

Микроструктура и механические свойства компактов наноалмаз–SiC

© Е.А. Екимов, Е.Л. Громницкая, Д.А. Мазалов*, А.Ф. Паль*, В.В. Пичугин*,
С. Гиерлотка**, Б. Палош**, Я.А. Козубовский***

Институт физики высоких давлений Российской академии наук,
142190 Троицк, Московская обл., Россия

* Троицкий институт инновационных и термоядерных исследований,
142190 Троицк, Московская обл., Россия

** Центр исследований при высоких давлениях,
01-142 Варшава, Польша

*** Варшавский технологический университет,
00-661 Варшава, Польша

E-mail: pichugin@triniti.ru

Инфильтрацией жидкого Si в наноалмазный пористый компакт под давлением получена сверхтвердая керамика наноалмаз–SiC. Синтезированные образцы имели диаметр 3–4 mm и толщину 2.2 mm. Исследовано влияние размера частиц порошка наноалмаза динамического синтеза на процесс инфильтрации кремния и образования SiC-фазы. Установлено, что кремний не проникает в поры наноалмазного порошка с исходным размером частиц менее 0.5–1.0 μm . Размер пор, критический для инфильтрации, составляет 100–200 nm. Исследование микроструктуры образцов показало присутствие SiC в виде нанометрической и субмикронной составляющих. Определены скорости ультразвука в полученных компактах и рассчитаны модули упругости.

Работа частично поддержана грантом Российского фонда фундаментальных исследований № 02-03-33166.

Механические и эксплуатационные характеристики алмазосодержащих компактов могут быть улучшены при применении наноалмазов динамического синтеза. Так, твердость наноалмаза (микротвердость по Кнупу 120–140 GPa) заметно превышает твердость монокристалла алмаза (60–120 GPa) [1]. Эффективность шлифовки твердых материалов наноалмазными порошками в 2–3 раза выше, чем в случае использования микрокристаллических природных и синтетических алмазных порошков [2]. В отличие от частиц микрокристаллических порошков алмаза частицы поликристаллического наноалмазного порошка представляют собой прочные агрегаты с наноструктурой [2]. Размер кристаллитов, из которых состоят наноалмазные агрегаты, обычно составляет около 10 nm. В работах [3,4] была показана принципиальная возможность получения объемных материалов на основе наноалмаза методом инфильтрации наноалмазного поликристаллического порошка кремнием.

Целью настоящей работы является исследование инфильтрации кремния в наноалмаз и спекания наноалмазных порошков с различным размером частиц. Получены данные о механических свойствах и микроструктуре композиционного материала на основе наноалмаза и карбида кремния.

Эксперименты по синтезу объемных образцов на основе наноалмаза осуществляли при давлении 8–9 GPa и температурах 1800–2100 °C, используя камеру высокого давления типа „тороид“ [5]. Продолжительность отжига под давлением составляла около 20 s. Реагенты — наноалмазный порошок марки DP (Rudolf Spring Ltd, динамический синтез из графита) и кремний (около 18 wt.%), — имеющие форму таблеток, помещались в графитовый тигель-нагреватель один над другим. Нагреватель изолировался от твердосплавных элементов

камеры высокого давления и материала контейнера с помощью молибденовых экранов и втулок из нитрида бора соответственно. Плотность образцов определялась пикнометрическим методом с точностью $\pm 0.1 \text{ g/cm}^3$. Скорости распространения продольной и поперечной волн в образцах находились с точностью не хуже 1.0–1.5%. Ультразвуковые исследования проводились с помощью непосредственного измерения времени пробега ультразвукового сигнала через образец на частоте 10 MHz. Для расчета модуля Юнга E , объемного модуля упругости K_s и коэффициента Пуассона μ применялись следующие соотношения для однородной изотропной среды:

$$K_s = \rho V_t^2 - 1.33\rho V_l^2, \quad E = 3K_s/(A - 1),$$

$$\mu = 0.5(A - 2)/(A - 1),$$

где ρ — плотность, $A = V_l^2/V_t^2$, V_l и V_t — скорости продольных и поперечных звуковых волн соответственно. Измерение микротвердости H_v осуществлялось с использованием пирамиды Виккерса при нагрузке на

Таблица 1. Влияние размера исходного наноалмазного порошка на глубину инфильтрации кремния

Размер исходных зерен порошка, μm	Глубина инфильтрации кремния, mm
0–0.05	0
0–0.25	0
0.5–1.0	1.2
1–2	2.2*
2.2–3.5	2.2*
4–6	2.2*

* Толщина алмазного компакта составляет 2.2 mm.

