
doi: <https://doi.org/10.15407/dopovidi2017.02.042>

УДК 621.762:661.665.1:669

Я.Г. Тимошенко, М.П. Гадзира, Г.Г. Гнесін, В.Б. Галямін

Інститут проблем матеріалознавства ім. І. М. Францевича НАН України, Київ

E-mail: Tymoshenko_ya@ukr.net

Особливості структуроутворення вторинного карбїду кремнію, синтезованого в умовах взаємодії нанорозмірного нестехіометричного карбїду кремнію з оксидом залїза

Представлено членом-кореспондентом НАН України Г.Г. Гнесїним

Вивчено взаємодїю між нанодисперсним порошком твердого розчину вуглецю в карбїді кремнію та оксидом залїза при високотемпературному нагрїві. Досліджено фазовий склад та морфологїю отриманого порошкового продукту. Встановлено, що в процесї взаємодїї сумїші порошоків системи (SiC-C) – Fe₂O₃ у вакуумї відбувається синтезування вторинного SiC з параметром ґратки, що відповідає стандартному значенню кубїчного β-SiC. Така ж взаємодїя в середовищі проточного аргону супроводжується синтезом вторинного SiC зї зниженим параметром ґратки.

Ключові слова: *твердий розчин вуглецю в карбїді кремнію, оксид залїза, спечений концентрат залїзної руди, синтез, вторинний карбїд кремнію, кубїчний β-SiC, індукційна пїч.*

Відомий спосїб отримання твердого розчину вуглецю в карбїді кремнію методом СВС з використанням вуглецевого компонента терморозширеного графїту [1]. Зниження параметра ґратки карбїду кремнію до 0,4353 нм проти 0,4359 нм обумовлено частковим заміщенням кремнієвих позицій атомами вуглецю, що утворюють планарні дефекти. Також відомо, що згїдно з теоретичними розрахунками [2] атоми Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni за певних умов можуть заміщувати позиції атомів як Si, так і C. Заміщення кремнію на Ti, V та Cr може зумовлювати зростання параметра ґратки кубїчного карбїду кремнію до 0,4360 нм, а заміщення на Fe, Co, Ni – до зменшення параметра до 0,430 нм. У роботї [3] з метою зниження температур для процесу отримання нанониткоподїбного карбїду кремнію з елементів було досліджено вплив рїзних оксидних домішок: Cr₂O₃, Co₃O₄, Fe₂O₃, NiCl₂ (1 % (мас.)). Найбїльш помітно на збїльшення виходу SiC впливає додавання Fe₂O₃. Перїод кристалїчної ґратки β-SiC при цьому знижується до 0,4354 нм. У зв'язку з цим за мету дослідження ставилося вивчення особливостей структуроутворення вторинного карбїду кремнію, синтезованого в умовах взаємодїї нанорозмірного нестехіометричного карбїду кремнію з

© Я.Г. Тимошенко, М.П. Гадзира, Г.Г. Гнесїн, В.Б. Галямін, 2017

дисперсним оксидом заліза і подрібненим концентратом залізної руди, та дослідження морфології отриманого порошкового продукту.

Методика експерименту. Як вихідні компоненти використовували порошок нанорозмірного нестехіометричного карбіду кремнію (твердий розчин вуглецю в карбіді кремнію SiC-C ($a = 0,43528$ нм)) [1, 4], залізоокисний червоний пігмент (α -Fe₂O₃) (ТУ 6–10–2029–86) та дисперсний порошок спеченого концентрату залізної руди (СКЗР) Полтавського ГЗК у вигляді котунів (ТУ 14–9–385–92). У СКЗР вміст оксиду заліза (α -Fe₂O₃) становить 79 % (мас.), решта належить оксиду кремнію. Формування порошкових сумішей у системах (SiC-C) – Fe₂O₃ та (SiC-C) – СКЗР проводили на двовалковому млині типу “рольганг” з використанням твердосплавних кульок (WC-Co) у середовищі дистильованої води протягом 1 доби. Співвідношення маси шихти до маси розмелювальних тіл становило 1 : 6. Термічну обробку порошкових сумішей проводили у двох режимах: I – у вакуумі середнього ступеня (ISO 3529-1:1981), при 1200 °С, 1 год; II – в індукційній печі в середовищі проточного аргону при 1400 °С, 1 год. Отриманий порошковий продукт гомогенізували на двовалковому млині 10 год.

