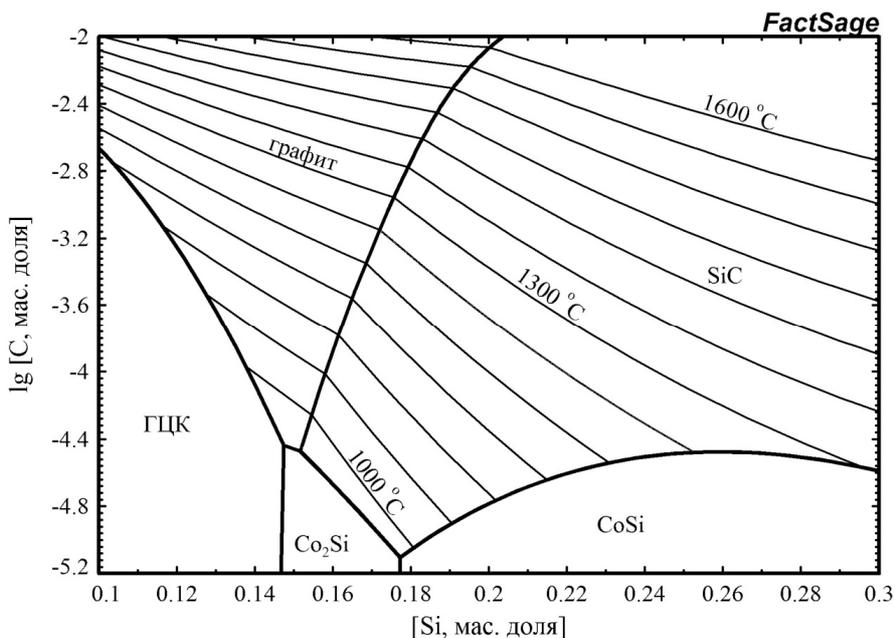


Рис. 3. Проекция поверхности ликвидуса системы Fe–Co–Si–C при содержании кобальта 40 мас. %

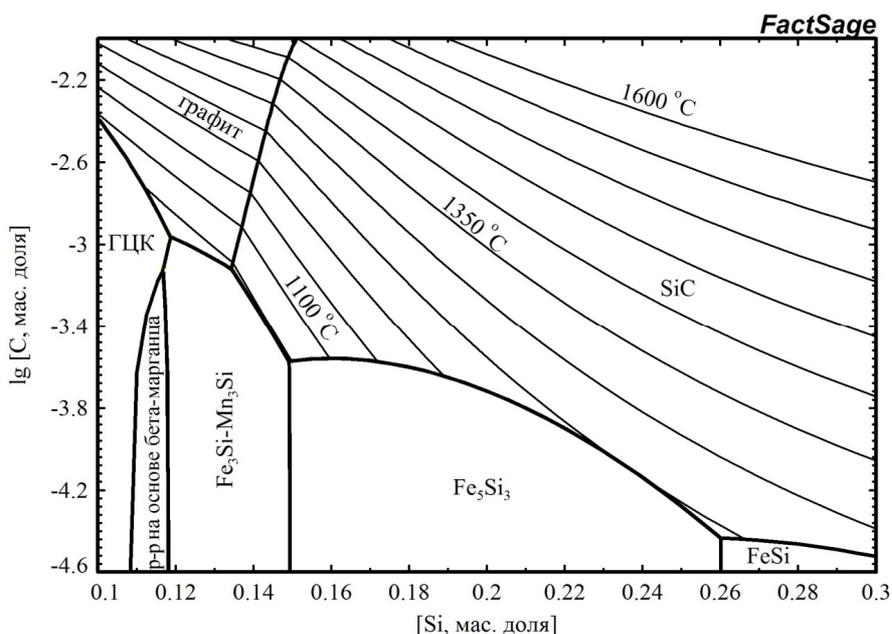


Рис. 4. Проекция поверхности ликвидуса системы Fe–Mn–Si–C при содержании марганца 40 мас. %

