

**ШКОЛА-СЕМИНАР МОЛОДЫХ УЧЕНЫХ ЦЕНТРАЛЬНОГО РЕГИОНА  
ПО ТЕМЕ: «УЧАСТИЕ МОЛОДЫХ УЧЕНЫХ В ФУНДАМЕНТАЛЬНЫХ, ПОИСКОВЫХ  
И ПРИКЛАДНЫХ ИССЛЕДОВАНИЯХ ПО СОЗДАНИЮ НОВЫХ УГЛЕРОДНЫХ  
И НАНОУГЛЕРОДНЫХ МАТЕРИАЛОВ»**

Школа-семинар молодых ученых Центрального региона на тему: «Участие молодых ученых в фундаментальных, поисковых и прикладных исследованиях по созданию новых углеродных и нанокристаллических материалов» была организована Общероссийской общественной организацией специалистов в области углерода и углеродных материалов «Углеродное общество» (УГО), Советом директоров ОАО НПО «Стеклопластик», Федеральным государственным бюджетным научным учреждением «Технологический институт сверхтвердых и новых углеродных материалов» (ФГБНУ ТИСЧУМ) и ОАО «НИИГрафит» и проведена в соответствии с программой конференции в п. Андреевка Московской области 2 - 3 октября 2013 г.

В работе семинара приняли участие 46 участников из Центрального региона России, в том числе такие ведущие специалисты по углеродной тематике как член-корр. РАН Костиков Валерий Иванович, д.т.н. Бейлина Наталия Юрьевна, д.т.н. Ножкина Алла Викторовна, председатель Совета Директоров ОАО НПО «Стеклопластик», к.х.н. Трофимов Николай Николаевич.

На семинаре было сделано 23 доклада молодыми учеными и 7 докладов ведущих специалистов «Углеродного общества», заслушаны доклады о проблемах производства на НПО «СТЕКЛОПЛАСТИК».

Проведенный семинар показал высокую заинтересованность молодых ученых в обмене

мнениями с коллегами и ведущими учеными и специалистами отрасли.

По ходу проведения семинара внимательно рассматривались вопросы, замечания и предложения выступавших. В решении семинара были отмечены доклады следующих молодых ученых:

- Пахомова И.В. (ФГБНУ ТИСЧУМ) «Синтез сверхтвердых композиционных материалов в системе C60 – алмаз при высоких давлениях и температурах»;

- Насибулина А.В. (ОАО «НИИГрафит») «Исследование влияния способа введения наноструктурирующей добавки на свойства пековой матрицы»;

- Квашнина А.Г. (ФГБНУ ТИСЧУМ) «Фазовые переходы в квазидвумерных углеродных материалах»;

- Сорокина О.Ю. (ОАО «НИИГрафит») «Изучение процесса силицирования углеродных материалов»;

- Седловец Д.М. (ФГБУН ИПТМ РАН) «Кинетика роста графеноподобных пленок из паров этанола»;

- Теличко А.В. (ФГБНУ ТИСЧУМ, МФТИ) «Исследование физико-химических и акустических свойств пьезоэлектрических слоистых структур Me1/AlN/Me2/(100) алмаз».

По итогам работы семинара были отобраны доклады для опубликования на страницах этого журнала.

*Президент Общероссийской общественной организации специалистов в области углерода и углеродных материалов «Углеродное общество»*

**В.Д. Бланк**

УДК 544.558, 533.924

В.С. Бормашов, А.В. Голованов, А.П. Волков, С.А. Тарелкин, С.Г. Буга, В.Д. Бланк

**ГЛУБОКОЕ РЕАКТИВНОЕ ИОННОЕ ТРАВЛЕНИЕ СИНТЕТИЧЕСКОГО АЛМАЗА**

(Технологический институт сверхтвердых и новых углеродных материалов,  
 Московский физико-технический институт)  
 e-mail: anton.golovanov2012@gmail.com

*Разработано и исследовано глубокое реактивное ионное травление поверхности синтетического монокристаллического алмаза в двухступенчатом процессе травления в плазме на основе SF<sub>6</sub> и покрытия защитной пленкой в плазме на основе CF<sub>4</sub>. Для контроля рельефа поверхности алмазных образцов до и после обработки плазмой использована методика, основанная на анализе частотной зависимости спектральной плотности мощности экспериментальных изображений, полученных с помощью атомно-силовой микроскопии на различных пространственных масштабах.*

**Ключевые слова:** реактивное ионное травление, синтетический алмаз, атомно-силовая микроскопия, спектральная плотность мощности шероховатости

ВВЕДЕНИЕ

Многочисленные применения синтетического алмаза в устройствах экстремальной и силовой электроники [1], рентгеновской оптике высоких энергий [2], акустике [3] требуют надежных методов планаризации алмазной поверхности, вплоть до атомарно-гладкой, а также формирования на ней рельефных структур с большим аспектным соотношением. Для этого перспективно использование двухступенчатого процесса «пассивация – реактивное ионное травление» (аналога BOSCH-процесса сверхглубокого травления кремния) и литографии. Универсального способа контроля рельефа поверхности на наномасштабах не существует. Опыт производства интегральных схем показывает, что при наличии структур на поверхности требуется отдельный анализ в масштабе одной точки, отдельной структуры и всей поверхности [4]. Большое внимание уделяется спектральному подходу к изучению рельефа на различных масштабах [4-5].

МАТЕРИАЛЫ И ОБОРУДОВАНИЕ

В работе использовались монокристаллы алмаза типа Ib и IIa, выращенные в ФГБНУ ТИСНУМ методом температурного градиента на затравке при высоком давлении и температуре (НРПТ) [6-7]. Из них были вырезаны пластины

размером до 5 мм, толщиной 200-500 мкм с ориентацией поверхности, соответствующей кристаллографической плоскости (001). Затем они были отполированы механически.

Схема установки для реактивного ионного травления (РИТ) приведена на рис. 1.

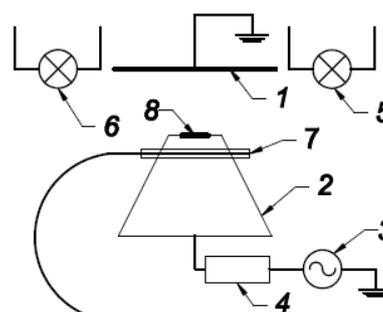


Рис. 1. Схема установки для реактивного ионного травления: 1 – верхний электрод, 2 – нижний электрод-столлик для образцов, 3 – генератор ВЧ смещения, 4 – согласующая схема, 5,6 – кварцевые лампы, 7 – термомпара, 8 – образец  
 Fig. 1. Etching reactor scheme: 1 – upper electrode, 2 – lower electrode - substrate holder, 3 – RF generator, 4 – matching circuit, 5,6 – quartz lamps, 7 – thermocouple, 8 – substrate

Установка представляла из себя вакуумную камеру с плоскопараллельными электродами (1 и 2). Верхний электрод диаметром 60 мм был заземлен. Нижний электрод диаметром 20 мм служил столиком для образцов (8), на него подавалось ВЧ смещение (13,56 МГц) мощностью до

50 Вт (3). Зазор между электродами составлял 15 мм. Давление в камере могло устанавливаться в диапазоне 3-30 Па, ускоряющие напряжения 100-250 вольт. РИТ могло осуществляться с использованием газовых сред на основе кислорода, аргона, элегаза, фторуглеродов и их смесей. Наличие согласующей схемы (4) между ВЧ генератором и нижним электродом позволило обрабатывать как проводящие, так и непроводящие подложки. Камера была оборудована кварцевыми лампами (5,6) для нагрева образцов до 300°C. В нижний электрод была вставлена термопара (7) для контроля температуры непосредственно вблизи образцов. Для защиты термопары от воздействия плазмы она была помещена в керамическую трубку.

Ранее в качестве газовой среды использовался элегаз SF<sub>6</sub> [8], обладающий высокой степенью ионизации и тяжелыми ионами и, как следствие, высокой скоростью травления [9]. Однако высокая интенсивность физического распыления при РИТ приводила к разрушению масок и невозможности достижения существенных глубин травления (больше 1-2 мкм). Для повышения стойкости масок было решено периодически производить пассивацию поверхности, покрывая ее полимерной пленкой. В работе [10] предлагалось использовать для этого обработку в плазме на основе CF<sub>4</sub>.

#### МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Алмазные пластины отмывались последовательно в растворе поверхностно-активного вещества, ацетоне и изопропиловом спирте. Затем в условиях чистого помещения класса 5 ISO пластины промывались деионизованной водой и высушивались на электроплитке при температуре 110 °С. Для создания рельефных структур на поверхности алмаза создавались защитные контактные маски из металлов (алюминий и хром были выбраны из-за возможности их химического травления) и оксида алюминия (выбран из-за его высокой стойкости к физическому распылению). Нанесение пленок на поверхность образцов производилось магнетронным осаждением на установке AJA ORION 8.

Формирование масок осуществлялось фотолитографией (стандартной и взрывной) на установке лазерной литографии прямого письма Heidelberg μPG 101, оптимизированной для работы с маленькими образцами. После обработки плазмой остатки масок химически удалялись.

Образцы с нанесенными масками подвергались реактивному ионному травлению. Параметры травления представлены в табл. 1 и 2. Опыт №1 с РИТ в атмосфере чистого SF<sub>6</sub> был выполнен ранее [8]. В опыте №2 алмазная поверхность об-

рабатывалась только плазмой на основе CF<sub>4</sub>. В опытах №3 и №4 была осуществлена двухступенчатая обработка алмаза (переход из режима травления поверхности в режим ее пассивации и обратно). Реализация ее заключалась в переключении потоков SF<sub>6</sub> и CF<sub>4</sub>. Конструкция установки, однако, не позволила выключать потоки газов полностью. Травление алмазной поверхности производилось при соотношении потоков CF<sub>4</sub> и SF<sub>6</sub> 1:50, а пассивация – при соотношении потоков и 6:1. Один процесс обработки состоял из 5 циклов «1 мин пассивации + 8 мин травления» и продолжался, таким образом, 45 мин (табл. 1).

Таблица 1

#### Параметры реактивного ионного травления синтетического алмаза

Table 1. Parameters of reactive ion etching of diamond

№	Состав	t, мин	N, Вт	P, Па	U, В
1	SF <sub>6</sub>	30	30	6.3	170
2	CF <sub>4</sub>	60	30	1	240
3	CF <sub>4</sub> /SF <sub>6</sub> 6:1 1 мин +	45	30	6.3	220
	CF <sub>4</sub> /SF <sub>6</sub> 1:50 8 мин			7.5	135
5 циклов по 1+8 мин					
4	CF <sub>4</sub> /SF <sub>6</sub> 6:1 1 мин +	45	40	6.3	240
	CF <sub>4</sub> /SF <sub>6</sub> 1:50 8 мин			7.5	200
5 циклов по 1+8 мин					

Примечание: N – мощность ВЧ источника плазмы, P – давление в камере, t – время травления, U – потенциал нижнего электрода

Note: N – RF power supply, P – pressure, U – lower electrode potential, t – etching time

Зарядка нижнего электрода приводила к возникновению на нем отрицательного, по отношению к плазме, потенциала, ускоряющего ионы плазмы по направлению к подложке. Величина потенциала устанавливалась в зависимости от мощности ВЧ источника, газового состава и давления в реакторе.

