

Научная статья
УДК 666.3-122
doi:10.37614/2949-1215.2025.16.1.007

СИНТЕЗ И СВОЙСТВА КОМПОЗИЦИОННОГО МАТЕРИАЛА АЛМАЗ — КАРБИД КРЕМНИЯ

Владимир Ярославович Шевченко, Сергей Николаевич Перевислов¹

¹Санкт-Петербургский государственный технологический институт
(технический университет), Санкт-Петербург, Россия

¹perevislov@mail.ru, <http://orcid.org/0000-0002-7184-3182>

Аннотация

Исследована технология композиционных материалов системы углерод (алмаз) — карбид кремния, полученных методом реакционно-диффузионного спекания (реакция Тьюринга). Изучены механизмы пропитки кремнием и уплотнения композитов на основе алмазных частиц. Исследован процесс графитизации алмазных частиц при реакционном спекании. Впервые показано влияние особенностей реакционно-диффузионного механизма Тьюринга на спекание материалов алмаз — SiC и формирование микроструктуры, состоящей из трижды периодических поверхностей.

Ключевые слова:

реакционное спекание, композиты алмаз — карбид кремния, реакционно-диффузионный механизм Тьюринга, графитизация алмаза, механические свойства

Финансирование:

работа выполнена при финансовой поддержке гранта Российского научного фонда № 25-13-00419.

Для цитирования:

Шевченко В. Я., Перевислов С. Н. Синтез и свойства композиционного материала алмаз — карбид кремния // Труды Кольского научного центра РАН. Серия: Технические науки. 2025. Т. 16, № 1. С. 43–48. doi:10.37614/2949-1215.2025.16.1.007.

Original article

SYNTHESIS AND PROPERTIES OF THE DIAMOND-SILICON CARBIDE COMPOSITE MATERIAL

Vladimir Ya. Shevchenko, Sergey N. Perevislov¹

¹Saint Petersburg State Institute of Technology (Technical University), St. Petersburg, Russia

¹perevislov@mail.ru, <http://orcid.org/0000-0002-7184-3182>

Abstract

The technology of composite materials of the carbon (diamond)-silicon carbide system obtained by reaction-diffusion sintering (Turing reaction) is investigated. The mechanisms of silicon impregnation and compaction of composites based on diamond particles have been studied. The process of graphitization of diamond particles during reaction sintering is investigated. The influence of the features of the Turing reaction-diffusion mechanism on the sintering of diamond-SiC materials and the formation of a microstructure consisting of thrice periodic surfaces of minimal energy is shown for the first time.

Keywords:

reaction sintering, diamond-silicon carbide composite, Turing reaction-diffusion mechanism, diamond graphitization, mechanical properties

Financing:

The work was supported by Russian Science Foundation Grant No. 25-13-00419.

For citation:

Shevchenko V. Ya., Perevislov S. N. Synthesis and properties of the diamond-silicon carbide composite material // Transactions of the Kola Science Centre of RAS. Series: Engineering Sciences. 2025. Vol. 16, No. 1. P. 43–48. doi:10.37614/2949-1215.2025.16.1.007.

Введение

Хорошо известно, что микроструктура материала существенно влияет на его механические (служебные) свойства. Используя композиционные сочетания различных веществ, можно в ряде случаев получить оптимальные свойства материалов. Несмотря на обилие многочисленных технологических приемов получения разнообразных материалов (металлы, керамика, полимеры) и их композиционных

сочетаний, активно развивается поиск новых технологий. Одно из таких исследований, проводимых нами, основано на новой концепции структурной химии вещества [1]. Оно исходит из представлений о фундаментальных конфигурациях, из которых формируются кластеры и полные кристаллические структуры вещества [2].