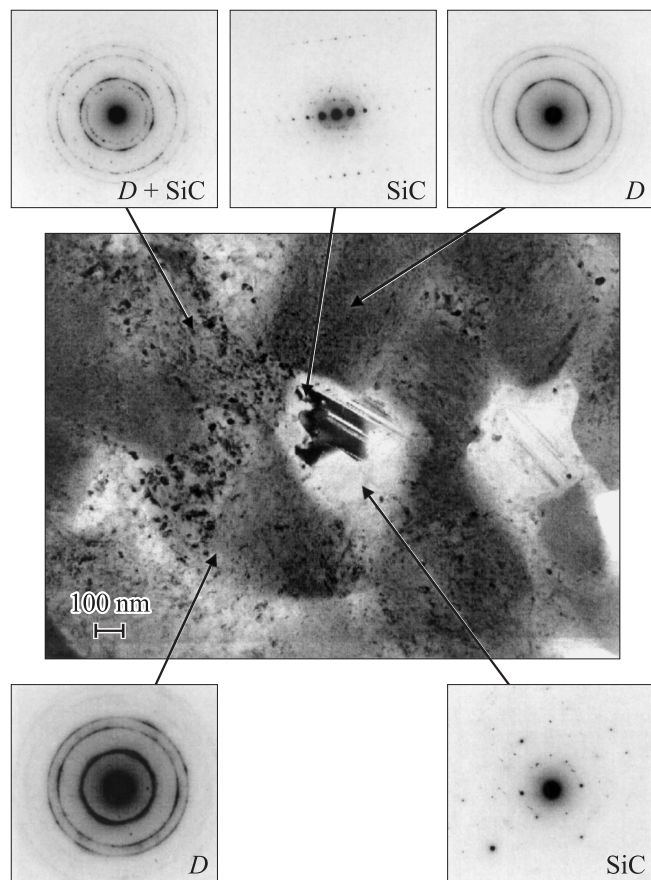


Рис. 1. Микроструктура композиционного материала наноалмаз–SiC. Дифракционные картины получены для областей, указанных стрелками. *D* — наноалмаз.

индентор 4.9 N. Микротвердость грани (111) монокристалла природного алмаза светло-коричневого цвета, измеренная данной пирамидой, составила 90–150 GPa.

Наноалмазные порошки с различными размерами частиц инфильтрировались кремнием и спекались в виде цилиндров диаметром 3.0–3.5 mm и высотой 2.2 mm. Образцы, состоящие из алмаза и SiC (Si), получались в динамическом режиме: инфильтрация кремния в наноалмазный материал начинается вблизи температуры плавления кремния ($\sim 900^\circ\text{C}$ при давлении 8 GPa) при повышении температуры до необходимой величины. Количество кремния, помещаемого в реакционный объем, подбиралось таким образом, чтобы заполнить все поры алмазного компакта и исключить образование у них графитоподобного углерода. Процесс спекания завершался выдержкой при температуре 1800–2100°C в течение 20 s. В табл. 1 представлены данные по инфильтрации кремния в пористые алмазные компакты. Из этой таблицы видно, что инфильтрации кремния в наноалмазный пористый компакт не наблюдается при использовании алмазного порошка с размерами частиц менее 0.5–1.0 μm . Проникновению кремния в поры малого размера препятствуют графитизация алмаза в по-

рах и образование SiC. Исследование микроструктуры образцов (рис. 1, 2) показывает присутствие фазы SiC в виде двух составляющих: нанометрической (вблизи поверхности зерен наноалмаза) и субмикронной (внутри пор). Размер пор, критический для инфильтрации, оценен по размерам плоскостей SiC-фазы с использованием методов сканирующей и просвечивающей микроскопии и составляет 100–200 nm. Толщина прослоек SiC-фазы определялась на границе пропитанной и непропитанной частей компакта. По данным рентгенофазового анализа все полученные образцы состояли из двух фаз: наноалмаза и SiC. Существенной рекристаллизации наноалмаза не наблюдалось. Присутствие субмикронных кристаллов SiC внутри крупных пор может являться результатом перекристаллизации нанометрических зерен карбида кремния в присутствии раствора углерода в жидком кремнии. В табл. 2 представлены данные по изучению механических свойств полученных компактов. Из данных по измерению микротвердости компактов следует, что с уменьшением размера частиц исходного порошка наблюдается уменьшение значения твердости,

