

PACS numbers: 61.05.cf, 61.05.cp, 62.23.Pq, 81.05.Je, 81.70.Bt, 83.80.Ab, 83.85.Hf

Рентгеноструктурна аналіза захисних елементів з SiC

Ю. Є. Грабовський¹, М. А. Заболотний¹, Л. І. Асламова¹,
А. Л. Майстренко², В. Г. Кулич²

¹Київський національний університет імені Тараса Шевченка,
фізичний факультет,
вул. Володимирська, 64/13,
01601 Київ, Україна

²Інститут надтвердих матеріалів ім. В. М. Бакуля НАН України,
вул. Автозаводська, 2,
04074 Київ, Україна

Роботу присвячено дослідженню фізичних закономірностей, що зумовлюють зв'язок між механоміцнісними та фазово-структурними властивостями функціональних елементів з карбіду кремнію. Об'єктами дослідження були елементи захисних модулів з густиною у 2,9–3,15 г/см³. Фазовий склад зразків відслідковувався за допомогою дифрактометра ДРОН-3М. Встановлено, що густина зразків самозв'язаного карбіду кремнію залежить від їхнього фазового складу, а діапазон розмірів областей когерентного розсіювання (ОКР) рентгенівського випромінювання змінюється з густиною зразків і характером політипу. Було показано, що при динамічних навантаженнях найбільш міцними виробами з SiC є вироби, що містять області як з кубічною, так і гексагональною ґратницями, з істотною відносною різницею розмірів ОКР Рентгенових променів.

The work is concerned with the study of physical regularities, which determine the connection between the mechanical-strength and phase-structural properties of functional silicon-carbide elements. The objects of the study are elements of protective modules with a density of 2.9–3.15 g/cm³. The phase composition of the samples is monitored using the DRON-3M diffractometer. As established, the density of self-bonded silicon-carbide samples depends on their phase composition and the range of sizes of regions of coherent scattering of x-rays varies with both the sample density and the polytype nature. As shown, during dynamic loads, the strongest products of SiC are products containing areas with both cubic and hexagonal gratings, with a significant relative difference in the sizes of the x-ray diffraction regions.

Работа посвящена исследованию физических закономерностей, которые обуславливают связь между механопрочностными и фазово-структурными свойствами функциональных элементов из карбида кремния. Объектами исследования были элементы защитных модулей с плотностью 2,9–3,15 г/см³. Фазовый состав образцов отслеживался при помощи дифрактометра ДРОН-3М. Установлено, что плотность образцов самосвязанного карбида кремния зависит от их фазового состава, а диапазон размеров областей когерентного рассеяния рентгеновского излучения изменяется с плотностью образцов и характером полимера. Было показано, что при динамических нагрузках наиболее прочными изделиями из SiC являются изделия, которые содержат области как с кубической, так и гексагональной решётками, с существенной относительной разницей размеров ОКР рентгеновских лучей.

Ключові слова: карбід кремнію, густина, Рентгенові промені, дифракція, метода Вільямсона–Голла, динамічні навантаження, міцність.

Key words: silicon carbide, density, x-rays, diffraction, Williamson–Hall method, dynamic loading, strength.

Ключевые слова: карбид кремния, плотность, рентгеновские лучи, дифракция, метод Вильямсона–Холла, динамические нагрузки, прочность.

(Отримано 24 квітня 2018 р.)

1. ВСТУП

Актуальні в даний час елементи броньованого захисту людини і легкої техніки мають складну композитно-функціональну структуру [1–3]. Це положення можна проілюструвати за допомогою композитної броні, яка має в своєму складі спеціалізовані роздроблювально-відхиляючий і затримуючий шари [2]. Така броня забезпечує ефективне поглинання та розсіювання енергії кулі. Наявність зазору між роздроблювально-відхиляючим і затримуючим шарами забезпечує можливість ефективної взаємодії та передачу надлишкової енергії удару від окремого керамічного елемента оточуючим його сусіднім елементами. Одними з найважливіших елементів композитної броні є роздроблювально-відхиляючі елементи, до якості яких є особливо жорсткі вимоги [1–4]. Звичайною технологією одержання керамічних виробів є спікання при високій температурі попередньо відпресованих композитних заготовок. Досить часто під час процесу спікання відбуваються хімічні перетворення складових заготовок. В результаті одержана кераміка стає реакційно спеченою, прикладом чого є кераміка на основі карбіду кремнію SiC [5–7].

