Моделирование процесса образования нанопорошков из тройных систем «элемент – галоидная соль – азид натрия» в процессе СВС на примере нитрида кремния

Губанов Сергей Игоревич Магистрант ФГБОУ ВО «СамГТУ», Россия, г. Самара E-mail: gubanov0393@gmail.com
Научный рководитель: **Титова Юлия Владимировна**, к.т.н.

Самораспространяющийся высокотемпературный синтез (СВС) – технологический процесс получения материалов, основанный на проведении экзотермической химической реакции взаимодействия исходных реагентов в форме горения. Однако СВС является очень сложным физико-химическим процессом и его протекание зависит от многих факторов: теплового эффекта реакции, состава исходной смеси порошков, размера их частиц, плотности, размера и температуры образцов, состава и давления окружающего газа и др. [1].

Чтобы получить желаемый продукт высокого качества, необходимо глубоко знать процесс СВС и уметь управлять им. Для этого необходимо понимать механизм протекания СВС-реакций и влияние на него различных параметров.

В данной работе предлагается построить математическую модель образования нанопорошка нитрида кремния из тройной системы «элемент – галоидная соль – азид натрия» для количественной оценки выхода целевого продукта.

Для построения математической модели образования нитрида кремния из системы «кремний – гексафторсиликат аммония – азид натрия» был проведён синтез Si_3N_4 в лабораторном ректоре СВС постоянного давления по уравнениям химических реакций:

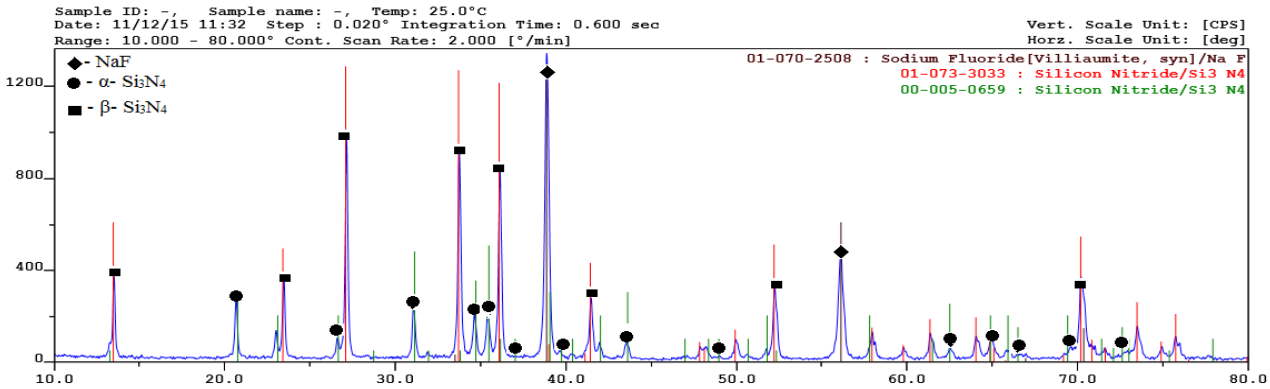
$$5Si + 6NaN_3 + (NH_4)_2SiF_6 = 2Si_3N_4 + 6NaF + 4H_2 + 6N_2, \quad (1)$$

$$8Si + 6NaN_3 + (NH_4)_2SiF_6 = 3Si_3N_4 + 6NaF + 4H_2 + 4N_2, \quad (2)$$

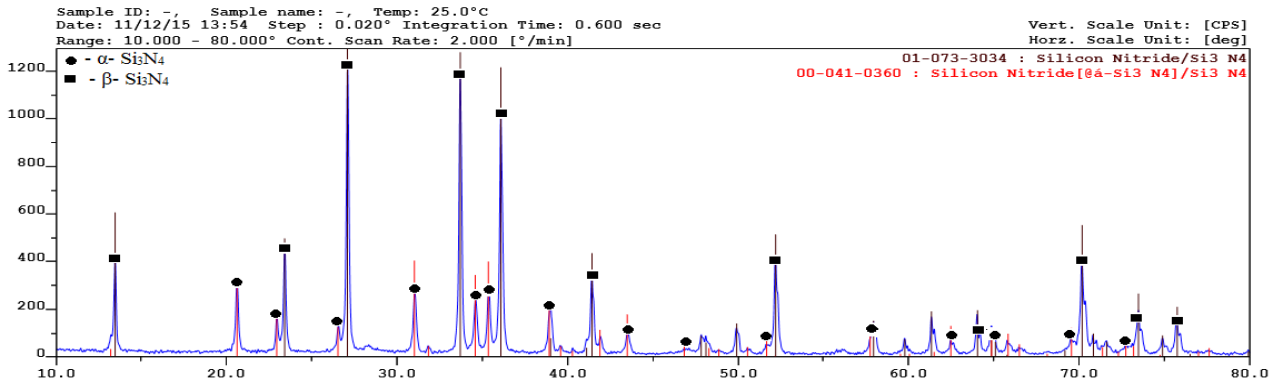
$$11Si + 6NaN_3 + (NH_4)_2SiF_6 = 4Si_3N_4 + 6NaF + 4H_2. \quad (3)$$

