

УДК 666.797.2

ПРЕВРАЩЕНИЯ В НАНОАЛМАЗАХ С ОБРАЗОВАНИЕМ НАНОПОРИСТОГО КАРБИДА КРЕМНИЯ ПРИ ВЫСОКОМ ДАВЛЕНИИ

*Докт. техн. наук, проф. КОВАЛЕВСКИЙ В. Н., инженеры ГРИГОРЬЕВ С. В., ЖУК А. Е.,
канд. техн. наук, доц. КОВАЛЕВСКАЯ А. В., канд. техн. наук ФОМИХИНА И. Ф.*

Белорусский национальный технический университет

Интерес к разработке карбидокремниевых материалов, содержащих в своей структуре нанопоры или наноразмерные частицы размером до 100 нм, связан с возможностью использования их для сорбции и хранения биологически активных веществ, создания новых источников тока (суперконденсаторов), эмиттеров и других изделий микро- и оптоэлектроники. Композиты на основе карбида кремния и упрочняющих ультрадисперсных алмазов (УДА) позволяют получить материал с повышенными свойствами при обработке высоким давлением [1].

Применение промышленных «детонационных» УДА для создания таких композитов возможно, если предварительно за счет консолидации увеличить размеры наноалмазных частиц на два-три порядка, например с помощью взрывной технологии [2]. Процесс компактирования происходит при давлениях и температурах, соответствующих стабильности алмазной фазы, что приводит к перекристаллизации вещества на границах контакта частиц и образования алмазных зерен микроразмеров. Для компактирования УДА требуются порошки высокой чистоты. Разработка высокоплотных композитов с участием УДА-частиц требует изучения поведения нанофаз при структурообразовании материала под воздействием ударно-волновой нагрузки, а при наличии газовой атмосферы следует учитывать воздействие ударно-сжатого газа.

Получение материала с трехмерной высокопористой карбидокремниевой структурой возможно за счет обратного превращения наноал-

мазов при нагреве с образованием активированного графита и последующем его взаимодействии с кремнием с образованием карбидокремниевых фрагментов размерами около 30 нм [3]. Пористость полученных композитов ~60%. Образованный α -SiC относится к карбиду кремния с гексагональной решеткой поли-типа 4H.

Методика проведения экспериментов. В данной работе представлены результаты исследований закономерностей консолидации и механизмов синтеза SiC за счет взаимодействия Si с УДА-частицами в процессе ударно-волновой обработки пористых заготовок с учетом возможного воздействия ударно-сжатого газа на их поверхность. В состав шихты входят карбид кремния и наноалмазы с предварительным покрытием их пиролитическим углеродом, а также свободный кремний. Изготавливали образцы взрывным прессованием из шихты следующего состава:

- УДА + Si соотношением 50:50 объем. %;
- (УДА + SiC)_{пус} + Si соотношением 30:30:40 объем. %.

Характеристики исходных порошковых материалов приведены в табл. 1. *Таблица 1*

Характеристики исходных материалов

Характеристика	УДА	α -SiC	Si
Плотность, г/см ³	3,40	3,21	2,33
Размер частиц, нм	10–50	560–640	1200–1400
Удельная поверхность, м ² /г	20–25	>12	6,7
Температура начала графитации в вакууме, °С	>800	–	–

Пиролиз осуществляли разложением углеродсодержащего природного газа при температуре 850 °С в течение 1 ч. Шихту из порошков Si и УДА получали путем смешивания УДА частиц со средним размером 25 нм и кремния марки КДБ-10 с *p*-типом проводимости с содержанием в качестве примеси менее 0,00015 мас. % В (бор).

Получение изделий с необходимым строением пор на основе карбида кремния осуществляли взрывной обработкой пористых заготовок с указанным составом шихты, что сопровождалось фазовыми превращениями в наноалмазах и последующей химической реакцией

в объеме заготовки.

Стадии процесса (рис. 1):

1) смешивание, введение связки ФФС, формование заготовки и ее термообработка;

2) взрывная обработка, уплотнение, консолидация наночастиц, обратное превращение наноалмаза в активный графит и его взаимодействие с кремнием.