На захисні характеристики керамічних модулів впливає молекулярна та супрамолекулярна структури кераміки, які можуть

бути як гомогенною, так і гетерогенно-кристалічною [5, 6, 8, 9], що уможливорює змінювати захисні властивості виробів з керамічних матеріалів за рахунок вибору технології їх одержання, характеристик вихідних порошків, способу їх змішування, методи формування та відпалу виробів і їх подальшого оброблення. В той же час залишилося недослідженим питання про вплив структури та субструктури кристалітів на характер сил взаємодії кристалічних частинок, а отже, на рівень захисту керамічних модулів при динамічних навантаженнях.

Мета досліджень — визначення фізичних закономірностей, що зумовлюють зв'язок фазово-структурних і механоміцнісних властивостей функціональних елементів з карбиду кремнію.

2. МАТЕРІАЛИ ДОСЛІДЖЕННЯ, ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНА ЧАСТИНА

При виборі об'єктів дослідження було враховано [10, 11], що ефективні елементи броньового захисту можуть бути створені із самозв'язаного карбиду кремнію. З літератури також було відомо, що міцність виробів з SiC–Si [5, 8] в істотній мірі визначається густиною виробу.

При вимірах використовувалися елементи захисних модулів з реакційно-зв'язаного карбиду кремнію з вмістом SiC у 85–95% та Si у 5–15%.

Густина матеріалу (ρ) вибиралася не меншою за 2,9 г/см³, що уможливлювало оцінювати спроможність поліпшення захисної якості бронеплит з густиною у 3,15 (зразок 1), 3,09 (зразок 2), 3,05 (зразок 3), 3,00 (зразок 4) та 2,9 (зразок 5) г/см³ за рахунок забезпечення в них оптимального фазового складу.

Фазовий склад зразків відслідковувався за допомогою дифрактометра ДРОН-ЗМ. Вимірювання проводилися в режимі дискретного запису з кроком сканування 0,1° та часом витримки в точці 20 секунд з використанням CuK_α -випромінювання, монохроматизованого за допомогою кристалу LiF.

3. РЕЗУЛЬТАТИ ДОСЛІДЖЕНЬ

На рисунку 1 представлено дифрактограму від зразка (2) з густиною $\rho = 3,09$ г/см³. Аналогічні дані було одержано для всіх інших зразків. Були визначені розміри областей когерентного розсіювання (L) Рентгенових променів від зразків:

$$L = \frac{K\lambda}{\beta \cos(\theta)} . \quad (1)$$

Тут θ — кут дифракції Рентгенових променів, β — ширина рефлексу на напіввисоті (в радіанах), а K — безрозмірний коефіцієнт, залежний від форми частинки (Шеррерова стала). Довжина хвилі використовуваного рентгенівського випромінювання (λ) дорівнює $1,54178 \text{ \AA}$.

Одержані результати для всіх зразків показали істотну немо-

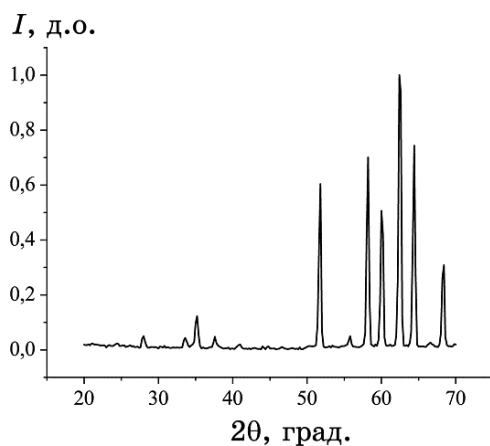


Рис. 1. Дифрактограма зразка з $\rho = 3,09 \text{ г/см}^3$.¹

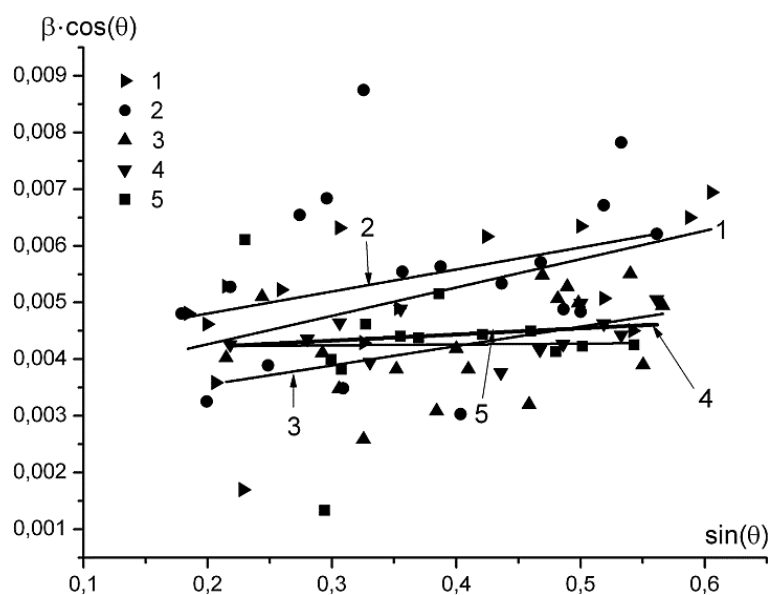


Рис. 2. Залежність відношення $\beta \cos(\theta)$ (оберненої до L/K величини) від $\sin(\theta)$.²

нотонність значень L , а також тенденцію до спаду в залежності від кута дифракції. Це слугувало причиною використання виразу, що відповідає методі Вільямсона–Голла за умови опису форми дифракційних максимумів функцією Лоренца.