Фазовый состав продуктов синтеза определяли на автоматизированном рентгеновском дифрактометре ARL X'TRA фирмы «Termo Scientisic». 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 [2]. Полученные спектры обрабатывали с помощью специального пакета прикладных программ WinXRD. На рисунке 1 представлены рентгенограммы продуктов горения смеси «$11Si + 6NaN_3 + (NH_4)_2SiF_6$» до и после операции промывки в дистиллированной воде.

Продукты горения системы «$11Si + 6NaN_3 + (NH_4)_2SiF_6$» состоят из нитрида кремния (α-Si_3N_4 и β-Si_3N_4) и фторида натрия (NaF). Таким образом, при горении данной смеси удается получить целевой продукт (Si_3N_4) высокой степени чистоты, что подтверждается рентгенограммой на рисунке 1 б), причем образуется преимущественно β-Si_3N_4.



а)



б)

Рисунок 1 – Рентгенограмма продуктов горения смеси «11Si + 6NaN_3 + $(NH_4)_2SiF_6$»:

а) до операции промывки; б) после операции промывки

Из представленных рентгенограмм видно, что СВС-реакция прошла и все исходные компоненты полностью прореагировали. Тогда есть возможность расчета количества целевого продукта (Si_3N_4) в СВС продукте. Изменяя состав исходной шихты, мы можем получить различное соотношение продуктов реакции, а на полученных рентгенограммах можно измерить высоту пика необходимого нам продукта (таблица 1).

Таблица 1 – Зависимость высоты пика от количества продуктов СВС реакции

Содержание Si в исходной смеси, моль	Интенсивность линий Si_3N_4 на рентгенограмме, имп	Интенсивность линий NaF на рентгенограмме, имп
5	1000	800
8	800	1150

11	400	2000

На основании опытных данных построим график зависимости выхода фторида натрия от высоты пика на рентгенограмме рисунок 2.

Из графика видно, что мы имеем линейную зависимость выхода побочного продукта от высоты пика по формуле:

$$y = k * x. \qquad (4)$$

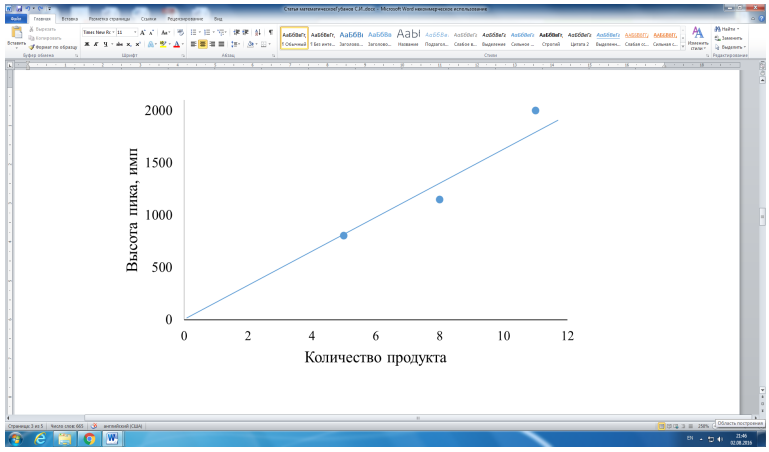


Рисунок 2 – Зависимость выхода NaF от высоты пика на рентгенограмме

Если взять произвольную точку и провести касательные к ней, рисунок 3, можно сделать вывод, что высота пика будет находиться в следующей зависимости:

$$I = k * mNaF. \ (5)$$

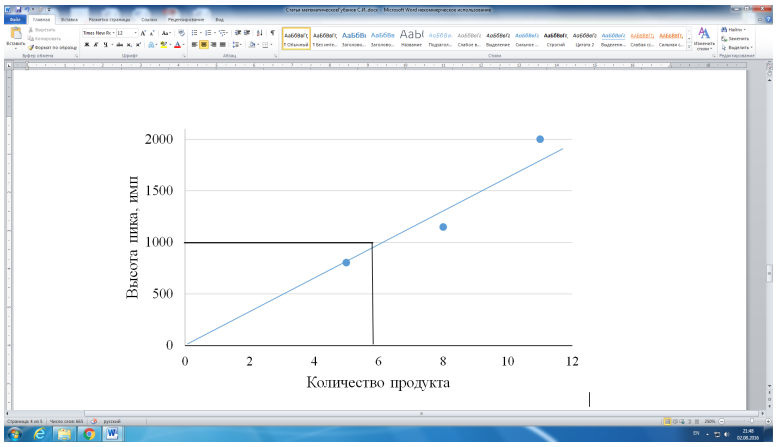


Рисунок 3 – Зависимость выхода NaF от высоты пика на рентгенограмме

Тогда коэффициент k будет находиться по следующей формуле:

$$k = tg\alpha = 1000 / 6 = 166. \ (6)$$

Следовательно, зная высоту пика, можно оценить mNaF в смеси разделив её на 166.

