

ЗАКОНОМЕРНОСТИ ТЕПЛО ВЫДЕЛЕНИЯ ПРИ СИЛИЦИРОВАНИИ ВОЛЬФРАМА В ВОЛНЕ БЕЗГАЗОВОГО ГОРЕНИЯ

С. Л. Харатян, А. А. Чатилян

Институт химической физики НАН Армении им. А. Б. Налбандяна,
375044 Ереван, Республика Армения

Электротермографическим методом исследованы закономерности тепловыделения и формирования микроструктуры дисилицида вольфрама в широком диапазоне изменения параметров температурного режима нагрева образцов, в том числе в условиях, моделирующих распространение волны горения в смесях порошков вольфрама и кремния. Основное внимание уделено стадии тепловыделения, обусловленного кристаллизацией дисилицидной фазы из пересыщенного расплава WSi_2-Si . На этой стадии процесса наблюдается самоускоряющийся характер тепловыделения даже в условиях понижения температуры образца. Рост кристаллов дисилицида вольфрама происходит лишь на стадии тепловыделения. При выдержке системы в условиях максимальной температуры термограммы дальнейший рост кристаллов не наблюдается в течение времени, в 10–20 раз превышающего длительность тепловыделения.

ВВЕДЕНИЕ

В [1] проведено электротермографическое исследование кинетических закономерностей и механизма силицирования вольфрама в волне безгазового горения. По типичным термограммам горения металлов с кремнием установлено, что в условиях нагрева вольфрамовых нитей, покрытых слоем кремния, тепловыделение протекает в две последовательные стадии. На первой (квазистационарной) стадии наблюдаются взаимодействие жидкого кремния с поверхностью металла и переход (растворение) образовавшегося WSi_2 в расплав кремния. Второй этап процесса идет с ускорением. Высказано предположение, что вторая стадия обусловлена в основном кристаллизацией фазы WSi_2 из пересыщенного эвтектического расплава WSi_2-Si . Представляет интерес тот факт, что ускоряющийся характер тепловыделения сохраняется и в изотермических условиях. Описанный характер взаимодействия компонентов в системе $W-Si$ соответствует механизму, установленному авторами работ [2, 3] для ряда карбидных, боридных и интерметаллидных систем методом просвечивающей электронной микроскопии «in situ», на модельных образцах «частица — пленка».

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Исследования проводились электротермографическим методом [1] на установке, управ-

ляемой персональным компьютером IBM PC. Последний позволил не только управлять экспериментом, но и провести автоматическую обработку полученных результатов. Вольфрамовые нити диаметром 100 мкм и рабочей длиной 8,5 см после рекристаллизационного отжига предварительно покрывались слоем кремния различной толщины ($\delta_{Si} = 1 \div 10$ мкм) и нагревались в среде аргона ($p = 10$ Торр) по различным типовым термограммам горения порошкообразной смеси $Me-Si$. Осаждение кремния на поверхности вольфрама проводилось в среде разреженного моносилана при $T = 700$ °С и $p_{SiH_4} = 2$ Торр. Шлифы поперечного сечения и морфологию поверхности исходных и прореагировавших образцов исследовали с помощью оптического (Jenavert) и растрового электронного (BS-300) микроскопов при разных увеличениях. Частота измерения физических величин (напряжение, ток и температура) составляла 1 кГц. Скорость тепловыделения, обусловленного протеканием экзотермической химической реакции, определялась с использованием нестационарного уравнения теплового баланса для нагреваемой электрическим током металлической нити на основании измерений электрических мощностей, выделяемых на нити при первом (реакционном) и втором (инертном) нагревах одного и того же образца при одинаковых видах термограмм. Точности измерения скорости тепловыделения

