

---

---

## СИНТЕЗ НОВОГО КЛАССА МАТЕРИАЛОВ С РЕГУЛЯРНОЙ (ПЕРИОДИЧЕСКОЙ) ВЗАИМОСВЯЗАННОЙ МИКРОСТРУКТУРОЙ

© 2020 г. В. Я. Шевченко<sup>1</sup>, \*, М. В. Ковальчук<sup>2</sup>, А. С. Орыщенко<sup>3</sup>

<sup>1</sup>*Институт химии силикатов им. И.В. Гребенщикова РАН,  
наб. Макарова, 2, Санкт-Петербург, 199034 Россия*

<sup>2</sup>*Национальный исследовательский центр “Курчатовский институт”,  
пл. Академика Курчатова, 1, Москва, 123182 Россия*

<sup>3</sup>*Национальный исследовательский центр “Курчатовский институт” ЦНИИ КМ “Прометей”,  
Шпалерная ул., 49, Санкт-Петербург, 191015 Россия*

\*e-mail: [Shevchenko@isc.nw.ru](mailto:Shevchenko@isc.nw.ru)

Поступила в редакцию 06.07.19 г.

После доработки 30.09.19 г.

Принята к публикации 08.10.19 г.

Сформулированы научные основы синтеза нового класса материалов с регулируемой (периодической) взаимосвязанной структурой на основе трижды периодических поверхностях минимальной энергии. Проведен анализ химического синтеза на основе реакционно-диффузионной реакции Тьюринга, позволяющий получить периодические микроструктуры.

**Ключевые слова:** трижды периодические поверхности минимальной энергии, реакция Тьюринга, гетерогенетические пары неорганических веществ, система алмаз(углерод)–кремний, карбиды

**DOI:** 10.31857/S0132665120010187

### ВВЕДЕНИЕ

При анализе физических свойств того или иного материала, особенно при оценке перспективности его использования в различных условиях, естественным стремлением технологов и конструкторов является получение регулярной (периодической) объемной взаимосвязанной микроструктуры, однородной по составу и свойствам.

Первым шагом на пути решения этой задачи является использование топологии в структурной химии новых веществ и материалов. До недавних пор материаловеды не так много времени уделяли топологии – математическому изучению форм и их расположению в пространстве. Топология представляет уникальную возможность заглянуть в структурную химию веществ. Знание топологии дает возможность синтеза новых материалов и композитов на основе трижды периодических поверхностей минимальной энергии (ТППМЭ).

В начале XIX в. первая периодическая минимальная поверхность была выведена французским математиком Жергонном. Минимальная поверхность определяется в контексте дифференциальной геометрии как поверхность нулевой средней кривизны. Наиболее наглядно это представлено мыльной пленкой, натянутой на проволочную петлю. К настоящему времени известно сорок три семейства таких поверхностей, которые называют “сбалансированными”.

Существует бесконечное число “несбалансированных” трижды периодических поверхностей, которые, хотя и минимальны, делят пространство на две неравные области. Примером таких поверхностей являются Ферми-поверхности монетных металлических сплавов.

К середине XX в. были сформулированы теоретические основы для ТПП. Развитие вычислительной техники дало возможность приступить к количественным оценкам проблемы, которую коротко сформулировал фон Шнерринг в 1987 г.: “Как природа реализует периодические минимальные поверхности в химических структурах?” [1]. Имеют ли какое-либо место в реальном кристалле поверхности, на которых находятся атомы, кластеры или молекулы и являются ли они характерной особенностью строения. В реальных кристаллических структурах атомы выбирают очень ограниченное множество в бесконечном множестве возможных позиций. Периодические поверхности разделяют области различных взаимодействий между атомами, кластерами, молекулами и более крупными комплексами нанометрового размера [2–4]. Их можно рассматривать как внутренние поверхности, знание которых позволяет обнаружить сущность в организации вещества [5]. Было показано, что во всех случаях кривизна играет важную роль в адаптации части к целому. После размещения атомов на периодических поверхностях они квалифицируются как периодические минимальные эквипотенциальные поверхности и среди них поверхности нулевого потенциала. Конкретные расчёты могут быть проведены с использованием соответствующих программ. Такие расчёты были проведены для многих неорганических, органических и биологических веществ и было показано, что структура в своей связи и взаимодействиях следует метрике своей поверхности. Важно, что сложные структуры можно описывать как построенные из небольших единиц простых структур или строительных блоков. Другим важным способом формирования структуры может быть взаимопроникновение двух структур, идентичной или различной топологической формы (так называемые “кентавры”) [6].