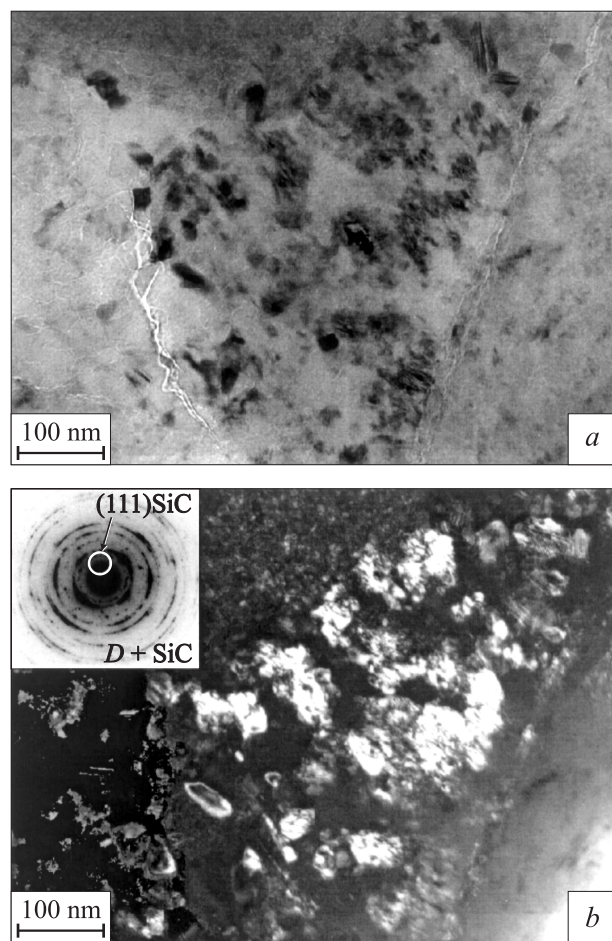


Рис. 2. Микроструктура нанокристаллических плоскостей SiC в композите. *a* — светлопольное изображение; *b* — темнопольное изображение, полученное в рефлексе (111) SiC (см. вставку).

Таблица 2. Физические свойства алмазных компактов

Исходный размер алмазных частиц, μm	ρ , g/cm^3	H_v (по Виккерсу), GPa	V_l , km/s	V_t , km/s	E , GPa	K_s , GPa	μ
0.5–1	3.4	60 ± 5	14.546	9.406	690	320	0.14
1–2	3.4	69 ± 7	15.310	9.793	754	363	0.15
2.2–3.5	3.45	66 ± 10	15.705	8.153	604	546	0.32
4–6	3.45	70 ± 10	14.571	10.070	720	260	0.041
Алмаз+Со	4.0 [7]	63.7–78.4 [6]*	13.0–16.5 [8]		890 [7]		

* Микротвердость по Кнупу.

что, по-видимому, обусловлено близостью размеров отпечатка при индентировании и размеров частиц порошка наноалмаза крупных фракций. Микротвердость образцов сопоставима с твердостью компактов алмаза, полученных традиционными методами. Скорость распространения продольной ультразвуковой волны в компактах (15.3–15.7 km/s) оказалась максимальной для образцов, полученных инфильтрацией порошков наноалмаза с размером частиц 1.0–3.5 μm . В табл. 2 для сравнения представлены данные по микротвердости и скорости ультразвука в поликристаллическом алмазе, который спекался с добавками кобальта [6–8]. Аномально высокие для ковалентных структур (алмаза) значения коэффициента Пуассона и объемного модуля, рассчитанные для образца с размером частиц 2.2–3.5 μm (табл. 2), по-видимому, свидетельствуют об анизотропии упругих свойств синтезированных образцов [9]. Анизотропия свойств образцов может быть обусловлена, например, анизотропией давления в камере типа „тороид“ с одной осью нагружения.

Список литературы

- [1] T. Irifune, A. Kurio, S. Sakamoto, T. Inoue, H. Sumiya. *Nature* **421**, 599 (2003).
- [2] O.R. Bergman, N.F. Bailey. *High Pressure Explosive Processing of Ceramics* / Ed. R. Graham, A.B. Sawaoka. Trans Tech. Publ. Switzerland–Germany–U.K.–USA (1987). P. 67.
- [3] E.A. Ekimov, A.G. Gavriiliuk, B. Palosz, S. Gierlotka, P. Dluzewski, E. Tatianin, A.M. Naletov, A. Presz. *Appl. Phys. Lett.* **77**, 7, 954 (2000).
- [4] E.A. Ekimov, E.L. Gromnitskaya, S. Gierlotka, W. Lojkowski, B. Palosz, A. Swiderska-Sroda, J.A. Kozubowski, A.M. Naletov. *J. Mat. Sci. Lett.* **21**, 21, 1699 (2002).
- [5] L.G. Khvostantsev. *High Temp. High. Press.* **16**, 2, 165 (1984).
- [6] R.N. Wentorf, R.C. De-Vries, F.P. Bundy. *Science* **208**, 873 (1980).
- [7] P.D. Gignle. In: *Proc. of the 6th AIRAPT Int. High Pressure Conf. Boulder (1977)* / Ed. K.D. Timmerhause, M.S. Barber. Plenum, N. Y. (1979). Vol. 1. P. 914.
- [8] P.A. Vex, D.C. Roberts. *Industr. Diamond Rev.* **1**, 1, 1 (1979).
- [9] А.Г. Глазов, В.В. Музамадьоров, В.В. Бражкин, А.Г. Ляпин, Е.Л. Громницкая, О.В. Стальгорова, С.В. Попова. *Письма в ЖЭТФ* **73**, 10, 621 (2001).