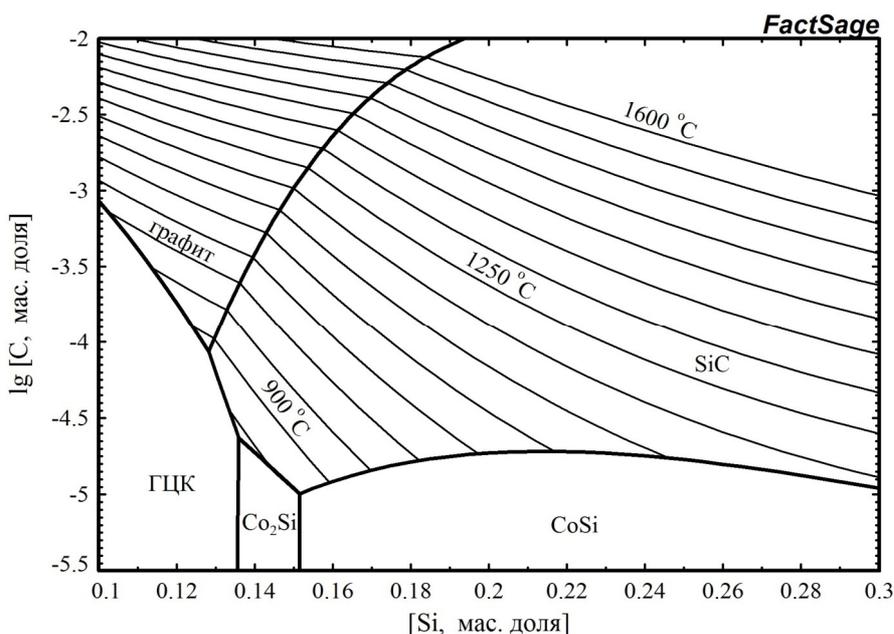


Рис. 5. Проекция поверхности ликвидуса системы Fe–Ni–Co–Mn–Si–C при содержании никеля, кобальта и марганца по 20 мас. %

Результаты моделирования системы Fe–Ni–Co–Mn–Si–C, которые в виде диаграммы представлены на рис. 5, подтверждают это предположение. Минимальная температура в этом случае (для содержаний никеля, кобальта и марганца, фиксированных на уровне 20 мас. %) составляет величину порядка 850 °С.

Следует отметить, что представленные в форме поверхностей ликвидуса фазовые диаграм-

мы позволяют не только определить состав металла с минимальной температурой плавления, но и наглядно представить диапазоны концентраций и температур, для которых равновесным продуктом взаимодействия компонентов металла будет являться карбид кремния.

Работа выполнена при поддержке РФФИ, грант № 13-08-00545.

