

- Ganesh V., Vijayaraghavan D., Lakshminarayanan V. Fine grain growth of nickel electrodeposit effect of applied magnetic field during deposition // Appl. Surf. Sci., – 2005. – P. 285–295.
- Matushima H., Ispas A., Bund A., Bozzini B. Fine grain growth of nickel electrodeposit effect of applied magnetic field during deposition // Electroanal. Chem. – 2008. – № 615(2). – P. 191–196.

Поступила 28.05.2009

УДК 621.921.34–492.2:666.233:539.89

**К. А. Свирид, Г. А. Петасюк, Л. О. Романко, кандидаты технических наук,
В. С. Гаврилова, О. О. Бочечка, д-р техн. наук**

Институт надтвердых материалов им. В.М. Бакуля НАН Украины, м. Київ

ЗМІНА ЕЛЕКТРООПОРУ АЛМАЗНИХ ПОРОШКІВ, СИНТЕЗОВАНИХ В СИСТЕМІ Mg–Zn–B–C, ПРИ ПРЕСУВАННІ

The electrical properties of the diamond powders synthesised in the Mg–Zn–B–C system have been studied. The pressure dependence of the electrical resistance of the powders has been measured.

Вступ

Створення електропровідних матеріалів на основі алмазу відкриває перспективи їхнього застосування в електроніці та електрохімії. Як відомо, алмаз є широкозонним діелектриком. Набуття електричної провідності алмазом відбувається при введенні в його ґратку бору як домішки заміщення [1]. Ефективним способом такого введення є синтез алмазу в системі Mg–Zn–B–C [2].

Експериментальне вивчення електричної провідності синтезованих порошків полягає в вимірюванні вольт-амперних характеристик (ВАХ) стисненого порошку за допомогою спеціально розробленої комірки, яка є прес-формою з матрицею, виготовленою з непровідного матеріалу з високим питомим опором.

Метою нашої роботи є встановлення впливу тиску пресування на величину електричного опору брикетів, сформованих в сталій прес-формі з порошків, синтезованих в системі Mg–Zn–B–C.

Методика дослідження

Синтез алмазу в системі Mg–Zn–B–C здійснювали при тиску біля 8 ГПа і температурі порядку 1700°C в апараті високого тиску типу «тороїд» [3]. Шихта складалася з однорідної суміші порошку сплаву MgZn і спектрального графіту. Графіт в якості домішки містив близько 0,007 % (за масою) бору. В шихту також додатково вводили бор. Продукт синтезу піддавали термохімічній обробці для видалення металів та неалмазного вуглецю.

Пресування синтезованих порошків при тиску до 0,5 ГПа проводили в сталій прес-формі діаметром 9 мм при зусиллі преса до 30 МН.

Опір зразків визначали методом вимірювання ВАХ при постійній силі струму, з використанням спеціально розробленої вимірювальної комірки. Питомий опір розраховували з врахуванням геометричних розмірів вимірювальної комірки. Досліджуваний порошок засипали в комірку і на вимірювальному стенді проводили пресування порошку за допомогою

малогабаритного гідравлічного преса. Після досягнення фіксованого тиску в гідросистемі преса знімали ВАХ.

Основні розмірні характеристики порошоків визначали за допомогою комп'ютерно-аналітичної діагностики на приладі DiaInspect.OSM [4].

Результати

При дії тиску до 30 МПа на алмазний порошок загальний опір утвореного брикету зменшується за гіперболічним законом (рис. 1), тобто при досягненні певного тиску значення опору мало змінюється при подальшому збільшенні тиску. Очевидно, це пов'язано з тим, що при цьому не відбувається подальшого ущільнення за рахунок взаємного переміщення частинок порошку і величини контактів при збільшенні тиску у вказаному діапазоні мало змінюються.

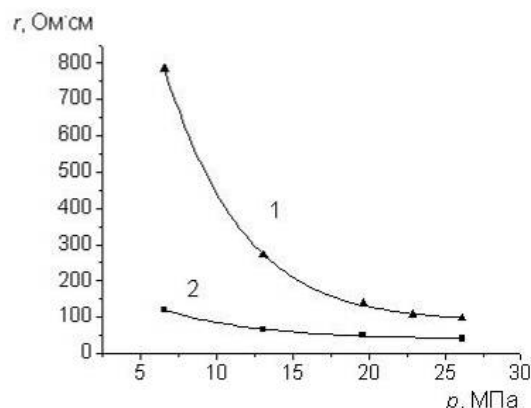


Рис. 1. Залежність питомого опору алмазних порошоків, синтезованих в системі Mg–Zn–B–C, від тиску в вимірювальній комірниці: 1 – 0,17 % (ат.) В; 2 – 0,99 % (ат.) В

Дослідження електрофізичних властивостей одержаного алмазного порошку при більш високих тисках (до 0,5 ГПа) показало, що з ростом тиску відбувається збільшення його питомого опору (рис. 2).