Залежність відношення $\beta \cos(\theta)$ для досліджуваних зразків від $\sin(\theta)$ наведено на рис. 2. Наведені на рис. 2 прямі є лінійною апроксимацією експериментальних точок, одержаних при дослідженні відповідних за номерами зразків.

Аналіза даних рис. 2 показує, що залежність $\beta \cos(\theta)$ від $\sin(\theta)$ є істотно немонотонною. Така поведінка може бути зумовленою наявністю в зразках різних політипів SiC, а також анізотропією форми ОКР відповідних політипів, ймовірність виникнення яких залежить від складу використаних реагентів і технології створення зразка.

Для з'ясування фазового складу зразків і визначення наявних політипів були побудовані штрих-діаграми для політипів SiC з кубічною та гексагональними 4H- і 6H-структурами. При побудові штрих-діаграм було використано формулу Вульфа–Брегга

$$2d_{h,k,l} \sin(\theta) = \lambda \quad (2)$$

та квадратичні форми для відповідних структур [12]:

$$\frac{1}{(d_{h,k,l})^2} = \frac{h^2 + k^2 + l^2}{a^2}, \quad (3)$$

$$a = 4,3596 \text{ Å},$$

$$\frac{1}{(d_{h,k,l})^2} = \frac{4(h^2 + hk + k^2)}{3a^2} + \frac{l^2}{c^2}, \quad (4)$$

$$a = 3,073 \text{ Å}.$$

Параметри $c = 10,053 \text{ Å}$ у випадку політипу 4H та $c = 15,11 \text{ Å}$ при політипі 6H було взято з [13].

Одержані результати представлено на рис. 3–5 на прикладі зразка №2.

З аналізу даних, представлених на рис. 3–5, видно, що в зразку присутні як кубічна, так і гексагональні типи ґратниць.

Аналогічні результати було одержано і для інших зразків. Аналіза з врахуванням відносної інтенсивності рефлексів від різних політипів показала, що наявність і кількісне співвідношення фаз з різними структурами відрізняється для зразків з різною густиною.

Більш точне визначення співвідношення політипів у зразках з різною густиною ускладнюється наявністю значної текстури.

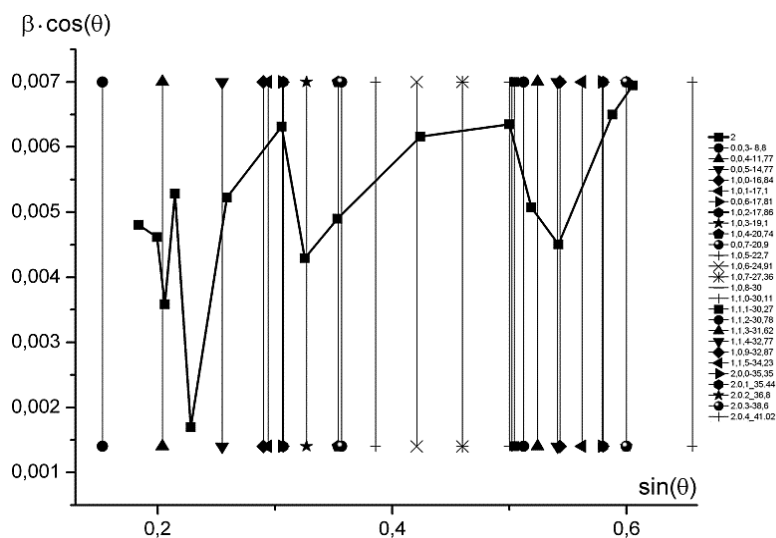


Рис. 3. Штрих-діаграми для політипу 6H, накладені на залежність $\beta \cos(\theta)$ від $\sin(\theta)$, для зразка №2.³