Структура УДА частицы в исходном состоянии и состояние поверхности смеси шихты с фенолформальдегидной смолой представлены на рис. 2.

Во второй партии к частицам УДА добавляли дисперсный SiC, смешивали и покрывали порошки пиролитическим углеродом с толщи-

ной слоя 80–100 нм. Затем в смесь добавляли порошок свободного Si. Шихту, приготовленную по первому и второму вариантам, смешивали с 25%-м спиртовым раствором фенолформальдегидной смолы марки СФ-010А (ГОСТ18094–80) и формировали гранулы, которые прессовали в металлической прессформе со степенью деформации 43 % при давлении 100 МПа. Прессование приводит к образованию каркаса из Si, в котором наночастицы УДА, группируясь, располагаются в свободном пространстве между частицами кремния. Для второго варианта образцов в аналогичных зонах сосредотачиваются и дисперсные частицы SiC, которые, как и алмазные частицы, покрыты пиролитическим графитом. Сформированную смесь выдерживали на воздухе при комнатной температуре в течение 10 ч с последующей сушкой при $t = 70$ °С в течение 1 ч и отверждением при $t = 150$ °С в течение 10 ч. Пористая заготовка после удаления связки при нагреве до 400 °С в течение 1 ч имела пористость до 20 %. Полученный пористый полуфабрикат размещали в графитовом контейнере, который устанавливали в металлическом контейнере, осуществляли его вакуумирование и герметизацию. Собранный контейнер подвергали обработке взрывом [4, 5] в соответствии со схемой, приведенной на рис. 3.

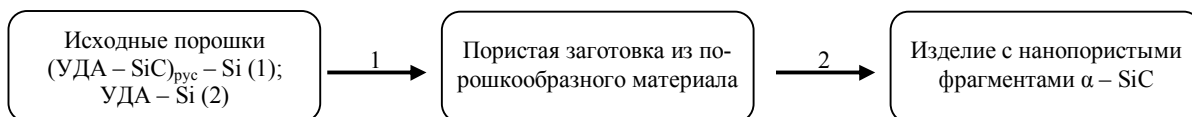
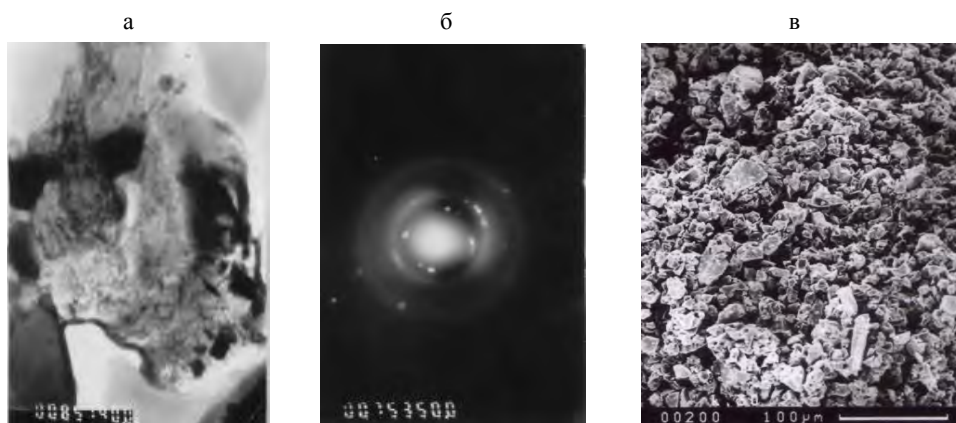


Рис. 1



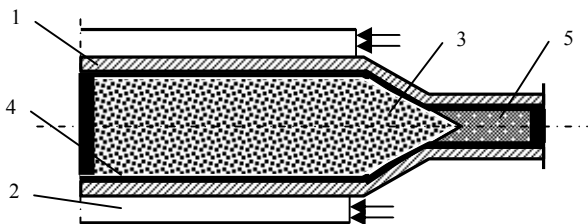


Рис. 2. а – структура; б – картина микродифракций частицы УДА; в – состояние поверхности заготовки из частиц УДА и Si того пироуглеродом, и свободного Si, полученного взрывным уплотнением пористой заготовки, представлена на рис. 4.