Аналіз отриманих результатів. Рентгеноструктурним аналізом встановлено, що термічна обробка порошкових сумішей системи (SiC-C) – Fe₂O₃ призводить до повного відновлення оксиду заліза та формування гетерофазного складу [5]. Основними продуктами взаємодії є фази вторинного карбіду кремнію, силіцидів, карбідів заліза, оксиду та оксинітриду кремнію. Варто зазначити, що за даними хімічного аналізу вихідний порошок нестехіометричного карбіду кремнію містить від 4 до 6 % (мас.) азоту. Докладніше аналіз синтезованих порошкових продуктів розглядається в роботі [5].

В процесі взаємодії нанорозмірного нестехіометричного (SiC-C) (первинного карбіду кремнію) із залізоокисним пігментом (α -Fe₂O₃) у вакуумі відбувається поряд з відновленням оксиду заліза синтезування вторинного SiC (табл. 1). Закономірним є зменшення вмісту вторинного високодисперсного карбіду кремнію в порошкових продуктах при зменшенні частки первинного (SiC-C) у вихідній суміші, що пов'язано з відновлювальними процесами оксиду заліза.

Аналіз рентгенографічних даних (див. табл. 1) показав, що параметр ґратки вторинного карбіду кремнію відповідає поліморфній модифікації низькотемпературного β -SiC з графентрованою кубічною ґраткою ($a = 0,4359$ нм).

Таблиця 1. Характеристики вторинного карбіду кремнію, синтезованого в системі (SiC-C) – Fe₂O₃ при 1200 °С у вакуумі протягом 1 год

Номер зразка	Вихідний склад суміші перед термообробкою, % (мас.)	Вміст вторинного SiC у порошкових продуктах, % (мас.)	Параметр ґратки, нм
1	90 (SiC-C) – 10 Fe ₂ O ₃	77,8	0,4365
2	80 (SiC-C) – 20 Fe ₂ O ₃	74,1	0,4363
3	70 (SiC-C) – 30 Fe ₂ O ₃	61,4	0,4369
4	60 (SiC-C) – 40 Fe ₂ O ₃	51,9	0,4361
5	50 (SiC-C) – 50 Fe ₂ O ₃	36,5	0,4359
6	40 (SiC-C) – 60 Fe ₂ O ₃	11,4	0,4364

При нагріванні у вакуумі оксид заліза (Fe_2O_3) дисоціює з утворенням нижчих оксидів та кисню, який, у свою чергу, окиснює первинний SiC. Окиснення карбіду кремнію може йти у напрямі утворення CO та SiO, а також з виділенням вільного вуглецю [6, 7]. Сполука SiO при температурі близько 1200 °C розкладається за реакцією [8]



Залежно від умов при цьому утворюється α -кристобаліт [5].

Відомо, що твердофазна реакція формування вторинного карбіду кремнію відбувається з виділенням енергії, що призводить до зростання температури в реакційному об'ємі [9]. За таких умов синтез карбіду кремнію у вигляді твердого розчину вуглецю не відбувається, оскільки ймовірність формування його структури в два етапи є мінімальною [4].

Термообробка зразків у середовищі проточного аргону до значних відмінностей у формуванні фазового складу не призводить [5]. На відміну від даних, отриманих за умов термічної обробки у вакуумі, синтезування вторинного карбіду кремнію в середовищі проточного аргону відбувається ще й у зразка 7 з вмістом 30 % (мас.) (SiC-C) (табл. 2).

Взаємодія нанорозмірного нестехіометричного (SiC-C) з залізоокисним пігментом ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$) у середовищі проточного аргону супроводжується синтезом вторинного SiC зі зниженим параметром ґратки, що свідчить про наявність розчиненого вуглецю в його структурі (див. табл. 2) [4].

