

А. А. Шульженко^{1,*}, Л. Яворска^{2,}, А. Н. Соколов^{1,***},
Л. А. Романко¹, В. Г. Гаргин¹, Н. Н. Белявина³,
В. Н. Ткач¹, А. П. Загора¹**

¹Институт сверхтвердых материалов им. В. Н. Бакуля
НАН Украины, г. Киев, Украина

²The Institute of Advanced Manufacturing Technology,
Krakow, Poland

³Киевский национальный университет имени Тараса Шевченко,
г. Киев, Украина

*alexshulzhenko35@gmail.com

**lucyna.jaworska@ios.krakow.pl

***kybor@ism.kiev.ua

Структура и электрофизические свойства композита алмаз–графен–карбид кремния

Изучено влияние добавки n-слоистого графена G_n(4) и нанокарбида кремния при спекании в условиях высокого давления и высокой температуры с пропиткой шихты кремнием на структуру и электрофизические свойства алмазного композита.

Ключевые слова: алмаз, графен, композит, структура, электросопротивление.

Структура алмазного композита, полученного при спекании в условиях высокого давления и высокой температуры (НРНТ), в основном состоит из двух компонентов – алмазного каркаса и активирующей процесс спекания добавки (С_о, Si и др.).

В данной работе в качестве исходного материала использовали микропорошок алмаза марки АСМ зернистостью 40/28, основной активирующей процесс спекания добавкой являлся кремний, который в процессе НРНТ-спекания образовывал каркас из карбида кремния. Спекание композита проводили при $p = 7$ ГПа и $T = 1500$ К. При этих же условиях проходила пропитка алмазного порошка кремнием, который был помещен в пропитывающий слой следующего состава: 50 % порошка кремния, 30 % графита и 20 % наноалмазов. Износостойкость при точении песчаника IX категории по буримости полученного в этих условиях композита составляла 0,69 мг/км, а удельное электросопротивление $\rho = 255,0 \pm 0,2$ Ом·см [2].

Электропроводность в таком композите обеспечивается за счет переноса носителей заряда по межкристаллитным границам основной связующей фазы – карбида кремния [1]. В то же время известно, что карбид кремния имеет достаточно низкое ρ , равное 1–10 Ом·см. Существенно более высокое ρ образованного в процессе спекания карбидного каркаса определяется в основном наличием в нем мелких осколков алмаза, образовавшихся на этапе холодного уплотнения, а также присутствием других примесей и дефектов.

В [2] впервые проведены исследования по влиянию добавки *n*-слоистого графена марки Gn(4) ($n < 4$) на значение ρ композита. Следует отметить, что в данных экспериментах не применяли пропитку шихты кремнием. Было показано, что при содержании в шихте добавки графена 0,5 и 1,0 % (по массе) значение ρ спеченных композитов составляло 2,80 и 0,76 Ом·см. Поскольку графен марки Gn(4) не превращается в алмаз в НРНТ-условиях даже в присутствии металлов-растворителей и их сплавов [3], то его содержание в шихте должно быть минимально необходимым для изменения электрофизических свойств композита, но при этом не ухудшающим его физико-механические свойства.

Цель данной работы – исследование влияния добавки графена Gn(4) и нанокарбида кремния при спекании в условиях НРНТ с пропиткой шихты кремнием на структуру и электрофизические свойства алмазного композита.

Использование нанопорошка карбида кремния с размером частиц 40–100 нм и удельной поверхностью $75 \text{ м}^2/\text{г}$ направлено на улучшение электрофизических свойств композита за счет повышения проводящих свойств образующегося при активированном спекании каркаса из SiC, благодаря стабильным свойствам и высокой химической активности наноразмерных частиц.

Исследование состава и реальной структуры образцов проводили методом рентгенофазового и рентгеноструктурного анализов на дифрактометре ДРОН-3, электронно-микроскопические изображения поверхности шлифов образцов композита и их элементный анализ проводили на растровом электронном микроскопе EVO 50 XVP. Измерения электрического сопротивления полученных образцов композита проводили по методике [2].

Были изготовлены следующие образцы композита: без добавок; с добавкой 0,2 % (по массе) графена Gn(4); с добавками 0,2 % (по массе) графена Gn(4) и 0,2 % (по массе) нано-SiC.

На рис. 1 приведены полученные во вторичных электронах изображения поверхности спеченных образцов композита.

Как следует из рис. 1, для всех композитов характерно однородное распределение зерен алмаза и образовавшейся фазы SiC. Для образцов, полученных с добавками Gn(4) или Gn(4) + нано-SiC, наблюдается в той или иной мере растрескивание и дробление зерен алмаза, что является следствием формирования с участием графена более плотной и однородной структуры за счет уменьшения трения и заклинивания между алмазными частицами в процессе холодного уплотнения алмазного порошка при высоком давлении, что в конечном итоге приводит к формированию дисперсионно-упрочненного материала [4]. Кроме того, в композите, полученном с добавками Gn(4) + нано-SiC, наблюдается большая доля дефектных алмазных зерен с карбидными прожилками, пересекающими зерна как от границы до границы, так и оканчивающиеся в объеме зерна. В целом это обеспечивает большую протяженность каркаса из карбида кремния.