Рис. 3. Схема обработки взрывом пористого композита

Согласно схеме в металлической ампуле 1 устанавливали графитовый контейнер 4, в котором размещали пористую заготовку из смеси порошков 3, уплотняя ее зарядом взрывчатого вещества (ВВ) 2 в прессовку 5. Взрывное пресование пористой заготовки осуществляли за счет обжима ампулы наружным зарядом ВВ (аммонит 6ЖВ) с толщиной заряда 40 мм, обеспечивающего давление на фронте детонации 1,0 ГПа. Вакуумирование осуществляли путем нагрева контейнера до 350 °С с герметизацией его сваркой с размещением в контейнере геттера – порошка титана [4].

Изучение фрактограмм поверхностей разрушения, тонкой структуры и фазового состава композитов позволило предложить следующий механизм структурообразования при уплотнении пористой заготовки взрывом. В процессе обжима пористой заготовки продуктами детонации ВВ протекает процесс консолидации наночастиц алмаза, происходит обратный переход алмаза в графит, образование фрагментов из карбида кремния. Консолидация наночастиц алмаза обеспечивается пластической деформацией на границах соприкосновения частиц. Деформация пористой заготовки идет с разрушением каркаса из частиц кремния, что увеличивает время воздействия высоких давлений и температур, повышая сцепление частиц и замыкание пор. Тонкая структура композита наноалмаз УДА – SiC, предварительно покры-

По плоскостям адиабатического сдвига протекает процесс обратного перехода метастабильной кубической фазы алмаза (или гексагональной – лонсдейлита) в гексагональную фазу активного графита, который, переходя в парогазовое состояние, взаимодействует с Si.

Консолидация частиц УДА после прохождения ударной волны приводит к формированию композита из частиц консолидированного наноалмаза (темные неправильной формы области), SiC (темные области больших размеров) и кремния (светлые зоны), в которых распределены дисперсные частицы наноалмаза, разрушенного ударной волной, а также дисперсные частицы SiC, образованные при взаимодействии графита, сформированного обратным превращением наноалмаза, с кремнием. Тонкая структура композита, полученного взрывным уплотнением смеси частиц наноалмаза УДА – Si (свободного) с формированием карбида кремния, представлена на рис. 5.

Разрушение каркаса из Si сопровождается выдавливанием дисперсных частиц кремния из зоны контакта, химическим взаимодействием Si с графитом и образованием α – SiC (гекс.) с формированием трехмерной высокопористой структуры из карбидокремниевых фрагментов размерами 30–60 нм.

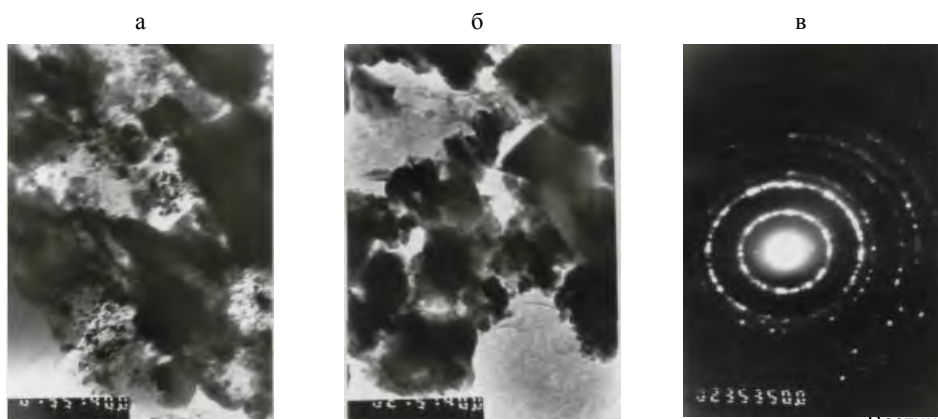


Рис. 4. а, б – тонкая структура; б – картина микродифракций композита наноалмаз УДА – Si – SiC, обработанного взрывом, х60000

Исследования поверхности разрушения образцов первой серии композита Si + УДА с помощью сканирующего электронного микроскопа показали, что структура содержит кремний и области карбида кремния с пористыми фрагментами из монокристаллов в форме тетраэдров гексагонального карбида кремния 6Н поли типа, формирующих трехмерную пористость.

