

УДК 666.3-13, 546.28

ЗАВИСИМОСТЬ КОЭФФИЦИЕНТА ПУАССОНА ОТ СОСТАВА АЛМАЗ-КАРБИД КРЕМНИЕВЫХ КОМПОЗИТОВ «ИДЕАЛ»

© 2024 г. Шевченко В. Я.^{1,2}, Перевислов С. Н.^{1,2}, Чекуряев А. Г.¹, Долгин А. С.^{2,*}, Богданов С. П.^{2,3}, Сычев М. М.^{1,2}

¹НИЦ “Курчатовский институт” — ЦНИИ КМ “Прометей”,
191015, Россия, Санкт-Петербург, Шпалерная ул., 49

²Институт химии силикатов им. И.В. Гребенщикова РАН,
Россия, 199034, Санкт-Петербург наб. Макарова, 2

³Санкт-Петербургский государственный технологический институт
(технический университет),

Россия, 190013, Санкт-Петербург, Московский пр., 26

*e-mail: dolgin.andrey@inbox.ru

Поступила в редакцию 21.06.24 г.

После доработки 26.08.24 г.

Принята к публикации 13.09.24 г.

Впервые в широком диапазоне размеров зерна технического алмаза от нанометров до сотен микрометров исследована зависимость коэффициента Пуассона алмаз-карбид кремниевого композита «ИДЕАЛ». Обсуждается механизм деформации тела состоящего из частиц с различными коэффициентами объемного термического расширения.

Ключевые слова: алмаз-карбид кремниевый композит, «ИДЕАЛ», дисперсный состав, коэффициент Пуассона, скорость звука

DOI: 10.31857/S0132665124050028, **EDN:** NSTNOR

Введение. Керамика «ИДЕАЛ» (композит алмаз-карбид кремния [1]) обладает рядом уникальных механических свойств для эффективного применения в конструкциях защищающих от удара: плотность 3.4 г/см³, модуль упругости более 800 ГПа, скорость звука 15500 м/с, предел прочности на изгиб 420 МПа, трещиностойкость 4.7 МПа·м^{1/2}, твердость по Виккерсу 65 ГПа.

При взаимодействии преграды с ударником большая часть энергии ударника тратится на образование различных видов трещин в хрупком материале — наиболее хрупкие материалы будут более эффективно рассеивать энергию удара. Таким образом, эффективные преграды должны обладать не только высокими значениями модулей Юнга и сдвига, но и малой величиной коэффициента Пуассона, определяющего способность к хрупкому разрушению. В этом смысле наиболее эффективной преградой является керамика [2, 3].

Коэффициент Пуассона — отношение между продольными и поперечными деформациями образца и зависит от природы материала. Как правило, его значение находится в пределах от 0 до 0.5. Минимальное значение коэффициента свойственно хрупким материалам, максимальное — упруговязким.

Коэффициент Пуассона связывает модуль Юнга с модулем сдвига, характеризующим сопротивление сдвиговой деформации:

$$G = \frac{E}{2 \cdot (1 + \mu)} \quad (1)$$

где G – модуль сдвига Па; E – модуль Юнга, Па; μ – коэффициент Пуассона. В связи с этим, актуальной задачей является изучение факторов, влияющих на величину коэффициента Пуассона, для новой алмаз-карбид кремниевой керамики «ИДЕАЛ».

МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДИКА ИЗГОТОВЛЕНИЯ ОБРАЗЦОВ

Изготовлен ряд алмаз-карбид кремниевых образцов с соотношением алмаз : карбид кремния 60 : 40. В качестве дисперсной фазы использовали алмазный порошок только одного определенного дисперсного состава: АСМ 3/2 мкм, АСМ 7/5 мкм, АСМ 14/10 мкм, АСМ 28/20 мкм, АС160 250/200 мкм. Также был изготовлен один образец на основе смеси состава 54 : 36 : 10 соответственно алмазов АС160 250/200 мкм, АСМ 28/20 мкм и детонационных наноалмазов (ДНА) производства ООО «Реал-Дзержинск», полученных методом подрыва смеси тринитротолуола с гексогеном. Частицы порошка ДНА представляли собой нано-зерна (от 5 нм), агломерированные в частицы размером 0–2 мкм с преобладанием частиц размером 0.2–0.8 мкм. Образцы получали по методике, изложенной ранее в работе [4], которая заключается в следующих операциях: 1) сухое смешивание исходных порошков в шаровой мельнице в течение 2 ч; 2) пластифицирование шихты спиртовым раствором поливинилпирролидона и полиэтиленгликоля; 3) гомогенизация шихты методом гранулирования; 4) формование образцов осуществляли на гидравлическом прессе при давлении 100 МПа, с последующей выдержкой в течение 10 с при максимальном давлении; 5) сушку заготовок осуществляли в течение 8 ч при максимальной температуре 120 °С; 6) заготовки образцов обсыпали необходимым количеством кремния, затем помещали в вакуумную печь для высокотемпературной обработки при температуре 1400 °С; 7) после термообработки проводили пескоструйную обработку образцов от технологических загрязнений.

Как показано в работах академика В.Я. Шевченко, наиболее эффективным методом получения композиционных материалов алмаз-карбид кремния, обеспечивающим наилучшие свойства, является использование реакционно-диффузионных процессов Тьюринга [5]. В этих работах впервые для неорганических материалов было установлено, что происходит формирование так называемых «заборов Тьюринга» с образованием трижды периодических структур. На поверхности алмазных частиц формируются наноразмерные зерна SiC при диффузии атомов Si в пористую заготовку. При пропитке расплавом жидкого кремния и растворенных частиц пироуглерода и частично алмаза формируются микронные зерна SiC, образуя «забор» Тьюринга, на поверхности алмазных частиц, т.е. плотные слои SiC до заполнения всего порового пространства между алмазами и получения монолитного композиционного материала алмаз – карбид кремния. В следствие того что алмаз и карбид кремния образуют когенетическую пару, фаза карбида кремния растет непосредственно на гранях алмаза, и решетки SiC и алмаза когерентны, что обеспечивает исключительные механические свойства композита.

В процессе взаимодействия алмазного каркаса с жидким кремнием одновременно протекает ряд химических превращений. Переход алмаза в графит

начинается уже при температуре 800 °С, образуется тонкий графитовый слой в результате поверхностной химической реакции с участием молекул монооксида углерода и диоксида углерода. Толщина графитового слоя увеличивается с увеличением температуры и давления остаточных газов. Графитизация характерна для алмазов, в которых присутствуют микроскопические дефекты, включения, особенно если они металлические или графитовые.

Скорость взаимодействия с кремнием у алмазной формы углерода ниже, чем у графита или аморфного углерода [6]. Для увеличения реакционной способности, в исходную шихту вводили порошок ДНА, обладающий большой дисперсностью и высокой реакционной способностью.

МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

Продольную скорость звука $\vartheta_{\text{пр}}$, модуль упругости E и коэффициент Пуассона μ определяли резонансным методом на установке ЗВУК-130. Для определения коэффициента Пуассона использовали образцы в форме дисков с отношением высоты образца к диаметру 0.3. Коэффициент Пуассона определялся исходя из узловых положений пиков на резонансной кривой, соответствующих частотам изгибных и продольных колебаний. Поперечную скорость звука $\vartheta_{\text{попер}}$ рассчитывали исходя из уравнения (2).

$$\frac{\vartheta_{\text{попер}}}{\vartheta_{\text{пр}}} = \sqrt{\frac{1 - 2 \cdot \mu}{2 - 2 \cdot \mu}} \quad (2)$$

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

В таблице 1 представлены свойства изготовленных образцов.

На рис. 1 представлена зависимость коэффициента Пуассона от среднего размера зерен алмаза в композиции. Отдельно выделена (квадратная точка) керамика, полученная из смеси с добавлением детонационных наноалмазов. Из рисунка следует, что при уменьшении размера зерна технического алмаза коэффициент Пуассона алмаз-карбид кремниевого композиционного материала снижается. Все точки ложатся на общую зависимость. Необходимо отметить, что в работе [7] для алмаз-карбид кремниевого композита полученного из полидисперсного алмазного порошка было получено еще более низкое значение коэффициента Пуассона – 0.0080.

