

05;06;12

©1995 г.

## ДЕГРАДАЦИОННЫЕ ПРОЦЕССЫ В ПОРИСТЫХ ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНЫХ МАТЕРИАЛАХ

Ю.М. Волокобинский, Т.И. Диалло, К.О. Кравченко

Санкт-Петербургский государственный электротехнический университет,  
197376, Санкт-Петербург, Россия  
(Поступило в Редакцию 7 июля 1994 г.)

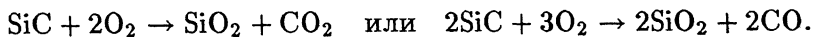
Рассмотрена теория явлений, происходящих в пористой карбидкремниевой керамике при высоких температурах, положенная в основу моделирования на ЭВМ деградационных процессов, связанных с окислением.

Карбидкремниевая керамика применяется в электронике при изготовлении нагревателей и другого технологического оборудования [1]. В процессе работы изделий из карбида кремния при высоких температурах на воздухе наблюдается увеличение их массы  $m$ , которая возрастает со временем  $t$  в соответствии с эмпирическим выражением [2]

$$\Delta m/m_0 = \alpha[\exp(-W/kT)]t^\beta, \quad (1)$$

где  $\Delta m = m - m_0$ ,  $m_0$  — исходное значение массы;  $\alpha$  и  $\beta$  — коэффициенты, величина которых зависит от формы и размеров деталей, структуры материала, содержания и химической природы легирующих добавок и режима эксплуатации;  $k$  — постоянная Больцмана;  $T$  — абсолютная температура;  $W = 0.4-0.6 \text{ эВ}$  — энергия активации.

Согласно теоретическим представлениям [3], прирост массы связан с реакциями окисления карбида кремния



Реакция окисления происходит на поверхности зерен карбида кремния, причем на одну молекулярную единицу SiC образуется одна молекула SiO<sub>2</sub>, остающаяся на поверхности зерна, которая постепенно покрывается слоем окисла кремния. Так как масса молекулы SiO<sub>2</sub> больше массы молекулы SiO, то окисление карбидкремниевой керамики приводит к увеличению ее массы и веса. Масса молекулы SiC составляет 40 а.е.м., а масса SiO<sub>2</sub> — 60 а.е.м. Следовательно, вес продукта реакции окисления больше веса вступившего в реакции карбида кремния в  $m_{\text{SiO}_2}/m_{\text{SiC}} = 1.5$  раз. Объем образовавшегося окисла SiO<sub>2</sub> также больше объема прореагировавшего SiC. Действительно, плотность

высокотемпературной гексагональной или ромбической модификации карбида кремния  $\rho_{\text{SiC}} = 3.16 \text{ г/см}^3$ , нарастающего на поверхности зерен окисла  $\rho_{\text{SiO}_2} = 2.3 \text{ г/см}^3$ , отношение объемов

$$\kappa = \frac{V_{\text{SiO}_2}}{V_{\text{SiC}}} = \frac{m_{\text{SiO}_2} \rho_{\text{SiC}}}{m_{\text{SiC}} \rho_{\text{SiO}_2}} = 2.06.$$

Эксперименты, проведенные на воздухе при давлении, близком к нормальному, показали, что в интервале температур  $1000\text{--}1600^\circ\text{C}$   $\beta \simeq 0.5$ . Это свидетельствует о том, что скорость прироста массы определяется процессом реактивной диффузии, приводящим к временной зависимости (1).

При расчете процесса окисления требуется решать уравнение Фика

$$\frac{\partial n}{\partial t} = \text{div}(D \text{ grad } n), \quad (2)$$

где  $n$  — концентрация избыточного кислорода в пленке окисла,  $D$  — коэффициент диффузии кислорода, с учетом структуры образца и условий эксплуатации.