Литература

1. Kawanishi, S. *Equilibrium Phase Relationship between SiC and a Liquid Phase in the Fe–Si–C System at 1523–1723 K* / S. Kawanishi, T. Yoshikawa, T. Tanaka // *Materials Transactions*. – 2009. – Vol. 50, no 4. – P. 806–813. doi: 10.2320/matertrans.MRA2008404.
2. Yoshikawa, T. *Fundamental study for solvent growth of silicon carbide utilizing Fe–Si melt* / T. Yoshikawa, S. Kawanishi, T. Tanaka // *Journal of Physics: Conference Series*. 165 (2009) 012022. IP address: 5.79.141.174. doi: 10.1088/1742-6596/165/1/012022.
3. Трофимов, Е.А. Термодинамический анализ условий образования карбида кремния в металлическом расплаве системы Fe–Ni–Si–C / Е.А. Трофимов, С.В. Рябошук // *Современные проблемы электрометаллургии стали: материалы XV Международн. науч. конф. Ч. 1.* – Челябинск: Издат. центр ЮУрГУ, 2013. – С. 42–43.
4. Olesinski, R.W. C–Si (Carbon–Silicon) / R.W. Olesinski, G.J. Abbaschian // *Binary Alloy Phase Diagrams, Second Edition*, Ed. T.B. Massalski, ASM International, Materials Park, Ohio. – 1990. – Vol. 1. – P. 882–883.
5. Scace, R.I. *The Si–C and Ge–C phase diagrams* / R.I. Scace, G.A. Slack // *Silicon Carbide, High Temperature Semiconductor, Proceedings of the Conference, Boston, 1960.* – P. 24–28.
6. Ishida, K. Co–Si (Cobalt–Silicon) / K. Ishida, T. Nishizawa // *Binary Alloy Phase Diagrams, Second Edition*, Ed. T.B. Massalski, ASM International, Materials Park, Ohio. – 1990. – Vol. 2. – P. 1235–1239.
7. *Application of MTDATA to the Modeling of Multicomponent Equilibria* / R.H. Davies, A.T. Dinsdale, T.G. Chart et al. // *Materials Chemistry at High Temperatures. Vol. 1. Characterization* / Ed. by W. Hastie. – Springer Science + Business Media New York, 1990. – P. 251–262. doi: 10.1007/978-1-4612-0481-7_19.
8. Gokhale, A.B. Mn–Si (Manganese–Silicon) / A.B. Gokhale, G.J. Abbaschian // *Binary Alloy Phase Diagrams, Second Edition*, Ed. T.B. Massalski, ASM International, Materials Park, Ohio. – 1990. – Vol. 3. – P. 2602–2604.
9. Kaufman, L. *Coupled phase diagrams and thermochemical data for transition metal binary systems-III* / L. Kaufman // *Calphad: Computer Coupling of Phase Diagrams and Thermochemistry*. – 1978. – Vol. 2. – P. 117–146. doi: 10.1016/0364-5916(78)90031-7.
10. Gokcen, N.A. Mn–Ni (Manganese–Nickel) / N.A. Gokcen // *Binary Alloy Phase Diagrams, Second Edition*, Ed. T.B. Massalski, ASM International, Materials Park, Ohio. – 1990. – Vol. 3. – P. 2580–2583.

Трофимов Евгений Алексеевич, д-р хим. наук, доцент кафедры общей металлургии, Южно-Уральский государственный университет, филиал в г. Златоусте, г. Златоуст; tea7510@gmail.com.

Габова Алина Юрьевна, студент, Южно-Уральский государственный университет, филиал в г. Златоусте, г. Златоуст; splav.zlat@mail.ru.

Поступила в редакцию 22 декабря 2014 г.

THERMODYNAMIC ANALYSIS OF THE SILICON CARBIDE SYNTHESIS IN COMPLEX METAL MELTS

E.A. Trofimov, South Ural State University, Zlatoust Branch, Zlatoust, Russian Federation, tea7510@gmail.com,

A.Yu. Gabova, South Ural State University, Zlatoust Branch, Zlatoust, Russian Federation, splav.zlat@mail.ru

The Me–Si–C systems which contain metal melt are the basis of a promising technique for growing single crystals of silicon carbide. Such techniques necessitate the search for metal compositions with relatively low melting points, which would preserve the ability to dissolve silicon and carbon in sufficient amounts. The increasing complexity of metal melt compositions based on the elements of the iron subgroup enables to achieve the desired effect. To search new compositions of fusible metal melts, i.e. catalysts of silicon carbide crystals growth, it is advisable to use the liquidus surface of the Fe–(…)-Si–C systems.

The aim of this work was to make thermodynamic modeling of the Fe–(…)-Si–C systems to identify opportunities for reducing the metal melt temperature in equilibrium with silicon carbide.

The “Phase Diagram” block of the software package “FactSage” (version 6.4) developed by “Thermfact” (Canada) and “GTT Technologies” (Germany) were used for thermodynamic modeling.

During this investigation liquidus surfaces of the Fe–Ni–Si–C, Fe–Co–Si–C, Fe–Mn–Si–C and Fe–Ni–Co–Mn–Si–C systems were calculated.