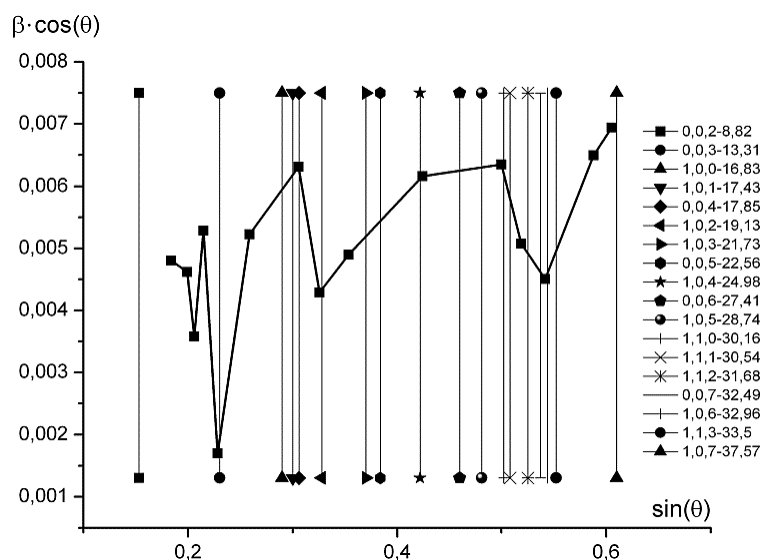


Рис. 4. Штрих-діаграми для політипу 4H, накладені на залежність $\beta \cos(\theta)$ від $\sin(\theta)$, для зразка №2.⁴

На рисунках 6–10 наведено залежність $\beta \cos(\theta)$ від $\sin(\theta)$ та її лінійну апроксимацію у відповідності з виразом методи Вільямсона–Голла. Відповідні дані наведено в табл. 1.

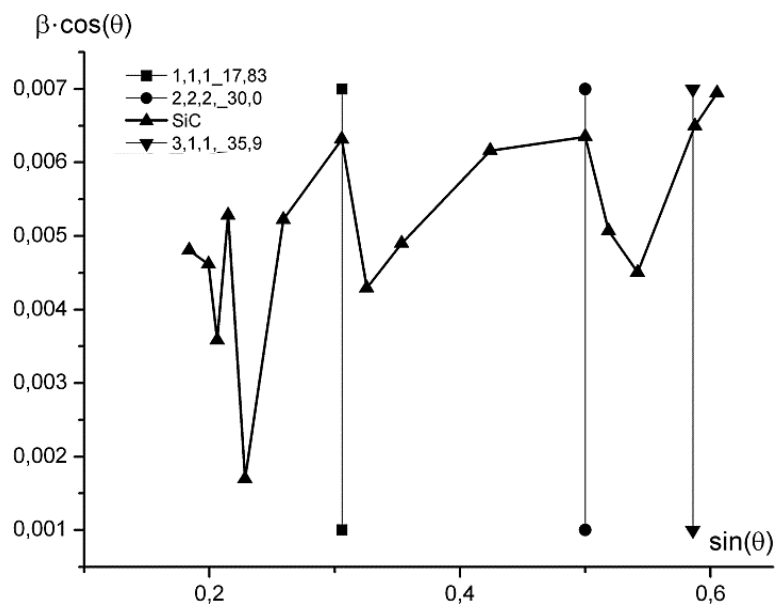


Рис. 5. Штрих-діаграми для кубічної ґратниці, накладені на залежність $\beta \cos(\theta)$ від $\sin(\theta)$, для зразка №2.⁵

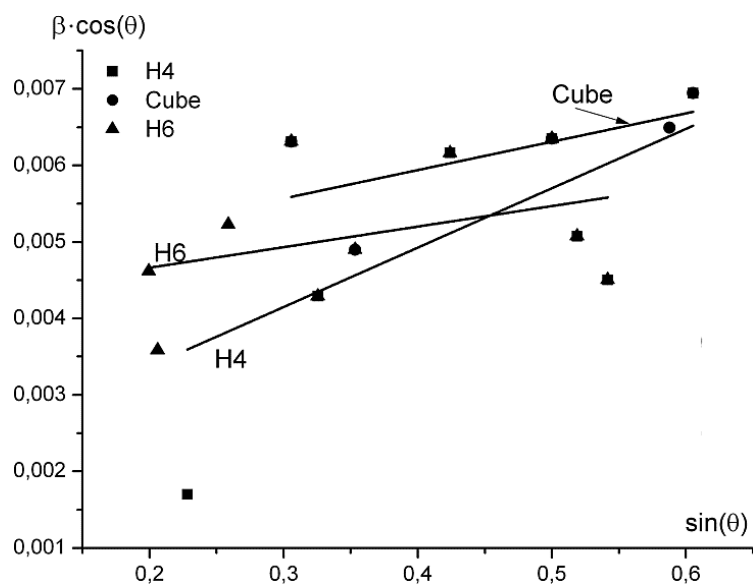


Рис. 6. Апроксимація залежності $\beta \cos(\theta)$ від $\sin(\theta)$ для гексагональної (політипи $4H$ і $6H$) та кубічної ґратниць зразка №1.⁶