Поверхность образцов исследовалась до и после обработки плазмой на растровом электронном микроскопе (РЭМ) JSM-7600F и атомно-силовом микроскопе (АСМ) Ntegra Prima. Скорость травления рассчитывалась по высоте структуры (ступеньки) на границе с маской после окончания РИТ.

#### РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

В табл. 2 приведены данные по скоростям травления и температурам подложек, устанавливаемым в процессе травления. Температура подложки и скорость травления зависели от типа газа и энергии ионов: при РИТ в атмосфере SF<sub>6</sub> (опыт №1) подложка сильно разогревалась при существенной скорости травления 70 нм/мин, а скорость разрушения маски из алюминия была в 4 раза меньше.

При обработке алмаза в плазме на основе  $\text{CF}_4$  (опыт № 2) температура подложки не возрас- тала, ни алмаз, ни маска не получили видимых повреждений, а поверхности алмаза, столика и стенок камеры покрылись пленкой. Рентгеноспек- тральный микроанализ состава пленки показал только углерод и фтор. Это позволяет предполо- жить, что в условиях нашего реактора  $\text{CF}_4$  разла- гается и оседает на открытые поверхности плен- кой  $(\text{CF}_2)_n$ .

Таблица 2

Параметры РИТ синтетического алмаза

Table 2. Parameters of reactive ion etching of diamond

№	Состав	$T, ^\circ\text{C}$	$V_{\text{тр}}, \text{нм/мин}$	Маска
1	$\text{SF}_6$	270	70	Al
2	$\text{CF}_4$	20	0.6	Cr
3	$\text{CF}_4/\text{SF}_6$ 6:1 1 мин +	270	18	$\text{Al}_2\text{O}_3$
	$\text{CF}_4/\text{SF}_6$ 1:50 8 мин			
4	$\text{CF}_4/\text{SF}_6$ 6:1 1 мин +	300	24	$\text{Al}_2\text{O}_3$
	$\text{CF}_4/\text{SF}_6$ 1:50 8 мин			

Примечание:  $T$  – температура подложки,  $V_{\text{тр}}$  – скорость травления

Note:  $T$  - substrate temperature,  $V_{\text{etch}}$  – etching rate

Рассмотрим результаты процессов, чере- дующих этапы травления алмазной поверхности в плазме на основе  $\text{SF}_6$  и пассивации в плазме на основе  $\text{CF}_4$  (опыты №3 и №4). На рис. 2 представ- лено РЭМ изображение алмазной поверхности после РИТ в опыте № 4: видны область, закрытая маской от травления (а), ступенька, созданная травлением (б), осевшая на поверхность фторуг- леродная пленка (в).

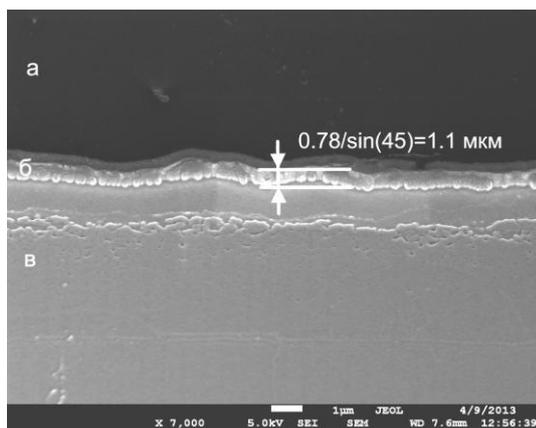


Рис. 2. РЭМ изображение структуры (ступеньки), созданной на алмазной поверхности двухступенчатым РИТ, состоящем из сменяющих друг друга процессов травления в плазме  $\text{SF}_6$  и пассивации в плазме  $\text{CF}_4$ , с маской из  $\text{Al}_2\text{O}_3$ : а - алмазная поверхность, закрытая маской от травления; б - ступенька; в - осевшая на поверхность пленка

Fig. 2. SEM image of the structure (steps) formed on the diamond surface with the two-steps process of reactive ion etching composed of etching in  $\text{SF}_6$ -based plasma and passivation in  $\text{CF}_4$ -based plasma with  $\text{Al}_2\text{O}_3$  mask: а - diamond surface covered with mask; б - step; в - film settled on diamond surface

Достигнутая за 45 мин травления глубина составила около 1.1 мкм, маска в процессе травле- ния заметных повреждений не получила. Это по- зволяет сделать вывод о том, что пассивация ал- мазной поверхности в атмосфере  $\text{CF}_4$  происходит и дает возможность создания на ней рельефных структур глубиной более 2 мкм. Так как маски в опытах №2, 3 и 4 практически не разрушились, то оценить селективность травления сложно, точно можно сказать, что она больше 1. Оптимизация методов литографии для работы с маленькими подложками дала возможность формирования мас- сок с минимальным разрешением до 2 мкм. Это означает возможность создания на них рельефных структур с аспектным соотношением больше 1.

Для контроля качества поверхности изуча- лись АСМ-сканы алмазной поверхности после механической полировки и после двухступенчато- го РИТ (табл. 1, 2, опыт №3), они были сняты для различных пространственных масштабов: 100, 10 и 1 мкм. В табл. 3 приведены значения средней арифметической  $R_a$  и среднеквадратичной  $R_{\text{RMS}}$  шероховатостей, вычисленных для АСМ-сканов в соответствии с ISO 4287/1. Полученные значения шероховатости подтверждают сглаживание ал- мазной поверхности в плазме, но они зависят от масштаба АСМ-скана и не несут сведений о про- странственном распределении неоднородностей.

Таблица 3

Средняя арифметическая ( $R_a$ ) и среднеквадратич- ная ( $R_{\text{RMS}}$ ) шероховатость алмазной поверхности до и после РИТ (опыт №3), вычисленная на разных пространственных масштабах

Table 3. Average roughness ( $R_a$ ) and root mean squares roughness ( $R_{\text{RMS}}$ ) of diamond surface before and after RIE (experiment №3) at different spatial scales

База*, мкм	$R_a, \text{нм}$		$R_{\text{RMS}}, \text{нм}$	
	До	После	До	После
1	0.53	0.2	0.64	0.24
10	0.90	0.88	1.44	1.1
100	1.08	0.36	1.42	0.51

Примечание: \*база – размер области сканирования

Note: \* base is the size of scanned area

После механической полировки на алмаз- ной поверхности остаются царапины. Чтобы вы- яснить, как они сглаживаются при РИТ, была ис- пользована методика, основанная на анализе час- тотной зависимости спектральной плотности мощности экспериментальных АСМ-изображе- ний, англ. Power Spectrum Density (PSD). PSD вы- числяется через дискретное преобразование Фу- рье функции высоты профиля АСМ – скана  $C(v_k, u_q)$  [4-5].

$$C(v_k, u_q) = \frac{1}{N^2} \sum_{n=0}^{N-1} \sum_{m=0}^{N-1} Z_{nm} \exp \left[ -i2p \left( \frac{k \cdot n}{N} + \frac{q \cdot m}{N} \right) \right], \quad (1)$$

$$v_k = k \cdot \frac{1}{L}, u_q = q \cdot \frac{1}{L}, \quad (2)$$

где  $L$  – размер скана,  $N$  – число точек по осям  $x, y$  (скан квадратный),  $v_k, u_q$  – пространственные частоты,  $Z_{ij}$  – высота профиля АСМ-скана в точке с координатами  $(X_i, Y_j) = (\frac{i \cdot L_x}{N_x}, \frac{j \cdot L_y}{N_y})$ .

$$PSD(f) = \sum_{f_i \leq \sqrt{v_k^2 + u_q^2} < f_i + \Delta f} \frac{|C(v_k, u_q)|^2}{2\pi \cdot f \cdot \Delta f}, \quad (3)$$

где  $\Delta f = 1/L$  – приращение пространственной частоты. Если поверхность обладает самоподобием на разных масштабах (является фракталом), то ее PSD зависит от пространственной частоты по степенному закону.

$$PSD(f) = \frac{const}{f^n}, \quad (4)$$

где  $1 \leq n \leq 3$  для двумерных поверхностей с изотропным распределением неровностей. Показатель степени  $n$  связан с фрактальной размерностью поверхности  $D$  следующим соотношением:

$$D = \frac{1}{2}(5 - n) \quad (5)$$

и чем ближе размерность к 2, тем более гладкой является поверхность [4-5]. Эта методика широко используется для исследования поверхности оптических стекол [5], металлов, пленок [4].

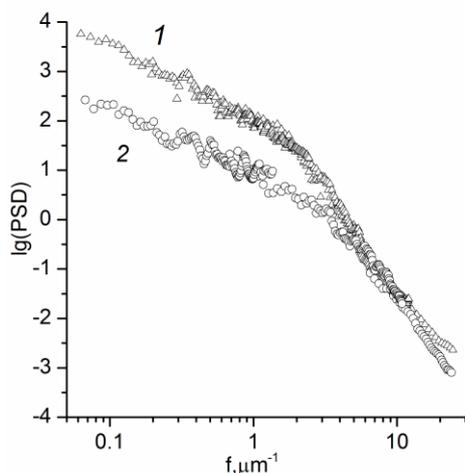


Рис. 3. Зависимость PSD алмазной поверхности от пространственной частоты  $f$  до (1) и после (2) обработки плазмой  $SF_6+CF_4$  (опыт №3)

Fig. 3. Dependence of PSD of diamond surface roughness on spatial frequency,  $f$  before (1) and after (2) the two-steps  $SF_6 + CF_4$  plasma treatment (experiment number 3)

На рис. 3 сравниваются зависимости PSD алмазной поверхности от пространственной частоты до и после обработки плазмой  $SF_6+CF_4$ . В диапазоне пространственных частот  $0.1 - 3 \text{ мкм}^{-1}$  можно определить фрактальную размерность алмазной поверхности по формуле (5). В результате обработ-

ки плазмой  $SF_6+CF_4$  она возросла с 1.65 до 1.75. Это говорит о планаризации алмазной поверхности на различных масштабах. В области больших пространственных частот фрактальная модель становится неприменимой, видимо, из-за наличия в структуре алмазной поверхности выделенного направления, обусловленного следами полировки.

## ВЫВОДЫ

Для формирования на поверхности синтетических монокристаллов алмаза рельефных структур глубиной более 2 мкм перспективно использование двухступенчатого процесса реактивного ионного травления, состоящего из поочередно сменяющих друг друга травления поверхности в среде  $SF_6$  и пассивации в среде  $CF_4$ . Для анализа влияния обработки плазмой на рельеф алмазной поверхности может быть использована методика, основанная на анализе частотной зависимости спектральной плотности мощности экспериментальных АСМ-изображений, полученных с помощью АСМ на различных пространственных масштабах. Двухступенчатый процесс травления в  $SF_6$  и  $CF_4$  плазмах может применяться для дальнейшей планаризации поверхности алмаза после механической полировки.