Phase diagrams presented in the form of surface liquidus enable not only to determine metal composition with the lowest melting point, but also to visualize the range of concentrations and temperatures for which SiC is the reaction product of metal components. This is especially useful in the mode selection process of growing silicon carbide crystals.

Keywords: silicon carbide, synthesis in a metal melt, iron, nickel, cobalt, manganese.

References

1. 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, no. 4, pp. 806–813. doi: 10.2320/matertrans.MRA2008404.
2. Yoshikawa T., Kawanishi S., Tanaka T. Fundamental Study for Solvent Growth of Silicon Carbide Utilizing Fe–Si Melt. *Journal of Physics: Conference Series*, 2009, vol. 165, paper 012022. doi: 10.1088/1742-6596/165/1/012022.
3. Trofimov E.A., Ryaboshuk S.V. [Thermodynamic Analysis of the Conditions for the Formation of Silicon Carbide in the Molten Metal of Fe–Ni–Si–C]. *Sovremennye problemy elektrometallurgii stali: materialy XV Mezhdunarodnoy nauchnoy konferentsii. Ch. 1.* [Modern Problems of Steel Electrometallurgy: Proceedings of the XV International Scientific Conference. P. 1]. Chelyabinsk, SUSU Publ., 2013, pp. 42–43. (in Russ.)
4. Olesinski R.W., Abbaschian G.J. C–Si (Carbon–Silicon). *Binary Alloy Phase Diagrams. Second Edition.* Ed. T. B. Massalski. Vol. 1. Materials Park, Ohio, ASM International Publ., 1990, pp. 882–883.
5. Scace R.I., Slack G.A. The Si–C and Ge–C Phase Diagrams. *Silicon Carbide, High Temperature Semiconductor. Proceedings of the Conference.* Boston, 1960, pp. 24–28.
6. Ishida K., Nishizawa T. Co–Si (Cobalt–Silicon). *Binary Alloy Phase Diagrams. Second Edition.* Ed. T. B. Massalski. Vol. 2. Materials Park, Ohio, ASM International Publ., 1990, pp. 1235–1239.
7. Davies R.H., Dinsdale A.T., Chart T.G., Barry T.I., Rand M.H. Application of MTDATA to the Modeling of Multicomponent Equilibria. *Materials Chemistry at High Temperatures. Vol. 1. Characterization.* Ed. by W. Hastie. Springer Science + Business Media New York, 1990, pp. 251–262. doi: 10.1007/978-1-4612-0481-7_19.
8. Gokhale A.B., Abbaschian G.J. Mn–Si (Manganese–Silicon). *Binary Alloy Phase Diagrams. Second Edition.* Ed. T. B. Massalski. Vol. 3. Materials Park, Ohio, ASM International Publ., 1990, pp. 2602–2604.
9. Kaufman L. Coupled Phase Diagrams and Thermochemical Data for Transition Metal Binary Systems – III. *Calphad*, 1978, vol. 2, no. 2, pp. 117–146. doi: 10.1016/0364-5916(78)90031-7.
10. Gokcen N.A. Mn–Ni (Manganese–Nickel). *Binary Alloy Phase Diagrams. Second Edition.* Ed. T. B. Massalski. Vol. 3. Materials Park, Ohio, ASM International Publ., 1990, pp. 2580–2583.

Received 22 December 2014

БИБЛИОГРАФИЧЕСКОЕ ОПИСАНИЕ СТАТЬИ

Трофимов, Е.А. Термодинамический анализ условий образования карбида кремния в сложных металлических расплавах / Е.А. Трофимов, А.Ю. Габова // Вестник ЮУрГУ. Серия «Металлургия». – 2015. – Т. 15, № 1. – С. 5–10.

REFERENCE TO ARTICLE

Trofimov E.A., Gabova A.Yu. Thermodynamic Analysis of the Silicon Carbide Synthesis in Complex Metal Melts. *Bulletin of the South Ural State University. Ser. Metallurgy*, 2015, vol. 15, no. 1, pp. 5–10. (in Russ.)