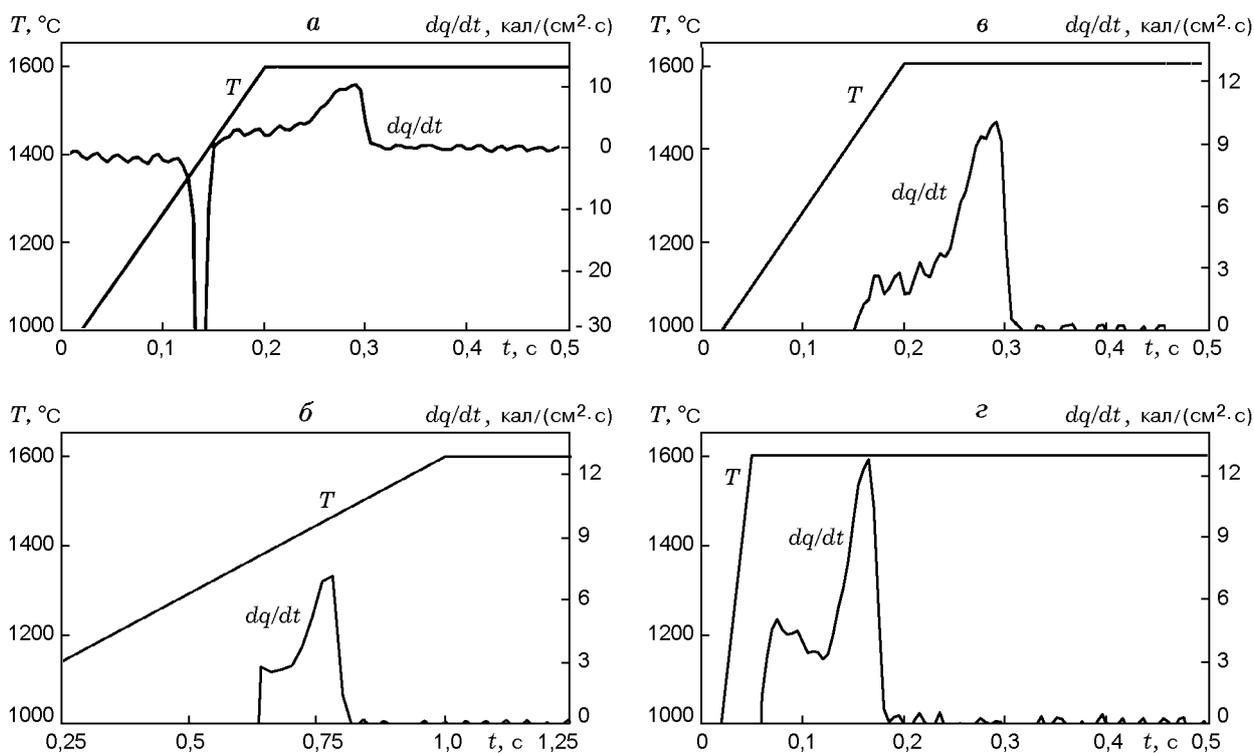


Рис. 1. Влияние скорости нагрева на функцию тепловыделения ($T_{\max} = 1600$ °C, $\delta_{\text{Si}} = 3$ мкм): $\langle dT/dt \rangle$, °C/мс: а, в — 8, б — 1,6, г — 32

и количества выделенного тепла составляли $0,2$ кал/(см²·с) и 10^{-2} кал/см² соответственно.

В настоящей работе, посвященной изучению закономерностей взаимодействия компонентов системы W–Si основное внимание уделено влиянию параметров термограммы (скорость нагрева до максимальной температуры, значение максимальной температуры, длительность выдержки при максимальной температуре и скорость остывания) на вид функции тепловыделения. В экспериментах [1] влияние этих параметров было несущественным, так как при средних значениях скоростей нагрева в интервале от начальной до максимальной температуры $\langle dT/dt \rangle = 1,5 \div 8,0$ °C/мс (в области $T > 1000$ °C $dT/dt = 0,5 \div 3,5$ °C/мс) процесс тепловыделения заканчивался практически до достижения максимальной температуры (T_{\max}). В данной работе исследованы режимы взаимодействия, при которых среднее значение скоростей нагрева при $T < T_{\max}$ варьировались в пределах $\langle dT/dt \rangle = 7 \div 35$ °C/мс (в области $T > 1000$ °C $\langle dT/dt \rangle = 2 \div 20$ °C/мс), что более характерно для условий распространения волны горения в системе металл — кремний [4]. С другой стороны, учитывалось, что

длительность полного расходования кремния не превышает $0,5$ с (при $T_{\max} = 1600$ °C и $\delta_{\text{Si}} \leq 3$ мкм). В этих условиях, чтобы проследить за скоростью тепловыделения также и по ходу остывания, резко сокращали длительность изотермического участка при максимальной температуре (от $t_{\max} = 1 \div 2$ с до $t_{\max} = 0 \div 0,5$ с). Далее образец охлаждался с различными скоростями ($0,1 \div 4,5$ °C/мс). Осуществление указанных режимов взаимодействия необходимо также для выяснения роли кристаллизации WSi₂ из расплава в общем механизме силицирования.