$$mNaF = 1 / 166 = 6 \text{ г} \quad (7)$$

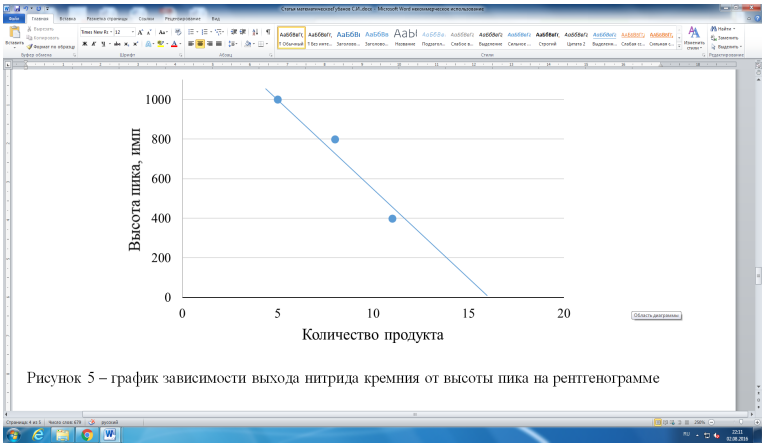


Рисунок 4 – Зависимость выхода Si_3N_4 от высоты пика на рентгенограмме

Из графика видно, что мы имеем экспоненциальную зависимость выхода целевого продукта от высоты пика по формуле:

$$y = k * x. \quad (8)$$

Можем преобразовать формулу под нашу зависимость и получим:

$$I = k * mSi_3N_4. \quad (9)$$

Поставим произвольную точку и проведём к ней касательные, рисунок 5.

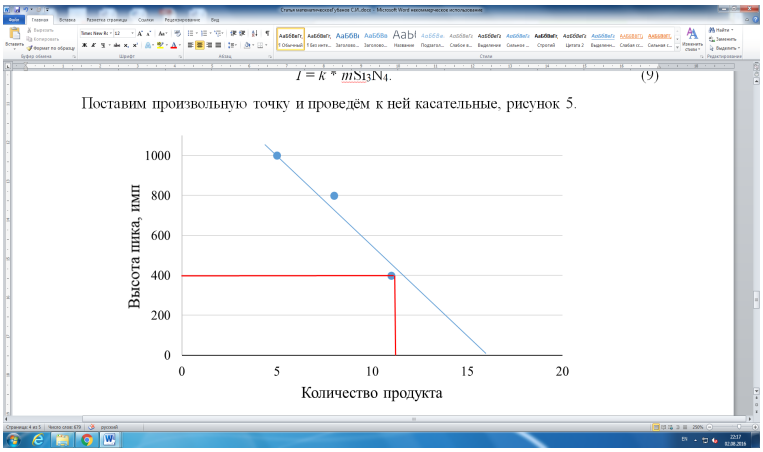


Рисунок 6 – Зависимость выхода Si_3N_4 от высоты пика на рентгенограмме

Тогда коэффициент k будет находиться по следующей формуле:

$$k = tg\alpha = 400 / 11 = 36. \quad (10)$$

Следовательно, зная высоту пика, можно оценить mSi_3N_4 в смеси разделив её на 36.

$$mSi_3N_4 = 1 / 36 = 11 \text{ г} \quad (11)$$

Подобная модель вполне может быть использована при анализе рентгенограмм для количественной оценки выхода целевого продукта, погрешность данных измерений составляет порядка ± 1 грамм.

Библиографический список

1. Амосов, А. П. Порошковая технология самораспростра-няющегося высокотемпературного синтеза материалов [Текст]: Учеб. пособие / А. П. Амосов, И. П. Боровинская, А. Г. Мержанов; Под научной редакцией В. Н. Анциферова. – М.: Машиностроение-1, 2007. – 567 с.

2. Горелик, С. С. Рентгенографический и электронно-оптический анализ [Текст] / С. С. Горелик, Ю. А. Скаков, Л. Н. Расторгуев. – М.: МИСИС, 1994. – 128 с.