Микроскопическое исследование сколов и шлифов материала карбидкремниевых нагревателей и моделирование на ЭВМ их структуры с помощью метода Монте-Карло, результаты которого представлены на рис. 1, показывает, что можно выделить участки плоской, цилиндрической и сферической поверхности зерен и пор. Следовательно, при детальном математическом описании необходимо рассматривать процессы окисления пластин, стержней и сфер, а также в цилиндрических и сферических порах.

Для удобства сопоставления результатов приведем расчет пластины толщиной  $H = 2R$ , окисляемой с двух сторон, стержня и сферы радиуса  $R$ , считая, что в исходный момент времени  $t = 0$  поверхность не окислена, а затем на ней постепенно нарастает слой  $\text{SiO}_2$ . Окисление связано с проникновением избыточного кислорода из атмосферы в окисел и диффузией его к поверхности зерна  $\text{SiC}$ . В приближении примем, что на внешней поверхности окисла, соприкасающейся с атмосферой, концентрация избыточного кислорода равна равновесной  $n_0$ , а на внутренней, граничащей с  $\text{SiC}$ , концентрация избыточного кислорода  $n_s = 0$ . Согласно [4], при температуре  $1000^\circ\text{C}$  и давлении  $560 \text{ Тор}$   $n_0 = 1.1 \cdot 10^{17} \text{ см}^{-3}$ ; при нагревании  $n_0$  уменьшается несколько быстрее, чем плотность воздуха и концентрация в нем кислорода при постоянном давлении.

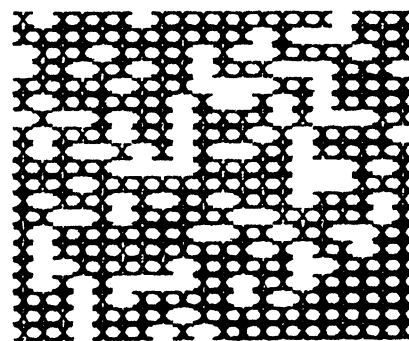


Рис. 1. Теоретическая модель образца со средней пористостью 30 об.%.  
В поле зрения 28% площади занято порами;

× — зерна, пробелы — поры.

Коэффициент диффузии кислорода  $D$  резко возрастает при повышении температуры

$$D = D_0 \exp(-Q/kT), \quad (3)$$

так что в общем случае при учете тепловых полей в образцах уравнение (2) решается численными методами, однако, принимая во внимание малые размеры зерен и пор, перепадом температур в них можно пренебречь и получить аналитическое решение.

Процесс окисления кремния хорошо изучен теоретически и экспериментально [5-7], и известные решения для пластины приводятся ниже лишь для того, чтобы с ними сопоставить новые результаты. В приближении принимается, что в плоском слое устанавливается режим переноса, при котором плотность потока кислорода  $j$  не зависит от координаты  $x$ . Следовательно, предполагается, что градиент концентрации также постоянен по толщине слоя  $\text{SiO}_2$  и равняется

$$\frac{\partial n}{\partial x} = \frac{n_0 - n_s}{h}, \quad (4)$$

толщина окисла и на поверхности пластины возрастает по закону

$$\frac{h^2}{2} = \frac{V_1 D n_0}{2} t + \text{const} = \frac{A}{2} t + \text{const}, \quad (5)$$

где  $V_1$  — объем, приходящийся на одну группу  $\text{SiO}_2$ ,  $V_1 = 4.35 \cdot 10^{-23} \text{ см}^3$ . Считая, что при  $t = 0$   $h = 0$ , из (5) найдем

$$h = \sqrt{A} \sqrt{t} = 6.6 \cdot 10^{-12} \sqrt{D n_0} \sqrt{t} \text{ (см)}, \quad (6)$$

где  $t$  выражено в с,  $D$  — в  $\text{см}^2/\text{с}$ ,  $n_0$  — в  $\text{см}^{-3}$ .