В работе исследовано также влияние температурного режима нагрева (параметров термограммы, особенно значений T_{\max}) и толщины слоя кремния на размер зерна WSi₂ после завершения реакции силицирования.

РЕЗУЛЬТАТЫ ЭКСПЕРИМЕНТОВ

На рис. 1,а представлен характерный вид функции тепловыделения (dq/dt), полученной по термограмме горения при нагреве вольфрамовой нити, покрытой слоем кремния. Видно, что эта функция имеет ненулевые значения в интервале между началом плавления

Значения скоростей тепловыделения в зависимости от скорости нагрева и максимальной температуры образца ($\delta_{Si} = 3$ мкм)

$dT/dt, \text{ }^\circ\text{C/мс}$		$T_{\max}, \text{ }^\circ\text{C}$	$(dq/dt)_1,$ кал/(см ² ·с)	$(dq/dt)_{2,\max},$ кал/(см ² ·с)	$\Delta t, \text{ с}$
среднее значение	при $T > 1000 \text{ }^\circ\text{C}$				
7,0	2,2	1400	2,5	5,3	0,23
8,0	3,3	1600	2,3	10	0,15
8,5	3,8	1700	3,0	14	0,11
14	5,0	1400	2,5	5,2	0,23
16	7,2	1600	3,2	10,3	0,17
17	8,5	1700	3,0	14	0,10
28	10	1400	2,5	4,5	0,26
32	20	1600	4,3	13	0,12
34	22	1700	5,3	14	0,08

Примечание. Δt — суммарная длительность тепловыделения.

кремния и временем его полного расходования. Довольно узкая область отрицательных значений функции тепловыделения соответствует плавлению кремния (эндотермический процесс). Область положительных значений функции состоит из двух частей: участок с квазипостоянной скоростью и участок с ускорением тепловыделения. Для простоты в последующих рисунках приведена лишь положительная часть функции тепловыделения.

Влияние скорости нагрева. Измерения функции тепловыделения при вариации скорости нагрева (для $T_{\max} \geq 1600 \text{ }^\circ\text{C}$ и $\delta_{Si} \leq 3$ мкм) показали, что с увеличением последней функция тепловыделения сдвигается в область максимальной температуры (рис. 1, б–з), а при $\langle dT/dt \rangle > 30 \text{ }^\circ\text{C/мс}$ она полностью сосредоточена в области $T = T_{\max}$ (см. рис. 1, з). Причем переход процесса из области нарастания температуры (см. рис. 1, б) в область T_{\max} (см. рис. 1, з) приводит к более четкому разграничению двух стадий тепловыделения, условно названных растворением и кристаллизацией. Наряду с этим установлено, что увеличение скорости нагрева приводит к увеличению скорости тепловыделения на первой и второй стадиях, а также к соответствующему сокращению их длительности. В таблице приведены значения скоростей тепловыделения при вариации скорости нагрева и максимальной температуры образца. Как видно из таблицы, их значения лежат в диапазоне $2,3 \div 5,3$ и $4,5 \div 14$ кал/(см²·с) соответственно.