В природе существует инструмент перехода от атомного взаимодействия, через нанометрическое состояние к реальной микроструктуре реального сплава или композита, или сложного биологического (органического) образования.

Как же реализовать эти возможности в условиях реального химического синтеза?

В 1952 г. А. Тьюринг показал математически, что двухкомпонентная реакционно-диффузионная система с диффузией компонентов и нелинейными условиями реакции показывает спонтанное формирование пространственно периодических структур, если удовлетворяются определенные условия [7]. Экспериментальное исследование реакции Тьюринга показало, что при определенных условиях можно наблюдать взаимосвязанные структуры, такие как единичный гироид, двойной гироид и структуры алмаза, а так же слоистые структуры и некоторые специфические взаимосвязанные микроструктуры Тьюринга (“забор Тьюринга” и т.п.) [8, 9]. Взаимосвязанные структуры, например, гироид, связаны, по крайней мере, приблизительно, периодическими минимальными поверхностями [10]. Экспериментально было установлено, что взаимосвязанные структуры, такие как двойной гироид, существуют в виде состояния микрофазного разделения [2] и для неорганических веществ реализуются при синтезе карбида хрома. На рис. 1 приведены значения концентрации продукта химической реакции в зависимости от пространственного распространения реакции Тьюринга (численное решение уравнения в зависимости от начальных условий – “забор Тьюринга”).

Для получения трехмерной периодической взаимосвязанной структуры необходимо подобрать реагенты, которые бы взаимодействовали в соответствии с условиями реакции Тьюринга. Известны многие биологические неорганические вещества, образующие так называемые когенетические (гетерогенетические) пары. Например, это пара алмаз(углерод) и карбид кремния. В 1904 г. французский химик Муассон открыл природную форму карбида кремния, изучая состав кимберлитовых трубок и железных

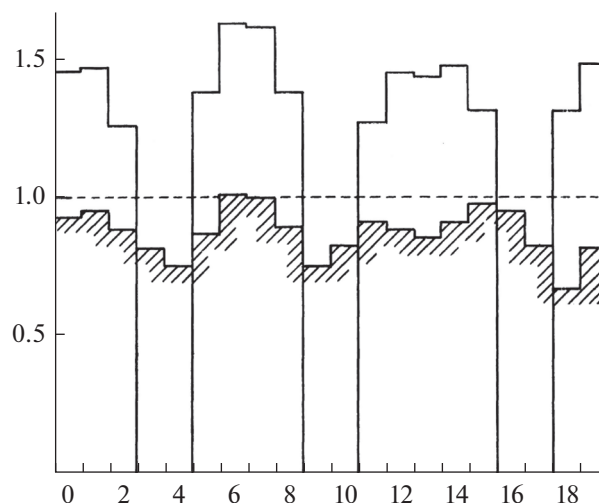


Рис. 1. Концентрации  $Y$  в развитие первого вида уравнений Тьюринга [7].

метеоритов. Обнаружил смесь мелких кристаллов алмаза и карбида кремния. Сейчас во всех месторождениях алмаза обнаружены такие гетерогенетические смеси [11]. Известны случаи синтеза таких смесей нанометрового размера [12] в тонких слоях. Для создания трехмерных взаимосвязанных структур Тьюринга возможно осуществить синтез двухкомпонентных систем алмаз–карбид кремния. Алмаз(углерод) и карбид кремния широко используются в промышленности.

Известны работы по исследованию взаимодействия карбида кремния и алмаза [13–22].