В работах [8, 9] приводятся данные, что для монокристаллического алмаза коэффициент Пуассона в зависимости от направления измерения меняется от 0.0079 до 0.1150 со средним значением 0.0691. Таким образом, значения коэффициента Пуассона композиции алмаз-SiC существенно ниже, чем для карбида кремния ($\mu_{\text{SiC}} = 0.17$ [10]) и приближаются к коэффициенту Пуассона чистого алмаза ($\mu_{\text{алмаз}} = 0.07$ [8]) по мере уменьшения размера его частиц. В работе [11] для композита наноалмаз (кристаллиты 3–5 нм) – карбид кремния коэффициент Пуассона составил $\mu = 0.041$, т.е. даже меньше среднего значения для монокристаллического алмаза. Эти данные также добавлены на рис. 1б) и ложатся на общую зависимость. Таким образом, впервые удалось установить зависимость коэффициента Пуассона от дисперсности используемого алмаза в композите «ИДЕАЛ».

Таблица 1. Свойства алмаз-карбид кремниевых образцов

Состав	ρ_K , г/см ³	$\Pi_{\text{откр}}$, %	$V_{\text{зв пр}}$, м/с	$V_{\text{зв поп}}$, м/с	E , ГПа	μ
3/2	3.00	3.87	9655	6373	255	0.086
7/5	3.03	5.63	12173	7949	245	0.105
14/10	3.22	0.32	12635	9216	507	0.106
28/20	3.25	0.34	12912	8446	532	0.126
250/200	2.85	9.74	11100	7223	307	0.141
250/200 : 28/20 : ДНА (54 : 36 : 10)	3,18	0,53	14700	8931	722	0.0983

За счет разницы в коэффициентах термического расширения (у алмаза $\beta_{\text{Алмаз}} \approx 3 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$, у карбида кремния $\beta_{\text{SiC}} \approx 12 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$), остывание композитов от температуры синтеза (около 1500 °С) до комнатной температуры сопровождается сжатием алмаза в карбид-кремниевой матрице. Проведем оценку возникающих в алмазе напряжений. Рассмотрим зерно алмаза в матрице карбида кремния и введем следующие обозначения:

$V_{0 \text{ SiC}}$ – начальный объем полости в SiC;

$V_{1 \text{ SiC}}$ – объем полости SiC после охлаждения;

$V_{0 \text{ алмаз}}$ – начальный объем, занимаемый зерном алмаза;

$V_{1 \text{ алмаз}}$ – объем зерна алмаза после охлаждения;

$V_{0 \text{ SiC}} = V_{0 \text{ алмаз}}$

При охлаждении от температуры синтеза до комнатной, размер полости в матрице SiC, занимаемой алмазом, уменьшится:

$$V_{1 \text{ SiC}} = (1 + \beta_{\text{SiC}} \cdot \Delta t) \cdot V_{0 \text{ SiC}} \quad (3)$$

Размер алмазного зерна также уменьшится:

$$V_{1 \text{ алмаз}} = (1 + \beta_{\text{алмаз}} \cdot \Delta t) \cdot V_{0 \text{ алмаз}} \quad (4)$$

Из закона Гука следует:

$$\frac{\Delta V}{V} = -\frac{p}{K} \quad (5)$$

$$p = -K \cdot \left(\frac{\Delta V}{V} \right)^{-1} \quad (6)$$

где K – модуль объемного сжатия.

Из уравнений (3) и (4) следует, что при уменьшении температуры на $\Delta t = 1500 \text{ K}$, полость в SiC уменьшится в 1.018 раза, а зерно алмаза уменьшится в 1.0045 раза. Величину сжимающих напряжений в алмазе можно вычислить по формуле (6) с учетом значений модуля объемного сжатия алмаза $K_{\text{алмаз}} = 442 \text{ ГПа}$ и карбида кремния $K_{\text{SiC}} = 150 \text{ ГПа}$. Соотношение деформаций алмаза и карбида