Аналіза наведених результатів показує, що співвідношення та

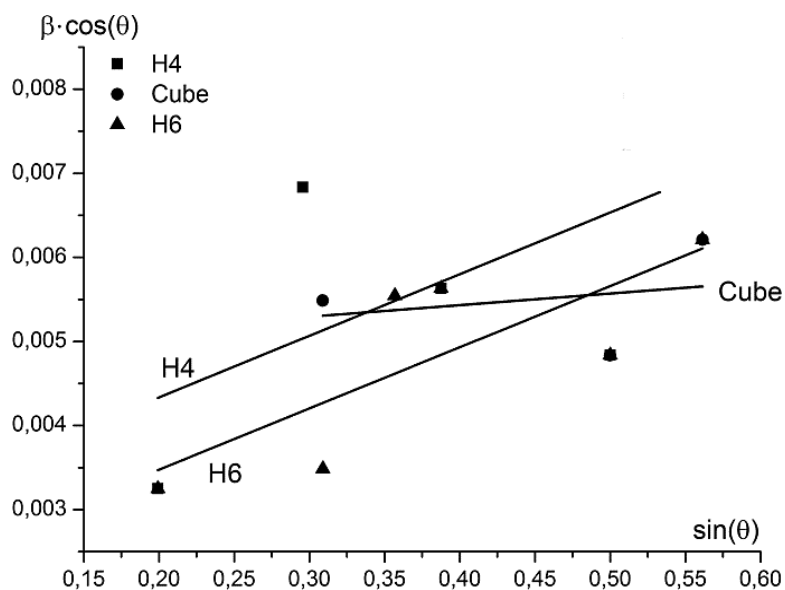


Рис. 7. Апроксимація залежності $\beta \cos(\theta)$ від $\sin(\theta)$ для гексагональної (політипи 4H і 6H) та кубічної ґратниць зразка №2.⁷

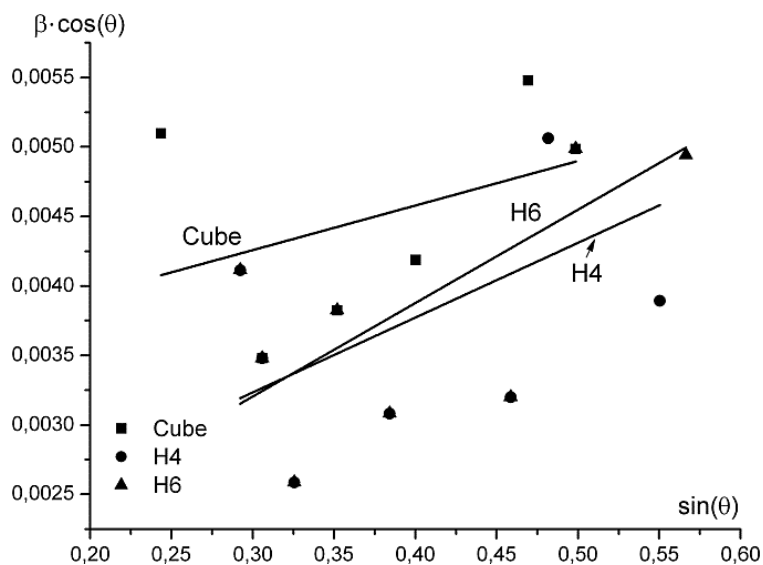


Рис. 8. Апроксимація залежності $\beta \cos(\theta)$ від $\sin(\theta)$ для гексагональної (політипи 4H і 6H) та кубічної ґратниць зразка №3.⁸

величина ОКР гексагональних і кубічного політипів змінюється з густиною зразків.