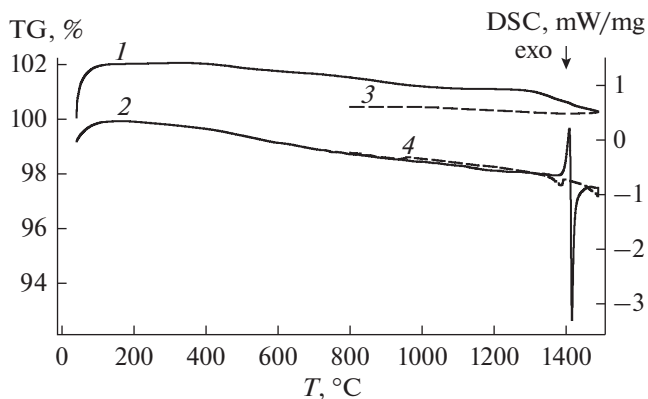
### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Работы по синтезу карбида кремния в системе алмаз(углерод)–кремний носили эмпирический или случайный характер. Технологический процесс изготовления основан на методе “Скелет”, заключающийся в создании каркасов из компонентов композита, и их последующем взаимодействии [23]. Предварительно подготовленный каркас (скелет) из порошков алмаза помещали в реактор, где и проходил синтез алмаз (углерод) и порошка кремния. Все операции были типичными для керамической технологии [24].

Важно было подобрать концентрации компонентов, их дисперсность, соотношение синтетических и природных (частично ограниченных) алмазных порошков. Существенным является и выбор скелета (каркаса). Необходимо, чтобы структурные особенности соответствовали геометрии трижды периодических поверхностей минимальной энергии. Все эти факторы влияют на течение реакционно-диффузионных процессов Тьюринга.

Термические исследования были выполнены на установке комплексного термического анализа STA 429CD немецкой фирмы NETZSCH с использованием платиноплатинородиевого держателя. Образцы, взвешенные с точностью до  $\pm 0.01$  мг, помещали подсыпку графита в открытые алундовые тигли и подвергали комплексному термическому анализу при нагревании со скоростью  $20^\circ\text{C}$  в мин в динамической атмосфере аргона (поток аргона  $50\text{ см}^3$  в мин) в интервале  $40\text{--}1490^\circ\text{C}$  и при охлаждении  $1790\text{--}800^\circ\text{C}$ .

Газообразные продукты разложения анализировали с помощью соединенного с печью квадрупольного масс-спектрометра QMG 403 C той же фирмы. Анализировали все массы в интервале 1–121 массо-зарядных единиц.



**Рис. 2.** Кривые TG и DSC (1 и 2 сплошные), полученные при нагревании таблетки смеси порошка алмаза с порошком кремния в интервале 40–1490°C и кривые TG и DSC (3 и 4 пунктирные), полученные при охлаждении 1490–800°C со скоростью 20°C в мин в потоке аргона 50 мл в мин.

При анализе производили одновременное определение изменений массы образца в % от величины навески термогравиметрическое (ТТ) (кривая TG), изменений энтальпии, сопровождающих термические трансформации, в микроваттах на миллиграмм (кривая DSC).

На рис. 2 представлены кривые нагрева и охлаждения образцов алмаз-карбидного композиционного материала в динамической среде аргона.

На рис. 3 представлены кривые в интервале 1300–1500°C. Из рисунка видно, как происходит процесс расплавления кристаллического кремния. Образующийся расплав практически мгновенно смачивает поверхность алмаза и происходит реакция образования пленок карбида кремния на поверхности частиц алмаза, что сопровождается сильным экзотермическим эффектом, приводящим к нагреванию образца. При нагревании со скоростью 20°C в мин время проявления экзотермического эффекта составляет менее 30 с, массовая доля карбида кремния от общей массы таблетки, тигля и подсыпки графита составляет менее 1%. Такой разогрев может приводить к локальному нагреванию зоны реакции до температур порядка 2400°C.

Кремний, не вступивший в реакцию, кристаллизуется, на кривой DSC при охлаждении наблюдается эндотермический эффект.

Микроструктуру образцов полученного композита исследовали с помощью сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) Tescan Vega II с приставкой для рентгено-спектрального микроанализа X-Max-50, сканирующего двулучевого электронно-ионного микроскопа Quanta 200 3D FEG, оснащенного анализатором картин дифракции электронов Hikaru и рентгеновским энергодисперсионным спектрометром Apollo-10, сканирующего двулучевого электронно-ионного микроскопа Tescan Luga 3 XMH, просвечивающего электронного микроскопа Tescan G<sup>2</sup> 30F S-TWIN STEM, оснащенного рентгеновским энергодисперсионным спектрометром Apollo-10 и спектрометром характеристических потерь энергии электронов Gatan, многофункционального рентгеновского дифрактометра Ultima IV.