Результаты рентгеновского определения параметров тонкой структуры (размер блоков когерентного рассеяния B , микроискажения решетки δ и микронапряжения второго рода σ_2 , плотность дислокаций Γ) образцов композита приведены в таблице.

Как следует из таблицы, плотность дислокаций в зернах алмаза и карбидного каркаса композитов находятся на уровне 10^{11} – 10^{12} см^{-2} , что соответствует уровню дислокаций в дисперсионно-упрочненных материалах. При этом уровень микроискажений и соответственно σ_2 в композите с добавкой графена существенно выше, т. е. гораздо выше уровень растягивающих и сжи-

мающих напряжений, приводящих к пластическим сдвигам в алмазных зернах. В конечном итоге это обеспечивает композиту значительно более высоким по сравнению с композитом без добавок эксплуатационные характеристики, в частности интенсивность его изнашивания при точении песчаника IX категории по буримости составляет 0,14 мг/км, т. е. в 4,4 раза ниже.

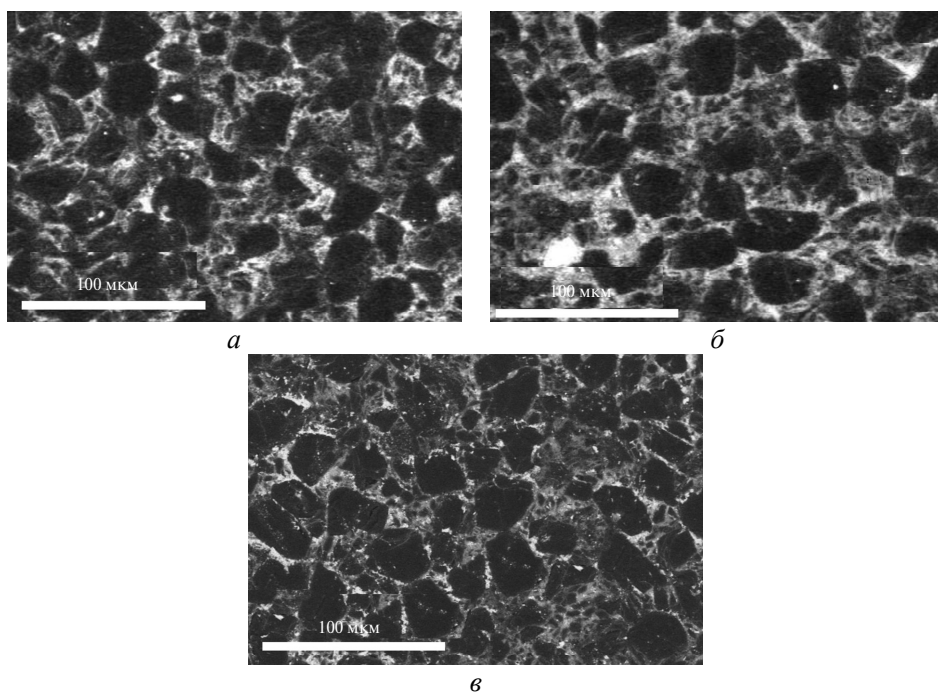


Рис. 1. Изображение участков шлифов образца без добавок (а), с добавкой графена Gp(4) (б), с добавками графена Gp(4) и нано-SiC (в); темные частицы – зерна алмаза, светлые поля – каркас из SiC.

Параметры тонкой структуры B , δ , Γ , σ_2 зерен алмаза и карбида кремния в спеченных образцах композита

Образец	B , Å	δ , %	Γ , см ⁻²	σ_2 , ГПа
Алмаз				
Без добавок	286(30)	0,055(5)	$3,67 \cdot 10^{11}$	0,36
Добавка Gp(4)	315(20)	0,64(5)	$3,02 \cdot 10^{11}$	4,17
Добавка Gp(4) и нано-SiC	260(17)	0,057(6)	$4,44 \cdot 10^{11}$	0,37
Карбид кремния				
Без добавок	134(10)	0,40(8)	$1,67 \cdot 10^{12}$	2,60
Добавка Gp(4)	173(15)	0,21(6)	$1,00 \cdot 10^{12}$	1,37
Добавка Gp(4) и нано-SiC	217(16)	0,25(2)	$6,37 \cdot 10^{11}$	1,63

Дополнительное введение добавки нано-SiC приводит к снижению плотности дислокаций в карбидном каркасе в 2,6 раза по сравнению с компактом без добавок и 1,6 раза по сравнению с композитом с добавкой только графена. Это свидетельствует о том, что благодаря стабильным свойствам и высокой химической активности наноразмерных частиц SiC формируется химиче-

ски более однородная структура карбида кремния и, как следствие, ниже уровень растягивающих и сжимающих напряжений, приводящих к пластическим сдвигам, в результате которых возникают остаточные микронапряжения.