Авторы благодарят К.С. Кравчука за АСМ-сканы. Работа выполнена в рамках госконтракта № 16.552.11.7014.

## ЛИТЕРАТУРА

1. Bormashov V., Volkov A., Tarelkin S., Terentiev S., Buga S., Teteruk D., Kuznetsov M., Blank V. // Proceedings of 2013 MRS Fall Meeting & Exhibit. Boston. 2013. P. 248.
2. Shvyd'ko Y., Stoupin S., Blank V., Terentyev S. // Nat. Photon. 2011. V. 5. P. 539-542.
3. Sorokin B. P., Kvashnin G. M., Volkov A. P., Bormashov V. S., Aksenkov V. V., Kuznetsov M. S., Gordeev G. I., Telichko A. V. // Appl. Phys. Lett. 2013. V. 102. P. 113507.
4. Арутюнов П.А., Толстикова А.Л., Демидов В.Н. // Зав. Лаб. Диагностика материалов. 1999. Т. 65. В. 9. С. 27-37; Arutunov P.A., Tolstikhina A.L., Demidov V.N. // Zav. Lab. Diagnostika materialov. 1999. V. 65. N 9. P. 27-37 (in Russian).
5. Senthilkumar M., Sahoo N.K., Thakur S., Tokas R.B. // Appl. Sur. Sci. 2005. V. 252. N 5. P. 1608-1619.
6. Wentorf R.H. // J. Chem. Phys. 1971. V. 75. P. 1833-1837.
7. Blank V.D., Kuznetsov M.S., Nosukhin S.A., Terentiev S.A., Denisov V.N. // Diam.&Relat. Mat. 2007. V. 16. P. 800-804.
8. Бормашов В.С., Голованов А.В., Волков А.П., Тарелкин С.А., Буга С.Г., Бланк В.Д. // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 2013. Т. 56. Вып. 7. С. 57-59; Bormashov V.S., Golovanov A.V., Volkov A.P., Tarelkin S.A., Buga S.G., Blank V.D. // Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol. 2013. V. 56. N 7. P. 57-59 (in Russian).
9. Kokkoris G., Panagiotopoulos A., Goodyear A., Cooke M., Gogolides E. // J. Phys. D: Appl. Phys. 2009. V. 42. N 5. P. 055209;
10. Thion F., Isord K., Planson D., Locatelli M-L., Schneider H., Koné S. // Proceedings of International Conference on Diamond and Carbon Materials. Granada. 2012. P1.104.

Т.В. Ершова, Т.Ф. Юдина, И.В. Братков, Н.Н. Смирнов, Н.Ю. Бейлина, Е.П. Маянов

## ВЛИЯНИЕ НАНОЧАСТИЦ ОКСИДА ГРАФЕНА НА МОРФОЛОГИЮ КЭП С ЦИНКОВОЙ МАТРИЦЕЙ

(Ивановский государственный химико-технологический университет,  
ОАО «НИИГрафит»  
e-mail:yudina@isuct.ru

*Исследовано влияние дисперсной фазы (ДФ) на морфологию поверхности композиционных электрохимических покрытий (КЭП) на цинковой матрице с наночастицами оксида графена.*

**Ключевые слова:** композиционные электрохимические покрытия, наночастицы оксида графена, морфология поверхности

К настоящему моменту имеется уже достаточное большое количество работ, посвященных исследованию композиционных покрытий с наночастицами различной природы [1-5]. Установлено, что включение наноразмерных частиц в композиционные электрохимические покрытия значительно повышает их эксплуатационные характеристики, такие как коррозионная стойкость, твердость, износостойкость, жаростойкость и пр. в зависимости от металлической матрицы [6].

В работе [7] была показана возможность получения доброкачественных по внешнему виду и сцеплению с основой КЭП с дисперсной наноразмерной фазой оксида графена из щелочного бесцианистого электролита цинкования состава: 8г/л ZnO, 120г/л NaOH, 4мл/л блескообразующей добавки «Цинкамин». Температура электролиза – 18-25 °С. Образцы получены при плотностях тока 0,5-3А/дм<sup>2</sup>, толщина покрытия составляла 6 мкм.

В настоящей работе исследовано влияние дисперсной фазы на морфологию осаждающихся в этих условиях КЭП.

### МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Дисперсную фазу вводили в электролит в виде водного коллоида, содержащего 0,005 г/л оксида графена (ГО), приготовленного механохимической обработкой окисленного графита, аналогично способу, описанному в [8]. Размер частиц твердой фазы определяли методом ДРС (динамическое рассеивание света) на приборе Malvern Zetasizer Nano ZS. Эквивалентный диаметр сферы частиц полученного оксида графена составил 70-100 нм. Коллоид вводили в готовый электролит цинкования в количестве от 20 до 150 мл/л. Для поддержания частиц ДФ во взвешенном состоянии и равномерного подвода к катоду использовали магнитные мешалки. Осаждение проводили на предварительно обезжиренные и активированные образцы из ламельного железа.

Исследование морфологии КЭП проводили с помощью атомно-силового микроскопа Solver P47-PRO. Сканировались различные участки поверхности покрытий с размерами 5x5мкм<sup>2</sup>, 10x10 мкм<sup>2</sup>, 25x25 мкм<sup>2</sup>.

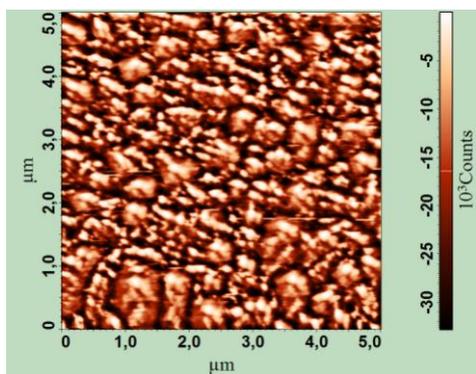
### РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

На рис. 1 представлены микрофотографии поверхности образцов покрытий, полученных из электролитов с различным содержанием оксида графена.

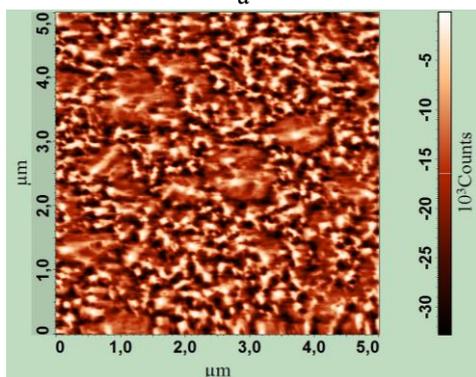
Видно, что структура покрытий изменяется в зависимости от содержания частиц дисперсной фазы в растворе. На всех исследуемых образцах можно выделить две основные группы частиц: крупные (0,5-0,6мкм) и более мелкие (0,1-0,2). На покрытиях без дисперсной фазы присутствуют обе группы частиц примерно в одинаковом количественном соотношении. При небольшом содержании водного коллоида оксида графена в электролите (20мл/л) на поверхности образцов заметны отдельные крупные включения на фоне значительно более мелких частиц (рис. 1,б). При дальнейшем повышении содержания ДФ в растворе заметная разница в размерах частиц исчезает.

С помощью профилометра 170622 была оценена шероховатость поверхности исследуемых покрытий. График зависимости величины шероховатости Ra – от содержания коллоида в электролите представлен на рис. 2.

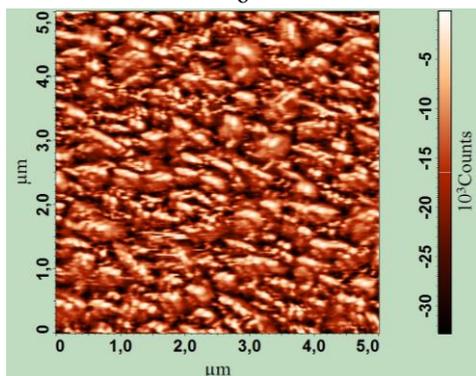
Данные по шероховатости, полученные с помощью профилометра аналогичны величинам, рассчитанным по программе Nova. Зависимость величины Ra от содержания ДФ носит экстремальный характер. При введении небольшого количества оксида графена в электролит цинкования шероховатость покрытий увеличивается практически в 2 раза, а затем постепенно снижается с увеличением его содержания.



а



б



в

Рис. 1. Микрофотографии образцов покрытий, полученных из электролитов: а - без ДФ; б - с коллоидом ГО, 20 мл/л; в - с коллоидом ГО, 150 мл/л

Fig. 1 Microphotos of samples obtained from electrolytes: а - without DPh, б - with GO colloid, 20 ml/L, в - with GO colloid, 150 ml/L

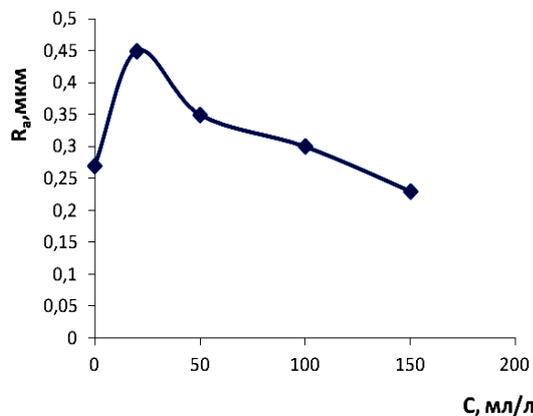
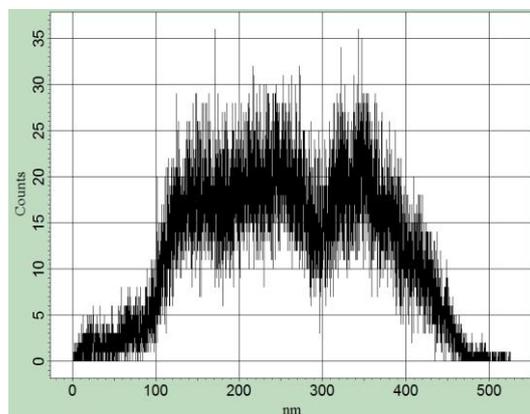


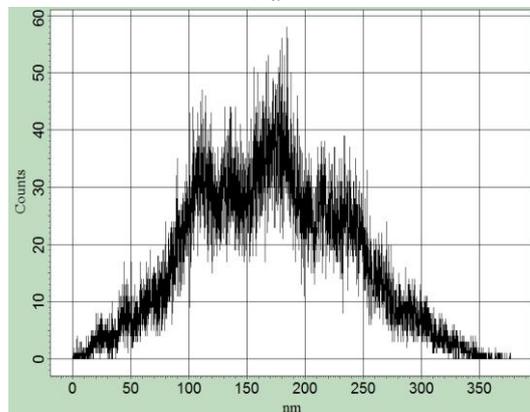
Рис. 2. Изменение R<sub>a</sub> при изменении содержания ДФ в электролите

Fig. 2 The change in R<sub>a</sub> under DPh content change in an electrolyte

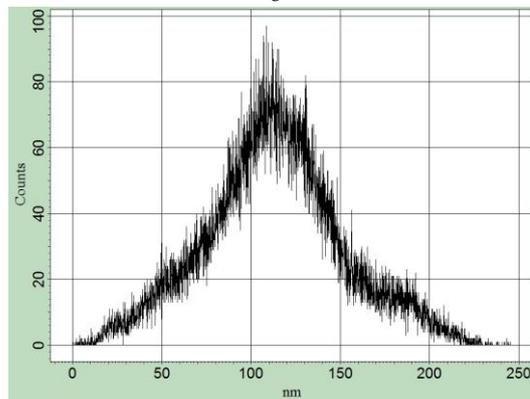
С помощью программы Nova были уточнены параметры кристаллов цинка на образцах с различным содержанием ДФ (таблица) и получена более полная картина их распределения по размерам (рис. 3).