На рис. 4 представлены наиболее характерные фотографии микроструктуры полученного композита при различных увеличениях (от 10 мкм до 5 нм).

При большом увеличении видно, что на гексагональных гранях частиц алмаза отчетливо видны ограненные кристаллы в виде гексагональных призм, базисная плоскость которых параллельна плоскости гексагональной грани. Эти кристаллы покрывают всю плоскость гексагональной грани, образуя плотную упаковку шестиугольни-

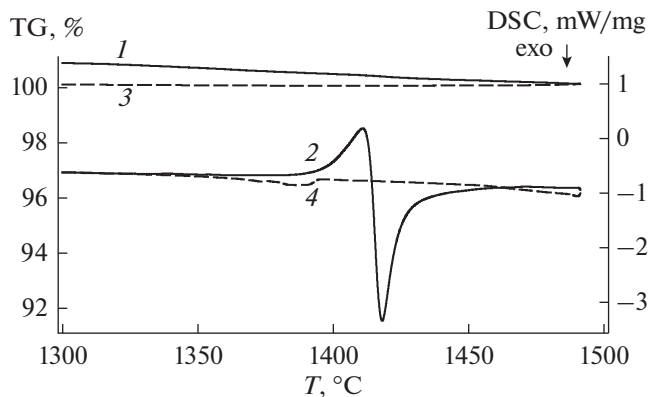


Рис. 3. Кривые TG и DSC (1 и 2 сплошные), полученные при нагревании таблетки смеси порошка алмаза с порошком кремния в интервале 1300–1490°C и кривые TG и DSC (3 и 4 пунктирные), полученные при охлаждении 1490–1300°C со скоростью 20°C в мин в потоке аргона 50 мл в мин.

ков на поверхности (рис. 5). На кубических гранях наблюдаются отчетливо ограниченные кристаллы в виде гексагональных призм, базисная плоскость которых преимущественно ориентирована по нормали к поверхности (рис. 6). Ограниченные кристаллы на кубических гранях лежат на плотном слое дисперсных частиц, покрывающих грань частицы алмаза (рис. 7). Размеры этих частиц лежат в диапазоне 20–70 нм.

На ребре частицы между двумя гексагональными гранями видно, что фронты роста кристаллов сталкиваются, образуют сложную, согласованную структуру (рис. 8). Базисные шестиугольные грани кристаллов, лежащие в плоскости одной из гексагональных граней сцепляются с базисными шестиугольными гранями соседней грани, подобно шестеренкам часового механизма.

Совокупность результатов, полученных при использовании разных методов анализа, визуализация объекта исследования в различных масштабах и данные термического анализа (ДСК и ТГ) позволяют предложить вероятную модель синтеза материала, приводящую к выявленной структуре.

В исходном состоянии имеется компактированный композит, состоящий из кристаллов алмаза размером от нескольких до нескольких сотен микрон, с полимерным связующим. Для проведения синтеза материала на поверхность компактированного композита насыпается порошок металлического кремния. При нагревании в инертной атмосфере свыше 800°C начинается графитизация алмаза. К аморфному углероду связующего, присутствующему в закладке, добавляется графит, по-видимому, накапливающийся на поверхности кристаллов алмаза. Интенсивная реакция синтеза начинается при достижении температуры плавления кремния (1420°C).

Расплавленный кремний проникает в объем компактированного композита и реагирует с аморфным углеродом и графитом, образуя кубический карбид кремния модификации “3С”, который образуется, преимущественно, при неравновесных условиях. Эта модификация карбида кремния является основным продуктом проводимого синтеза, что выявлено с помощью объемного рентгеновского анализа.

Схематично протекающий процесс может быть представлен уравнением (1):



Процесс сопровождается мгновенным повышением температуры и продолжается до полного израсходования компонентов. В течение короткого времени расходуется весь углерод (аморфный и графит) и реакционная масса нагревается до 2700°C.