Влияние длительности выдержки при $T = T_{\max}$ и скорости остывания. Длительность процесса при $T = T_{\max}$, протекающего до полного

расходования кремния, как уже отмечалось, составляет $\approx 0,1 \div 0,4$ с (при $T_{\max} \geq 1600 \text{ }^\circ\text{C}$ и $\delta_{Si} \leq 3$ мкм). Анализ результатов опытов с сокращенным временем пребывания системы при максимальной температуре (до 0,05 с, а в ряде случаев и до нуля) показывает (рис. 2), что тепловыделение с максимальной скоростью может иметь место и при остывании образца. Такие режимы моделируют поведение крупных частиц в волне горения смесей порошков вольфрама с кремнием, так как именно увеличение размера частиц (в данных экспериментах — толщины слоя кремния) может привести к тому, что интенсивное взаимодействие компонентов не завершится при максимальной температуре, а будет продолжаться в условиях понижения температуры — в зоне догорания. Учитывая, что взаимодействие вольфрама с кремнием при температуре, меньшей температуры эвтектики ($T_{\text{эвт}}$), практически не идет, можно констатировать, что зона дореагирования простирается от T_{\max} до температуры плавления ($T_{\text{пл}}$) эвтектики $\text{WSi}_2\text{-Si}$ (согласно [5] $T_{\text{пл}} \approx 1400 \text{ }^\circ\text{C}$). Таким образом, в случае высоких скоростей нагрева и малой длительности процесса при T_{\max} важное значение приобретает скорость охлаждения системы. Установлено, что при относительно низких скоростях охлаждения (до $0,5 \text{ }^\circ\text{C/мс}$) и малых толщинах слоя кремния сокращение длительности выдержки при T_{\max} (вплоть до $t_{\max} = 0$) не играет существенной роли вследствие небольшого падения температуры до полного расходования кремния (см. рис. 2, а, б). Следует еще раз подчеркнуть, что наличие тепловыделения с самоускорением, наблюдавшееся как при по-

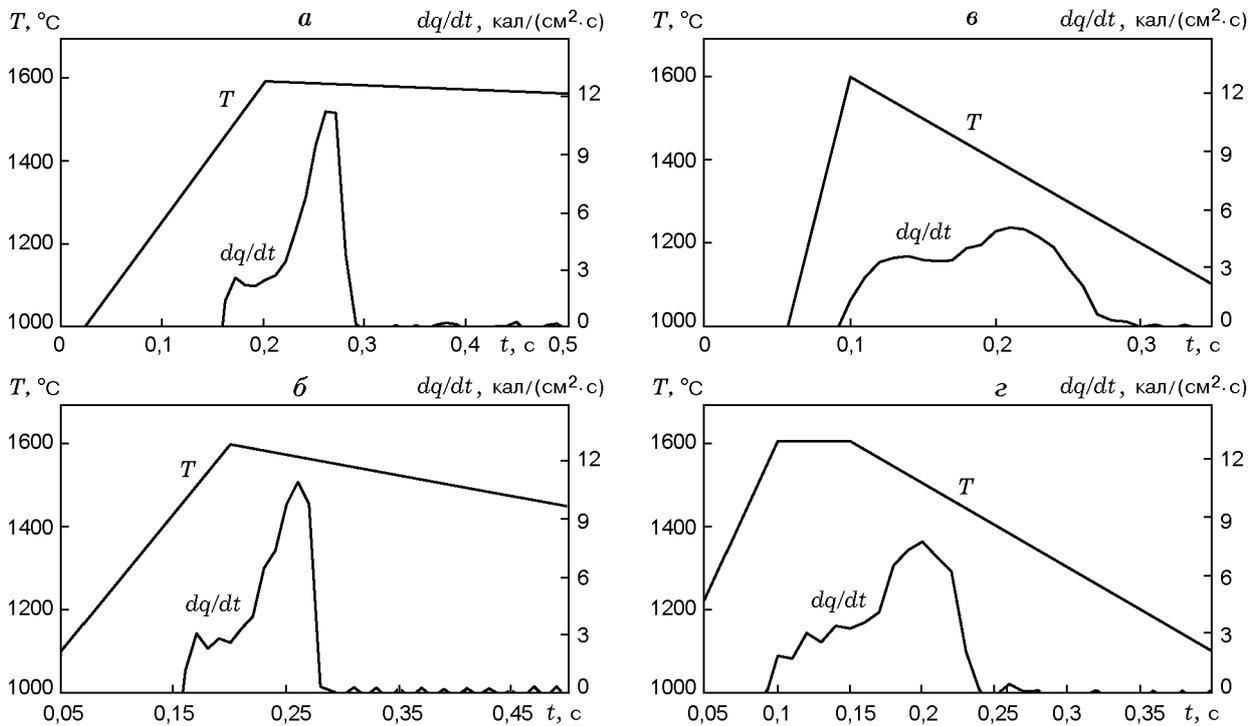


Рис. 2. Влияние стадии остывания образца на вид функции тепловыделения ($T_{\max} = 1600\text{ }^{\circ}\text{C}$, $\delta_{\text{Si}} = 3\text{ мкм}$):