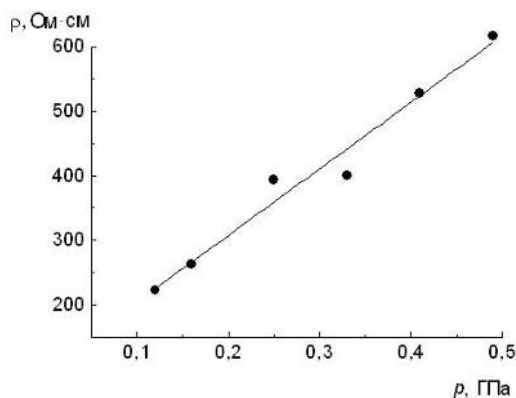


Рис. 2. Залежність питомого опору порошку, синтезованого в системі Mg–Zn–B–C (0,17 % (ат.) В), від тиску пресування

Такий результат на перший погляд є несподіваним, оскільки при цьому пористість сформованого брикету зменшується з 44 до 21%. Однак слід брати до уваги те, що під дією тиску порошок руйнується. Відомо, що опір брикету, сформованого з алмазного порошку з неалмазним вуглецем на його поверхні, після початку дроблення алмазних частинок збільшується з ростом тиску [5].

Оцінку впливу зміни розмірів частинок порошку та пористості сформованого з нього брикету на його питомий опір зробимо на основі наступної моделі. Будемо вважати, що брикет складається з великої кількості однакових комірок. Кожна комірка являє собою велику алмазну частинку кубічного габітусу розміром a , оточену дрібнішими частинками такого ж габітусу розміром b (рис. 3).

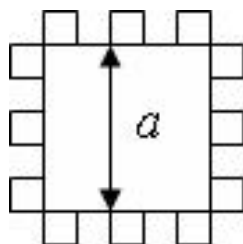


Рис. 3. Модель комірки брикету з алмазного порошку, до складу якого входять частинки двох розмірів

Очевидно, що питомий опір всього брикету визначається питомим опором такої комірки. Комірка являє собою паралельно з'єднані провідники опором $\frac{\rho}{b}$ (маленькі частинки), які з двох боків приєднані до провідника опором $\frac{\rho}{a}$ (велика частинка). Загальний опір такого з'єднання

$$R = \frac{\rho}{a} + 2 \frac{\rho}{nb} = \frac{\rho}{a} \left(1 + \frac{2}{nk} \right), \quad (1)$$

де n – кількість дрібних частинок на одній стороні, ρ – питомий опір частинки, $k = \frac{b}{a}$ – ступінь подрібнення порошку. Іншим способом вказаний опір можна подати як

$$R = \frac{\rho_\epsilon l}{S} = \frac{\rho_\epsilon}{a(1+2k)}; \quad (2)$$

де ρ_ϵ – питомий опір порошку, l – висота брикету, S – площа його поперечного перерізу.

Прирівнявши праві частини рівнянь (1) і (2), одержимо:

$$\rho_\epsilon = \rho \left(1 + \frac{2}{nk} \right) (1 + 2k). \quad (3)$$

Пористість порошку визначається розмірами та кількістю частинок:

$$\theta = \frac{(a+2b)^3 - (a^3 + 6nb^3)}{(a+2b)^3}.$$

З останнього рівняння після нескладних перетворень маємо

$$nk = (1 - \theta) \left(1 + k + \frac{4}{3}k^2 \right).$$

Підставивши значення nk в (3), одержимо залежність питомого опору порошку від питомого опору частинок, пористості та ступеня подрібнення порошку

$$\rho_\epsilon = \rho \left[1 + \frac{2}{(1 - \theta) \left(1 + k + \frac{4}{3}k^2 \right)} \right] (1 + 2k). \quad (4)$$

Дані, необхідні для розрахунку співвідношення ρ_ϵ/ρ за формулою (4), були одержані для порошку, синтезованого в системі Mg–Zn–C (див. табл.).