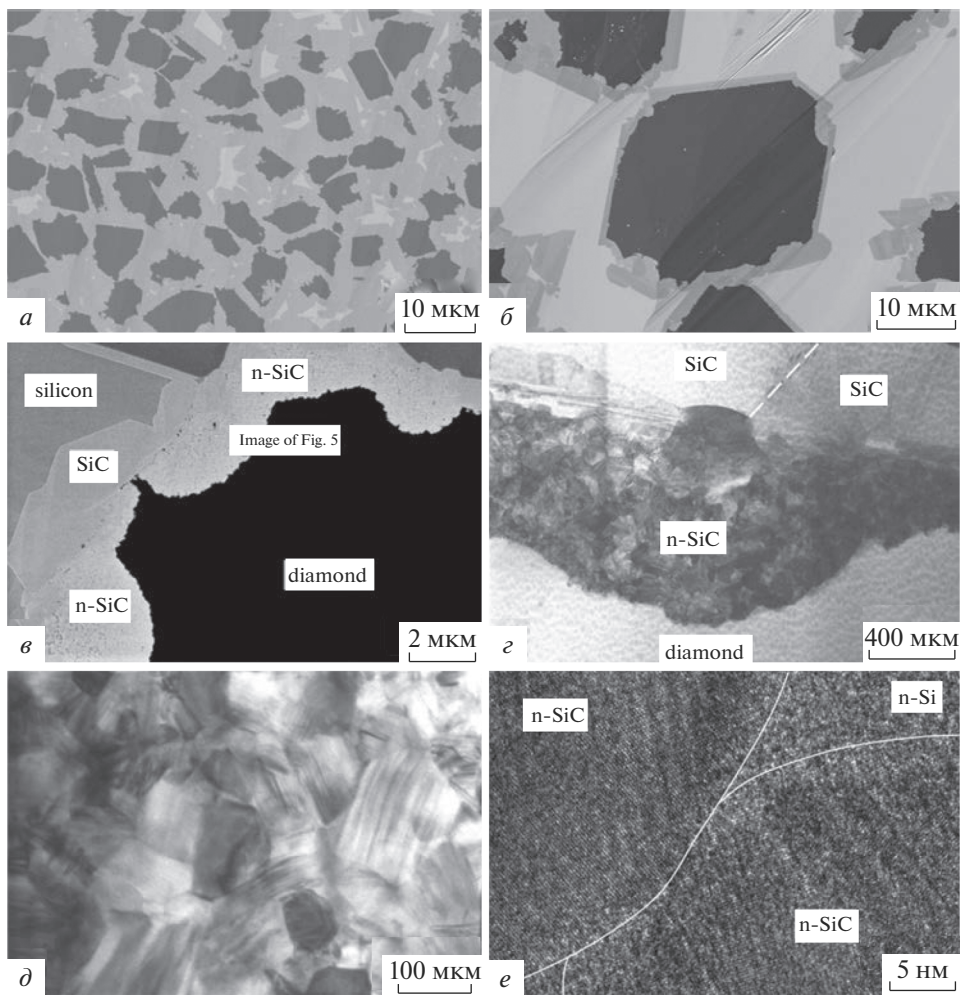


Рис. 4. Характерные фотографии микроструктуры композита в различных масштабах съемки.