Толщина растущего слоя  $\text{SiO}_2$  больше толщины окисленного  $\text{SiC}$ , и приращение массы из-за окисления в расчете на единицу поверхности пластины вычисляется по формуле

$$\Delta m_1 = 5.06 \cdot 10^{-12} \sqrt{D n_0} \sqrt{t} \text{ (г/см}^2\text{)}. \quad (7)$$

Пластина из карбида кремния полностью окислится за время  $t_0$ , когда толщина окисла на каждой ее поверхности станет равной  $\kappa R$  и, как следует из (5),

$$\frac{\kappa^2 R^2}{2} = \frac{A}{2} t_0. \quad (8)$$

Относительное увеличение массы пластины можно выразить через толщину слоя окисла

$$\frac{\Delta m}{m_0} = \frac{(\kappa \rho_{\text{SiO}_2} - \rho_{\text{SiC}}) 2h}{\rho_{\text{SiC}} H \kappa} = 0.5 \frac{2h}{H \kappa}. \quad (9)$$

При полном окислении масса возрастает в 1.5 раз.

Как известно, предположение о независимости плотности потока кислорода  $j$  от  $x$  выполняется, если пренебречь временной зависимостью  $n$  и при решении уравнения (2) положить  $\partial n / \partial t = 0$ . Такое упрощение приводит к малой погрешности расчета.

Решая в цилиндрической системе координат задачу для стержня, имеющего в неокисленном состоянии радиус  $R$ , найдем при этом же упрощении, что со временем  $t$  нарастает слой окисла с внутренним и внешним радиусами  $r_1$  и  $r_2$  соответственно, причем  $r_1 < R < r_2$  и

$$r_2^2 = \kappa R^2 - (\kappa - 1)r_1^2. \quad (10)$$

Внутренний радиус  $r_1$  связан с  $t$  соотношением

$$r_1^2 \ln r_1 + \frac{1}{2} \left( \frac{\kappa}{\kappa - 1} R^2 - r_1^2 \right) \ln[\kappa R^2 - (\kappa - 1)r_1^2] - \frac{\kappa}{\kappa - 1} R^2 \ln R = \frac{A}{\kappa} t. \quad (11)$$

Концентрация избыточного кислорода  $n$  в слое окисла определяется выражением

$$n = n_0 \frac{\ln(r/r_1)}{\ln(r_2/r_1)}. \quad (12)$$

Стержень полностью окисляется за время  $t_c$

$$t_c = \frac{1}{2A} \frac{\kappa^2}{\kappa - 1} (\ln \kappa) R^2. \quad (13)$$

Отношение времен окисления стержня радиуса  $R$  и пластины толщиной  $H = 2R$  можно найти, исходя из (8) и (13),

$$\vartheta = \frac{t_c}{t_0} = \frac{\ln \kappa}{2(\kappa - 1)}. \quad (14)$$

Для изделий из карбида кремния это отношение составляет  $\vartheta = 0.342$ . Таким образом, при указанных размерах окисление стержня из карбида кремния завершится примерно в 3 раза быстрее пластины.

Интересно сравнить времена окисления при выбранных выше размерах в случае, когда  $\kappa = 1$ , т. е. толщина окисла такая же, что и исходного материала, вступившего в реакцию. В этом случае числитель и знаменатель в (14) обращаются в нуль. Раскрывая неопределенность по правилу Лопиталья, получим, что  $\vartheta = 0.5$ .