Результаты измерения ρ композитов и его температурной зависимости (рис. 2) свидетельствуют о существенном влиянии фазового состава и структуры на электрофизические свойства композита. Так, если ρ у композита без добавок составляет $255,0 \pm 0,2$ Ом·см, то при введении в шихту 0,2 % (по массе) графена Gn(4) ρ композита снижается до $3,7 \pm 0,2$ Ом·см, а дополнительная добавка 0,2 % (по массе) нанокарбида кремния позволила снизить ρ до $1,0 \pm 0,1$ Ом·см.

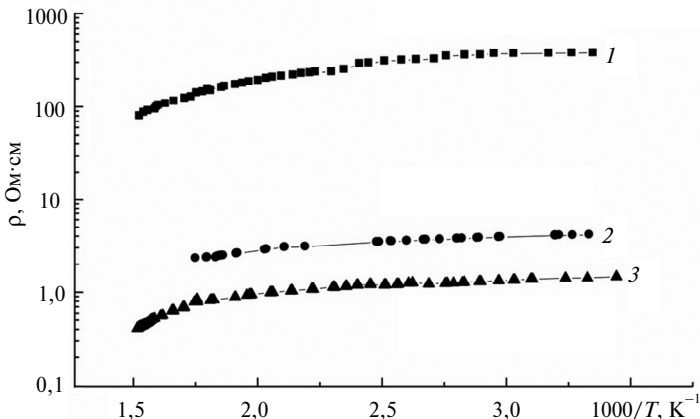


Рис. 2. Температурная зависимость удельного электросопротивления композитов: образец, изготовленный без добавок (1), с добавкой графена Gn(4) (2), с добавками графена Gn(4) и нано-SiC (3); $\rho = 255,0 \pm 0,2$ (1), $3,7 \pm 0,2$ (2), $1,0 \pm 0,1$ (3) Ом·см.

Характер температурной зависимости ρ во всех трех типах компактов указывает на полупроводниковый тип проводимости.

Таким образом, при HPNT-спекании композита алмаз–графен–карбид кремния благодаря высоким трибологическим характеристикам графена облегчается скольжение алмазных частиц относительно друг друга на этапе холодного уплотнения шихты. В результате формируется более плотная и дисперсионно-упрочненная структура материала, позволяющая существенно улучшить эксплуатационные свойства композита.

Показано, что добавка графена Gn(4) в количестве 0,2 % (по массе) обеспечивает получение композита с удельным электросопротивлением 3,7 Ом·см, а дополнительная добавка 0,2 % (по массе) нанокарбида кремния позволила снизить удельное электросопротивление до значения $1,0 \pm 0,1$ Ом·см.

Вивчено вплив добавки n-шарового графена Gn(4) і нанокарбіда кремнію при спіканні в умовах високого тиску й високої температури з просоченням шихти кремнієм на структуру та електрофізичні властивості алмазного композита.

Ключові слова: алмаз, графен, композит, структура, електроопір.

The effect of the addition of n-layer graphene Gn(4) and silicon nanocarbidе on sintering under the conditions of HPNT with impregnation of silicon charge on the structure and electrophysical properties of the diamond composite was studied.

Keywords: diamond, graphene, composite, structure, resistivity.

1. Шульженко А. А., Гаргин В. Г., Бочечка А. А., Романко Л. А. Влияние некоторых добавок на прочность и электрофизические свойства композита алмаз-карбид кремния // Синтез, спекание и свойства сверхтвердых материалов: Сб. науч. тр. / Отв. ред. А. А. Шульженко. – К.: Ин-т сверхтвердых материалов им. В. Н. Бакуля НАН Украины, 2000. – С. 79–88.
2. Shul'zhenko A. A., Jaworska L., Sokolov A. N., et al. Electrically conductive polycrystalline super hard material based on diamond and *n*-layer graphene's // Chemistry Chem. Technol. – 2016. – 59, N 8. – P. 69–74.
3. Шульженко А. А., Яворска Л., Соколов А. Н., Гаргин В. Г., Белявина Н. Н. Фазовые превращения *n*-слойных графенов в алмаз в условиях высоких давлений и температур // Сверхтв. материалы. – 2017. – № 2. – С. 3–13.
4. Шульженко А. А., Яворска Л., Соколов А. Н., Гаргин В. Г., Петасюк Г. А., Белявина Н. Н., Загора А. П., Супрун М. В., Ткач В. Н. Новый износостойкий сверхтвердый алмазный композиционный поликристаллический материал // Сверхтв. материалы. – 2018. – № 1. – С. 3–11.

Поступило 14.05.18

После доработки 25.05.18

Принято к публикации 25.05.18