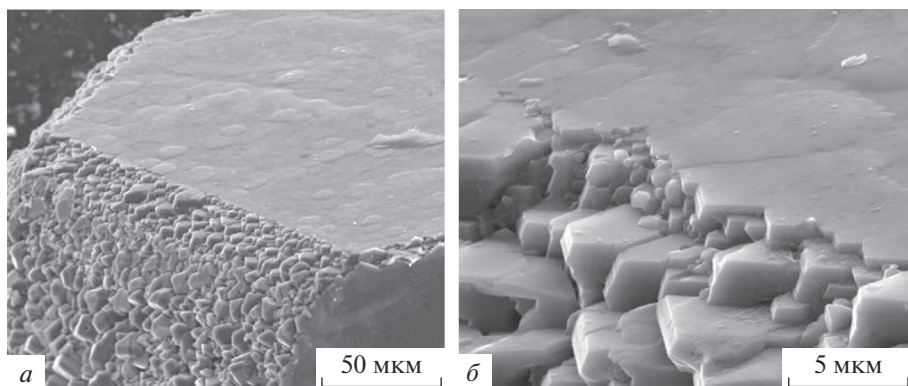
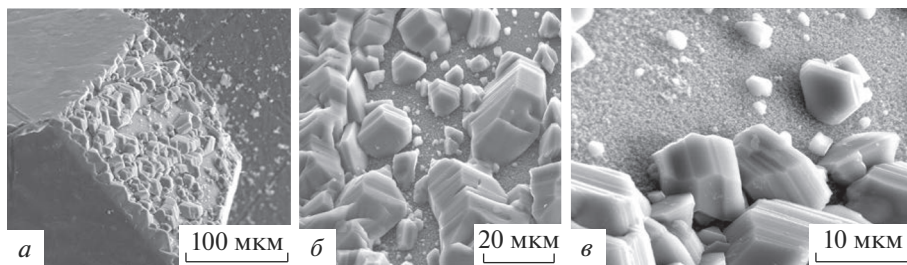
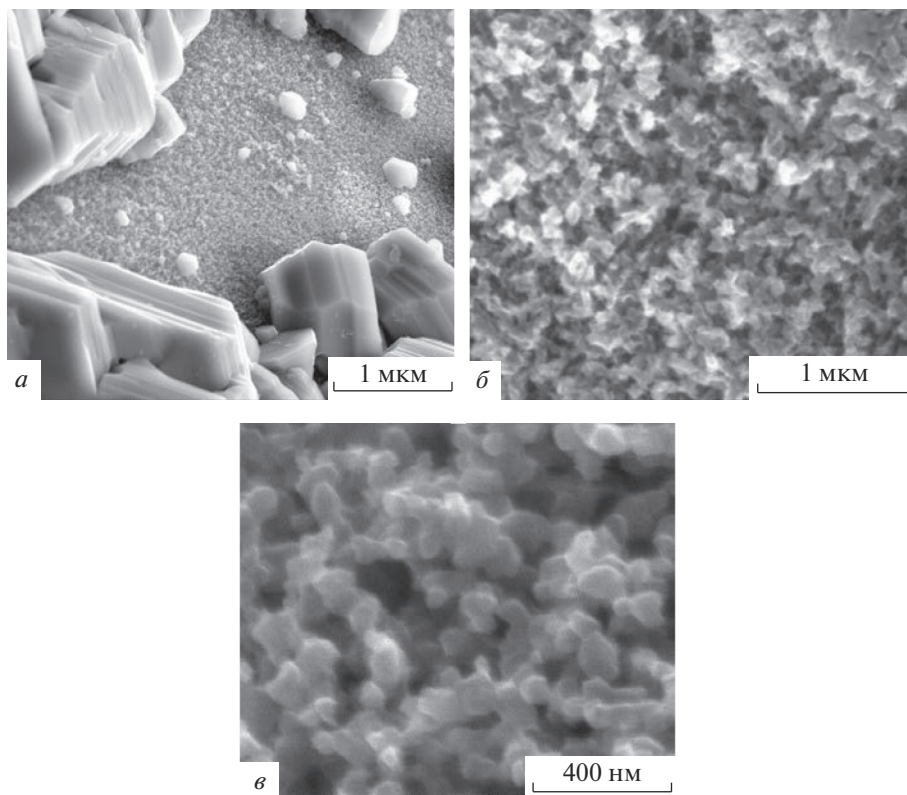


Рис. 5. Торцевой участок гексагональной грани частицы алмазного порошка.



**Рис. 6.** Кристаллы карбида кремния на кубической грани частицы алмазного порошка.



**Рис. 7.** Слой дисперсных частиц, покрывающих кубическую грань частицы алмазного порошка.

На границе раздела алмаз–кубический карбид кремния создаются условия для диффузионно-реакционного процесса Тьюринга. На поверхности алмаза начинают формироваться дисперсные метастабильные зародыши карбида кремния (разных политипических форм). Вследствие ориентационного соотношения на поверхности гексагональных граней кристаллов алмаза зародыши карбида кремния модификации 6Н оказываются более стабильными и более успешно переходят в стадию роста кристалла. Значительного теплового эффекта не наблюдается и реакционная масса начинает остывать. Рост кристаллов переходит от интенсивного образования зародышей на гра-