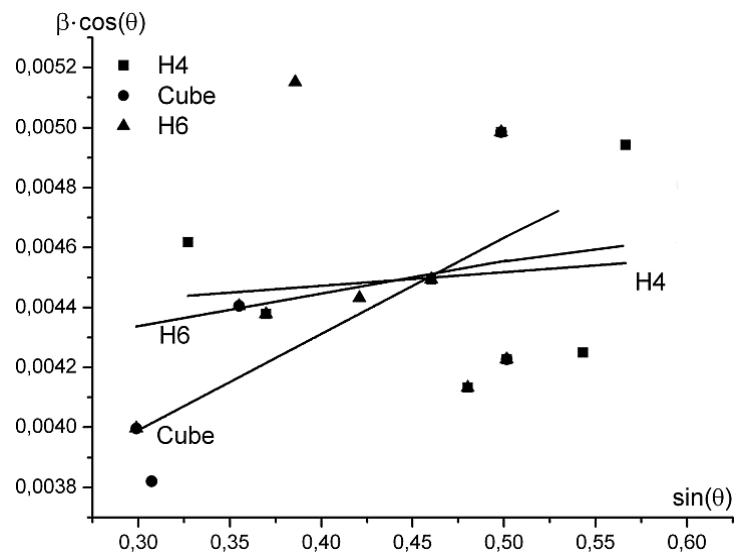


Рис. 9. Апроксимація залежності $\beta \cos(\theta)$ від $\sin(\theta)$ для гексагональної (політипи 4H і 6H) та кубічної ґратниць зразка №4.⁹

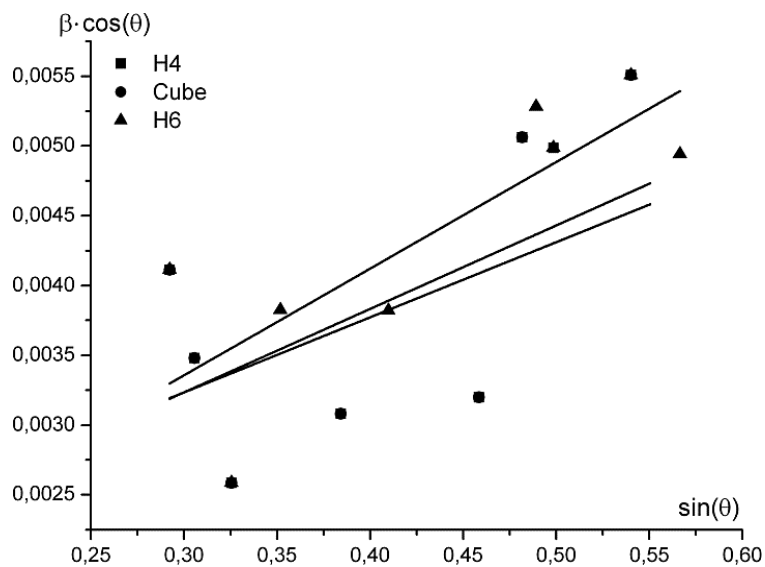


Рис. 10. Апроксимація залежності $\beta \cos(\theta)$ від $\sin(\theta)$ для гексагональної (політипи 4H і 6H) та кубічної ґратниць зразка №5.¹⁰

З наведених даних видно, що найбільшу густину мають зразки, в яких розміри L політипів 4H гексагональної фази в півтора-два рази перевищують L політипів кубічної фази.

ТАБЛИЦЯ 1. Величина ОКР гексагональних і кубічного політипів зразків №№1–5.¹¹

ρ , г/см ³	3,15	3,09	3,05	3,00	2,9
$L(\text{cube})$, Å	232	240	310	400	625
$L(4H)$, Å	526	490	525	420	590
$L(6H)$, Å	465	500	490	375	810

ТАБЛИЦЯ 2. Тангенс кутів нахилу $\beta \cos(\theta)$ як функції $\sin(\theta)$ для зразків №№1–5.¹²

Назва політип\зразок	1	2	3	4	5
cube	0,0037	0,0075	0,0040	0,0031	0,0060
4H	0,0081	0,0075	0,0042	0,0007	0,0062
6H	0,0026	0,0075	0,0078	0,0012	0,0075

Тангенс кутів нахилу $\beta \cos(\theta)$ як функцій $\sin(\theta)$ для зразків №№1–5 наведено в табл. 2.

Можна бачити, що розподіл мікронапружень по політипах і величина мікронапружень не пов'язані з густиною зразка.

4. ВИСНОВКИ

1. Величина області когерентного розсіювання Рентгенових променів від зразків самозв'язаного карбіду кремнію знаходиться в межах 23–81 нм.
2. Густина зразків самозв'язаного карбіду кремнію залежить від їхнього фазового складу.
3. Діапазон розмірів областей когерентного розсіювання рентгенівського випромінювання змінюється з густиною зразків і характером політипу.
4. При динамічних навантаженнях найміцнішими виробами з SiC є вироби, що містять області як з кубічною, так і гексагональною ґратницями, для яких є характерною істотна відносна різниця величин областей когерентного розсіювання Рентгенових променів.

ЦИТОВАНА ЛІТЕРАТУРА

1. R. Grossman and T. Harris, *Products and Methods for Ballistic Damage Mitigation and Blast Damage Suppression* [Technology of Production of Ceramic Materials and Protective Equipment] (Patent Application US2012/0260792, Filed 24.10.2011. Published 18.10.2012).

