

РАСЧЕТ ТЕПЛОВЫХ ПАРАМЕТРОВ БОРИДА КРЕМНИЯ МЕТОДОМ DSC

*М. Н. Мирзаев^а, Р. Н. Мехдиева^а, Х. Ф. Мамедов^а, С. Г. Джабаров^{б, 1},
Э. Б. Аскеров^б*

^а Институт радиационных проблем НАНА, Баку

^б Институт физики НАНА, Баку

^с Национальный центр ядерных исследований, Баку

Проведены анализы DSC, TG, DTA и DTG широко применяемых в радиационном материаловедении и ядерной технологии соединений боридов кремния в зависимости от скорости термообработки. Установлены кинетические параметры эффектов термообработки (энергия, энтальпия, скорость реакции окисления, теплоемкость и энергия активации) соединений боридов кремния, имеющих 99,5%-ю чистоту, в интервале температур 25–900 °С, проходящих термическую обработку со скоростью 5–20 °С/мин. Определено, что в соединениях боридов кремния в зависимости от скорости термообработки существует характерный для силикатов фазовый переход, центральный пик при температуре (572 ± 5) °С. В спектрах TG и DTG при $T \geq 660$ °С изменение (увеличение) массы около ~ 9% — это эффект окисления.

The analyses DSC, TG, DTA and DTG of silicon boride compounds commonly used in radiation materials science and nuclear technology, depending on the speed of heat treatment, have been performed. Kinetic parameters of heat treatment effects (energy, enthalpy, reaction rate of oxidation, heat capacity and activation energy) of silicon boride compounds having a purity of 99.5%, in the temperature range 25–900 °C, with the heat treatment at a speed of 5–20 °C/min, have been established. It is determined that in silicon boride compounds, depending on the speed of heat treatment, there is a phase transition characteristic of silicates, central peak at (572 ± 5) °C. In TG and DTG spectra at $T \geq 660$ °C change (increase) in weight of ~ 9% is the effect of oxidation.

PACS: 87.56.-v; 65.40.-b; 67.25.de; 82.60.-s; 05.70.Ce

ВВЕДЕНИЕ

В последнее время соединения боридов кремния широко применяются в радиационном материаловедении и ядерной технологии [1]. При высоких температурах улавливание нейтронов, термостойкость, получение высоких значений поперечного сечения при взаимодействии с потоком нейтронов, при подготовке камеры хранения радиоактивных

¹E-mail: sakin@jinr.ru

материалов, имеющих нейтронные источники, было причиной широкого применения в военной промышленности [2]. Проведены кинетические исследования процессов, происходящих при различных типах (DSC Scanning Kinetics, DSC Isothermal Kinetics и TGA Decomposition Kinetics) термических обработок материалов, входящих в ряд твердых веществ — боридов кремния, в зависимости от скорости термической обработки и температуры.

В работе соединения боридов кремния с точки зрения термических характеристик исследованы в нижних и верхних областях в зависимости от скорости термической обработки. При нижних интервалах температур в соединениях боридов кремния перехода практически не наблюдается. В соединениях боридов кремния при $(572 \pm 5)^\circ\text{C}$ — центральный пик фазового перехода — и $T \geq 660^\circ\text{C}$ выявлен процесс окисления.

1. ОПИСАНИЕ ЭКСПЕРИМЕНТА

Для исследования были взяты бориды кремния с плотностью $2,43 \text{ г/см}^3$, чистотой 99,5%. Эксперименты проведены на приборах «Perkin Elmer» STA 6000 и NETSCHE DSC 204 F1 Phoenix с рабочей областью $16\text{--}1000^\circ\text{C}$ и скоростью термической обработки $5\text{--}20^\circ\text{C/мин}$. Анализатор — PolyScience и «digital temperature controller» системы охлаждения. Определены кинетические параметры с применением программного обеспечения «Pyris Manger». Для выведения продуктов горения из системы и с целью опережения процесса конденсации использован инертный газ аргон, подаваемый в систему со скоростью 20 мл/мин . Использован стандартный $177,78\text{-мг}$ оксид алюминия. Установлена масса образца с помощью электронного фиксатора, расположенного на термопаре, с точностью 10^{-3} г . Она отмечается в автоматическом режиме. Программное обеспечение в автоматизированном режиме определяет разницу массы наполненного (с образцом) рена и пустого. Определенная масса запоминается в программном обеспечении. Возникающие в спектрах параметры эндо- и экзотермических эффектов рассчитываются с применением меню «Calculation». На приборе NETSCHE DSC 204 F1 Phoenix рабочая область находится в интервале $-180\text{--}700^\circ\text{C}$, скорость термической обработки — $273,001 \div -73^\circ\text{C/мин}$.