Поверхность разрушения образцов композитов, обработанных взрывом, представлена на фрактограммах на рис. 6.

Фазовый состав композита, сформированного взрывной обработкой, представлен в табл. 2.

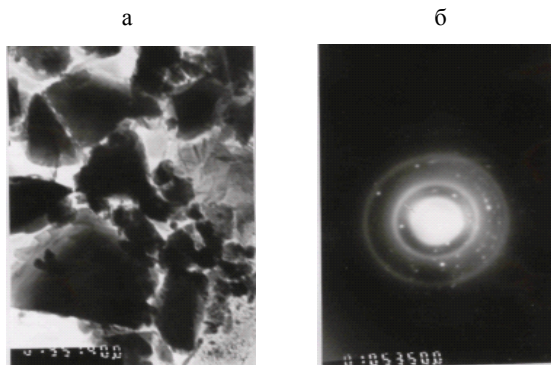


Рис. 5. а – тонкая структура (х60000); б – картина микродифракций композита, полученного взрывным прессованием смеси УДА – Si

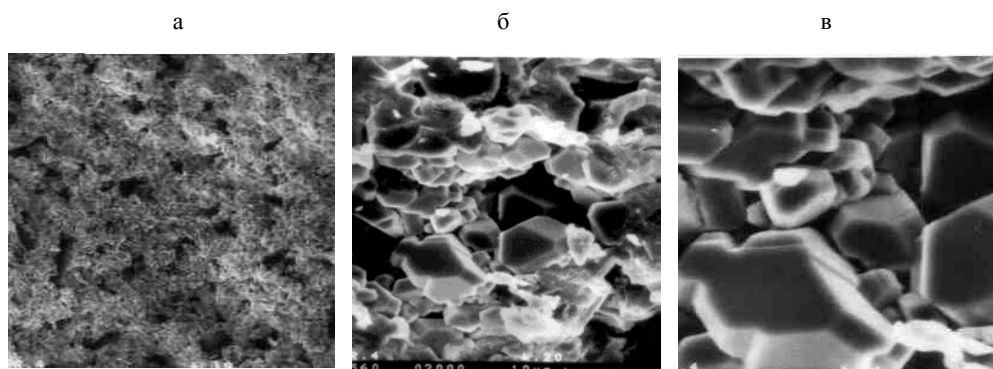


Рис. 6. а – пористый поликристаллический кремний, х500; б – зона пор с частицами SiC, х30000; в – фрагменты SiC с нанопорами, х60000

Фазовый состав композита, обработанного взрывом

Таблица 2

Композит	Состав композита, объем. % (мас. %)	Фазовый состав, после взрывной обработки
УДА + Si	50:50 (60:40)	α -SiC (гекс.), алмаз C (куб.), Si (куб.), C (гекс.)
(УДА + SiC) _{взр} + Si	30:30:40 (35,7:32,7:31,6)	α -SiC (гекс.), алмаз C (куб.), Si (куб.), C (гекс.), SiO ₂ (гекс.)

Обжатая продуктами детонации ВВ вакуумированная пористая заготовка, содержащая композит кремний – УДА-частицы, образует карбид кремния, в котором присутствует свободный кремний (рис. 7).

Формирование нанопористого карбида кремния при взрывной обработке связано с процессом графитации и взаимодействием с кремнием.

Исследования процесса разрушения компо-

зита (УДА – SiC)_{взр} – Si и УДА – Si показали, что для получения качественного материала требуется проведение последующего термобарического спекания с пропиткой [5] (рис. 8).