В 1952 г. А. Тьюринг математически доказал, что двухкомпонентная реакционно-диффузионная система с диффузией и нелинейными условиями реакции показывает спонтанное формирование периодических структур, если выполняются определенные условия [3]. Соответственно, структуры Тьюринга создают связь между реакционно-диффузионными уравнениями, геометрией и топологией микроструктуры.

Химические принципы морфогенеза (морфогены — частицы (кластеры) вещества, между которыми происходит реакция и диффузия) следуют из уравнений Тьюринга и включают в себя соотношение между концентрациями, коэффициентами диффузии реагирующих веществ, наряду с температурой реакции и другими техническими условиями, такими как скорость превращения веществ A и B в C и скорость поступления вещества A в систему и др. Важным обстоятельством является также подбор так называемых когенетических пар (материалов, близких по кристаллической структуре, но разных по свойствам). Такая пара наблюдается в системе углерод (алмаз) — кремний, в которой можно синтезировать композит алмаз — карбид кремния.

Композиционные материалы на основе алмазных частиц представляют большой интерес для промышленности благодаря своим уникальным свойствам, таким как высокая твердость, высокая теплопроводность, повышенная износостойкость, что позволяет значительно увеличить срок службы изделий на их основе при работе в условиях экстремальных нагрузок. Наиболее распространенные методы получения таких материалов — горячее прессование или жидкофазное спекание с оксидными легкоплавкими добавками. Альтернативным методом является реакционное спекание (пропитка расплавом Si пористых заготовок), приводящее к формированию структуры, состоящей из алмазных частиц и SiC. Нами впервые показана роль реакционно-диффузионного механизма Тьюринга при взаимодействии компонентов в системе углерод (алмаз) — карбид кремния и формирование микроструктуры, состоящей из трижды периодических поверхностей минимальной энергии.

Графитизация алмазных частиц. Превращение алмаза в графит на воздухе начинается уже при температуре 800 °С [4]. При температуре ниже 800 °С скорость горения превышает скорость графитизации. Переход алмаза в графит в вакууме осуществляется при значительно более высокой температуре. Графитизация в вакууме идеального кристалла алмаза никогда не наблюдается. Графитизация характерна для алмазов, в которых присутствуют микроскопические включения, особенно если они металлические или графитовые.

Спекание частиц алмаза и твердого углерода в присутствии расплавленного Si

Для рассмотрения механизма спекания материалов на основе алмазных частиц представим модель, состоящую из ансамбля сферических частиц. Например, четыре частицы алмаза, частицы углерода между ними и пространство, заполненное расплавленным кремнием (рис. 1, а). Эта модель реализуется на начальном этапе процесса в результате пропитки пористых заготовок, состоящих из частиц алмаза и углерода, кремнием (см. рис. 1, а).

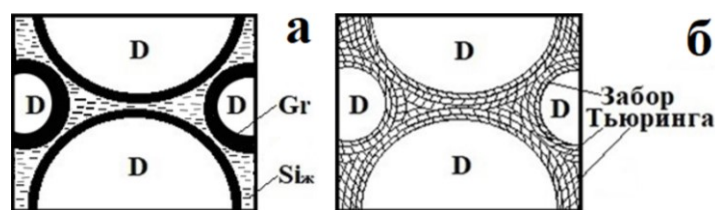


Рис. 1. Модельная схема распределения фазовых составляющих на I (а) и II (б) стадиях спекания. Представлены следующие фазы: алмаз (D); графит на поверхности частиц алмаза (Gr); жидкий кремний (Si_ж); синтезирующийся в результате реакционно-диффузионного взаимодействия карбид кремния на поверхности алмазных частиц, образующий «забор Тьюринга» [5]

На следующем этапе происходит растворение углерода (пироуглерода) и графита на поверхности алмаза, насыщение ими кремниевого расплава и кристаллизация зерен карбида кремния в местах, наиболее выгодных в термодинамическом отношении, то есть на поверхностях алмазных частиц (рис. 1, б). Причем этот процесс не приводит к изменению центровых расстояний контактирующих алмазных частиц. Растворяющиеся атомы углерода диффундируют на границах расплав — углерод и расплав — алмаз и кристаллизуются из расплава в виде зерен карбида кремния. Поэтому можно ожидать, что концентрация углерода в кремнии не будет достигать равновесного значения вплоть до момента полного растворения частиц углерода (графита).