а



б



в

Рис. 3. Распределение кристаллов цинка по размеру на поверхности образцов покрытий из электролитов: а - без ДФ; б - с коллоидом ГО, 20 мл/л; в - с коллоидом ГО, 150 мл/л

Fig. 3. Distribution of zinc crystals on the size on the surface of coating samples from electrolytes: а - without DPh, б - with GO colloid, 20 ml/L, в - with GO colloid, 150 ml/L

Согласно расчетным данным, покрытия из раствора без ДФ содержат различные по величине частицы с размером от 110 до 400 нм. На образцах из электролита с небольшим содержанием оксида

графена, наряду с частицами указанного размера, появляются и более крупные структурные единицы (рис. 3,б). При увеличении концентрации ДФ до 150 мл/л обнаружены, в основном, частицы (около 80%) с размером 90-120 нм.

*Таблица*

**Характеристики усредненных размеров кристаллов цинка в покрытиях**

**Table. Characteristics of averaged sizes for zinc crystals in coatings**

	Площадь, мкм <sup>2</sup>	Объем, мкм <sup>3</sup>	Максимальный размер по высоте, нм	Средний размер по высоте, нм	Диаметр, мкм
без ДФ	0,048	5,195	108,81	98,37	0,16
с коллоидом ГО 20мл/л	0,045	4,744	103,41	95,22	0,14
с коллоидом ГО 150мл/л	0,03	2,62	84,41	79,02	0,12

Включение дисперсной фазы приводит к изменению размеров кристаллов по всем параметрам. Особенно заметные изменения наблюдаются по высоте, площади и объему кристаллов. При введении в электролит оксида графена осадки становятся более мелкокристаллическими. Уменьшение размеров кристаллов происходит уже при концентрации коллоида в электролите 20 мл/л. Средний объем кристаллов покрытий из электролитов, содержащих 150 мл/л коллоида ГО уменьшается практически в 1,5 раза по сравнению с покрытиями без дисперсной фазы.

Таким образом, при увеличении содержания оксида графена в щелочном электролите при

получении КЭП на цинковой матрице приводит к образованию более мелкокристаллических осадков.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Сайфуллин Р.С., Водопьянова С.В., Данилова Н.А., Мингазова Г.Г., Фомина Р.Е. // Наукоем. технол. 2005. № 8-9. С. 92-97; Saifulin P.S., Vodopyanov N.A., Mingasova G.G., Fomina R.E. // Naukoymkie Tekhnologii. 2005. N 8-9. P. 92-97 (in Russian).
2. Fan H. // Key Eng. Mater. 2010. N 426-427. P. 399-402.
3. Ruidong X., Junli X., Lifang H., Zhongheng G. // Surface and Coat. Technol. 2008. V. 202. N 8. P. 1574-1579.
4. Витязь П.А., Урбанович В.С. // Изв. Акад. пром. экол. 2006. № 3. С. 14-15; Vityas P.A., Urbanovich V.S. // Izv. Akad. Prom. Ekol. 2006. N 3. P. 14-15 (in Russian).
5. Praveen B.M., Venkatesha T.V. // J. Alloys and Compounds. 2009. 482. N 1-2. P. 53-57.
6. Целуйкин В.Н. // Физикохимия поверхности и защита матер. 2009. Т. 45. № 3. С. 287-301; Tseluykin V.N. // Fiziko-khimiya poverkhnosti i zashchita materialov. 2009. V. 45. N 3. P. 287-301 (in Russian).
7. Ершова Т.В., Братков И.В., Яковлева Г.С., Юдина Т.Ф. // Сборник статей Всероссийской научно-технической конференции «Новые химические технологии. Защитные и специальные покрытия. Производство и применение». Пенза. Приволжский дом знаний. 2013. С. 59-62; Ershova T.V., Bratkov I.V., Iakovleva G.S. Yudina T.F. // Collection of Articles of all-Russia scientific technical conference "New chemicals technologies. Protective and special coatings. Production and use". Pensa. Volga house of knowledge. 2013. P. 59 – 62 (in Russian).
8. Юдина Т.Ф., Смирнов Н.Н., Братков И.В., Ершова Т.В., Строгая Г.М., Бейлина Н.Ю., Маянов Е.П., Елизаров П.Г. // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 2013. Т. 56. Вып. 7. С. 80-82; Yudina T.F., Smirnov N.N., Bratkov I.V., Ershova T.V., Strogaya G.M., Beiyliina N.Yu., Mayanov E.P., Elizarov P.G. // Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol. 2013. V. 56. N 7. P. 80-82 (in Russian).

Т.Ф. Юдина, И.В. Братков, Т.В. Ершова, Н.Н. Смирнов, Н.Ю. Бейлина, Е.П. Маянов

## ОПТИМИЗАЦИЯ РЕЖИМА ОКИСЛЕНИЯ ПРИРОДНОГО ГРАФИТА

(Ивановский государственный химико-технологический университет,  
ОАО «НИИГрафит»)  
e-mail:yudina@isuct.ru

*Рассмотрено влияние паровоздушной обработки бисульфата графита на свойства окисленного и терморасширенного графита. Установлено, что обработка паровоздушной смесью приводит к увеличению содержания интеркалатов, росту теплового эффекта разложения интеркалатов и значительному снижению насыпной плотности терморасширенного графита.*

**Ключевые слова:** окисленный графит, терморасширенный графит

## ВВЕДЕНИЕ

Углерод принято считать материалом XXI века, что обусловливается наличием большого количества его аллотропных модификаций, таких как графит, алмаз, нанотрубки, фуллерены и т.д., обладающих широким спектром физико-химических свойств, от сверхпроводимости до сверхтвердости и прочности. Среди всех веществ, обладающих 2D кристаллической решеткой, графит стоит на особом месте вследствие своей уникальной способности – образованию интеркалированных соединений (ИСГ) как акцепторного, так и донорного типа [1].

Среди соединений акцепторного типа наиболее важны для промышленного применения ИСГ с  $H_2SO_4$  и  $HNO_3$ . Азотная кислота обладает способностью самовнедрения в графитовую матрицу, для внедрения серной кислоты требуется наличие дополнительных окислителей, наиболее распространенными среди которых являются  $H_2O_2$ ,  $HNO_3$ ,  $KMnO_4$  и  $K_2Cr_2O_7$ . На основе интеркалированных соединений получают такие уникальные материалы как окисленный (ОГ) и терморасширенный графит (ТРГ). Эти материалы нашли свое применение при создании огнезащитных, уплотнительных и композиционных углеродных материалов, сорбентов органических веществ.

Очевидно, что успешное решение прикладных задач невозможно без развития фундаментальных исследований. В связи с этим, изучение закономерностей процессов образования и физико-химических свойств ИСГ, понимание взаимосвязи между условиями синтеза, составом, структурой и свойствами этих соединений является актуальной задачей исследований.

## МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Окисление природного графита (размер частиц 80 МЕШ) проводили в несколько стадий.

На первой стадии осуществляли химическое окисление природного графита в серной кислоте в присутствии ионов  $NO^+$  для повышения окислительной способности раствора, время процесса составляло 60 минут. Для повышения качества образующегося продукта, проводили его дополнительную обработку, заключающуюся в высокотемпературной обработке водяным паром или паровоздушной смесью в течение 15 мин. Далее проводили промывку ОГ до значения pH промывных вод 6-7. Полученный ОГ сушили в сушильном шкафу при температуре 80 – 100 °С.

Рентгенофазовый анализ образцов проводили на дифрактометре «ДРОН-3М» ( $CuK_{\alpha}$ -излучение,  $\lambda = 1,5405 \text{ \AA}$ ) в диапазоне 5 – 80°, с шагом сканирования 0,01°.

Синхронный термический анализ (СТА), сочетающий в себе термогравитометрию (ТГ) и дифференциальную сканирующую калориметрию (ДСК) с масс-спектроскопическим анализом выделяющихся газов, проводили с использованием комплекса СТА «NETZSCH STA 449 F Jupiter» совмещенного с масс-спектрометром QMS 403 D Aeolos, скорость нагрева образца составляла 5°С/мин.

Элементный анализ образцов проводили на анализаторе углерода, водорода, азота, серы и кислорода «Flash 1112 CHNS-O/MAS 200».

Состав и концентрацию поверхностных групп на образцах окисленного графита проводили с помощью рК-спектроскопии по методике описанной в работе [2].

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

В результате химического окисления графита образуется интеркалированное соединение графита (ИСГ) – бисульфат графита (БГ). Рентгенофазовый анализ показал, что синтезированный БГ имеет период идентичности  $I_c = 11,48 \text{ \AA}$ , что соответствует II ступени внедрения.

При термоударе ИСГ происходит резкий переход интеркалатов в газообразное состояние, что приводит к резкому увеличению их объема и созданию, тем самым, давления, необходимого для разрушения межплоскостных связей в графите. В результате происходит образование ТРГ. Для уменьшения содержания серы в получаемом ТРГ проводят дополнительную технологическую операцию – гидролиз бисульфата графита (БГ). При взаимодействии БГ с водой происходит частичный гидролиз интеркалатов, внедрение молекул воды и образование большого количества поверхностных функциональных групп (ПФГ). Однако такая операция требует большого расхода воды и несколько повышает насыпную плотность ТРГ. В данной работе нами была предложена замена операции гидролиза на обработку бисульфата графита паровоздушной смесью.

Для оценки влияния операции паровоздушной обработки на элементный состав и содержание поверхностных функциональных групп ОГ проведен анализ содержания углерода, серы, водорода, азота и кислорода, а также рК-спектроскопические исследования образцов ОГ. В табл. 1 и 2 приведены данные анализов.