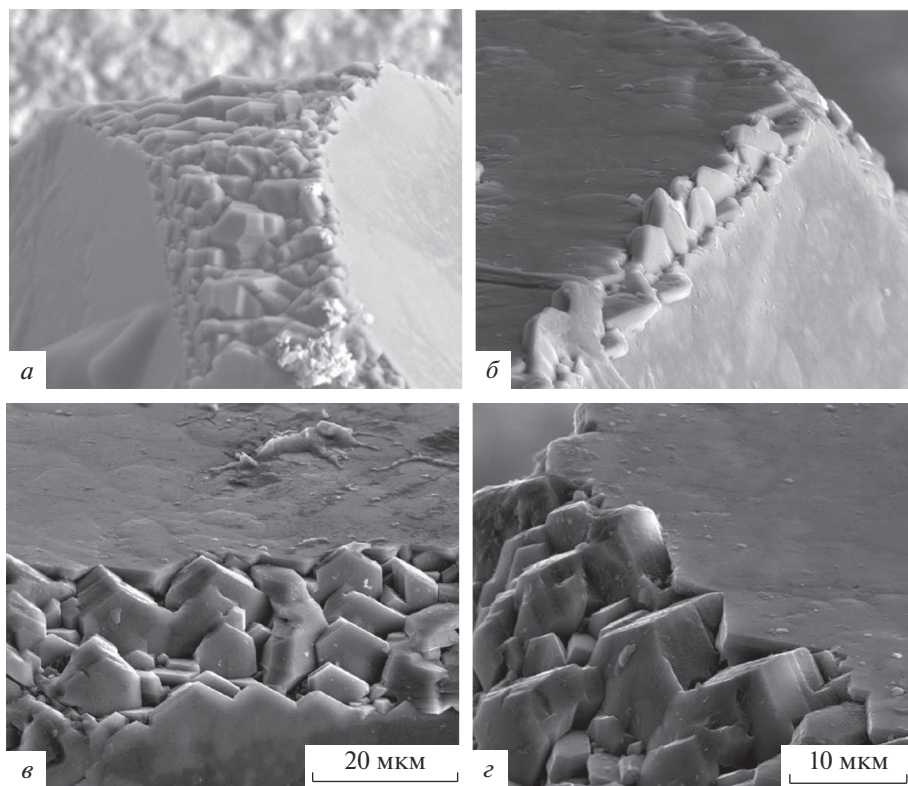


Рис. 8. Сталкивающиеся фронты кристаллов, растущих на соседних гранях частицы алмазного порошка.

фитизированной поверхности алмаза к росту сформировавшихся кристаллов. При достаточно высокой температуре реакционной смеси, растут более крупные кристаллы, сформировавшиеся из более стабильных зародышей карбида кремния модификации “6Н” и подавляют рост нестабилизированных зародышей. Подобный эффект известен в металлургии – собирательная рекристаллизация приводит к увеличению размеров зерна при нагревании металла выше определенной температуры. В аналитической химии аналогичный эффект носит название “вызревание осадка”.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

На границе карбид кремния–алмаз образуется слой дисперсных кристаллов размером не более 50 нм. На основании анализа электронных микродифрактограмм можно заключить, что кристаллическая решетка дисперсных кристаллов когерентна решетке монокристалла алмаза.

Полученный материал имеет весьма высокие физико-механические свойства. При плотности порядка  $3.37 \text{ г/см}^3$  и продольной скорости звука  $15500 \text{ м/с}$ , упругий модуль составляет около 800 ГПа, что близко значениям свойств природного алмаза.

Сформулированы научные основы синтеза нового класса материалов с регулируемой (периодической) взаимосвязанной структурой на основе трижды периодических поверхностей минимальной энергии. Проведен анализ реакции химического синтеза (Тьюринга), позволяющий получать периодические микроструктуры. Проведена



оценка гетерогенетических пар химических веществ, условий реакции Тьюринга для них. Указано на преимущество процессов синтеза карбидов для получения периодических взаимосвязанных микроструктур. Развита и реализована технология нового композиционного материала алмаз–карбид кремния с высокими (близкими к природному алмазу) физико-механическими характеристиками.

#### ФИНАНСИРОВАНИЕ

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда (проект № 17-13-01382).