Під час взаємодії карбіду кремнію або твердого розчину вуглецю в карбіді кремнію з оксидом заліза відбуваються хімічні реакції, що призводять до утворення Si, Fe, CO і SiO. При синтезі карбіду кремнію зі зниженим значенням параметра ґратки ключову роль відіграє кисень у процесах гетерофазних транспортних реакцій між вуглецем і кремнієм. Контакт частинок кремнію і вуглецю в середовищі газоподібних SiO і CO сприяє розвитку екзотермічних реакцій у мікрооб'ємах, що розділяються частинками оксиду заліза. Механізм синтезу твердого розчину вуглецю в карбіді кремнію полягає в перебігу двох конкуруючих реакцій між SiO і CO та між SiO і C [4]. Спостерігається вплив частки первинного SiC на параметр ґратки синтезованого вторинного карбіду кремнію. Це пов'язано з парціальним тиском CO та SiO, що впливають на формування твердого розчину вуглецю в карбіді кремнію за даних температурних умов [4]. Однак слід зауважити, що параметр ґратки вторинно-

Таблиця 2. Характеристики вторинного карбіду кремнію, синтезованого в системі (SiC-C) – Fe_2O_3 при 1400 °C у середовищі проточного аргону протягом 1 год

Номер зразка	Вихідний склад суміші перед термообробкою, % (мас.)	Вміст вторинного SiC у порошкових продуктах, % (мас.)	Параметр ґратки, нм
1	90 (SiC-C) – 10 Fe_2O_3	64,6	0,4348
2	80 (SiC-C) – 20 Fe_2O_3	61,9	0,4348
3	70 (SiC-C) – 30 Fe_2O_3	55,2	0,4348
4	60 (SiC-C) – 40 Fe_2O_3	42,7	0,4350
5	50 (SiC-C) – 50 Fe_2O_3	33,9	0,4350
6	40 (SiC-C) – 60 Fe_2O_3	14,0	0,4344
7	30 (SiC-C) – 70 Fe_2O_3	4,3	0,4344

Фрагмент мікроструктури (РЕМ) частинок високодисперсного порошкового продукту (42,7SiC 27,7Fe₂Si13,9Fe₅Si₃6,4β-Si₃N₄9,3Si₂N₂O) (% (мас.)), синтезованого в системі 60 (SiC-C) – 40 Fe₂O₃ (% (мас.))

го карбїду кремнію дещо відрізняється від значення параметра ґратки первинного SiC, що може свідчити про більш нерівноважні умови його синтезу за рахунок більш високого парціального тиску СО [4].

У разі заміни оксиду заліза дисперсним порошком СКЗР (ТУ 14–9–385–92) істотних змін у формуванні фазового складу не відбувається [5] при термічній обробці того ж самого ступеня. Також реалізується процес повного відновлення оксиду заліза (Fe₂O₃) і синтезування вторинного карбїду кремнію (табл. 3).

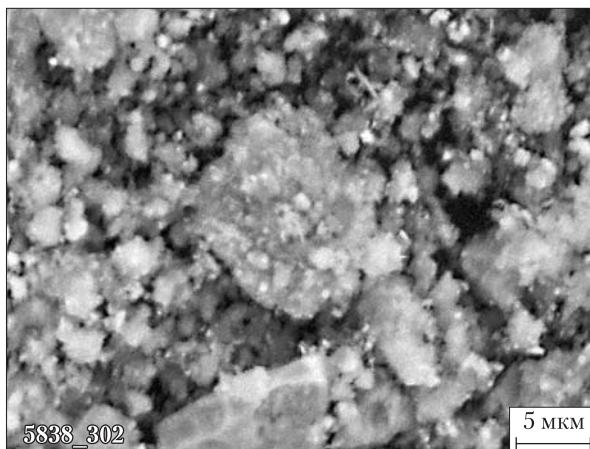
Заміна оксиду заліза дисперсним порошком СКЗР спричиняє аналогічну закономірність зміни параметра ґратки SiC. Параметри ґраток синтезованого вторинного карбїду кремнію мають досить низькі значення порівняно зі значеннями для стехіометричного β-SiC (*a* = 0,4359 нм) (див. табл. 3). В отриманих порошкових продуктах виявлена закономірність впливу масового вмісту оксиду заліза у вихідній суміші на параметр кристалічної ґратки вторинного карбїду кремнію, яка полягає в лінійній залежності параметра ґратки від масового вмісту оксиду заліза, а саме: монотонне зниження параметра ґратки до 0,4336 нм пропорційно зростанню частки оксиду заліза до 60 %. Варто зазначити, що у складі СКЗР міститься до 20 % (мас.) оксиду кремнію, що може впливати на структуроутворення вторинного карбїду кремнію з найбільш зниженим параметром ґратки.