При окислении сферической частицы, имевшей в исходный момент времени  $t = 0$  радиус  $R$ , на ее поверхности нарастает слой с внутренним  $r_1$  и внешним радиусами  $r_2$ , связанными соотношением

$$r_2^3 = \kappa R^3 - (\kappa - 1)r_1^3. \quad (15)$$

Закон изменения  $r_1$  со временем определяется выражением

$$\kappa \left\{ R^2 - r_1^2 + \frac{R^2}{\kappa - 1} - \frac{[\kappa R^3 - (\kappa - 1)r_1^3]^{2/3}}{\kappa - 1} \right\} = At. \quad (16)$$

Сферическая частица полностью окисляется за время

$$t_s = \frac{\kappa}{A} \left( 1 - \frac{\kappa^{2/3} - 1}{\kappa - 1} \right) R^2. \quad (17)$$

Отношение времен полного окисления сферы радиуса  $R$  и пластины толщиной  $H = 2R$  получим, исходя из (8) и (17),

$$\theta = \frac{t_s}{t_0} = \frac{1 - \kappa^{-1/3}}{\kappa - 1}. \quad (18)$$

Для карбида кремния  $\theta = 0.2$ , а для материалов с  $\kappa = 1$   $\theta = 1/3$ .

При окислении цилиндрической поры, имевшей в исходный момент времени  $t = 0$  радиус  $R$ , внешний радиус слоя  $\text{SiO}_2$   $r_2$  возрастает, а внутренний радиус  $r_1$  убывает со временем

$$r_2^2 \ln r_2 + \frac{1}{2} \left( \frac{\kappa}{\kappa - 1} R^2 - r_2^2 \right) \ln [\kappa R^2 - (\kappa - 1)r_2^2] - \frac{\kappa}{\kappa - 1} R^2 \ln R = \frac{A}{\kappa} t, \quad (19)$$

$$r_1^2 = \kappa R^2 - (\kappa - 1)r_2^2. \quad (20)$$

Окисление прекращается в момент времени  $t_1$ , когда пора полностью заполняется окислом,

$$t_1 = \frac{\kappa^2}{2A(\kappa - 1)} \left( \ln \frac{\kappa}{\kappa - 1} \right) R^2. \quad (21)$$

Для шаровой поры аналогичные зависимости имеют вид

$$\kappa \left\{ R^2 - r_2^2 + \frac{R^2}{\kappa - 1} - \frac{[\kappa R^3 - (\kappa - 1)r_2^3]^{2/3}}{\kappa - 1} \right\} = At, \quad (22)$$

$$r_1^3 = \kappa R^3 - (\kappa - 1)r_2^3. \quad (23)$$

Окисление шаровой поры завершается за время

$$t_2 = \frac{\kappa}{A} \left[ \frac{\kappa}{\kappa - 1} - \left( \frac{\kappa}{\kappa - 1} \right)^{2/3} \right] R^2. \quad (24)$$

При моделировании процессов деградации изделий из карбида кремния в сухом очищенном воздухе при температурах  $1400^\circ\text{C}$  и выше величина коэффициента  $A$ , входящего в выражения (5)–(24), вычислялась по формуле

$$A = A_0 \exp \left( -\frac{Q}{kT} \right), \quad (25)$$

где  $A_0 = 19 \text{ мкм}^2/\text{ч}$  и  $Q = 0.96 \text{ эВ}$ .

Зависимость  $h$  от  $t$  для пластины можно записать в виде

$$h = B\sqrt{t} = B_0 \exp \left( -\frac{W}{kT} \right) \cdot \sqrt{t}, \quad (26)$$

где  $B_0 = 4.45 \text{ мкм}/\text{ч}^{0.5}$  и  $W = 0.48 \text{ эВ}$ .

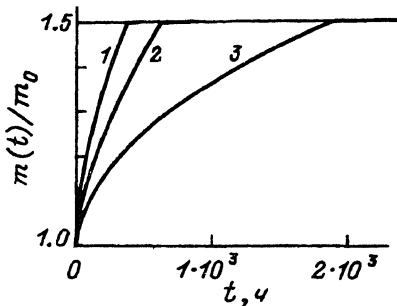


Рис. 2. Зависимость прироста массы при окислении.

1 — сферического, 2 — цилиндрического образцов диаметром 10 мкм, 3 — пластинки толщиной 10 мкм.