Образование карбида кремния на частицах алмаза («заборы Тьюринга») происходит в соответствии с реакционно-диффузионным механизмом Тьюринга послойно (см. рис. 1), формируя таким образом трижды периодические поверхности в объеме алмазного каркаса.

Реакционно-диффузионный механизм Тьюринга. На начальной стадии пропитки газообразный Si проникает в каналы пор алмазной заготовки, взаимодействует с пироуглеродом и на поверхности алмазных частиц равномерно формируются слои зерен SiC размером 100–200 нм (рис. 2). Дальнейшая реакция взаимодействия кремния с углеродом осуществляется путем диффузии Si через слой SiC и реакцию между Si и углеродом, что приводит к образованию на поверхности алмазных плотных слоев SiC, состоящих из наноразмерных зерен (см. рис. 2).

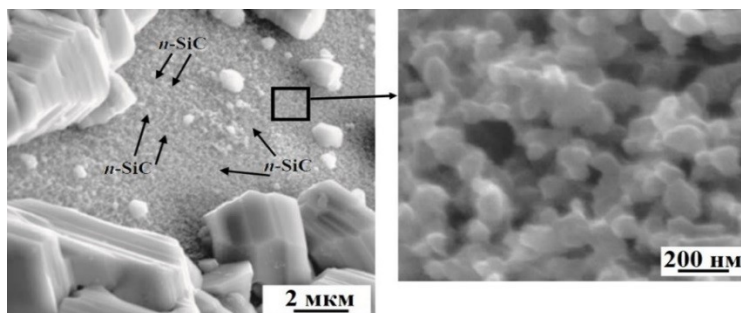


Рис. 2. Формирование наноразмерных зерен карбида кремния (n -SiC) на поверхности алмазной частицы в результате взаимодействия газообразного Si с пироуглеродом

Процесс образования SiC можно объяснить с точки зрения анализа реакционно-диффузионного механизма А. Тьюринга [3]. Впервые реакционно-диффузионный механизм синтеза в неорганической системе показан нами [5–9] на примере синтеза композиционных материалов алмаз — карбид кремния. Исходя из реакционно-диффузионного механизма Тьюринга, при пропитке расплавом кремния и растворении частиц пироуглерода и графита на поверхности алмаза формируются микронные зерна SiC (рис. 3, а) образуя в обоих случаях «забор Тьюринга» (рис. 3, б). На рис. 4 приведена фотография «заборов Тьюринга» композита алмаз — карбид кремния.

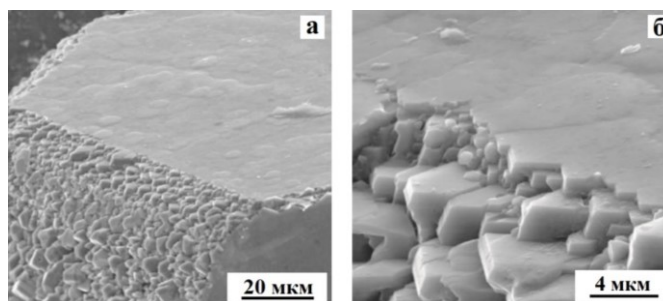


Рис. 3. Формирование микронных зерен SiC (а), образующихся при взаимодействии пироуглерода с жидким Si; «забор Тьюринга» (а, б) на поверхности алмазной частицы