Під час процесу відновлення на ранніх стадіях взаємодії наявний у складі СКЗР оксид кремнію може реагувати з SiC, утворюючи газоподібні компоненти за можливими реакціями [6]:



Таблиця 3. Характеристики вторинного карбїду кремнію, синтезованого в системі (SiC-C) – СКЗР при 1400 °С у середовищі проточного аргону протягом 1 год

Номер зразка	Вихідний склад суміші перед термообробкою, % (мас.)	Вміст вторинного SiC у порошкових продуктах, % (мас.)	Параметр ґратки, нм
1	90 (SiC-C) – 10 СКЗР	76,7	0,4358
2	80 (SiC-C) – 20 СКЗР	70,8	0,4356
3	70 (SiC-C) – 30 СКЗР	56,3	0,4356
4	60 (SiC-C) – 40 СКЗР	40,7	0,4346
5	50 (SiC-C) – 50 СКЗР	28,2	0,4347
6	40 (SiC-C) – 60 СКЗР	22,1	0,4336
7	30 (SiC-C) – 70 СКЗР	6,7	0,4351

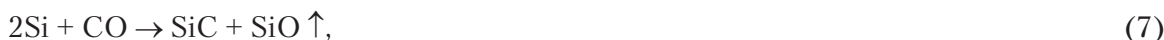




У разі надлишку SiO_2 може відбуватися подальша взаємодія SiO з карбідом кремнію [10]:



Кремній, у свою чергу, може вступати в реакцію з оксидом вуглецю, утворюючи як вторинний карбід, так і оксид кремнію [5]:



Підвищення парціального тиску SiO призводить до синтезування вторинного карбїду кремнію з параметром ґратки, що на 0,02 – 0,07 % менше за стандартне значення кубїчного $\beta\text{-SiC}$. Така тенденція виявлена для зразків 1–3. Подальше зростання масового вмісту СКЗР у вихідній сумїші призводить до перебігу аналогічних реакцій у системі (SiC-C) – Fe_2O_3 у середовищі проточного аргону. Більш низьке значення параметра кристалїчної ґратки вторинного SiC порівняно з вихідним (SiC-C) ($a = 0,4353$ нм) [4] спостерігається для зразків 4–7. Мінімальне значення параметра ґратки виявлено в системі 40 (SiC-C) – 60 СКЗР, що на 0,6 % менше від стандартного значення кубїчного $\beta\text{-SiC}$.

За даними електронної мікроскопії (рисунок) синтезований порошковий продукт має агломеровану високодисперсну структуру. Максимальний розмір агломератів не перевищує 10–15 мкм. Спостерігаються також щільні частинки з правильними формами, що можуть відповідати фазам силїцидів залїза. На більшості зображень частинки порошку мають вигляд високодисперсних утворень, що належать фазам вторинного карбїду кремнію.

Таким чином, на підставі результатів дослідження можна зробити такі висновки.

