

Металлургия и материаловедение

УДК 621.762.2+536.46+621.74

МОДЕЛЬ РАСШИФРОВКИ ДИФРАКТОГРАММ ПРОДУКТОВ ГОРЕНИЯ СВС-СИСТЕМ НА ПРИМЕРЕ « $19\text{Si}+17\text{C}+6\text{NaN}_3+(\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6$ »

С.И. Губанов, А.В. Болоцкая, Е.А. Амосов, А.Ю. Илларионов, Ю.В. Титова

Самарский государственный технический университет
Россия, 443100, г. Самара, ул. Молодогвардейская, 244

Метод азидного самораспространяющегося высокотемпературного синтеза (СВС-Аз), использующий азид натрия в качестве азотирующего реагента, применен для получения композиции нитрида и карбида кремния из смеси « $19\text{Si}+17\text{C}+6\text{NaN}_3+(\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6$ ». Фазовый состав продуктов синтеза определяли на автоматизированном рентгеновском дифрактометре ARL X'TRA. Съёмку рентгеновских спектров проводили с помощью Си-излучения. С помощью баз данных МИНКРИСТ и COD определили межплоскостное расстояние и параметры ячеек синтезированных продуктов и сравнили с результатами рентгенофазового анализа.

Ключевые слова: *самораспространяющийся высокотемпературный синтез, азид натрия, нитрид кремния, карбид кремния, рентгенофазовый анализ.*

В настоящее время керамические материалы на основе карбида и нитрида кремния находят разнообразное применение в современной технике – как конструкционные, жаропрочные, коррозионностойкие, огнеупорные, износостойкие материалы, обладающие высокими физико-механическими и физико-химическими характеристиками. Композиционные керамические материалы, особенно в ультрадисперсном и наносостоянии, широко используются как в виде готовых изделий, так и в виде покрытий. Потребность в них и ассортимент изделий из этих материалов возрастают с каждым годом во всех индустриально развитых странах [1].

В России промышленное производство нанопорошков карбида и нитрида кремния практически отсутствует. Функционирует незначительное количество опытных производств. Потребление данной продукции в России совсем недавно было весьма невелико, теперь отечественные предприятия нуждаются в дешевых карбиде и нитриде кремния.

Известные технологии получения карбида и нитрида кремния (печной способ, плазмохимический синтез, осаждение из газовой фазы и др.) характеризуют-

Сергей Игоревич Губанов, студент.

Анастасия Вадимовна Болоцкая, студент.

Евгений Александрович Амосов (к.т.н.), доцент кафедры «Металловедение, порошковая металлургия, наноматериалы».

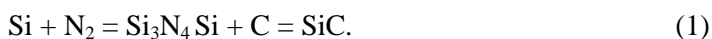
Алексей Юрьевич Илларионов, аспирант.

Юлия Владимировна Титова (к.т.н.), доцент кафедры «Металловедение, порошковая металлургия, наноматериалы».

ся большим энергопотреблением, сложным оборудованием и не всегда обеспечивают наноразмерность порошков Si_3N_4 и SiC .

От этих недостатков свободен метод самораспространяющегося высокотемпературного синтеза (СВС) тугоплавких соединений, изобретенный в 1967 году российскими учеными академиком Мержановым А.Г., профессорами Боровинской И.П. и Шкиро В.М. [2, 3]. Этот метод обладает рядом конкретных преимуществ, таких как низкие затраты электроэнергии, малая продолжительность процесса, высокая чистота продуктов, возможность получения новых соединений, особенно многофазных композитов, которые трудно синтезировать с использованием других методов.

В работе [4] сообщается о синтезе композиции порошков Si_3N_4 - SiC . Показано, что композицию можно получить при сжигании смеси « Si-C-N » в режиме СВС. Это делает возможным получение полного спектра композиционных порошков Si_3N_4 - SiC с высокой чистотой и контролируемой морфологией. Синтез нанопорошка SiC осуществляется в две стадии. На первой стадии происходит азотирование поверхности кремния и одновременное азотирование и карбидизация жидкого кремния:



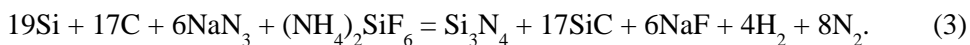
На второй стадии происходит карботермическое восстановление образовавшегося нитрида кремния:



В 1970 году в СамГТУ была разработана азидная технология самораспространяющегося высокотемпературного синтеза (СВС-Аз), которая позволяет получать микро- и нанопорошки нитридов высокого качества из-за использования порошка азиды натрия в качестве азотирующего реагента и галоидных солей [5, 6].

