МЕТАЛЛУРГИЯ. МЕТАЛЛООБРАБОТКА. МАШИНОСТРОЕНИЕ

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 ударноволновой нагрузки, а при наличии газовой атмосферы следует учитывать воздействие ударно-сжатого газа.

Получение материала с трехмерной высокопористой карбидокремниевой структурой возможно за счет обратного превращения наноалмазов 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 политипа 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)_{рус} + Si соотношением 30:30: :40 объем. %.

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

Характеристика	УДА	$\alpha - SiC$	Si
Плотность, г/см ³	3,40	3,21	2,33
Размер частиц, нм	10–50	560-640	1200-1400
Удельная поверх- ность, м ² /г	20–25	>12	6,7
Температура начала графитации в ваку- уме. °С	>800	_	_
J - , -			

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 *р*-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 сосредоточиваются 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 °C в течение 1 ч и отверждением при t = 150 °C 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.



Puc. 1





Рис. 2. а – структура; б – картина микродифракций частицы УДА; в – состояние поверхности заготовки из частиц УДА и Si

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 прессование 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 BB протекает процесс консолидации наночастиц алмаза, происходят 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 покрытого пироуглеродом, и свободного Si, полученного взрывным уплотнением пористой заготовки, представлена на рис. 4.

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.



Вестник БНТУ, № 2, 20**24**

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 политипа, формирующих трехмерную пористость.

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

Фазовый состав композита, сформированого 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, x500; б – зона пор с частицами SiC, x30000; в – фрагменты SiC с нанопорами, x60000

Фазовый состав композита, обработанного взрывом

Таблица 2

Композит	Состав композита, объем. % (мас. %)	Фазовый состав, после взрывной обработки
УДA + Si	50:50 (60:40)	α-SiC (гекс.), алмаз С (куб.), Si (куб.), С (гекс.)
(УДА + SiC) _{pyc} + Si	30:30:40 (35,7:32,7:31,6)	α-SiC (гекс.), алмаз С (куб.), Si (куб.), С (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)_{рус} – Si и УДА – Si показали, что для получения качественного материала требуется проведение последующего термобарического спекания с пропиткой [5] (рис. 8).



№ 2, 2010

Рис. 7. Нанопористый карбид кремния, x80000



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 °C.

Обладая высоким комплексом свойств и прежде всего твердостью и прочностью на сжатие, такие материалы проигрывают твердым сплавам в вязкости разрушения ($K_{1C} = 6,7-7,5$ МПа·м^{-0,5}). Повышение вязкости разрушения композита алмаз – карбид кремния (до $K_{1C} = 10-12$ МПа·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 раздельного синтеза [5].

Присутствие в исходной шихте наноалмазов 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 наноалмаз – 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 наноалмазов при прохождении ударных волн и пластической деформации. Наблюдается обратное превращение наноалмазов в графит и последующее его взаимодействие

с кремнием с образованием карбидокремниевых фрагментов размерами до 100 нм.

ЛИТЕРАТУРА

1. Микроструктура и механические свойства компактов наноалмаз – 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 наноалмазов: 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