2. А. С. Каменских, В. С. Медведко, В. В. Богданов, В. В. Мухин, В. Н. Марков, В. А. Кормушин, Г. А. Дейс, А. Н. Калгин, О. В. Медведко, К. А. Зырянов, *Керамический бронезащитный элемент и композитная броня на его основе* [Броневые конструкции; броневые плиты] (Патент РФ 2 459174, опубл. 20.08.2012. Бюл. №23).
3. A. E. Barter, J. F. D. Erb, L. E. Montgomery, L. A. Price, D. E. Ritter, *Enhanced Energy Absorbing Materials* [Armoured Materials] (Patent EP1579167, Filed 10.09.2003. Published 11.07.2012).
4. Е. Ф. Харченко, В. А. Анискович, В. В. Ленский, И. С. Гавриков, В. А. Быков, *Способ изготовления керамического бронематериала на основе карбида кремния и карбида бора и керамический бронематериал на основе карбида кремния и карбида бора* [Броневые конструкции; броневые плиты] (Патент РФ 2 440 956, опубл. 27.01.2012. Бюл. №3).
5. А. Л. Майстренко, В. Г. Кулич, В. Н. Ткач, *Сверхтвердые материалы*, 1: 18 (2009).
6. В. В. Харченко, А. Л. Майстренко, А. И. Бабуцкий, Е. А. Кондраков, *Проблемы прочности*, 3: 86 (2000).
7. Г. Г. Гнесін, М. П. Гадзира, *Спосіб одержання великогабаритної бронепластины із самозв'язаного карбиду кремнію і великогабаритна броне пластина* [Технологія виробів з карбиду кремнію] (Патент України на винахід №72576, опубл. 15.03.2005).
8. Г. В. Степанов, В. И. Зубов, А. Л. Майстренко, В. Г. Кулич, С. И. Шестаков, Л. И. Александрова, В. И. Куц, *Проблемы прочности*, 3: 79 (2010).
9. А. А. Касимовский, В. И. Костиков, Л. Е. Агуреев, *Сверхвысокотемпературные композиционные наноматериалы для ракетно-космической техники, Нанотехнологии и наноматериалы: Федеральный интернет портал* 30.08.2011.
10. С. І. Мірошніченко, М. А. Заболотний, М. П. Куліш, Л. І. Асламова, О. П. Дмитренко, Є. В. Куліч, *Матеріали інформаційно-комунікативного заходу «Перспективи науково-технологічного забезпечення оборонно-промислового комплексу України» (22–23 вересня 2015, Київ, Україна)*, с. 228.
11. Л. Р. Вишняков, О. В. Мазна, А. В. Нешпор, *Проблемы прочности*, 6: 128 (2004).
12. С. С. Горелик, Л. Н. Расторгуев, Ю. А. Скаков, *Рентгенографический и электронно-оптический анализ* (Москва: Металлургия: 1970).
13. *Интернет портал* <https://dic.academic.ru/dic.nsf/ruwiki/228> (2018).

REFERENCES

1. R. Grossman and T. Harris, *Products and Methods for Ballistic Damage Mitigation and Blast Damage Suppression* [Technology of Production of Ceramic Materials and Protective Equipment] (Patent Application US2012/0260792, Filed 24.10.2011. Published 18.10.2012).
2. А. С. Камenskikh, В. С. Медведко, В. В. Богданов, В. В. Мухин, В. Н. Марков, В. А. Кормушин, Г. А. Дейс, А. Н. Калгин, О. В. Медведко, and К. А. Зырянов, *Keramicheskii Broneehlement i Kompozitnaya Bronya na Ego Osnove* [Bronevyye Konstruktsii; Bronevyye Plity] (Patent RF 2 459174, publ. 20.08.2012. Bul. No. 23) (in Russian).

