

Письма в редакцию

УДК 661.657.5

В. З. Туркевич*, Д. А. Стратійчук, Д. В. Туркевич

Інститут надтвердих матеріалів ім. В. М. Бакуля

НАН України, м. Київ, Україна

*vturk@ism.kiev.ua

Термодинамічний розрахунок діаграми стану системи Si–C при тисках до 8 ГПа

За допомогою моделей феноменологічної термодинаміки з параметрами взаємодії, що визначено на основі експериментальних даних із фазових рівноваг при високих тисках і температурах, розраховано ізобаричні перерізи діаграми стану системи кремній–вуглець при тисках до 8 ГПа.

Ключові слова: система кремній–вуглець, діаграма стану системи, феноменологічна термодинаміка, параметри взаємодії, енергія Гіббса, тиск.

Система кремній–вуглець (Si–C) привертає увагу дослідників насамперед існуванням в ній карбиду кремнію SiC, який є основним матеріалом, що використовують для високотемпературної електроніки та високопотужних вимикачів. Армування волокнами SiC композитних матеріалів на основі кубічного нітриду бору підвищує фізико-механічні властивості cBN-різців. Діаграма стану системи Si–C при атмосферному тиску добре відома. Її новий та найбільш обґрунтований варіант наведено в [1]. Зменшення температури плавлення SiC до 2750 К при тиску 8 ГПа експериментально зафіксовано в [2]. Проте діаграму стану системи Si–C під високим тиском, необхідну для розуміння процесів, які відбуваються при синтезі та застосуванні матеріалів на основі систем, що включають подвійну Si–C, дотепер не побудовано. В даній роботі шляхом термодинамічного розрахунку на основі експериментальних даних побудовано діаграму стану подвійної систем Si–C при тисках до 8 ГПа. Розрахунки виконано за допомогою програми Thermo-Calc [3].

SiC є єдиною стабільною сполукою системи Si–C. Стабільна модифікація β -SiC кристалів має структурний тип кубічного ZnS. Гексагональна модифікація α -SiC має вюртцитний тип кристалічної ґратки і зазвичай розглядається як метастабільна. Розрахунок діаграми стану системи Si–C під атмосферним тиском виконано в [1], звідкіля авторами було залучено інформацію про моделі фаз й залежності вільної енергії Гіббса від температури та концен-

нтрації конкуруючих фаз (таблиця). Для опису вільної енергії Гіббса рідкої фази системи Si–C використано формалізм Редліха-Кістера. SiC розглядали як стехіометричну фазу. Значення вільної енергії алотропних модифікацій елементів взято з [4].

Параметри моделей фаз системи Si–C [1]

Параметр $A + BT + CT \ln T + DT^2 +$ $+ E/T + FT^3$, Дж/моль	A	B	C	$D \cdot 10^3$	$E \cdot 10^{-6}$	$F \cdot 10^6$
	Рідина					
${}^0L_{Si,C}^{liq}$	25645,0	-6,38115				
	Si					
${}^0L_{Si,C}^{diam}$	93386,8					
	SiC					
$G^{SiC} - (H_{Si}^{SER} + H_C^{SER})$	-88584,0	271,1462	-41,2795	-4,36266	0,8	0,2

Високий тиск змінює вільну енергію Гіббса моля m на величину $\int_0^p V_m dp$,

де V_m – мольний об'єм. Залежність мольного об'єму фаз від тиску описано в наближенні Мурнагана [5]. Коефіцієнти термічного розширення, модулі всебічного стиску для Si, SiC взято з [6], для алмазу і графіту – з [7]. Модуль стиску карбіду кремнію складає $B_0 = 223$ ГПа, його похідна по тиску $n = 4$, об'ємний коефіцієнт термічного розширення $\alpha = 3,09 \cdot 10^{-6} + 2,63 \cdot 10^{-9}T - 1,08 \cdot 10^{-12} \cdot T^2$ (K^{-1}).