2. МЕТОДИКА РАСЧЕТА

В термодинамических процессах с повышением температуры растет частота движения молекул, наполняющих систему. Повышение частоты движения молекул верно для всех видов веществ: газа, жидкости и твердого тела. Кинетическая энергия молекул пропорциональна их скорости движения, повышение температуры — это повышение кинетической энергии. В термическом виде наибольшее количество молекул обладает большой кинетической энергией и возникает фракция молекул, имеющая высокий энергетический барьер. Энергия молекулы, имеющей высокую фракционную долю активационной энергии E_a , равна упомянутой или выше [3, 4]. С использованием уравнения Аррениуса энергия активации определяется так:

$$\kappa = Z \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right). \quad (1)$$

В уравнении (1) k — скорость химической реакции; Z — преэксponentialный фактор, или A -фактор уравнения Аррениуса. A -фактор эмпирически зависит от температуры и является коэффициентом скорости химической реакции. Фактор A находится экспериментальным путем и определяет количество столкновений молекул в единицу времени. Для реакций первой степени примем за единицу 1 с. E_a — энергия активации реакции, R — универсальная постоянная газа и T — абсолютная температура (К). В термическом процессе

$$\ln \kappa_1 = -\frac{E_a}{RT_1} + \ln Z \quad (2)$$

и

$$\ln \kappa_2 = -\frac{E_a}{RT_2} + \ln Z, \quad (3)$$

рассчитаем разницу ($\ln \kappa_2 - \ln \kappa_1$), тогда

$$\ln \kappa_2 - \ln \kappa_1 = \left(-\frac{E_a}{RT_1} + \ln Z\right) - \left(-\frac{E_a}{RT_2} + \ln Z\right), \quad (4)$$

$$\ln \frac{\kappa_1}{\kappa_2} = \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2}\right) \left(\frac{E_a}{R}\right), \quad (5)$$

$$E_a = \ln \frac{\kappa_1}{\kappa_2} \frac{R}{\left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2}\right)} \quad (6)$$

— энергия активации этого процесса.

Известно, что для расчета кинетических параметров в термодинамических системах введение первичных параметров является одним из заданных условий. Если в процессе термического анализа масса исследуемого вещества A в момент $t = 0$ равна α , то количество вещества B в данный момент равно нулю. Если с повышением температуры в момент $t = t_0$ количество материала B равно x , то процесс можно выразить как [5, 6]:



где k — скорость химической реакции (окисление или разделение); ΔH — необходимая энергия физического перехода, или энтальпия. $\Delta H > 0$ — эндоэффект, а $\Delta H < 0$ характеризует экзоэффект. Для скорости химической реакции

$$v = \frac{dx}{dt} = \kappa (a - x)^n \quad (8)$$

$$\alpha = \frac{x}{a}, \quad x = \alpha \cdot a, \quad (9)$$

α — уровень превращения вещества A в вещество B , n — степень реакции,

$$\frac{d\alpha \cdot a}{dt} = \kappa(a - a \cdot \alpha)^n, \quad (10)$$

$$\frac{d\alpha}{dt} = \kappa(1 - \alpha)^n, \quad (11)$$

$$\frac{d\alpha}{dt} = Z \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right) (1 - \alpha)^n. \quad (12)$$

3. РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Для образцов боридов кремния, термически обработанных при разных скоростях, поток тепла в спектрах дифференциала зависимости (DTA) по времени дается на рис. 1. В образце до 550 °С никакой кинетический процесс не возникает. Наблюдается центральный пик при $(572 \pm 5)^\circ\text{C}$, при всех скоростях термической обработки выражен эндоэффект как во всех кремнийсодержащих соединениях, так и в боридах кремния. Характерно, что переход от α -фазы к β -фазе основывается на рентгеноструктурном анализе параметров решеток (h, k, l) и изменении углов решеток на $(\alpha, \beta, \gamma) \pm 0,001$ [7]. Рассчитанные от спектра DSC и DTA кинетические параметры эффекта термической обработки в зависимости от скорости термической обработки приведены в таблице. При $T \geq 660^\circ\text{C}$ в зависимости от скорости термической обработки широко распространен экзоэффект — эффект окисления. Рентгеноструктурным анализом подтверждено возникновение процесса окисления в образце борида кремния при высоких температу-