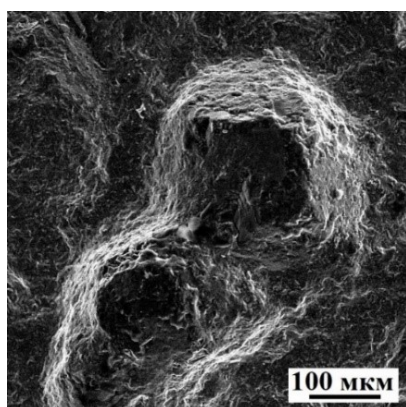


Рис. 4. Рост карбида кремния («забор Тьюринга») на гранях алмаза в композиционном материале алмаз — карбид кремния

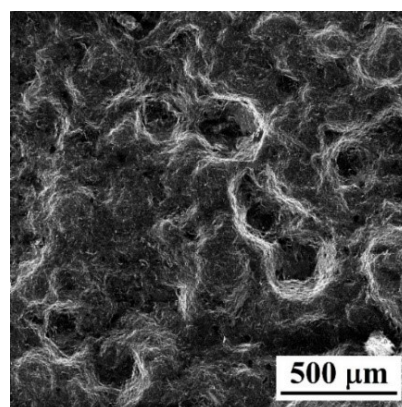


Рис. 5. Микроструктура композиционного материала алмаз — карбид кремния

Наслаивание на алмазные частицы карбида кремния (формирование «забора Тьюринга») приводит к обволакиванию всех алмазных частиц плотными слоями синтезируемого карбида кремния до заполнения всего порового пространства между частицами алмаза, образующими каркас образца, и получения монолитного композита алмаз — карбид кремния (рис. 5), названного нами композит алмаз — карбид кремния.

Ступенчатые и зубчатые границы морфологии SiC (рис. 6) предполагают эпитаксиальный рост плоскостей SiC. Зерна β -SiC растут преимущественно вдоль кристаллографической плоскости (111) алмаза.

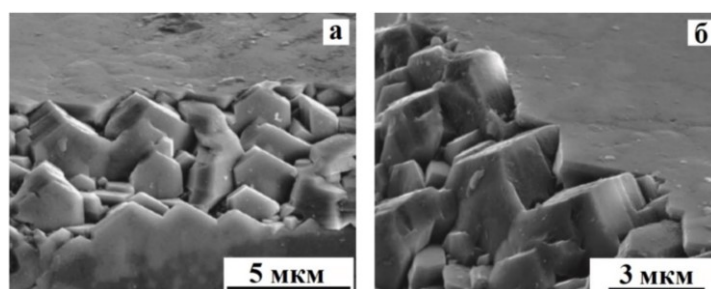


Рис. 6. Морфология ступенчатых и зубчатых зерен SiC («забор Тьюринга»). Увеличение 5 600* (а) и 7 400* (б)

Получение и анализ механических свойств композитов алмаз — карбид кремния

Максимального уплотнения заготовок можно добиться, используя исходные частицы алмаза правильной формы. В качестве исходных компонентов использовали следующие материалы: Si (марки КР00, Россия), смесь алмазных порошков размерами 20–28 мкм (D_s) и 225–250 мкм (D_b), технический углерод марки К-354. Кремний дробили в установке КИД-60 до размера $d_{0,5} = 1–2$ мм [10].

Смесь исходных порошков $D_s + D_b$ перемешивали в сухом виде в барабанном смесителе, затем пластифицировали спиртовым раствором фенолформальдегидной смолы и гранулировали протиркой через сито с размером ячеек 0,3 мм. Пластифицированные порошки сушили. Методом полусухого формования прессовали образцы размером $5 \times 5 \times 50$ мм. Заготовки образцов сушили в воздушном сушильном шкафу.

Образцы для спекания укладывали в графитовые контейнеры. Процесс пропитки кремнием заготовок образцов проводили в печи сопротивления при температуре 1 600 °С в вакууме в течение 1 ч. Спеченные образцы поступали на пескоструйную обработку.