Процес взаємодії нанорозмірного нестехіометричного (SiC-C) та $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ у вакуумі відбувається синтезуванням вторинного SiC з параметром ґратки, що відповідає стандартному значенню кубїчного $\beta\text{-SiC}$. Така ж взаємодія в середовищі проточного аргону супроводжується синтезом вторинного SiC зі зниженим параметром ґратки. Замїна $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ на СКЗР не призводить до зміни встановленої закономірності зміни параметра ґратки SiC . Показано, що максимальне заниження параметра ґратки вторинного карбїду кремнію ($a = 0,4336$ нм) відбувається в системі 40 (SiC-C) – 60 СКЗР % (мас.) у середовищі проточного аргону при 1400 °С.

Подрїбнення синтезованих продуктів дає можливість отримати композиційний дисперсний порошок з мінімальним середнім розміром частинок 100 нм.

ЦИТОВАНА ЛІТЕРАТУРА

1. Гадзюра Н.Ф., Гнесін Г.Г., Михайлик А.А. Сегрегационные явления в порошках неравновесного твердого раствора с избытком атомов углерода, замещающих атомы кремния в структуре SiC. *Сверхтвердые материалы*. 2001. № 5. С. 56–64.
2. Медведева Н.И., Юрьева Э.И., Ивановский А.Л. Электронная структура кубического карбида кремния с 3d-примесями в Si- и C-позициях замещения. *Физика и техника полупроводников*. 2003. 37, № 11. С. 1281–1284.

3. Динистановова Б.К., Бийсенбаев М.А., Шабанова Т.А., Токмолдин С.Ж., Мансуров З.А. Изучение процесса образования нанотрубок карбида кремния. *Изв. НАН РК. Сер. хим.* 2006. № 6. С. 5–7.
4. Gadzyra M., Gnesin G., Mykhaylyk O., Andreyev O. Synthesis and structural peculiarities of nonstoichiometric β -SiC. *Diamond. Relat. Mater.* 1998. 7, No 10. P. 1466–1470. [http://dx.doi.org/10.1016/S0925-9635\(98\)00201-5](http://dx.doi.org/10.1016/S0925-9635(98)00201-5)
5. Timoshenko Ya.G., Gadzyra M.P. Phase formation and interaction between nanosized nonstoichiometric silicon carbide and iron oxide. *Powder Metall. Met. Ceram.* 2012. 51, No. 5. P. 295–300. doi: <https://dx.doi.org/10.1007/s11106-012-9431-4>
6. Гнесин Г.Г. Карбидокремниевые материалы. Москва: Металлургия, 1977. 216 с.
7. Карбид кремния (строение, свойства и области применения): Сб. науч. тр. И.Н. Францевич (отв. ред.). Киев: Наук. думка, 1966. 360 с.
8. Бережной А.С. Кремний и его бинарные системы. Киев: Изд-во АН УССР, 1958. 252 с.
9. Мержанов А.Г. Самораспространяющийся высокотемпературный синтез. *Физическая химия. Современные проблемы. Ежегодник.* Москва: Химия, 1983. С. 6–45.
10. Косолапова Т.Я., Андреева Т.В., Бартицкая Т.С., Гнесин Г.Г., Макаренко Г.Н., Осипова И.И., Прилуцкий Э.В. Неметаллические тугоплавкие соединения. Москва: Металлургия, 1985. 224 с.