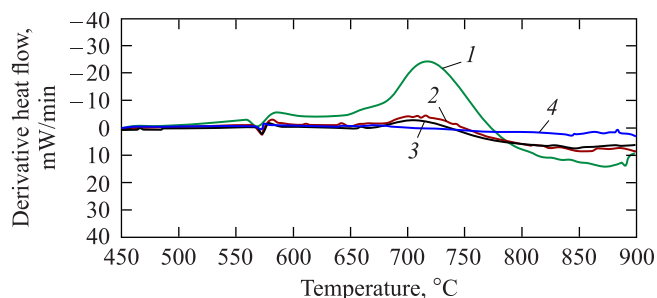
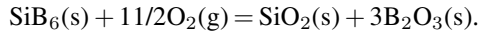


Рис. 1. Спектр DTA в образцах борида кремния, обработанных при различных тепловых скоростях: 1 — 5 °С/мин; 2 — 10 °С/мин; 3 — 15 °С/мин; 4 — 20 °С/мин

Изменение кинетических параметров образцов борида кремния, обработанных при различных тепловых скоростях, при температуре 570 и 660 °С

Скорость термической обработки, °С/мин	Энтальпия ΔH , Дж/г	Энергия эффекта A , мДж	Теплоемкость C_p , Дж/г · °С	Энергия активации ΔE , кДж/моль
$T \approx 570^\circ\text{C}$				
5	4,44	209,58	0,194	0,0044
10	1,76	49,56	0,171	0,0027
15	1,71	43,99	0,146	0,0018
20	1,14	37,91	0,131	0,0012
$T \geq 660^\circ\text{C}$				
5	144	7305	0,323	0,547
10	116	2894	0,209	0,423
15	43,5	1460	0,176	0,368
20	31	1257	0,145	0,298

рах. Окисление образца $B_2O_3 + SiO_2 + B_6Si$ переходит на фазовую форму. В образце $B_2O_3 + SiO_2$ доля массы около $\sim 9\%$,



В термически обработанных с разной скоростью соединениях боридов кремния при 570 и 660 °С возникают изменения кинетических параметров. Это необходимая энергия для фазового перехода (энтальпия), энергия эффекта, теплоемкость и энергия активации. Они рассчитаны для спектров DTA и DSC и приведены в таблице. В спектрах DTA и DSC рассчитаны кинетические параметры и определено, что с повышением скорости термической обработки показатели кинетических параметров линейно снижаются. При одинаковом фазовом переходе, линейном снижении кинетических параметров в зависимости от скорости термической обработки по статистике Ферми–Дирака экспериментально подтверждается равное распределение тепла во всех молекулах. В образце соединения боридов кремния распределение тепла в исследуемой массе при низких скоростях термической обработки значительное, а при высоких скоростях более слабое [8]. При определенных значениях энергии активации в зависимости от скорости термической обработки объясняется механизм процесса уменьшения. Графическое изображение энергии активации в образцах боридов кремния приведено на рис. 2. Уменьшение энергии активации от 0,547 до 0,298 кДж/моль означает, что в процессе участвует в 1,83 раза меньше молекул. На рис. 3 дана зависимость массы от температуры $m = f(T)$ при разных скоростях термической обработки соединений боридов кремния. По спектру TG наблюдается дифференциация по времени на образце боридов кремния, скорость окисления при термической обработке меняется скачкообразно, а при низких температурах имеется стабильная область [9–13]. На кривой DTA при температуре 570 °С при наблюдаемом фазовом переходе неизменность спектра TG подтверждается экспериментально. При значении температуры $T \leq 600$ °С в зависимости от скорости термической обработки наблюдается снижение массы около $\sim 1\%$. Это связано с испарением веществ адсорбированными активными веществами