3. A. E. Barter, J. F. D. Erb, L. E. Montgomery, L. A. Price, D. E. Ritter, *Enhanced Energy Absorbing Materials* [Armoured Materials] (Patent EP1579167, Filed 10.09.2003. Published 11.07.2012).
4. E. F. Kharchenko, V. A. Aniskovich, V. V. Lenskiy, I. S. Gavrikov, V. A. Bykov, *Sposob Izgotovleniya Keramicheskogo Bronemateriala na Osnove Karbida Kremniya i Karbida Bora i Keramicheskoy Bronematerial na Osnove Karbida Kremniya i Karbida Bora* [Bronevyye Konstruktsii; Bronevyye Plity] (Patent RF 2 440 956, publ. 27.01.2012. Bul. No. 3) (in Russian).
5. A. L. Maystrenko, V. G. Kulich, V. N. Tkach, *Sverkhtverdyye Materialy*, **1**: 18 (2009) (in Russian).
6. V. V. Kharchenko, A. L. Maystrenko, A. I. Babutskiy, and E. A. Kondryakov, *Problemy Prochnosti*, **3**: 86 (2000) (in Russian).
7. G. G. Gnesin and M. P. Gadzira, *Sposib Oderzhannya Velykogabarytnoyi Broneplastyny iz Samozv'yazanogo Karbidu Kremniyu i Velykogabarytna Broneplastyna* [Tekhnologiya Vyrobyv z Karbidu Kremniyu] (Patent Ukrayiny na Vynakhid No. 72576, publ. 15.03.2005) (in Ukrainian).
8. G. V. Stepanov, V. I. Zubov, A. L. Maystrenko, V. G. Kulich, S. I. Shestakov, L. I. Aleksandrova, and V. I. Kushch, *Problemy Prochnosti*, **3**: 79 (2010) (in Russian).
9. A. A. Kasimovskiy, V. I. Kostikov, L. E. Agureev, *Sverkhvysokotemperaturnyye Kompozitsionnyye Nanomaterialy dlya Raketno-Kosmicheskoy tehniki, Nanotekhnologii i Nanomaterialy, Federal'nyi Internet Portal* 30.08.2011 (in Russian).
10. S. I. Miroshnichenko, M. A. Zabolotnyi, M. P. Kulish, L. I. Aslamova, O. P. Dmytrenko, E. V. Kulich, *Materiali Informatsiyno-Komunikatyvnogo Zakhodu 'Perspektyvy Naukovo-Tekhnologichnogo Zabezpechennya Oboronno-Promyslovogo Kompleksu Ukrayiny' (22–23 September 2015, Kyiv, Ukraine)*, p. 228 (in Ukrainian).
11. L. R. Vishnyakov, O. V. Mazna, and A. V. Neshpor, *Problemy Prochnosti*, **6**: 128 (2004) (in Russian).
12. S. S. Gorelik, L. N. Rastorguev, Yu. A. Skakov, *Rentgenograficheskii i Elektronno-Opticheskii Analiz* (Moscow: Metallurgiya: 1970) (in Russian).
13. Internet portal <https://dic.academic.ru/dic.nsf/ruwiki/228> (2018).

¹Taras Shevchenko National University of Kyiv,
Faculty of Physics,
64/13, Volodymyrs'ka Str.,
UA-01601 Kyiv, Ukraine

²V. M. Bakul Institute for Superhard Materials, N.A.S. of Ukraine,
2, Avtozavods'ka Str.,
UA-04074 Kyiv, Ukraine

¹ Fig. 1. The diffraction pattern of the sample with $\rho = 3.09 \text{ g/cm}^3$.

² Fig. 2. Dependence of the relation $\beta \cos(\theta)$ (inverse to L/K value) on $\sin(\theta)$.

³ Fig. 3. Barracks for the $6H$ polytype imposed on $\beta \cos(\theta)$ – $\sin(\theta)$ dependence for sample No. 2.

⁴ Fig. 4. Dash diagrams for the $4H$ polytype imposed on $\beta \cos(\theta)$ – $\sin(\theta)$ dependence for sample No. 2.

⁵ Fig. 5. Barracks for a cubic lattice imposed on $\beta \cos(\theta)$ – $\sin(\theta)$ dependence for sample No. 2.

⁶ Fig. 6. Approximation of the dependence $\beta \cos(\theta)$ on $\sin(\theta)$ for hexagonal ($4H$ and $6H$ polytypes) and cubic lattice of sample No. 1.

⁷ Fig. 7. Approximation of the dependence $\beta \cos(\theta)$ on $\sin(\theta)$ for hexagonal ($4H$ and $6H$ polytypes) and cubic lattice of sample No. 2.

-
- ⁸ **Fig. 8.** Approximation of the dependence $\beta\cos(\theta)$ on $\sin(\theta)$ for hexagonal ($4H$ and $6H$ polytypes) and cubic lattice of sample No. 3.
- ⁹ **Fig. 9.** Approximation of the dependence $\beta\cos(\theta)$ on $\sin(\theta)$ for hexagonal ($4H$ and $6H$ polytypes) and cubic lattice of sample No. 4.
- ¹⁰ **Fig. 10.** Approximation of the dependence $\beta\cos(\theta)$ on $\sin(\theta)$ for hexagonal ($4H$ and $6H$ polytypes) and cubic lattice of sample No. 5.
- ¹¹ **TABLE 1.** The size of the coherent-scattering range of hexagonal and cubic polytypes of samples Nos. 1–5.
- ¹² **TABLE 2.** Tangents of angles of inclination $\beta\cos(\theta)$ as function of $\sin(\theta)$ for samples Nos. 1–5.