Аналогічні величини:

для кремнію $B_0 = 98$ ГПа, $n = 4$, $\alpha = 2,5812 \cdot 10^{-6} + 0,0164 \cdot 10^{-6}(T - 295)$ (K^{-1});

для графіту $B_0 = 33$ ГПа, $n = 12$, $\alpha = 2,32 \cdot 10^{-5} + 5,7 \cdot 10^{-9}T$ (K^{-1});

для алмазу $B_0 = 588$ ГПа, $n = 5$, $\alpha = 2,43 \cdot 10^{-6} + 10 \cdot 10^{-9}T$ (K^{-1}).

Мольні об'єми фаз [8]: $V_{SiC} = 12,386 \cdot 10^{-6} \text{ м}^3 \cdot \text{моль}^{-1}$, $V_{Si} = 12,04 \cdot 10^{-6} \text{ м}^3 \cdot \text{моль}^{-1}$, $V_{Gr} = 5,259 \cdot 10^{-6} \text{ м}^3 \cdot \text{моль}^{-1}$, $V_D = 3,412 \cdot 10^{-6} \text{ м}^3 \cdot \text{моль}^{-1}$.

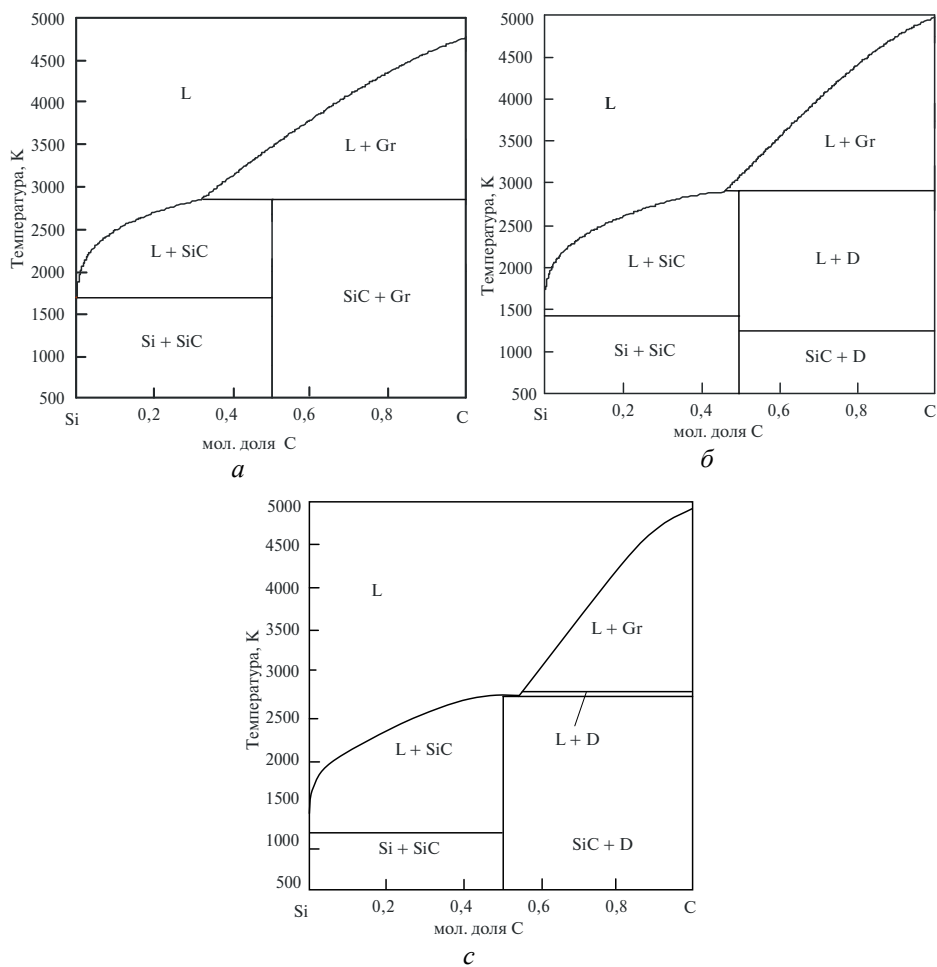
Мольний об'єм рідкої фази представлено у вигляді

$$V_m^L = V_{Si}^L x_{Si} + V_C^L x_C + x_{Si} x_C [\Delta V_0 + \Delta V_1 (x_{Si} - x_C)],$$