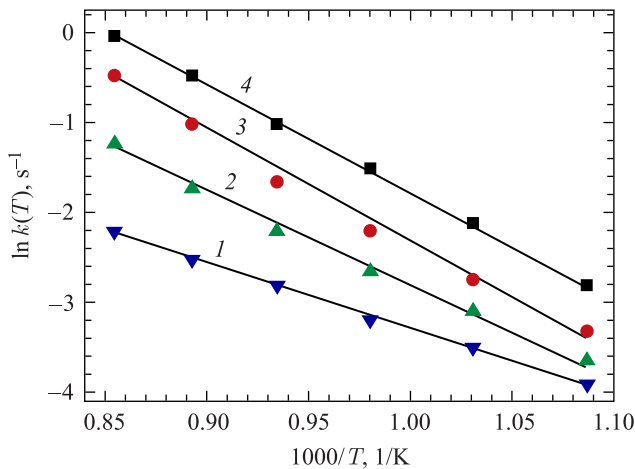


Рис. 2. Энергия активации образца боридов кремния при различных скоростях термической обработки: 1 — 5 °С/мин; 2 — 10 °С/мин; 3 — 15 °С/мин; 4 — 20 °С/мин

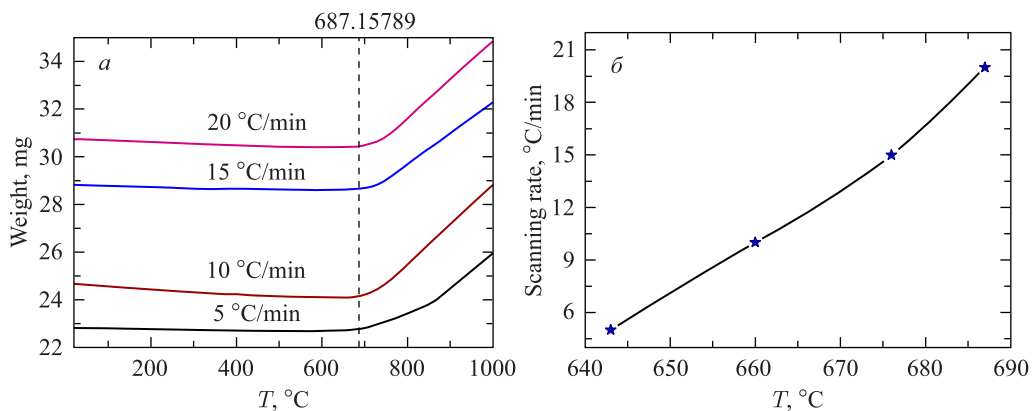


Рис. 3. Температурная зависимость массы (а) и скорости термической обработки (б) борида кремния

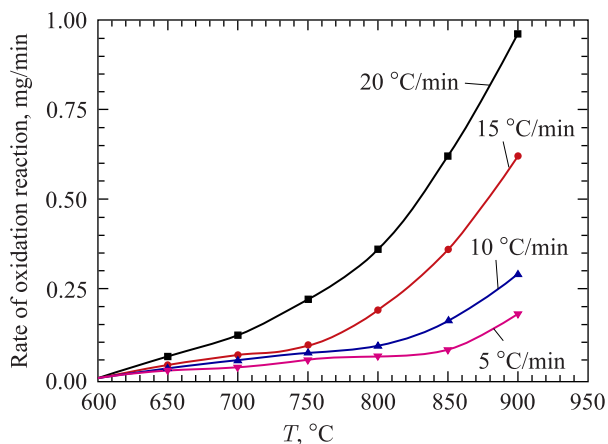


Рис. 4. Температурная зависимость скорости реакции окисления образца борида кремния при различных скоростях термической обработки

поверхности. Разница наблюдается между образцами, термически обработанными при низких скоростях и обработанными при высоких скоростях 44 °С. Этот процесс при высоких скоростях объясняется теорией кинетики [8]. Известно полученное экспериментально из зависимости скоростей термической обработки от температуры окисления отношение скорости термической обработки к температуре в виде 1 : 2 : 3 : 4 = 1 : 1,02 : 1,05 : 1,06.