Таблица 1

Данные элементного анализа ОГ  
Table 1. Data of GO elemental analysis

Образец	C, %	H, %	S, %	N, %	O, %
Без обработки	86,502	0,289	2,422	0,000	10,787
Обработка паром	90,243	0,066	1,718	0,000	7,973
Обработка пар+воздух	82,233	0,599	2,858	0,000	14,310

Таблица 2

Данные рК-спектроскопии образцов ОГ  
Table 2. Data of рК-spectroscopy of GO samples

Образец	рК	Концентрация ионогенной группы, ммоль/г	Суммарная концентрация ионогенных групп, ммоль/г
Без обработки	2	0,733	0,776
	8,9	0,011	
	9,2	0,015	
	9,4	0,012	
	9,7	0,007	
Обработка паром	6,1	0,045	0,088
	6,9	0,029	
	9,4	0,018	
Обработка пар+воздух	4,6	0,010	0,090
	5,9	0,031	
	7,8	0,026	
	9,4	0,021	

Полученные данные показывают, что гидротермальная обработка бисульфата графита способствует увеличению содержания в образце ОГ серы, кислорода и водорода, что говорит о протекании дополнительного окисления графитовой матрицы в процессе обработки. Стоит отметить, что данный эффект наблюдается только при обработке паровоздушной смесью. Обработка БГ водяным паром без доступа кислорода приводит к обратному эффекту, т.е. уменьшению содержания данных элементов в окисленном графите, что связано с восстановлением поверхности графита.

Анализ состава и содержания поверхностных групп ОГ, выполненный с помощью рК-спектроскопии подтверждает предыдущие результаты и показывает, что проведение паровоздушной обработки приводит к удалению с поверхности остатков серной кислоты и увеличению содержания фенольных групп, а также образованию карбоксильных и карбонильных групп. Стоит отметить, что обработка БГ только водяным паром не приводит к увеличению содержания серы и водорода в образце.

Выше отмечалось, что при термоударе происходит разложение внедренных веществ и ПФГ в ОГ. Для оценки влияния теплового эффекта их разложения были проведены термогравиметрические исследования. В табл. 3 и рисунке представлены результаты исследований.

Таблица 3

Данные ТГА и ДСК  
Table 3. Data of TGA and DSC

Образец	-ΔН, кДж/г	-Δm, %	d <sub>н</sub> , г/дм <sup>3</sup>
Без ГТО	0,546	11,97	12,0
ГТО пар	0,131	6,33	20,0
ГТО пар+возд	0,956	12,93	3,8

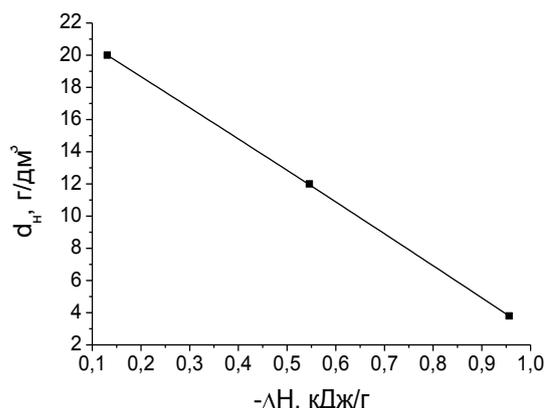


Рис. Зависимость насыпной плотности ТРГ от теплового эффекта разложения интеркалатов в ОГ (200 – 500°C)  
Fig. Dependence of thermally-expanded graphite bulk density on heat effect of intercalates decomposition in OG (200 – 500°C)

Результаты проведенных исследований подтверждают положительное влияние паровоз-

душной обработки на свойства синтезируемого окисленного графита. Потеря массы образца и экзотермический эффект при термическом разложении интеркалатов и ПФГ выше для образца ОГ после обработки паровоздушной смесью, наименьшие значения принадлежат образцу ОГ, обработанному паром. Насыпная плотность ТРГ линейно зависит от теплового эффекта разложения ИСГ и ПФГ.

#### ВЫВОДЫ

Обобщая полученные результаты, можно констатировать факт положительного эффекта гидротермальной обработки БГ на качество образующегося окисленного графита. Проведение операции обработки паровоздушной смесью способствует увеличению количества внедренных интеркалатов и поверхностных групп в ОГ, что, в свою очередь, приводит к значительному снижению насыпной плотности ТРГ. Однако стоит отметить, что обработка БГ водяным паром без доступа кислорода приводит к противоположному действию, т.е. увеличению насыпной плотности.

Вероятно эффект паровоздушной обработки связан с каталитическим действием кислорода в воздухе, регенерирующим окислитель непосредственно в межслоевом пространстве графита.

Для поиска оптимальных режимов предлагаемой операции необходимо дополнительное исследование влияния соотношения пар/воздух на свойства образующегося ОГ, а также изучение протекающих при этом физико-химических процессов.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. **Сорокина Н.Е.** Интеркалированные соединения графита с кислотами. Автореферат дисс. ... д.х.н. Москва. МГУ им. М.В. Ломоносова 2007. 46 с.;  
**Sorokina N.E.** Graphite intercalation compounds with acids. Dissertation for doctor degree on chemical sciences. Moscow. MSU. 2007. 46 p. (in Russian).
2. **Пухов И.Г., Смирнова Д.Н., Ильин А.П., Смирнов Н.Н.** // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 2012. Т. 55. Вып. 12. С. 117-122;  
**Pukhov I.G., D.N. Smirnova, Il'in A.P., Smirnov N.N.** // Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol. 2012. V. 55. N 12. P. 117-122 (in Russian).

УДК 608.1

**С.А. Урванов\*, Ю.Л. Альшевский\*, М.А. Хасков\*, А.Р. Караева\*, В.З. Мордкович\*, Д.Н. Черненко\*\***

### ИССЛЕДОВАНИЕ МЕХАНИЧЕСКИХ СВОЙСТВ УГЛЕРОДНОГО ВОЛОКНА ПРИ ЕГО МОДИФИКАЦИИ ФУЛЛЕРЕНАМИ

(\*Технологический институт сверхтвердых и новых углеродных материалов,

\*\*ОАО «НИИГрафит»)

e-mail: sychusa@yandex.ru

*Представлены данные о модификации фуллеренами углеродных волокон. Данное углеродное наноструктурное покрытие изучено методами растровой электронной микроскопии и КР-спектроскопии. Исследовано влияние модификации на физико-механические свойства композиционных материалов на основе углеродных волокон. Обнаружено увеличение прочности на разрыв монофиламентов модифицированного углеродного волокна по сравнению с исходным углеродным волокном.*

**Ключевые слова:** углеродные волокна, фуллерены, композиционные материалы

Фуллерены и фуллереноподобные материалы представляют собой гигантские каркасные однослойные либо многослойные молекулы, состоящие из сочетания углеродных гексагонов и пентагонов. В твердом состоянии эти молекулы существуют в форме кубических молекулярных кристаллов (фуллеритов). Фуллереновые наноструктуры, в частности  $C_{60}$ , хорошо растворяются в ароматических углеводородах и ряде других орга-

нических растворителей, например, декалине [1]. Фуллерены полимеризуются под воздействием видимого или ультрафиолетового излучения (лазерного или электронного луча). При этом фуллерен переходит в плохо растворимую фотополимеризованную фазу [2], а между молекулами фуллеренов формируются прочные ковалентные связи. Присутствие кислорода ингибирует фотополимеризацию фуллерена [3], во избежание чего экспе-

рименты с фуллеренами проводят в инертной среде или вакууме. Переход фуллеренов в нерастворимое состояние в присутствии кислорода также может представлять интерес, например, с точки зрения литографических применений [4]. В работе [5] фотополимеризация начинается при облучении с интенсивностью в диапазоне от 1 до 100 Вт/см<sup>2</sup>, однако, в статье [6] отмечается, что при интенсивности облучения выше 17 Вт/см<sup>2</sup> начинается происходить процесс термодеструкции полимерной фазы за счет нагрева лазером. В работе [7] авторы готовили раствор функционализированных многостенных нанотрубок. Затем функционализированные карбоксильной и октадециламиной группами нанотрубки в комплексе с C<sub>60</sub> подвергали микроволновому излучению. Авторы статьи на основании ИК и КР-спектров показали, что между УНТ и C<sub>60</sub> существует связь и возможна полимеризация C<sub>60</sub>. В статье [8] рассматривается возможность использования композитных углеродных пленок на основе фуллерена для создания пленки для обдирки. Предложены некоторые технологические решения по приготовлению таких пленок. КР-спектроскопия и атомно-силовая микроскопия были использованы для исследования свойств фуллереновых и композитных углеродных пленок, получаемых испарением фуллеренового порошка C<sub>60</sub>.

В работе [9] нами была установлена возможность изменения механических свойств углеродного волокна путем модифицирования его фуллереном. Соответствующий метод упрочнения волокна был запатентован (регистрационный № 2012155621).

Целью настоящей работы являлась разработка способа модификации углеродных волокон различных марок фуллеренами и исследование структуры полученных модифицированных углеродных волокон.

#### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В исследовании были использованы следующие марки волокон: УКН-5000, УКН-12000, Ровилон-5 и ТГН-2М.

Для пропитки углеродных волокон использовали фуллерен C<sub>60</sub> (с содержанием C<sub>60</sub> не менее 99,98 масс. %), синтезированный в ИМХ РАН (г. Нижний Новгород). В качестве растворителя C<sub>60</sub> был выбран толуол. По данным литературы [10], предельная растворимость C<sub>60</sub> в толуоле составляет 2,8 – 4 г/л при 0°C. Пропиточный раствор фуллерена готовили из расчета предельной растворимости. Известно также [11, 12], что фуллерены активно взаимодействуют с кислородом, поэтому все операции проводили в потоке аргона.

Раствор фуллерена готовили следующим образом: в аргоновый бокс вносили 100 мг фуллерена в емкость для образцов, в другую емкость отмеряли 30 мл толуола, через который пробулькивали аргон в течение 10–15 мин. Затем толуол вливали в емкость с фуллереном. Емкость герметизировали; растворяли фуллерены в толуоле в течение 5 ч при температуре 21°C. Пропитка углеродных волокон раствором фуллерена в толуоле включала следующие операции: образцы углеродного волокна марок Ровилон-5, УКН-5000, УКН-12000 и ТГН-2М помещали в раствор фуллерена; пространство над раствором фуллерена с углеродными нитями в растворителе заполняли аргоном и герметизировали; пропитывали в течение суток при температуре 0°C; каждый образец помещали в стеклянную трубку; удаляли остатки растворителя в потоке аргона, затем герметизировали трубку; пропитанные фуллеренами углеродные волокна облучали лазером с длиной волны 514 нм и интенсивностью 10,3 Вт/см<sup>2</sup>.

Для исследований экспериментальных образцов углеродного волокна, модифицированного фуллеренами, использовалась установка для получения спектров комбинационного рассеяния света (КР-спектроскопия) с микроскопической приставкой на базе спектрометра TRIAX 552 (Jobin Yvon) и детектора CCD Spec-10, 2КВUВ (2048x512).

#### РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Методом КР-спектроскопии проведен анализ спектров экспериментальных образцов, модифицированных фуллеренами углеродных волокон марок Ровилон-5, УКН-5000 и ТГН-2М. График полученного спектра комбинационного рассеяния образцов на примере волокна марки Ровилон-5 представлен на рис. 1.

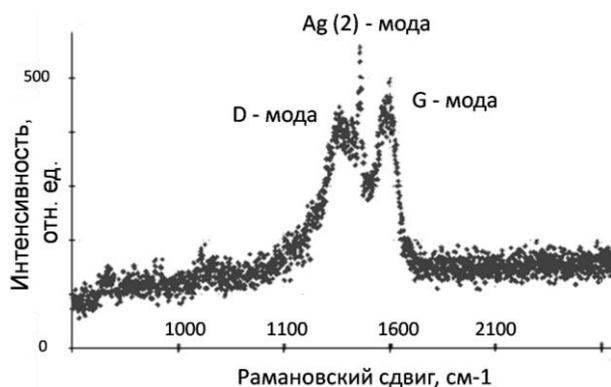


Рис. 1. КР-спектр образца углеродного волокна Ровилон-5 с нанесённым C<sub>60</sub>

Fig. 1. Raman spectrum of the carbon fiber of Rovilon-5 brand covered with C<sub>60</sub>

Сравнительный анализ колебательных спектров образцов показал, что при нанесении

фуллерена на углеродное волокно на спектре появляется  $A_{g(2)}$ -мода фуллерена в дополнение к D-моду и G-моду исходного волокна. Положения  $A_{g(2)}$ -моды фуллерена для части исследованных образцов представлены в табл. 1.

Таблица 1

Положения  $A_{g(2)}$ -моды фуллерена в исследованных образцах

Table 1.  $A_{g(2)}$ -mode position at Raman spectra of studied carbon fiber samples

Тип волокна	Доза облучения, кДж/см <sup>2</sup>	Волновое число $A_{g(2)}$ -моды, см <sup>-1</sup>	
		необлученный образец	облученный образец
Ровилон-5	23	1464(1) 1457(1)	1458(1)
Ровилон-5	51	1458(1)	1458(1)
УКН-5000	51	$A_{g(2)}$ -моды не наблюдается	
УКН-5000	23	–	1458(1)

Согласно [7], наиболее интенсивная  $A_{g(2)}$ -мода фуллерена наблюдается при 1469 см<sup>-1</sup>, а при фотополимеризации молекул фуллерена интенсивность данной моды уменьшается одновременно с появлением и увеличением интенсивности при 1458 см<sup>-1</sup>. Из табл. 1 видно, что  $A_{g(2)}$ -мода образцов после облучения лазером смещается в область более низких частот, что указывает на полимеризацию фуллерена. Таким образом, появление колебаний КРС в области 1400–1500 см<sup>-1</sup> на исследованных образцах после облучения лазером, во-первых, свидетельствует о наличии фуллерена на поверхности волокон, а во-вторых, подтверждает его полимеризацию.

В случае ТГН-2М наблюдаются наиболее интенсивные D-пики и G-пики углеродного волокна, на фоне которых фиксируются незначительные колебания  $A_{g(2)}$ -моды фуллерена. При этом стоит отметить, что на КР-спектрах Ровилона-5 фиксируются отчетливые D- и G-моды. В случае УКН-5000, интенсивность  $A_{g(2)}$ -моды фуллерена относительно D- и G-мод углеродного волокна больше, чем для случая с ТГН-2М.

Вследствие того, что интенсивность КР-спектров при одинаковых условиях пропорциональна количеству вещества, на котором происходит рассеяние, можно предположить, что Ровилон-5 наиболее равномерно покрыт слоем фуллерена, чем УКН-5000, а тем более чем ТГН-2М. Анализ данных КР-спектров косвенно подтверждают данные, полученные методом SEM (рис. 2). Исследование SEM производили на приборе JEOL JSM 7600F с ускоряющим напряжением 15 кВ и с разрешением до 1 нм.

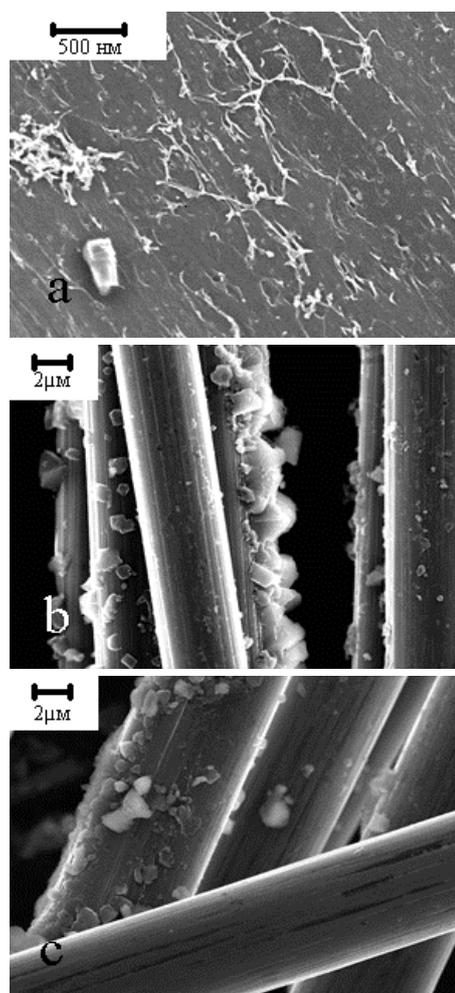


Рис. 2. SEM изображения образцов углеродного волокна с фуллеренами, полученных на основе: а - ТГН-2М; б - Ровилон-5; в - УКН-5000

Fig. 2. SEM images of the carbon fiber samples modified with fullerenes based on a - TGN-2M; b - Rovilon; c - UKN-5000

На облученных образцах наблюдаются кристаллические образования, которые имеют различную форму и размер в зависимости от марки образца и условий облучения. Кристаллические образования представляют собой агломераты фуллеренов, которые формируются в процессе облучения. При этом происходит агломерация фуллеренов в ассоциаты различной формы. Образующиеся агломераты фуллеренов скапливаются, в основном, на дефектных поверхностях волокна. На поверхности волокна марки ТГН-2М практически отсутствуют крупные кристаллические образования и видны паутиноподобные стяжки (рис. 2а).

На рис. 2б видно, что образец, полученный на основе Ровилона-5, наиболее равномерно и интенсивно покрыт наростами – кристаллическими образованиями, имеющими различную форму и размер (предположительно кристаллы фуллерита), чем УКН-5000 (рис. 2с), а тем более чем ТГН-2М (рис. 2а).

Испытания прочностных и упруго-дефор-

мированных свойств образцов проводили на универсальных машинах Z010 Zwick/Roell и Tinius Olsen h5ks. В табл. 2 представлены данные физико-механических испытаний для образцов углеродного волокна с фуллеренами и, в качестве данных для сравнения, параметры исходных волокон.

**Таблица 2**

**Характеристики опытных образцов исходных и модифицированных углеродных волокон**  
**Table 2. Mechanical properties of the samples of pristine carbon fibers and carbon fibers**

Маркировка образца	Углеродные волокна		
	$\sigma$ , МПа	$E$ , ГПа	$\epsilon$ , %
УКН-5000 + C <sub>60</sub>	3182,1	192,9	1,94
Ровилон-5 + C <sub>60</sub>	5473	262	2,1
Маркировка образца	Углеродные волокна		
	$\sigma_0$ , МПа	$E_0$ , ГПа	$\epsilon_0$ , %
ТГН-2М + C <sub>60</sub>	1020	37,4	2,76
Ровилон-5 + C <sub>60</sub>	4291	229	1,88
УКН + C <sub>60</sub>	3035	212	1,42
УКН-12000 + C <sub>60</sub>	4211	195	–
ТГН-2М	1422	44,0	3,28
Ровилон-5	5076	268,8	1,91
УКН-5000	2691,5	340,7	0,8
УКН-12000	3074	225	–

**Таблица 3**

**Механические характеристики образцов композитов на основе исходных и модифицированных углеродных волокон**  
**Table 3. Mechanical properties of the samples of composites based on pristine carbon fibers and on carbon fibers modified with fullerenes**

Маркировка образца	Углепластик (холодное прессование)		
	$\sigma$ , МПа	$E$ , ГПа	$\epsilon$ , %
УКН-5000 + C <sub>60</sub>	634,53	28,43	0,81
Ровилон-5 + C <sub>60</sub>	652,99	23,57	1,03
Маркировка образца	Углепластик (горячее отверждение)		
	$\sigma$ , МПа	$E$ , ГПа	$\epsilon$ , %
Ровилон-5 + C <sub>60</sub>	60,1	6,14	–
УКН-5000 + C <sub>60</sub>	184,74	11,72	–
Ровилон-5	177	8,34	–
УКН-5000	196,4	11,36	–

Для изготовления углепластиков на основе волокна с фуллеренами применялся метод холодного отверждения. В качестве связующего при изготовлении композитных материалов данным методом был выбран пропиточный двухкомпонентный компаунд, состоящий из двух частей: эпоксидной смолы ЭД-20 и полиамидной смолы ПО-300, в качестве отвердителя. Образцы прессовались и отверждались без применения температуры. Данные по механическим свойствам полученных композитов приведены в табл. 3.

Анализ характеристик образцов моново-

локон углеродных волокна марок Ровилон-5, УКН-5000 и УКН-12000 до и после обработки их фуллеренами показал, что при практически неизменном диаметре прочность филамента  $\sigma$  с фуллеренами повышается на 18–40%. Значение модуля упругости  $E$  в то же время уменьшается. Наблюдается также повышение удлинения  $\epsilon$  при разрыве у обработанного фуллеренами волокна, что следует оценивать положительно с точки зрения работоспособности армированного композита под предельными силовыми нагрузками и увеличения прочности на смятие.

Следует отметить, что прочность композитов на основе модифицированного волокна практически во всех случаях оказалась ниже, чем для композитов на основе исходных углеродных волокон тех же типов. Вероятно, введение фуллеренов способствует уменьшению числа дефектов, которые обеспечивают повышенные адгезионные свойства филаментов по отношению к полимерной матрице.

#### ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Проведена модификация углеродных волокон фуллеренами и исследовано ее влияние на механические свойства волокон и волокнистых композитов на их основе.

С помощью сканирующей электронной микроскопии установлено присутствие на углеродном волокне кристаллических наноструктурных образований на его неровностях и дефектах. Методам КР-спектроскопии подтверждено, что образования на поверхности волокна содержат фуллерен и установлено, что при облучении происходит его полимеризация. Таким образом, фуллерены «залечивают» дефекты поверхности углеродного волокна, что, впоследствии, обеспечивает более высокую прочность на разрыв монофиламентов. Увеличение прочности происходит, в среднем, на 18%, а в некоторых случаях достигает 40%. Модуль упругости, напротив, уменьшается по сравнению с величиной для исходного волокна. Интересно отметить, что максимальное удлинение  $\epsilon$  резко возрастает из-за модификации фуллеренов.