При  $T = 1400^\circ\text{C}$   $A_0 = 0.024 \text{ мкм}^2/\text{ч}$  и  $B_0 = 0.154 \text{ мкм}/\text{ч}^{0.5}$ .

Моделирование позволяет оценить влияние структуры нагревателей на скорость процессов деградации. Например, на рис. 2 представлена зависимость относительного изменения массы  $m(t)/m_0$  сферических и цилиндрических частиц радиуса  $R = 10 \text{ мкм}$  и пластинок толщиной  $H = 2R$  от времени  $t$  при температуре  $1400^\circ\text{C}$ . Используя кривые рис. 2 и учитывая, что время полного окисления пропорционально  $R^2$ , можно построить временные зависимости  $m(t)/m_0$  и при других размерах зерен.

Теоретические расчеты согласуются с результатами экспериментальных исследований на выборке в 100 штук нагревателей, имевших в исходном состоянии среднюю величину сопротивления, несколько превышающую 1 Ом. При температуре  $1400^\circ\text{C}$  и воздействии атмосферного воздуха 23 нагревателя вышли из строя из-за нарушения контактов, остальные — в связи с увеличением сопротивления выше допустимого предела. Наблюдался большой разброс экспериментальных результатов, которые не подчинялись закону нормального распределения. Сопротивление нагревателей возросло на 100% за 1000–1600 ч (в среднем примерно за 1300 ч) и на 300% — за 1600–2200 ч. На первом этапе средняя скорость изменения сопротивления составляла  $0.77 \text{ мОм}/\text{ч}$ . Эта скорость пропорциональна удельной поверхности  $S$  открытых пор.  $S$  может быть измерена и приближенно оценена теоретически. В случае пор произвольной формы

$$S = \frac{(2-3)}{100} \frac{\nu}{R} (\text{см}^2/\text{см}^3), \quad (27)$$

где  $R$  — средний радиус цилиндрической или сферической поры (см),  $\nu$  — содержание открытых пор (об.%).

В целях уменьшения скорости возрастания сопротивления на начальном этапе желательно уменьшать  $\nu$  и увеличивать средние размеры зерен. Известно, что при плотной упаковке одинаковых шаров пористость составляет 26 об.%. Уменьшение пористости достигается путем изготовления нагревателей из зерен нескольких различающихся размерами фракций. Основу составляют крупные зерна размерами в сотни микрон, зерна средних и мелких размеров добавляют для заполнения пустот. Кроме того, вводятся примеси, способствующие поверхностной диффузии и облегчающие спекание, что позволяет снизить пористость до 20 об.% и менее.

Существенно, что при увеличении пористости от 20 до 30 об.% резко возрастает вероятность образования на пути тока перешейков, состо-

ящих из отдельных зерен, представляющих наибольшую опасность в связи с окислением и перегоранием.

Теория позволяет проанализировать процессы, происходящие в нагревателях при эксплуатации, и с учетом режима использования рекомендовать наиболее целесообразные технологические приемы их изготовления, применяя которые можно в несколько раз увеличить срок работы.

#### Список литературы

- [1] Гнесин Г.Г. Карбидокремниевые материалы. М.: Metallургия, 1977.
  - [2] Аеров Д.Д. Канд. дис. СПб., 1992.
  - [3] Кайнарский И.С., Дегтярева Э.В. Карборундовые огнеупоры. Свойства карбида кремния, технология и применение карборундовых огнеупоров. Харьков: Metallургиздат, 1963.
  - [4] Ronald L. Meek // J. Amer. Cer. Soc. 1973. June. P. 341.
  - [5] Mott N.F. // Phil. Mag. 1987. Vol. B55. N 2. P. 117.
  - [6] Deal B.E., Grove A.S. // Phil. Mag. 1987. Vol. B55. N 2. P. 131.
  - [7] Глухонький К.Г., Зайцев Н.А., Суровиков М.В. // Электронная техника. Сер. 6. Материалы. 1991. Вып. 1 (255). С. 3.
-