a – $в$ — $t_{\max} = 0$, $г$ — $t_{\max} = 0,05\text{ с}$; скорость остывания, $^{\circ}\text{C}/\text{мс}$: a — $0,1$, $б$ — $0,5$, $в$, $г$ — 2

стоянной температуре [1], так и в условиях понижения температуры (см. рис. 2) — достаточно веский аргумент в пользу того, что в данном случае имеет место не обычная химическая реакция (скорость которой, согласно закону Аррениуса, должна падать при понижении температуры), а происходит кристаллизация дисилицида вольфрама из насыщенного расплава. Наблюдавшееся небольшое увеличение максимальной скорости тепловыделения при низких скоростях охлаждения образца, по-видимому, обусловлено некоторой дополнительной интенсификацией процесса кристаллизации, вызванной пересыщением расплава по мере охлаждения. Известно, что скорость образования зародышей достаточно сильно зависит как от пересыщения (переохлаждения) расплава, так и от температуры. При снижении температуры скорость образования зародышей сначала растет вследствие пересыщения, а затем падает из-за уменьшения подвижности частиц в жидкой фазе. При малой подвижности образование зародышей сильно затруднено, даже при большом пересыщении [6].

В соответствии с вышесказанным наиболее существенные изменения функция тепло-

выделения претерпевает при высоких (более $1,5\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{мс}$) скоростях охлаждения образца (см. рис. 2, в, г). Высокие скорости охлаждения и малая продолжительность области $T = T_{\max}$ приводят к значительному уменьшению скорости тепловыделения (в том числе максимального значения) и к увеличению длительности процесса (см. рис. 2, в, г). При этом на первой стадии процесса скорость тепловыделения практически не изменяется, так как относительное падение температуры небольшое и, кроме того, эта стадия лишь частично попадает в зону охлаждения.

Исходя из результатов работы [1] в условиях падения температуры основным источником тепловыделения может быть кристаллизация фазы WSi_2 из расплава, который по мере охлаждения оказывается пересыщенным дисилицидом вольфрама. С другой стороны, в этих условиях переход непрореагировавшего металла в расплав практически не наблюдается, а низшая силицидная фаза (W_5Si_3) вовсе не формируется, пока существует жидкая фаза. Все это позволяет сделать вывод, что при горении стехиометрической смеси порошков $\text{W} + 2\text{Si}$ крупные частицы вольфрама не успеют полностью