Композиты с фуллерен-модифицированным углеродным волокном показали на 20% более низкую прочность на растяжение, чем композит с исходным волокном. Это наблюдение противоречит тому, что сами модифицированные филаменты более прочные. Вполне возможно, что введение фуллерена, сопровождающееся «залечиванием» дефектов, ослабляет адгезию между волокном и матрицей, в результате чего прочность композита понижается.

При изготовлении композиционных мате-

риалов на основе углеродного волокна, в первую очередь, пытаются развить его поверхность при помощи различных окислительных обработок. Но существуют и альтернативные методы развития поверхности волокна, например, выращивание на ней углеродных нанотрубок. Несмотря на положительный эффект увеличения площади межфазного контакта за счет нанотрубок, этот способ приводит к повышенной дефектности волокна и сильному снижению его механических свойств. Таким образом, обработку фуллеренами следует использовать в комплексе с другими модификациями углеродного волокна для создания композиционных материалов нового поколения.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Dresselhaus M.S., Dresselhaus G., Eklund P.C. Science of Fullerenes and Carbon Nanotubes. Academic press, San Diego, California, USA. 1996. 965 p.
2. Rao A.M., Zhou P., Wang K.A. // Science. 1993. V. 259. N 5097. P. 955-957
3. Компанец В.О., Мельник Н.Н., Хесс Б., Чекалин С.В. // Письма в ЖЭТФ. 1998. Т. 68. Вып. 4. С. 320-325; Kompanets V.O., Melnik N.N., Khess B., Chekalin S.V. // Pisma v ZhETF. 1998. V. 68. N 4. P. 320-325 (in Russian).
4. Макарова Т.Л., Сахаров В.И., Серенков И.Т., Вуль А.Я. // Физика твердого тела. 1999. Т. 41. Вып. 3. С. 554-558; Makarova T.L., Sakharov V.I., Serenkov I.T., Vul A.Ya. // Fizika tverdogo tela. 1999. V. 41. N 3. P. 554-558 (in Russian).
5. Иванов А.Л., Маврин Б.Н., Матвеев Ю.А. // Квантовая электроника. 1998. Т. 25. № 8. С. 709-711; Ivanov A.L., Mavrin B.N., Matveets Yu.A. // Kvantovaya elektronika. 1998. V. 25. N 8. P. 709-711 (in Russian).
6. Sakai M., Ichida M., Nakamura A. // Fulleren Science and Technology. 2001. V. 9. N 3. P. 351-361.
7. Li C., Chen Y., Ntim S.A., Mitra S. // Appl. Phys. Lett. 2010. V. 96. N 14. P. 143303.
8. [http://www.fulleren.com/item\\_composite\\_fulleren\\_in\\_films.php](http://www.fulleren.com/item_composite_fulleren_in_films.php).
9. Урванов С.А., Хасков М.А., Альшевский Ю.Л. // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 2013. Т. 56. Вып. 7. С. 116-119; Urvanov S.A., Khaskov M.A., Alshevskiy Yu.L. // Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol. 2013. V. 56. N 7. P. 116-119 (in Russian).
10. Semenov K.N., Charykov N.A., Keskinov V.A. // J. Chem. Eng. Data. 2010. V. 55. N 1. P. 13-36.
11. Мастеров В.Ф. // Соросовский образовательный журнал. 1997. № 1. С. 92-99; Masterov V.F. // Sorosovskiy obrazovatelnyy zhurnal. 1997. N 1. P. 92-99 (in Russian).
12. Werner H., Wohlers M., Herein D. // Fullerenes, Nanotubes and Carbon Nanostructures. 1993. V. 1. N 2. P. 199-219.

УДК 621.382

Б.П. Сорокин, Г.М. Квашнин, В.С. Бормашов, А.П. Волков, А.В. Теличко,  
Г.И. Гордеев, А.В. Голованов

### ТЕХНОЛОГИЯ ИЗГОТОВЛЕНИЯ СВЧ ПЬЕЗОЭЛЕКТРИЧЕСКИХ ПРЕОБРАЗОВАТЕЛЕЙ НА ОСНОВЕ ПЛЕНКИ AlN, НАНЕСЕННОЙ НА ПОДЛОЖКУ ИЗ СИНТЕТИЧЕСКОГО МОНОКРИСТАЛЛА АЛМАЗА

(Технологический институт сверхтвердых и новых углеродных материалов)  
e-mail: bpsorokin2@rambler.ru

*Разработана технология магнетронного напыления пьезоэлектрических пленок из нитрида алюминия и металлических электродов на подложки из синтетического монокристалла алмаза. Для создания электродных структур с заданной топологией применялись методы фотолитографии. Структура пленок изучалась методами рентгеновской дифракции, атомно-силовой и растровой электронной микроскопии.*

**Ключевые слова:** пьезоэлектрическая пленка AlN, синтетический монокристалл алмаза, магнетронное напыление

#### ВВЕДЕНИЕ

В последнее десятилетие имеется тенденция к миниатюризации приборов и устройств на сверхвысоких частотах (СВЧ). Так, разработка высокочастотных акустических резонаторов, в

которых используют высшие обертоны (High overtone Bulk Acoustic Resonator (НВАР)), производится на основе слоистых структур типа Me1/пьезоэлектрическая пленка/Me2/звукопровод, где Me1/пьезоэлектрическая пленка/Me2 – электромеханический преобразователь, необходимый

для возбуждения акустических колебаний. Акустические свойства таких резонаторов на объемных акустических волнах (ОАВ-Р) в наибольшей степени зависят от материала подложки. Чем тоньше пьезоэлектрическая пленка, тем потенциально достижимы более высокие рабочие частоты устройства. Общий вид ОАВ-резонатора показан на рис. 1. С целью повышения частот и добротности таких резонаторов используются такие высокодобротные материалы, как сапфир [1-3], алмаз [4], гранат [5] и др. В работе [3] было изучено влияние формы и размеров электродов на параметры данного устройства. Нанесение пленки AlN на подложку из алмаза изучалось в работах [6,7].

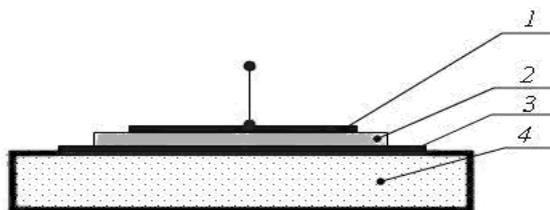


Рис. 1. Общая схема ОАВ-резонатора: 1 – внешний электрод; 2 – пьезоэлектрическая плёнка нитрида алюминия AlN; 3 – внутренний электрод; 4 – алмазная подложка  
Fig. 1. Overview of BAW resonator: 1 – top electrode; 2 – piezoelectric film of aluminum nitride AlN; 3 – bottom electrode; 4 – diamond substrate

Нами в качестве подложки был предложен синтетический монокристалл алмаза Па типа с ориентацией (100) главных поверхностей пластины. Для наилучшего акустического согласования в данной работе материалом пьезоэлектрической пленки был выбран AlN. В данной работе для электродов использовали различные металлы Mo, Al, Au, W, Cu, Ag, Pt. Расчеты показали, что акустическое сопротивление молибдена делает его наиболее пригодным материалом внутреннего электрода. Применение Pt электродов более оправданно для устройств, которые должны быть работоспособными при высоких температурах, тогда как окисление Mo существенно увеличивает его электрическое сопротивление уже при температурах выше 200 °С и приводит к полному отказу ОАВ-Р при 300 °С. Материал внешнего электрода не влияет существенно на параметры ОАВ-Р. Однако, чтобы массовая нагрузка была минимальной, следует изготавливать внешний электрод из лёгкого металла с хорошей проводимостью и минимальной толщиной. Таким требованиям удовлетворяет алюминий.

Поскольку технология изготовления ОАВ-Р включает в себя многостадийный комплекс физико-химических процессов, необходимо было осуществлять пошаговый контроль получаемых

результатов, для чего использовали методы рентгеновской дифракции, атомно-силовой (АСМ) и растровой электронной микроскопии (РЭМ).

Целью данной работы была отработка технологий изготовления ОАВ-Р, включая подготовку подложек, нанесение тонких проводящих и пьезоэлектрических пленок, получение электродных структур с заданной топологией.

#### МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

В качестве подложек использовали полированные алмазные пластины с плоскопараллельностью противоположных граней (отклонение от плоскопараллельности – не более 1 мкм/см), изготовленные из (100) ориентированных синтетических монокристаллов Па типа с низким содержанием азота и других примесей. Контроль кристаллографической ориентации осуществляли с помощью рентгеновского дифрактометра с точностью  $\pm 10'$ . Шероховатость полированных поверхностей проверялась с помощью метода атомно-силовой микроскопии на установке Ntegra Prima и находилась в пределах  $R_a \leq 15$  нм. Предварительная отмывка образцов перед нанесением тонких пленок производилась в ультразвуковой ванне с последовательным использованием поверхностно-активных веществ, ацетона и изопропилового спирта. Нанесение металлических электродов и пьезоэлектрической пленки AlN производилось методом магнетронного напыления на установке AJA ORION 8. В качестве мишеней использовали диски, изготовленные из металлов высокой чистоты (99,9 %). Используемые в процессе синтеза пленок AlN газы имели чистоту 99,998 %. Чистые алмазные пластины  $4 \times 4$  мм<sup>2</sup> помещались в специальные колодцы, в которых могли устанавливаться маски для создания необходимых конфигураций наносимых слоев. В случае необходимости нанесения электродных структур с заданной топологией и/или микронных размеров применялся метод фотолитографии, как стандартной, так и взрывной. Фотолитография производилась на установке лазерной литографии Heidelberg  $\mu$ PG 101.

Вместе с пластинами алмаза на столике напылительной установки размещались образцы-спутники из монокристаллического кремния или стекла для последующего контроля параметров напыляемых пленок. Базовый вакуум рабочего объема в установке AJA ORION 8 лучше  $5 \cdot 10^{-7}$  Торр обеспечивался вакуумным крионасосом. Слои металлизации наносились при температуре около 300 °С при давлении аргона  $(5 \dots 10) \cdot 10^{-3}$  Торр. Длительность напыления металлических электродов составляла от 10 до 30 мин. Слой нитрида алюминия на пластину из монокристалла

алмаза с внутренним электродом наносился реактивным распылением с добавлением в рабочую камеру азота, для формирования необходимых конфигураций пленок AlN использовались металлические защитные маски. Длительность напыления слоев нитрида алюминия составляла 10 – 120 часов, при этом пленки AlN имели толщины от 0,7 до 5,5 мкм. Были изучены процессы формирования пленок AlN на различных металлических подложках, а также непосредственно на поверхности (100) монокристалла алмаза. Во всех исследованных случаях получали устойчивый рост кристаллитов AlN с преимущественной ориентацией (002). Однако использование золота в качестве нижнего электрода приводит к нарушению целостности пленки AlN. В качестве материала внешнего электрода, как правило, наносили алюминий с толщиной до 200 нм. Контроль качества, толщины и морфологии пленок AlN производился на образцах-спутниках на подложках из кремния и стекла методами рентгеновской дифрактометрии, атомно-силовой и растровой электронной микроскопии. Для контроля качества атомной структуры образец-спутник помещался на гониометрическую приставку порошкового дифрактометра для исследования структуры поликристаллических образцов TETA ARL X'TRA. Экспериментальные АСМ-изображения поверхности AlN получены на измерительной системе Ntegra Prima.