Целью данной работы является разработка модели расшифровки дифрактограмм продуктов горения СВС-систем на примере смеси для получения композиции карбида и нитрида кремния.

Стехиометрическое уравнение реакции получения карбида и нитрида кремния в режиме СВС-Аз выглядит следующим образом:



Экспериментальные исследования проводились в реакторе СВС постоянного давления объемом 4,5 л, описанном в книгах [5, 6]. Исследовались химический и фазовый состав, морфология и размер частиц продуктов горения. Исследовались образцы системы « $\text{Si-NaN}_3-(\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6\text{-C}$ » диаметром 4 см при насыпной плотности исходной смеси и давлении внешнего азота в реакторе 4 МПа.

Фазовый состав продуктов синтеза определяли на автоматизированном рентгеновском дифрактометре ARL X'TRA. Съемку рентгеновских спектров проводили с помощью Cu -излучения при непрерывном сканировании в интервале углов 2θ от 20 до 80 градусов со скоростью 2 град/мин. Полученные спектры обрабатывали с помощью специального пакета прикладных программ WinXRD. На рис. 1 представлена рентгенограмма продуктов синтеза смеси « $19\text{Si} + 17\text{C} + 6\text{NaN}_3 + (\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6$ ».

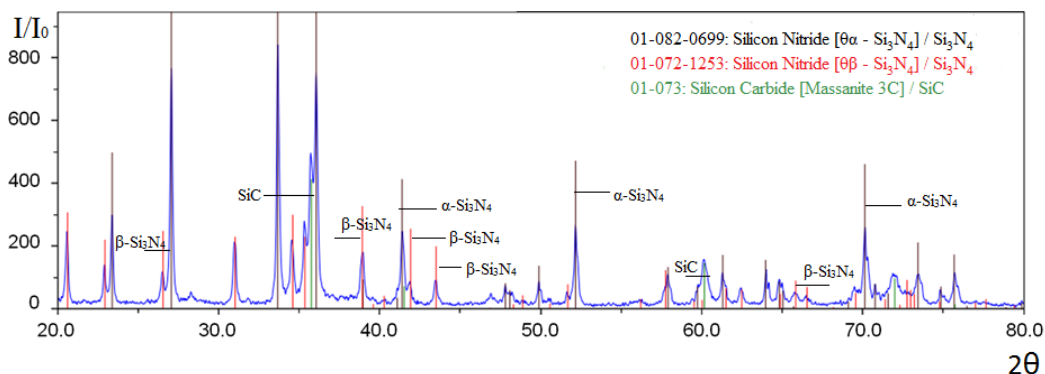


Рис. 1. Результаты РФА продуктов горения смеси «19Si + 17C + 6NaN₃ + (NH₄)₂SiF₆»

Продукты горения смеси «19Si + 17C + 6NaN₃ + (NH₄)₂SiF₆» содержат три фазы: тригональный нитрид кремния (α -Si₃N₄), гексагональный нитрид кремния (β -Si₃N₄) и карбид кремния (SiC).

По дифрактограмме, представленной на рис. 1, определим межплоскостное расстояние и сравним полученные результаты рентгенофазового анализа с данными из баз МИНКРИСТ и COD.

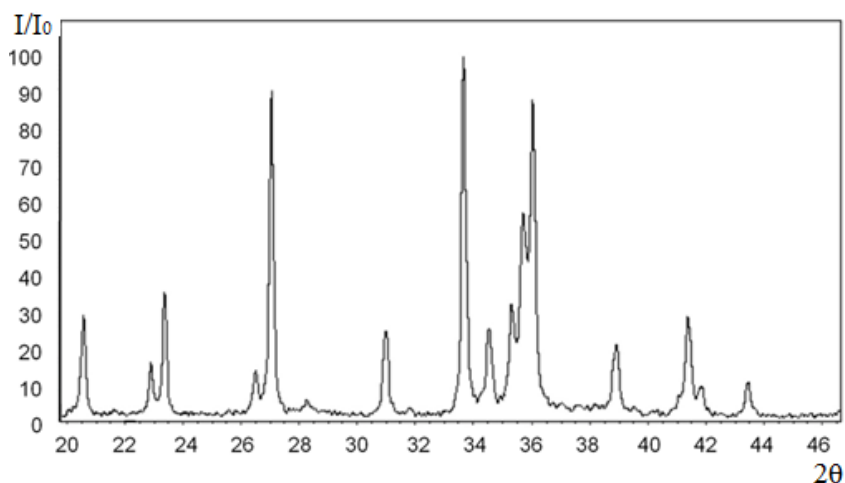


Рис. 2. Дифрактограмма продуктов горения смеси «19Si + 17C + 6NaN₃ + (NH₄)₂SiF₆»