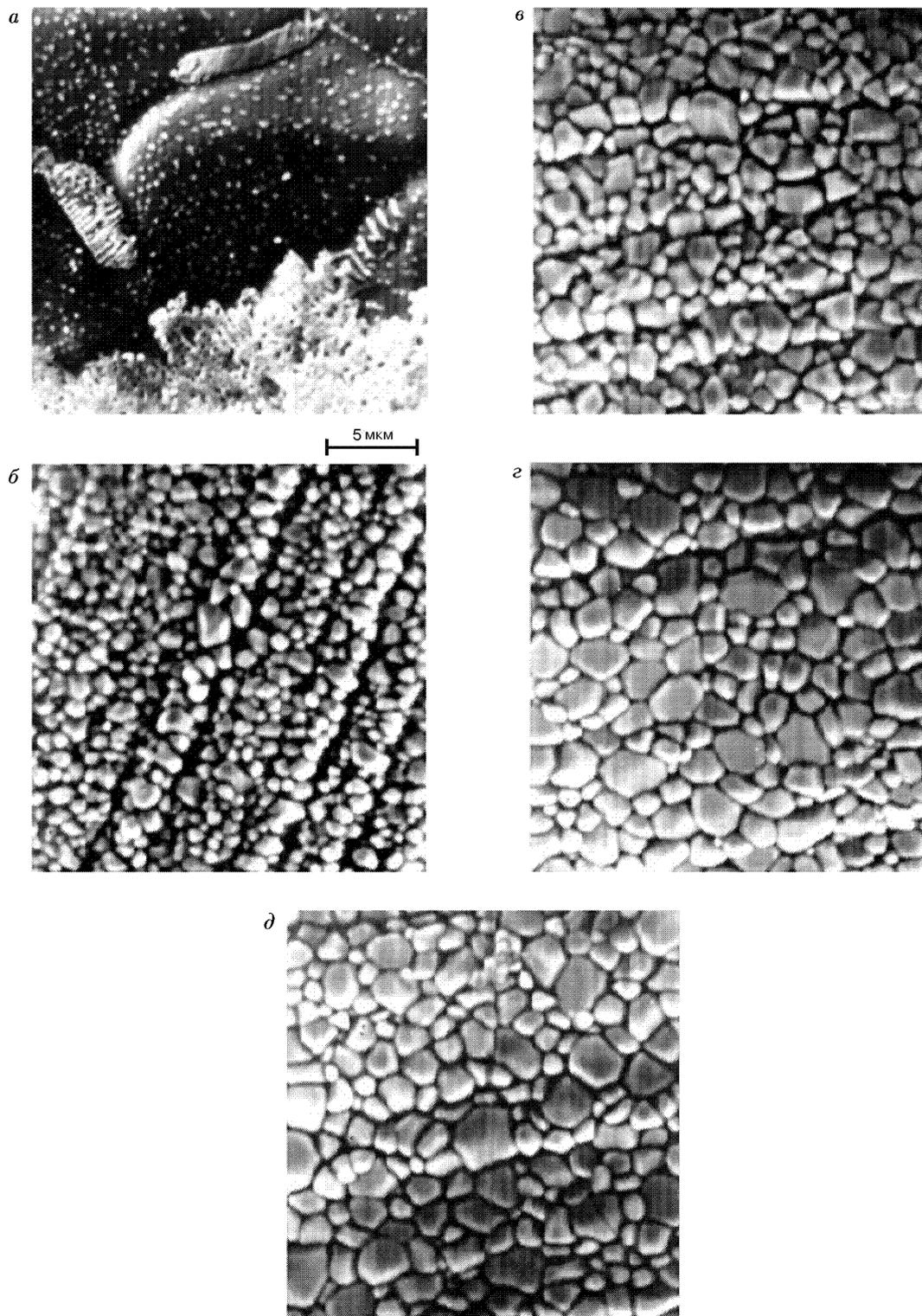


Рис. 3. Микроструктуры зоны взаимодействия вольфрама с кремнием (поверхность нитей) на различных стадиях процесса ($T_{\max} = 1600$ °C, $\langle dT/dt \rangle = 8$ °C/мс, $\delta_{\text{Si}} = 3$ мкм): t , с: а — 0,18, б — 0,23, в — 0,27, з — 0,35, д — 15; увеличение фотографий везде одно и то же

превратиться в дисилицид и в продуктах синтеза останутся непрореагировавшие вольфрам и кремний (без заметных следов фазы W_5Si_3).

Влияние максимальной температуры. Влияние значения T_{\max} на закономерности тепловыделения более или менее значительно проявляется в случае, когда скорости нагрева образца высоки и основное тепловыделение протекает при этой (максимальной) температуре. В данном случае повышение T_{\max} приводит к увеличению скорости тепловыделения и сокращению продолжительности тепловыделения. При этом тепловыделение полностью происходит в области максимальной температуры. При $T_{\max} \leq T_{\text{эвт}}$ (здесь значение $T_{\text{эвт}} \approx 1400$ °С фактически соответствует минимальной температуре горения данной системы) взаимодействие почти отсутствует, а при $T_{\max} > T_{\text{эвт}}$ и $\langle dT/dt \rangle > 7$ °С/мс тепловыделение начинается и заканчивается ($\delta_{Si} \leq 3$ мкм, $t_{\max} \geq 0,5$ с) практически при максимальной температуре: скорость нагрева существенной роли не играет. Что касается абсолютной величины скорости тепловыделения (см. таблицу), то на первой стадии она слабо зависит от максимальной температуры и при ее увеличении от 1400 до 1700 °С возрастает примерно на 30%. В отличие от первой стадии, скорость тепловыделения на второй стадии увеличивается значительно — более чем в два раза.