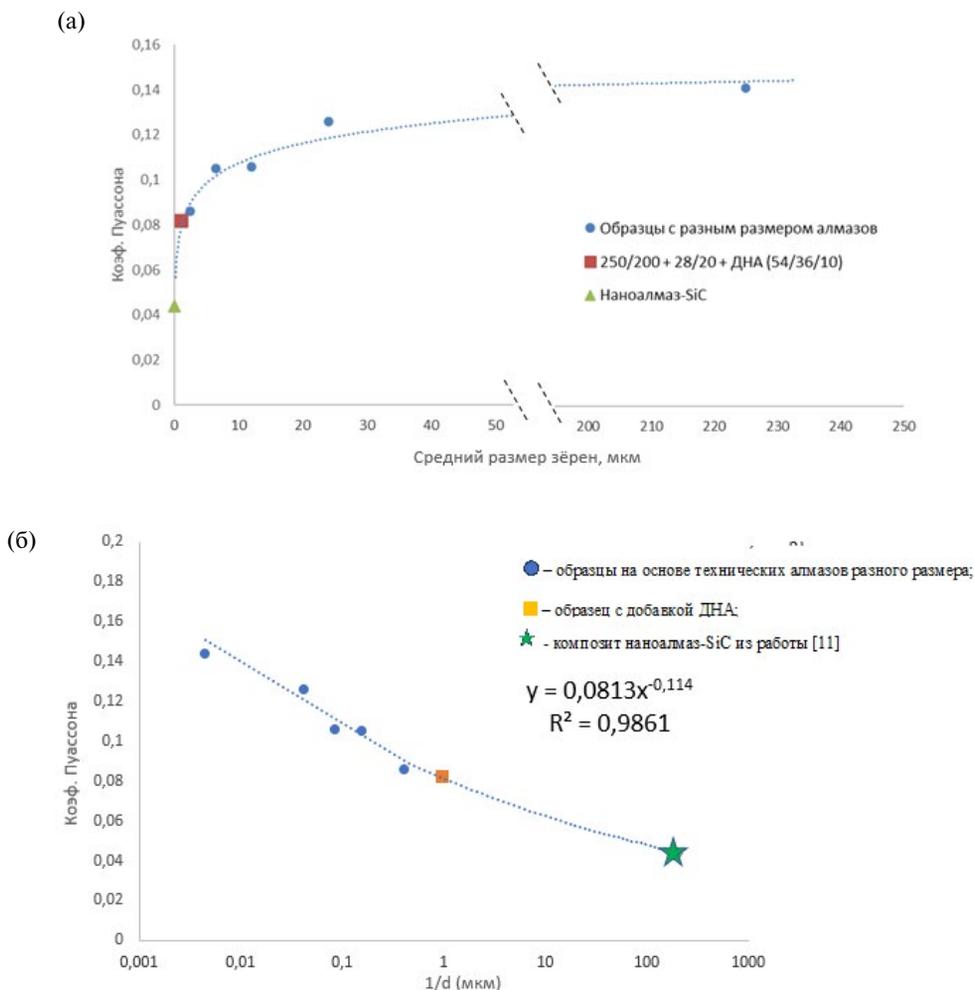


Рис. 1. Зависимость коэффициента Пуассона от размера зёрен алмаза алмаз-карбид кремниевого композиционного материала.

кремния определяется соотношением объемных модулей, а напряжение сжатия составляет 2,5 ГПа. Эта оценка совпадает с результатами экспериментального определения максимальных величин напряжений в алмазных зернах, выполненного в работе [13]. Можно полагать, что наблюдаемое снижение коэффициента Пуассона композита связано с развитием в алмазе и окружающем его карбиде кремния внутренних напряжений, способствующих хрупкому разрушению и развитию волн разрушения. В частности, известно, что коэффициент Пуассона кристаллов SiC также снижается при увеличении механических напряжений [14]. На границе раздела фаз при когерентной связи возникают напряжения вследствие отличия в строении сопряженных решеток. Поэтому, увеличение поверхности раздела алмаз — карбид кремния при снижении размера зерна приводит к увеличению возникающих в системе напряжений.

Необходимо отметить, что в работе [15] расчетным методом Монте-Карло установлено уменьшение коэффициента Пуассона алмаза при уменьшении размера его зерна.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Установлено, что с уменьшением размера зерна алмаза, использованного для синтеза алмаз-карбид кремниевого композиционного материала «ИДЕАЛ», уменьшается величина коэффициента Пуассона. Использование в композиции детонационных наноалмазов (ДНА) снижает коэффициент Пуассона до значения $\mu = 0.082$, близкого к таковому для монокристаллического алмаза. Наблюдаемый эффект связан с тем, что за счет разницы в значениях коэффициентов термического расширения алмаза и карбида кремния, остывание композитов от температуры синтеза сопровождается сжатием алмаза в карбид-кремниевой матрице, напряжение сжатия составляет 2.5 ГПа.