Рассмотрим удвоенные углы отражения 27; 33,6 и 36 градусов, полагая, что это отражения от альфа-фазы нитрида. Определив значение двойного угла отражения Θ и используя таблицу «Пересчет углов отражения в межплоскостные расстояния», можно определить межплоскостное расстояние d в ангстремах (Å):

$$\Theta = 27/2 = 13,5 - d = 3,3022 \text{ Å}, \quad (4)$$

$$\Theta = 33,6/2 = 16,8 - d = 2,6671 \text{ Å}, \quad (5)$$

$$\Theta = 36/2 = 18 - d = 2,4947 \text{ Å}. \quad (6)$$

По результатам расчетов можно сделать вывод, что пики угла отражения данного порошка соответствуют α -Si₃N₄. Значения d в ангстремах согласуются со значениями в информационных карточках для элементов в базе данных МИН-

КРИСТ [7], а также схожи со значениями, упомянутыми в статьях по нитриду кремния в открытой кристаллографической базе данных [8]. Параметры элементарной ячейки α - Si_3N_4 по этой базе соответственно равны $a = 7,7 \text{ \AA} \mid c = 5,6 \text{ \AA}$.

Определим межплоскостные расстояния для углов 34,6 и 39 градусов, полагая, что это бета-фаза нитрида:

$$\Theta = 34,6/2 = 17,3 - d = 2,5923 \text{ \AA}, \quad (7)$$

$$\Theta = 39/2 = 19,5 - d = 2,3094 \text{ \AA}. \quad (8)$$

По результатам расчетов можно сделать вывод, что пики угла отражения данного порошка соответствуют β - Si_3N_4 , так как полученное значение двойного угла, а также значение d в ангстремах соотносятся со значениями в информационных карточках для элементов в базе данных МИНКРИСТ [7], а также схожи со значениями d , упомянутыми в статьях по нитриду кремния в открытой кристаллографической базе данных [8]. Параметры элементарной ячейки β - Si_3N_4 по этой базе равны $a = 7,6 \text{ \AA} \mid c = 2,9 \text{ \AA}$.

Также нами был проведен расчет межплоскостного расстояния для пиков, соответствующих пикам порошка карбида кремния:

$$\Theta = 35,8/2 = 17,9 - d = 2,5081 \text{ \AA}. \quad (9)$$

По результатам расчетов можно сделать вывод, что пики угла отражения данного порошка соответствуют SiC спецификации t-wurtzite 6H, пространственной группы $R\bar{6}(3)mc$, так как полученное значение двойного угла, а также значение d в ангстремах согласуются со значениями в информационных карточках для элементов в базе данных МИНКРИСТ [7]. Параметры элементарной ячейки SiC по этой базе составляют $a = 3,07 \text{ \AA} \mid c = 15,08 \text{ \AA}$.

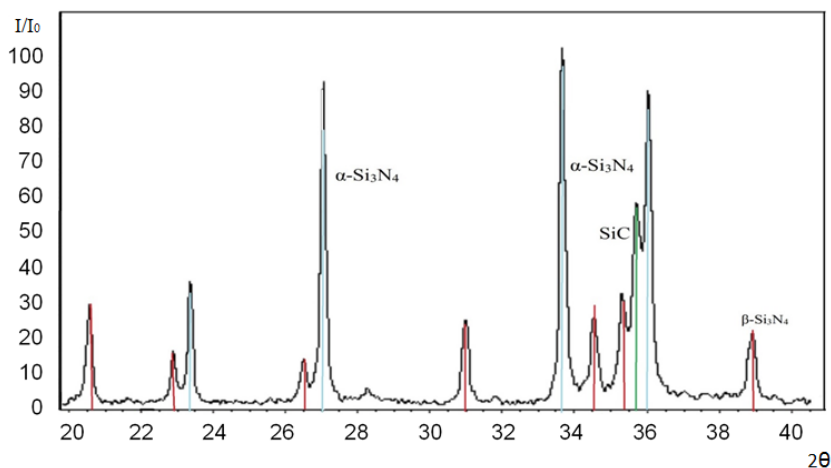


Рис. 3. Результаты расшифровки дифрактограммы продуктов горения смеси « $19\text{Si} + 17\text{C} + 6\text{NaN}_3 + (\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6$ »