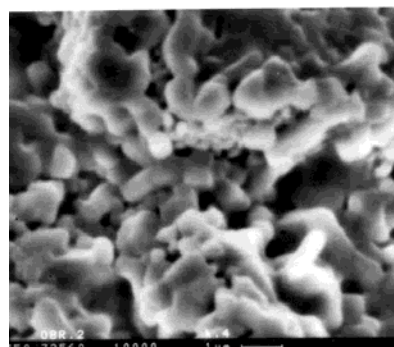


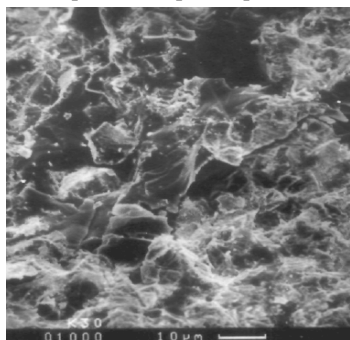
Рис. 7. Нанопористый карбид кремния, $\times 80000$ 

Рис. 8. Фрактограмма поверхности разрушения композита алмаз – карбид кремния после термобарического спекания

Использование процесса пропитки жидким кремнием и алюминием в присутствии бора при обработке в аппаратах высокого давления позволяет создавать условия «залечивания» трещин. Однако высокий уровень внутренних напряжений и гетерогенность структуры композита, связанные с прохождением ударных волн, требуют дополнительной операции отжига при температуре $800\text{ }^{\circ}\text{C}$.

Обладая высоким комплексом свойств и прежде всего твердостью и прочностью на сжатие, такие материалы проигрывают твердым сплавам в вязкости разрушения ($K_{IC} = 6,7\text{--}7,5\text{ МПа}\cdot\text{м}^{-0,5}$). Повышение вязкости разрушения композита алмаз – карбид кремния (до $K_{IC} = 10\text{--}12\text{ МПа}\cdot\text{м}^{-0,5}$) достигается использованием алмазных частиц АСМ 7/5 и АСМ 14/10 и формированием плотного сопряжения фаз при реакционном спекании и проведении процесса отдельного синтеза [5].

Присутствие в исходной шихте нанодiamondов приводит к образованию карбидокремниевых фрагментов размерами до 100 нм , что делает представленный метод перспективным для создания трехмерной высокопористой карбидокремниевой структуры, которая найдет свою область применения в биологии и микроэлектронике.

ВЫВОДЫ

1. Изучены закономерности структурообразования композита алмаз – карбид кремния при ударно-волновом нагружении. Установлено, что в процессе обжима пористой заготовки, содержащей нанодiamond – Si (SiC), продуктами детонации ВВ протекают процессы консолидации наночастиц алмаза, обратный переход алмаза в графит, образование фрагментов из карбида кремния.

2. Разработан метод получения высокопористых композитов с участием УДА-частиц.

3. Получен материал с трехмерной высокопористой карбидокремниевой структурой за счет графитации нанодiamondов при прохождении ударных волн и пластической деформации. Наблюдается обратное превращение нанодiamondов в графит и последующее его взаимодействие

с кремнием с образованием карбидокремниевых фрагментов размерами до 100 нм .

ЛИТЕРАТУРА

1. **Микроструктура** и механические свойства компактов нанодiamond – SiC / Е. А. Екимов [и др.] // Физика твердого тела. – Т. 46, вып. 4. – С. 734–736.
2. **Ударно-волновая** консолидация микропорошков сверхтвердых и алмазоподобных композиционных материалов / И. В. Петров [и др.] // Слоистые композиционные материалы. – Волгоград, 2001. – С. 266–269.
3. **Корчагина, С. Б.** Наноструктурные материалы из нанодiamondов: материалы 1-й междунар. науч. конф. «Наноструктурные материалы-2008» / С. Б. Корчагина, С. К. Гордеев. – Минск: Белорус. наука, 2008. – 451 с.
4. **Технологические** особенности получения композитов с использованием высоких давлений / В. Н. Ковалевский [и др.] // Материалы, технологии, инструменты. – 2005. – Т. 10, № 1. – С. 62–66.
5. **Структурообразование** карбидокремниевой матрицы в композиции алмаз – карбид кремния / В. Н. Ковалевский [и др.] // Огнеупоры и техническая керамика. – 2005. – № 5. – С. 4–8.

Поступила 07.07.2009