Влияние параметров термограммы на конечный размер кристаллов WSi_2 . Конечный размер кристаллов (это размер кристаллов WSi_2 при полном расходе кремния) зависит, в первую очередь, от толщины кремниевого слоя и растет с его увеличением. На первой стадии тепловыделения, независимо от толщины слоя кремния, расплав является ненасыщенным раствором дисилицида вольфрама в кремнии. Образование кристаллов WSi_2 , как отмечалось в [1], происходит только при остывании образца, вследствие смещения равновесия. Динамика роста кристаллов в условиях взаимодействия при нагреве, определенная по термограмме горения, приведена в [1]. В данной же работе проводились измерения конечного размера кристаллов в зависимости от параметров термограмм. Установлено, что конечный размер кристаллов WSi_2 зависит в основном от толщины слоя кремния и максимальной температуры образца. Так, повышение значений этих параметров приводит к формированию более крупных частиц дисилицида.

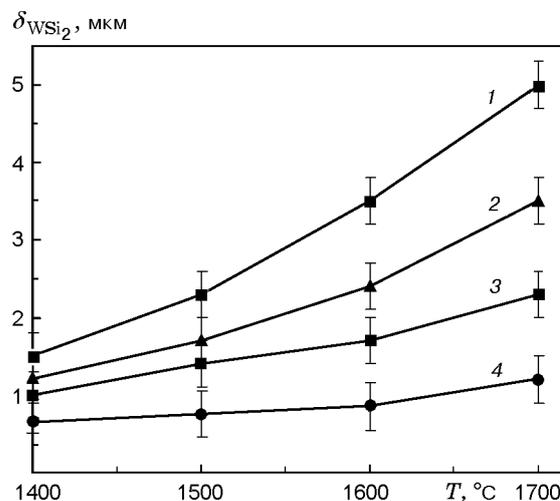


Рис. 4. Зависимости размера зерна WSi_2 от максимальной температуры на термограмме при различных значениях толщины слоя кремния:

δ_{Si} , мкм: 1 — 6,5, 2 — 4,5, 3 — 3, 4 — 1,5

Важно отметить, что после полного расходования кремния, даже когда образец значительное время (десятки секунд) находился в условиях высоких температур, не было замечено роста кристаллов (вторичная кристаллизация). На рис. 3 приведены электронно-микроскопические фотографии зоны взаимодействия на разных стадиях развития процесса. Видно, что выросшие за 0,3 с кристаллы WSi_2 при последующей выдержке при $T = T_{\max}$ в течение более 10 ÷ 15 с практически не меняют свои размеры, т. е. можно с уверенностью констатировать, что в данном случае рост кристаллов наблюдается лишь на стадии тепловыделения (пока существует жидкая фаза $WSi_2 - Si$).

На рис. 4 приведены зависимости размера зерна WSi_2 , сформировавшегося на стадии тепловыделения, от максимальной температуры при различных толщинах слоя кремния. Видно, что рост обоих параметров существенно влияет на значение δ_{WSi_2} . Это хорошо видно также из рис. 5, где представлены микроструктуры WSi_2 , сформировавшиеся при различных температурах.

В заключение отметим, что ряд полученных в [1] и здесь данных (особенно касающихся вида функции тепловыделения) не учтены и не могут быть объяснены в рамках существующих моделей горения. Поэтому представляется