Таким образом, можно сделать вывод, что синтезированный нами продукт имеет следующие параметры ячейки: α - Si_3N_4 : $a = 7,7 \text{ \AA} \mid c = 5,6 \text{ \AA}$; β - Si_3N_4 : $a = 7,6 \text{ \AA} \mid c = 2,9 \text{ \AA}$; SiC: $a = 3,07 \text{ \AA} \mid c = 15,08 \text{ \AA}$, что полностью согласуется с результатами расшифровки рентгенофазового анализа продуктов горения смеси « $19\text{Si} + 17\text{C} + 6\text{NaN}_3 + (\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6$ », который показывает наличие трех фаз: α - Si_3N_4 , β - Si_3N_4 и SiC.

Следовательно, наша модель расшифровки дифрактограммы продуктов горения СВС-реакции полностью идентична результатам рентгенофазового анализа.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. *Бошицкая Н.В.* Сравнительная устойчивость порошков нитридов кремния и алюминия в биологических и неорганических средах // *Наноструктурное материаловедение*. – 2009. – № 2. – С. 111–120.
2. *Леваиов Е.А., Рогачев А.С., Курбаткина В.В. и др.* Перспективные материалы и технологии самораспространяющегося высокотемпературного синтеза: Учеб. пособие. – М.: Изд. дом МИСиС, 2011. – 377 с.
3. *Амосов А.П., Боровинская И.П., Мержанов А.Г.* Порошковая технология самораспространяющегося высокотемпературного синтеза материалов: Учеб. пособие / Под науч. ред. В.Н. Анциферова. – М.: Машиностроение, 2007. – 567 с.
4. *Kata D.* Preparation of fine powder in the Si–C–N system using SHS method [Text] / D. Kata, J. Lis, R. Pampuch, L. Stobierski // *International Journal of Self-Propagating*.
5. *Амосов А.П., Бичуров Г.В.* Азидная технология самораспространяющегося высокотемпературного синтеза микро- и нанопорошков нитридов. – М.: Машиностроение–1, 2007. – 526 с.
6. *Бичуров Г.В., Шуганова Л.А., Титова Ю.В.* Азидная технология самораспространяющегося высокотемпературного синтеза микро- и нанопорошков нитридных композиций: Монография. – М.: Машиностроение, 2012. – 519 с.
7. http://database.iem.ac.ru/mincrist/rus/s_carta.php?NIERITE+8275.
8. <http://www.crystallography.net/cod/search.html>.

Статья поступила в редакцию 21 марта 2017 г.

MODEL OF DISTRIBUTION OF THE DIFFRACTOGRAM OF COMBUSTION PRODUCTS OF SHS SYSTEMS BY THE EXAMPLE « $19\text{Si} + 17\text{C} + 6\text{NaN}_3 + (\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6$ »

S.I. Gubanov, A.V. Bolotskaya, E.A. Amosov, A.Yu. Illarionov, Yu.V. Titova

Samara State Technical University
244, Molodogvardeyskaya st., Samara, 443100, Russian Federation

The method of azide self-propagating high-temperature synthesis (SHS-As) using sodium azide as a nitrating reagent was used to prepare a nitride and silicon carbide composition from the "19Si + 17C + 6NaN₃ + (NH₄)₂SiF₆" mixture. The phase composition of the synthesis products was determined on an automated X-ray diffractometer ARL X'TRA. X-ray spectra were recorded using Cu-radiation. Using MINCRYST and COD databases, determine the interplanar distance and cell parameters of the synthesized products and compare them with the results of X-ray phase analysis.

Keywords: *self-propagating high-temperature synthesis, sodium azide, silicon nitride, silicon carbide, X-ray phase analysis.*

Sergey I. Gubanov, Student.

Anastasiya V. Bolotskaya, Student.

Evgeny A. Amosov (Ph.D. (Techn.)), Associate Professor.

Aleksey Yu. Illarionov, Postgraduate Student.

Yuliya V. Titova (Ph.D. (Techn.)), Associate Professor.