Надійшло до редакції 06.10.2016

REFERENCES

1. Gadzyra, M. P., Gnesin, G. G., Mykhaylyk, O. O. (2001). Sverchtyverdye materialy, No 5, pp. 56-64 (in Russian).
2. Medvedeva, N. I., Yuryeva, E. I., Ivanovskiy, A. L. (2003). Fizika i tehnika poluprovodnikov, 37, No 11, pp. 1281-1284 (in Russian).
3. Dinistanova, B. K., Biysenbaev, M. A., Shabanova, T. A., Tokmoldin, S. J., Mansurov, Z. A. (2006). Izvestiya NAN RK. Ser. Khimiya, No 6, pp. 5-7 (in Russian).
4. Gadzyra, M., Gnesin, G., Mykhaylyk, O., Andreyev, O. (1998). Diamond. Relat. Mater., 7, No 10, pp. 1466-1470, [http://dx.doi.org/10.1016/S0925-9635\(98\)00201-5](http://dx.doi.org/10.1016/S0925-9635(98)00201-5)
5. Timoshenko, Ya. G., Gadzyra, M. P. (2012). Powder Metall. Met. Ceram., 51, No 5, pp. 295-300, <https://doi.org/10.1007/s11106-012-9431-4>
6. Gnesin, G. G. (1977). Silicon-carbide materials. Moscow: Metallurgiya (in Russian).
7. Frantsevich, I. N. (Ed.) (1966). Silicon carbide. Kiev: Naukova dumka (in Russian).
8. Berejnoj, A. S. (1958). Silicon and its binary system. Kiev: Izd-vo AN USSR (in Russian).
9. Merjanov, A. G. (1983). Fizicheskaya himiya. Sovremennye problemy. Ejegodnik. Moscow: Khimiya, pp. 6-45 (in Russian).
10. Kosolapova, T. Ya., Andreeva, T. V., Bartnitskaya, T. S., Gnesin, G. G., Makarenko, G. N., Osipova, I. I., Priluckiy, E. V. (1985). Nonmetallic refractory compounds. Moscow: Metallurgiya (in Russian).

Received 06.10.2016

Я.Г. Тимошенко, Н.Ф. Гадзыра, Г.Г. Гнесин, В.Б. Галямин

Институт проблем материаловедения им. И.Н. Францевича НАН Украины, Киев
E-mail: Tymoshenko_ya@ukr.net

ОСОБЕННОСТИ СТРУКТУРООБРАЗОВАНИЯ ВТОРИЧНОГО КАРБИДА КРЕМНИЯ, СИНТЕЗИРОВАННОГО В УСЛОВИЯХ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ НАНОРАЗМЕРНОГО НЕСТЕХИОМЕТРИЧЕСКОГО КАРБИДА КРЕМНИЯ С ОКСИДОМ ЖЕЛЕЗА

Изучено взаимодействие между нанодисперсным порошком твердого раствора углерода в карбиде кремния и оксидом железа при высокотемпературном нагреве. Проведено исследование фазового состава и морфологии полученного порошкового продукта. Установлено, что в процессе взаимодействия смеси порошков системы (SiC-C) – Fe₂O₃ в вакууме происходит синтезирование вторичного SiC с параметром

решетки, соответствующим стандартному значению кубического β -SiC. Такое же взаимодействие в среде проточного аргона сопровождается синтезом вторичного SiC с пониженным параметром решетки.

Ключевые слова: твердый раствор углерода в карбиде кремния, оксид железа, спеченный концентрат железной руды, синтез, вторичный карбид кремния, кубический β -SiC, индукционная печь.

Ya.G. Tymoshenko, M.P. Gadzyra, G.G. Gnesin, V.B. Galyamin

Frantsevich Institute for Problems of Materials Sciences of the NAS of Ukraine, Kiev

E-mail: Tymoshenko_ya@ukr.net

FEATURES OF THE STRUCTURE FORMATION OF SECONDARY SILICON CARBIDE SYNTHESIZED UNDER CONDITIONS OF THE INTERACTION OF NANO-SIZED NONSTOICHIOMETRIC SILICON CARBIDE WITH IRON OXIDE

The interaction between a nano-sized powder of a solid solution of carbon in silicon carbide and iron oxide at the high-temperature heating is studied. The phase composition and morphology of the powder product is analyzed. It is established that, in the process of interaction of a mixture of powders of the system (SiC-C) – Fe₂O₃ in vacuum, the synthesis of secondary SiC with a lattice parameter, which corresponds to the standard value of the cubic β -SiC, occurs. The same interaction in the flowing argon atmosphere is accompanied by the synthesis of secondary SiC with a decreased lattice parameter.

Keywords: solid solution of carbon in silicon carbide, iron oxide, sintered iron ore concentrate, synthesis, secondary silicon carbide, cubic β -SiC, induction furnace.