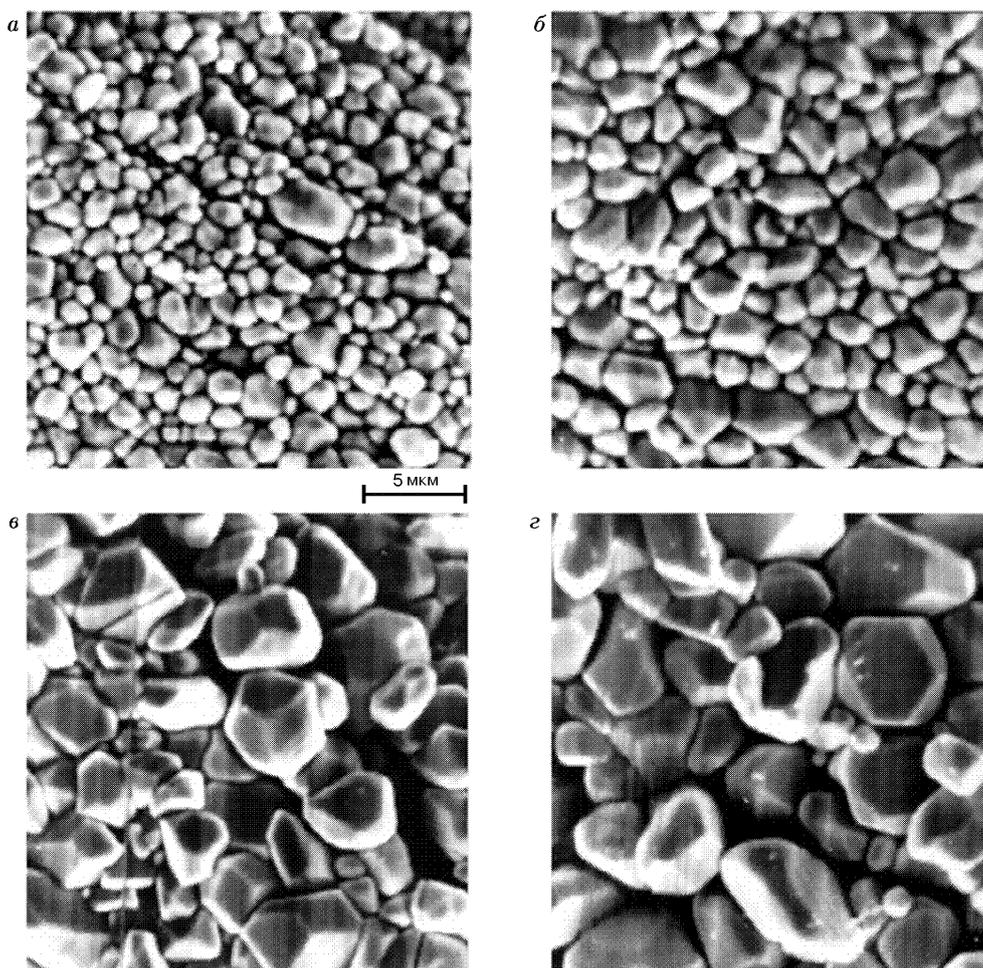


Рис. 5. Микроструктуры WSi_2 , сформировавшиеся при различных температурах ($\delta_{Si} = 6$ мкм):
 $T, ^\circ C$: а — 1400, б — 1500, в — 1600, г — 1700; увеличение фотографий везде одно и то же

необходимым дальнейшее развитие теоретических представлений о механизме превращений в волне безгазового горения.

ЛИТЕРАТУРА

1. **Kharatyan S. L., Chatilyan H. A.** Non-isothermal kinetics and mechanism of tungsten siliconizing in gasless combustion wave // Intern. J. of Self-Propagating High-Temperature Synthesis. 1999. V. 8, N 1. P. 31–42.
2. **Александров В. В., Корчагин М. А., Болдырев В. В.** Механизм и макрокинетика взаимодействия компонентов в порошковых смесях // Докл. АН СССР. 1987. Т. 292, № 4. С. 879–881.
3. **Александров В. В., Корчагин М. А.** О механизме и макрокинетике реакций при горении СВС-систем // Физика горения и взрыва. 1987. Т. 23, № 5. С. 55–63.
4. **Саркисян А. Р.** Самораспространяющийся высокотемпературный синтез силицидов переходных металлов: Дис. ... канд. техн. наук. Киев, 1980.
5. **Самсонов Г. В., Дворина Л. А., Рудь В. М.** Силициды. М.: Металлургия, 1979.
6. **Современная кристаллография** / Под ред. акад. Б. К. Вайнштейна. Т. 3: Образование кристаллов. М.: Наука, 1980.

Поступила в редакцию 18/І 1999 г.,
 в окончательном варианте — 27/VII 1999 г.