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. von Shnering H.G., Nesper R. How Nature adapts Chemical structures to current surfaces // *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 1987. V. 26. P. 1059–1200.
2. Andersson S., Hyde S.T., Larsson K., Lidin S. Minimal Surfaces and Structures: from inorganic and metal crystals to cell membranes and biopolymers // *Chem. Rev.* 1976. V. 88. P. 221–242
3. Andersson S., Hyde S.T., von Shnering H. The intrinsic curvature of solids // *Zeitschrift fur Kristallographie.* 1984. V. 168. P. 1–17.
4. von Shnering H.G., Nesper R. Nodal surfaces of Fourier series: fundamental invariants of structured matter // *Phys. B. Condensed Matter.* 1991. V. 83. P. 407–412.
5. Mackay A. Crystallographic Surfaces // *Proc. R. Soc. Lond. A.* 1993. V. 442. P. 47–59.
6. Shevchenko V.Ya., Malochkin O.V., Panov V.S., Barinov S.M. The Size Effect in Sol-Gel Synthesis of Ultradisperse Zirconia Stabilized by Ytterbia ( $Yb_2O_3$ ) // *Dokl. Akad. Nauk.* 1999. V. 365.
7. Turing A.M. The chemical basis of Morphogenesis // *Philosophical Transactions of the Royal Society of London. Series B, Biological Sciences.* V. 237. № 641. (Aug. 14, 1952). P. 37–72.
8. Epstein J.R., Hu B. Reaction-diffusion process on the nano and microlevels // *Nature nanotechnology.* 2016. V. 11. P. 312–319.
9. Castets V., Dulos E., Boissonade J., De Kepper P. Experimental evidence of a sustained standing Twining-type nonequilibrium chemical patterns // *Phys. Rev. Lett.* 1990. V. 64. P. 2953–2956.
10. Shoji H., Ohta T. Computer simulation of three-dimensional Turing patterns in the Bengel-Epstein model // *Phys. Rev.* 2015. E91. P. 032913.
11. Шевченко В.Я., Гордеев С.К., Орыщенко А.С., Соколов В.Н., Лебедев Л.А., Сычев М.М., Христюк Н.А. О формировании поверхности минимальной энергии при твердофазных реакциях образования карбида хрома // *Физ. и хим. стекла.* 2017. Т.44. № 6. С. 18–24.
12. Gurney J. In *Kimberlites and Related Rocks*, v.2. Ed. J. Ross. GSA Spec. Publ. (Bacwell Carlton, 1989). № 14. P. 935–965.
13. Gogotsi Y., Welz S., Ercay D., Mc Nallan Conversion of silicon carbide to crystalline diamond-structured carbon at ambient pressure // *Nature.* 2001. V. 411. P. 283–287.
14. Zhou H., Singh R. Kinetics model for growth of silicon carbide by the reaction of liquid silicon with carbon // *J. Am. Ceram. Soc.* 1995. V. 78. P. 2456–62.
15. Ekström T. New carbide composites with extraordinary properties // *Key Engineering Materials,* 1999. V. 161–163. P. 75–80.
16. Тимофеев А., Богачев Е. Патент RU № 2130509С1. Оpubл. 20.05.1999.
17. Жук А.Е. Закономерности образования SiC в алмазосодержащей композиции при низких давлениях // *Вестник Белор. НТУ.* 2007. № 4. С. 27–31.
18. Цеханов Ю., Балаалинская Е. Сплавы, содержащие алмаз. Патент РФ, класс C22 C26/00. Оpubл. 10.01.2012.
19. Srivastava V. Micro-structural characterization of Si–SiC ceramic derived from C/C–SiC composite // *American J. Materials Science.* 2012. V. 2. № 1. P. 1–4.
20. Ислю Т. Высокопрочный композит алмаз–SiC и способ его изготовления. Патент РФ RU № 2012154898А. Оpubл. 27.06.2014.
21. Matthey B., Höhn S. Microstructural investigation of diamond – SiC composites produced by pressureless silicon infiltration // *J. European Ceramic Society.* 2016. <https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2016.12.008>
22. Hermann M. Silicon-carbide-bonded diamond components for harsh environments – cost effective components with outstanding properties // *Ceramic applications.* 2018. V. 6. № 1. P. 64–68
23. Knippenberg W. Growth phenomena in silicon carbide // *Phillips Res. Repts.* 1963. V. 18. P. 161–274.
24. Шевченко В.Я. Введение в техническую керамику. М.: Наука. 1993. 114 с.