Значительный уровень механических характеристик может быть достигнут на материалах, характеризующихся высокой плотностью и низкой пористостью, как и на реакционно-спеченном карбиде кремния [11] (таблица).

Механические свойства спеченных материалов на основе алмаза SiC и B₄C

Материал	ρ , г/см ³	E , ГПа	ν , км/с	$\sigma_{\text{изг}}$, МПа	K_{IC} , МПа·м ^{1/2}	HV , ГПа
Композит алмаз — карбид кремния	3,36–3,40	720–760	14,8–15,0	400–420	4,7–5,0	62–68
Реакционно-спеченный SiC	3,05–3,10	380–410	10,0–10,2	380–400	3,5–4,0	20–21
Реакционно-спеченный B ₄ C	2,65–2,75	380–420	11,5–11,8	350–380	3,2–3,5	28–30

Примечание. ρ — плотность; E — модуль упругости; ν — скорость распространения звука; $\sigma_{\text{изг}}$ — предел прочности при трехточечном изгибе; K_{IC} — коэффициент трещиностойкости; HV — твердость по Виккерсу.

Композит алмаз — карбид кремния [10] по уровню механических характеристик превосходит классические материалы — реакционно-спеченный карбид кремния и реакционно-спеченный карбид бора.

Если рассматривать другие свойства композита алмаз — карбид кремния, то можно отметить, что этот материал спекается без усадки, теплопроводность 600–620 Вт/(м·К), ТКЛР $1,8 \cdot 10^{-6}$ К⁻¹, износостойкость отличная, химическая стойкость хорошая, рабочая температура композита 1400 °С.

Области применения композита алмаз — карбид кремния разнообразны: теплоотводы для электроники; зеркала для лазеров; роторы турбин, работающие при высокой температуре в агрессивных средах; сопла для пескоструйной обработки; футеровочные материалы; различные кольца и втулки для трения и, главное направление, — броня, в частности керамические плитки для бронежилета или военной техники.

Выводы

Впервые на примере композита алмаз — карбид кремния при создании определенных условий (разного фракционного состава алмазов и их ограничения, температуры пропитки, оптимального давления формования заготовок и т. д.) для прохождения реакционно-диффузионного механизма Тьюринга получен материал с регулярной (периодической) микроструктурой вследствие образования трижды периодических поверхностей минимальной энергии, что по сравнению со стандартными материалами значительно повышает его физико-механические свойства.

Список источников

1. Shevchenko V. Y. What is a chemical substance and how is it formed? // Science of Crystal Structures. Springer, Cham. 2015. P. 309–321.
2. Shevchenko V. Y., Medrish I. V., Ilyushin G. D., Blatov V. A. From clusters to crystals: scale chemistry of intermetallics // Structural Chemistry. 2019. P. 1–13.
3. Turing A. The chemical basis of morphogenesis // Philos. Trans. R. Soc. London, Ser. B. 1952. Vol. 237(641). P. 37–72.
4. Khmel'nitsky R. A., Gippius A. A. Transformation of diamond to graphite under heat treatment at low pressure // Phase Transitions. 2014. Vol. 87(2). P. 175–192.
5. Shevchenko V. Y., Perevislov S. N., Ugolkov V. L. Physicochemical interaction processes in the carbon (diamond)–silicon system // Glass Physics and Chemistry. 2021. Vol. 47(3). P. 197–208.
6. Ковальчук М. В., Орыщенко А. С., Шевченко В. Я., Перевислов С. Н. Композиционный материал // Патент № 2731703 С1. 08.09.2020. Заявка № 2019136844 от 15.11.2019.
7. Ковальчук М. В., Орыщенко А. С., Шевченко В. Я., Петров С. Н. Способ получения композиционного материала // Патент № 2732258 С1. 14.09.2020. Заявка № 2019143480 от 19.12.2019.
8. Shevchenko V. Y., Kovalchuk M. V., Oryshchenko A. S., Perevislov S. N. New chemical technologies based on Turing reaction–diffusion processes // Doklady Chemistry. 2021. Vol. 496(2). P. 28–31.
9. Shevchenko V. Y., Perevislov S. N. Reaction–diffusion mechanism of synthesis in the diamond–silicon carbide system // Russian Journal of Inorganic Chemistry. 2021. Vol. 66(8). P. 1107–1114.