Залежність пористості та ступеня подрібнення порошку, синтезованого в системі Mg–Zn–C, від тиску пресування

p , ГПа	θ	k
0,25	0,30	0,20
0,5	0,23	0,38
1,5	0,16	0,70

На рис. 4 показано розраховану зміну опору алмазного порошку від тиску пресування.

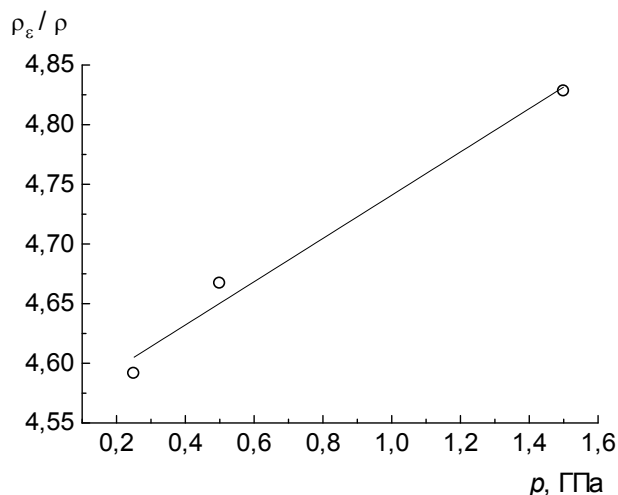


Рис. 4. Залежність відносного опору алмазного порошку від тиску пресування

Як видно з рисунка, тенденцію збільшення електричного опору алмазного порошку з ростом тиску пресування, визначену експериментально (див. рис. 2) можна пояснити на основі запропонованої моделі. Основною причиною такої залежності є подрібнення вихідного алмазного порошку при ущільненні.

Питомий опір алмазного порошку, синтезованого в системі Mg–Zn–C без додаткового введення бору в шихту, складав близько 10^6 Ом·см. При введенні бору в реакційну суміш для синтезу, опір одержаного алмазного порошку зменшується на 5 порядків: до значень близько 120 Ом·см (0,17 % B), та близько 80 Ом·см (0,99 % B). Виходячи з одержаних даних можна стверджувати, що питомий опір синтезованих монокристалів менший від опору порошку, який вони складають, в 4,5–4,8 рази.

Висновки

1. Пресування в сталій прес-формі алмазного порошку, синтезованого в системі Mg–Zn–B–C, з ростом тиску до 0,5 ГПа викликає збільшення його питомого опору.

2. Запропоновано модель, яка описує залежність електричного опору порошку від питомого опору частинок, пористості та ступеня подрібнення порошку. Тенденція зміни опору з тиском, визначена на основі даної моделі, підтверджується експериментально.

3. Питомий опір монокристалів, синтезованих в системі Mg–Zn–B–C, менший від питомого опору відповідного порошку, визначеного методом вимірювання вольт-амперних характеристик стисненого порошку за допомогою спеціально розробленої комірки, яка є прес-формою, в середньому в 4,5–4,8 рази.

Література

1. Физические свойства алмаза: Справочник / Под ред. Н. В.Новикова. - Киев: Наукова думка, 1987. - 192 с.
2. Пат. 1377104 Англия, МКИ² С 01В 31/06. Способ синтеза алмаза / В.Н. Бакуль, А.А. Шульженко, А.Ф. Гетьман. – № 31008; Заявлено 08.08.72; Опубл. 29.09.75.
3. Шульженко А. А., Гаргин В. Г., Шишкин В. А., Бочечка А. А. Поликристаллические материалы на основе алмаза. – Киев: Наук. думка, 1989. – 192 с.
4. Новиков Н. В., Богатырева Г. П., Петасюк Г. А. К вопросу повышения информативности морфологических характеристик порошков из сверхтвердых материалов, определяемых на видео-компьютерных диагностических комплексах // Сверхтв. материалы. – 2005. – № 3. – С. 73–85.

5. Горбачев Г. Ф., Андреев О. Н., Беженарь Н. П., Бочечка А. А. Холодное уплотнение порошков алмаза и кубического нитрида бора при высоких давлениях // Новые порошковые материалы и технологии в машиностроении. – Киев: ИПМ АН УССР, 1988. – С. 37–42.

Надійшла 17.07.09