Из зависимостей скорости термической обработки от температуры на рис. 4 определено, что при малых скоростях термических обработок процесс окисления более слаб, а при высоких скоростях скачкообразен. С повышением температуры скорость реакции окисления растет в 9,6 раза. Для спектров TG и DTG:

$$\frac{d\alpha}{dt} = \frac{dm}{dt} \frac{1}{\Delta m_{\text{tot}}} \quad (13)$$

Из (13) для каждого этапа термической обработки вычислена скорость изменения массы. Определено, что изменение массы в интервале 0,0096–0,0024 1/мин. По определению энергия активации с повышением скорости термической обработки растет вместе с количеством участвующих молекул.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Определено, что в спектрах ДТА боридов кремния наблюдающийся при 572 °С эндоэффект, характерный для образцов боридов кремния, является фазовым переходом. Кинетические параметры этого перехода в зависимости от скорости уменьшаются: энтальпия — в 3,98, теплоемкость — в 1,48, энергия активации — в 3,6 раза. При $T \geq 660$ °С начинается процесс окисления и образец окисляется примерно на $\approx 9\%$. Образец $B_2O_3 + SiO_2 + B_6Si$ переходит в фазовое состояние. В образце $B_2O_3 + SiO_2$ доля массы около $\sim 9\%$. В этом процессе энтальпия — в 4,64, теплоемкость — в 2,22, энергия активации — в 1,83 раза уменьшается. В спектрах TG и DTG определено изменение массы 0,0096–0,0024 1/мин и максимальная скорость окисления 0,98 мг/мин.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Suri A. K., Subramanian C., Murthy T. S. R. Ch.* Development of Boron-Based Materials for Nuclear Applications // BARC Newslett. 2010. V. 313. P. 14.
2. *Subramanian C., Suri A. K.* Development of Boron and Other Boron Compounds of Nuclear Interest // IANCAS Bull. 2005. V. 7. P. 237.
3. *Flynn J. H.* A General Differential Technique for the Determination of Parameters for $d(\alpha)/dt = f(\alpha)A \exp(-E/RT)$. Energy of Activation, Preexponential Factor and Order of Reaction (When Applicable) // J. Therm. Anal. 1991. V. 37. P. 293.
4. *Atkins P., Paula J.* Physical Chemistry for the Life Sciences. New York; Oxford: Univ. Press, 2006. P. 256–259.
5. *Zsako J., Zsako J., Jr.* Kinetic Analysis of Thermogravimetric Data. XIV. Three Integral Methods and Their Computer Programs // J. Therm. Anal. 1980. V. 19. P. 333.
6. *Flynn J. H.* Thermal Analysis Kinetics — Problems, Pitfalls and How to Deal with Them // J. Therm. Anal. 1988. V. 34. P. 367.
7. *Торопов Н. А., Барзаковский В. П., Бондарь И. А., Удалов Ю. П.* Диаграммы состояния силикатных систем: Справ. Вып. 2. Металл-кислородные соединения силикатных систем. Л.: Наука. Ленингр. отд-ние, 1969. 372 с.
8. *Matsushita J., Komarnenib S.* High Temperature Oxidation of Silicon Hexaboride Ceramics // Mat. Res. Bull. 2001. V. 36. P. 1083.
9. *Mirzayev M. N., Mehdiyeva R. N., Garibov R. G., Ismayilova N. A., Jabarov S. H.* Influence of Gamma Irradiation on the Surface Morphology, XRD and Thermophysical Properties of Silicide Hexaboride // Mod. Phys. Lett. B. 2018. V. 32. P. 1850151.
10. *Garibov A. A., Agaev T. N., Mirzoev M. N., Aliev S. M.* Heterogeneous Water Radiolysis in the Presence of Uranyl Silicate // Protection of Metals and Physical Chemistry of Surfaces. 2015. V. 51. P. 527.

11. *Garibov A. A., Agaev T. N., Mirzoev M. N., Aliev S. M.* Water Radiolysis in the Presence of Uranyl Silicate // *Russ. J. Phys. Chem.* 2015. V. 89. P. 1939.
12. *Mirzayev M. N., Mammadov Kh. F., Garibov R. G., Asgerov E. B.* Studying of Thermophysical Properties of the Boron Carbide Irradiated by Ionizing Radiation // *High Temp.* 2018. V. 56. P. 374.
13. *Mirzayev M. N., Jabarov S. H., Asgerov E. B., Mehdiyeva R. N., Thabethe T. T., Biira S., Tlep N. V.* Crystal Structure Changes and Weight Kinetics of Silicon-Hexaboride under Gamma Irradiation Dose // *Results in Physics.* 2018. V. 10. P. 541.

Получено 16 октября 2017 г.