10. Shevchenko V. Y., Perevislov S. N. Microstructure and properties of composite materials diamond–silicon carbide // *Refractories and Industrial Ceramics*. 2022. Vol. 62(5). P. 548–553.
11. Knippenberg W. F. Growth phenomena in silicon carbide // *Philips Res. Report*. 1963. Vol. 18. P. 161–274.

References

1. Shevchenko V. Y. What is a chemical substance and how is it formed? *Science of Crystal Structures*. Springer, Cham., 2015, pp. 309–321.
2. Shevchenko V. Y., Medrish I. V., Ilyushin G. D., Blatov V. A. From clusters to crystals: scale chemistry of intermetallics. *Structural Chemistry*, 2019, pp. 1–13.
3. Turing A. The chemical basis of morphogenesis. *Philos. Trans. R. Soc. London, Ser. B.*, 1952, Vol. 237, No. 641, pp. 37–72.
4. Khmelnsky R. A., Gippius A. A. Transformation of diamond to graphite under heat treatment at low pressure. *Phase Transitions*, 2014, Vol. 87, No. 2, pp. 175–192.
5. Shevchenko V. Y., Perevislov S. N., Ugolkov V. L. Physicochemical interaction processes in the carbon (diamond)–silicon system. *Glass Physics and Chemistry*, 2021, Vol. 47, No. 3, pp. 197–208.
6. Kovalchuk M. V., Oryshchenko A. S., Shevchenko V. Y., Perevislov S. N. Kompozicionn'y material [Composite material]. Patent No. 2731703 [Patent No. 2731703], 09.08.2020. Zayavka ana patent No. 2019136844 [Patent application No. 2019136844], 11.15.2019. (In Russ.).
7. Kovalchuk M. V., Oryshchenko A. S., Shevchenko V. Y., Petrov S. N. Sposob polucheniya kompozicionnogo materiala [Method of obtaining composite material]. Patent No. 2732258 [Patent No. 2732258], 09.14.2020. Zayavka ana patent No. 2019143480 [Patent application No. 2019143480], 12.19.2019. (In Russ.).
8. Shevchenko V. Y., Kovalchuk M. V., Oryshchenko A. S., Perevislov S. N. New chemical technologies based on Turing reaction–diffusion processes. *Doklady Chemistry*, 2021, Vol. 496, No. 2, pp. 28–31.
9. Shevchenko V. Y., Perevislov S. N. Reaction–diffusion mechanism of synthesis in the diamond–silicon carbide system. *Russian Journal of Inorganic Chemistry*, 2021, Vol. 66, No. 8, pp. 1107–1114.
10. Shevchenko V. Y., Perevislov S. N. Microstructure and properties of composite materials diamond–silicon carbide. *Refractories and Industrial Ceramics*, 2022, Vol. 62, No. 5, pp. 548–553.
11. Knippenberg W. F. Growth phenomena in silicon carbide. *Philips Res. Report*, 1963, Vol. 18, pp. 161–274.

Информация об авторах

В. Я. Шевченко — академик РАН;

С. Н. Перевислов — доктор технических наук.

Information about the authors

V. Ya. Shevchenko — Academician of the Russian Academy of Sciences;

S. N. Perevislov — Doctor of Science (Engineering).

Статья поступила в редакцию 02.06.2025; одобрена после рецензирования 23.06.2025; принята к публикации 07.07.2025.
The article was submitted 02.06.2025; approved after reviewing 23.06.2025; accepted for publication 07.07.2025.