В целом, исследованные материалы обладают одним из самых низких значений коэффициента Пуассона среди известных керамик, что определяет их практически хрупкое разрушение и, соответственно, исключительно высокие характеристики при применении для систем с диссипацией энергии разрушения.

БЛАГОДАРНОСТЬ

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда № 20-13-00054.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы данной работы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Шевченко В.Я., Перевислов С.Н. Реакционно-диффузионный механизм синтеза в системе алмаз–карбид кремния // Журнал неорганической химии. 2021. Т. 66. № 8. С. 994–1001.
2. Шевченко В. Я., Орыщенко А. С. О критериях выбора материалов преград механическому динамическому нагружению // Физика и химия стекла. 2021. Т. 47. №.4. С. 365–375.
3. Шевченко В.Я., Орыщенко А.С., Перевислов С.Н. Об одном фундаментальном свойстве контакта (удара) жестких упругих тел // Физика и химия стекла. 2024 в печати.
4. Шевченко В.Я., Ковальчук М.В., Орыщенко А.С. Синтез нового класса материалов с регулярной (периодической) взаимосвязанной микроструктурой // Физика и химия стекла. 2020. Т. 46. № 1. С. 3–11.
5. Shevchenko V.Ya., Makogon A.I., Sychov M.M., Nosonovsky M., Skorb E.V. Reaction–Diffusion Pathways for a Programmable Nanoscale Texture of the Diamond–SiC Composite // Langmuir. 2022. V. 38 (49). P. 15220–15225.
6. Шевченко В.Я., Перевислов С.Н., Уголков В.Л. Физико-химические процессы взаимодействия в системе углерод (алмаз)–кремний // Физика и химия стекла. 2021. Т. 47. № 3. С. 257–272.
7. Шевченко В.Я., Орыщенко А.С., Беляков А.Н., Перевислов С.Н. Определение механических характеристик керамики “ИДЕАЛ” (композита алмаз–карбид кремния) // Физика и химия стекла. 2023. Т. 49. № 6. С. 573–579.

8. *Tanei H., Tanigaki K., Kusakabe K., Ogi H., Nakamura N., Hirao M.* Stacking-fault structure explains unusual elasticity of nanocrystalline diamonds // *Appl. Phys. Lett.* 2009. V. 94. P. 041914.
9. *Hess P.* The mechanical properties of various chemical vapor deposition diamond structures compared to the ideal single crystal // *J. Appl. Phys.* 2012. V. 111. P. 051101.
10. *Sakaguchi S., Murayama N., Kodama Ya., Wakai F.* The Poisson's ratio of engineering ceramics at elevated temperature // *Journal of materials science letters.* 1991. V.10. P. 282–284.
11. *Ekimov E.A., Gierlotka S., Gromnitskaya E.L., Kozubowski J.A., Palosz B., Lojkowski W., Naletov A.M.* Mechanical Properties and Microstructure of Diamond–SiC Nanocomposites // *Inorganic Materials.* 2002. V. 38. P. 1117–1122.
12. *Mohr M., Caron A., Herbeck-Engel P., Fecht H.-J.* Young's modulus, fracture strength, and Poisson's ratio of nanocrystalline diamond films // *Journal of Applied Physics.* 2014. V. 116.
13. *Wieligor M., Zerda T.W.* Surface stress distribution in diamond crystals in diamond – silicon carbide composites // *Diamond & Related Materials.* 2008. V. 17. P. 84–89.
14. *Okuzono Y., Hirata Y., Matsunaga N., Sameshima S.* Young's Modulus and Poisson's Ratio of Liquid Phase-Sintered Silicon Carbide // *Key Engineering Materials.* 2011. V. 484. P. 98–101.
15. *Remediakis I.N., Kopidakis G., Kelires P.C.* Softening of ultrananocrystalline diamond at low grain sizes // *Acta Mater.* 2008. V. 56. P. 5340–5344.