де $\Delta V_0 = -1,2 \cdot 10^{-5} \text{ м}^3/\text{моль}$, $\Delta V_1 = -5,0 \cdot 10^{-6} \text{ м}^3/\text{моль}$ – параметри моделі, що описує об'єм змішування в рідкій фазі, знайдені шляхом оптимізації термодинамічних даних по експериментально встановленій баричній залежності температури плавлення SiC [2]. Враховано, що під тиском температура плавлення SiC знижується зі швидкістю $44 \text{ К} \cdot \text{ГПа}^{-1}$, а при 8 ГПа SiC плавиться конгруентно.

Еволюцію діаграми стану системи Si–C під тиском представлено на рисунку.

Високі тиски викликають збільшення розчинності вуглецю в рідкій фазі системи Si–C, приводять до стабілізації алмазної фази і сприяють зміні топології діаграми стану. При тиску 8 ГПа перитектична рівновага $L + C \rightleftharpoons SiC$ змінюється на евтектичну рівновагу $L \rightleftharpoons SiC + C$, а інконгруентне плавлення SiC – на конгруентне. Таку зміну в [2] спостерігали при тисках 6–8 ГПа.



Діаграма стану системи Si-C під тиском 0,1 (а), 4 (б), 8 (в) ГПа: L – рідка фаза; Gr – графіт; D – алмаз.

Using models of phenomenological thermodynamics with interaction parameters derived from experimental data on phase equilibria at high pressures and high temperatures, the isobaric sections of the silicon-carbon phase diagram have been calculated at pressures up to 8 GPa.

Keywords: silicon-carbon system, phase diagram of the system, phenomenological thermodynamics, parameters of interaction, Gibbs free energy, pressure.

С помощью моделей феноменологической термодинамики с параметрами взаимодействия, которые определены на основе экспериментальных данных из фазовых равновесий при высоких давлениях и температурах, рассчитаны изобарические сечения диаграммы состояния системы кремний-углерод при давлениях до 8 ГПа.

Ключевые слова: система кремний-углерод, диаграмма состояния системы, феноменологическая термодинамика, параметры взаимодействия, энергия Гиббса, давление.

1. Gröbner J., Lukas H. L., Aldinger F. Thermodynamic calculation of the ternary system Al-Si-C // *Calphad*. – 1996. – **20**, N 2. – P. 247–254.
2. Sokolov P. S., Mukhanov V. A., Chauveau T., Solozhenko V. L. On melting of silicon carbide under pressure // *J. Superhard Materials*. – 2012. – **34**, N 5. – P. 339–341.

3. *Andersson J.-O., Helander T., Höglund L. et al.* Thermo-Calc & DICTRA, computational tools for materials science // *Calphad.* – 2002. – **26**, N 2. – P. 273–312.
4. *Dinsdale A. T.* SGTE data for pure elements // *Ibid.* – 1991. – **15**, N 4. – P. 317–425.
5. *Murnaghan F. D.* The compressibility of media under extreme pressures // *Proc. National Acad. Sci. USA.* – 1944. – **30**, N 9. – P. 244–247.
6. *Landolt-Börnstein* – Group III: Condensed Matter / Eds. O. Madelung, V. Rössler, M. Schulz. – Springer Materials, 2001. – Vol. 41A1a. – <http://materials.springer.com/bookshelf>
7. *Gustafson P.* An evaluation of the thermodynamic properties and the p, T phase diagram of carbon // *Carbon* – 1986. – **24**, N 2. – P. 169–176.
8. *JCPDS-ICDD* (Joint Committee on Powder Diffraction Standards-International Centre for Diffraction Data). – PDF-2 Database, 1997.

Надійшов 21.12.15