### РЕЗУЛЬТАТЫ

Дифрактограмма образца-спутника была проанализирована на предмет обнаружения рефлекса (002) нитрида алюминия, соответствующего необходимой ориентации осей кристаллитов пленки AlN перпендикулярно плоскости подложки. Рентгеновская дифрактограмма образца-спутника AlN/Mo/(100) Si показана на рис. 2. Применение в образцах-спутниках в качестве подложки стекла вместо кремния оказалось более удобным для анализа кристаллографической структуры AlN по причине отсутствия рефлексов, связанных с кристаллической структурой подложки. Показателем качества пленки AlN является наличие рефлексов, указывающих на определенную ориентацию кристаллитов AlN в синтезированной пленке. Такими рефлексами для гексагональной структуры AlN являются линии (002) и (004). Если имеются дополнительные рефлексы, говорят о наличии проекции кристаллитов AlN на базовую плоскость. Количественно преимущественную ориентацию кристаллитов оценивают, измеряя полную ширину дифракционной линии (002) на половине высоты (ПШПВ). Из рис. 2 следует, что, помимо линии (002), присутствуют

рефлексы (100) и (110), что указывает на нежелательную проекцию ориентации кристаллитов AlN параллельно плоскости подложки. Полная ширина линии (002) на половине высоты для образца-спутника AlN/Mo/(100) Si оказалась равной ПШПВ = 0,19°. Для всех остальных исследуемых образцов ПШПВ не превышала 0,2°.

Для контроля толщины пленки AlN поперечный скол образца-спутника помещался в измерительную камеру сканирующего электронного микроскопа JSM-7600F. В целях исследования морфологии пленки AlN производилась съемка верхней поверхности образца. Типичная микрофотография верхней поверхности образца-спутника с преимущественной ориентацией (002) кристаллитов нитрида алюминия показана на рис. 3.

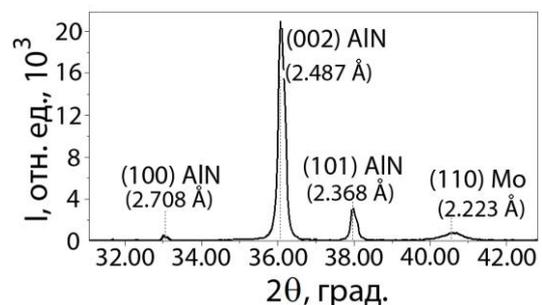


Рис. 2. Рентгеновская дифрактограмма образца-спутника AlN/Mo/(100) Si

Fig. 2. X-ray diffraction pattern of the AlN/Mo/(100) Si probe specimen

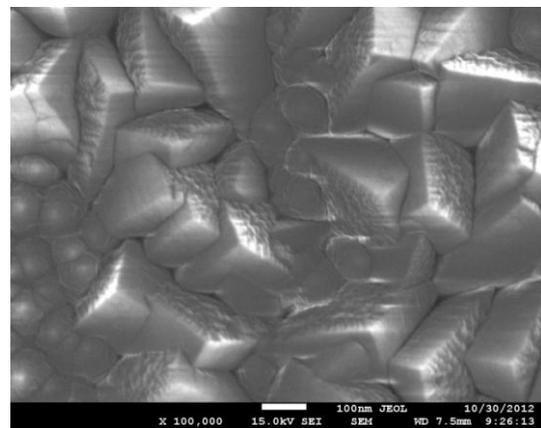


Рис. 3. РЭМ-микрофотография верхней поверхности образца-спутника AlN/Mo/(100) Si. Увеличение 100000

Fig. 3. SEM micrograph of the top surface of the AlN/Mo/(100) Si probe specimen. Magnification is 100000

На рис. 4 показан поперечный скол образца-спутника AlN/Pt/Si, на котором были получены РЭМ спектры волно-дисперсионного анализа с целью определения локального химического состава. Результаты показаны в табл. 1. Спектры 3 – 5, снятые в пределах пленки AlN, показывают примерное соответствие стехиометрическому соотношению для AlN, хотя некоторые отклонения в

пределах толщины пленки имеются.

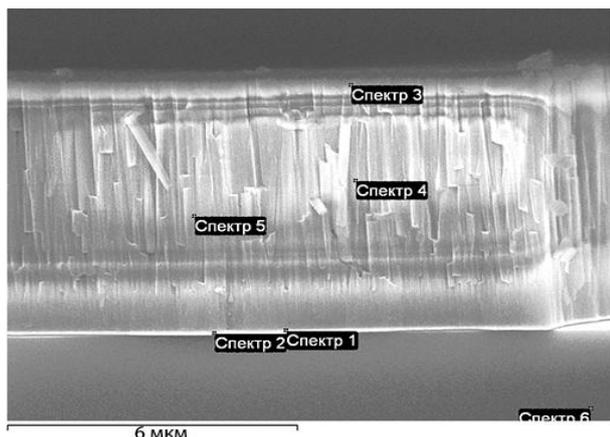


Рис. 4. Результаты электронно-микроскопических исследований химического состава поперечного скола экспериментального образца спутника AlN/(100) Si

Fig. 4. The results of scanning electron microscopy studies of the chemical composition of the cross section of the AlN/(100) Si probe specimen

Таблица 1

**Химический состав образца-спутника AlN/(100) Si (весовые проценты)**

**Table 1. The chemical composition of the AlN/(100) Si probe specimen (weight percentages)**

Спектр	N	O	Al	Si	Pt	Al/N
Спектр 1	15,47	2,32	54,59	4,07	23,55	1,83
Спектр 2	17,92	2,59	59,70	3,34	16,45	1,73
Спектр 3	40,33	7,05	52,40	0,21	-	0,7
Спектр 4	18,91	1,05	78,97	1,07	-	2,2
Спектр 5	15,14	1,48	81,27	2,10	-	2,9
Спектр 6	6,11	0,76	4,50	86,91	1,72	-

Примечания: 1) Нумерация спектров соответствует рис. 4. 2) Идеальное стехиометрическое соотношение для AlN равно  $Al/N = 1,86$

Notes: 1) The numeration of the spectra is shown in fig.4. 2) The proper stoichiometric ratio for AlN is equal to  $Al/N = 1.86$

Для исследования морфологии и шероховатости поверхности пленок нитрида алюминия и определения их толщин применяли метод атомно-силовой микроскопии. Данное исследование особенно важно при многослойном напылении для контроля воспроизводимости результатов на всех стадиях технологического процесса. Методом АСМ на измерительной системе Ntegra Prima были получены следующие параметры шероховатости пленки AlN:

1)  $R_a$  – среднее арифметическое отклонение всех точек профиля шероховатости от средней линии на длине оценки по ISO 4287/1-1997;

2)  $R_{ms}$  – среднеквадратичная шероховатость по ISO 4287/1-1997;

3)  $R_z = 1/5(Z_{max1} + Z_{max2} + Z_{max3} + Z_{max4} + Z_{max5} - Z_{min1} - Z_{min2} - Z_{min3} - Z_{min4} - Z_{min5})$  – шероховатость поверхности по выбранным пяти макси-

мальным высотам и впадинам.

Соответствующие параметры для образца-спутника AlN/(100) Si представлены в таблице 2. Пленка AlN имеет плотную поликристаллическую структуру с выраженной морфологией кристаллитов, соответствующей гексагональной симметрии, что подтверждается и результатами РЭМ исследования. Получено, что средний перепад высот от вершины к минимуму на поверхности пленки AlN составил величину 195,03 нм. Во всех исследуемых образцах величина  $R_a$  для слоя AlN не превышала 25,9 нм.

Формирование электродных структур сложной топологии производилось методом фотолитографии на установке Heidelberg  $\mu$ PG 101. Была отработана методика формирования электродов с минимальным размером элемента до 5 мкм (рис. 5). Использовалась как стандартная, так и взрывная литография с применением позитивного фоторезиста AZ 1505 и фоторезиста для обратной литографии AZ 5214E соответственно. Весь процесс подготовки установки и нанесения верхнего электрода составлял ~ 40-60 мин.

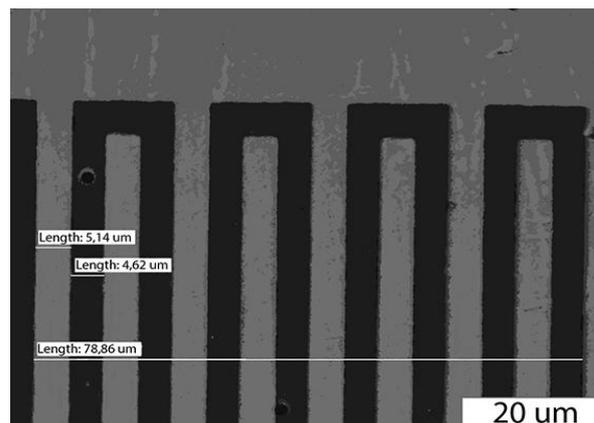


Рис. 5. Оптическая микрофотография электродов сложной формы, сформированных на поверхности нитрида алюминия методом взрывной литографии

Fig. 5. Microscope image of complex-shaped electrodes formed on the surface of the aluminum nitride by explosive lithography

Таблица 2

**Параметры шероховатости поверхности образца-спутника AlN/Pt/(100) Si, измеренные методом АСМ**  
**Table 2. Surface roughness of the AlN/Pt/(100) Si probe specimen measured by atomic force microscopy**

База	$R_a$ , нм	$R_{ms}$ , нм	$R_z$ , нм
$10 \times 10$ мкм <sup>2</sup>	18,1	22,6	98,0

**ВЫВОДЫ**

В данной работе была освоена технология изготовления СВЧ пьезоэлектрических преобразователей из пленки AlN с металлическими электродами на подложках из синтетического монокристалла алмаза типа Па. Были изучены процес-

сы формирования пленок AlN на различных металлических подслоях (Mo, Al, Au, W, Cu, Ag, Pt), а также непосредственно на поверхности (100) монокристалла алмаза. Во всех исследованных случаях получали устойчивый рост кристаллитов AlN с преимущественной ориентацией (002). Однако использование золота в качестве нижнего электрода приводит к нарушению целостности пленки AlN. ПШПВ рефлекса (002) пленок AlN с плотной столбчатой гексагональной структурой не превышали величину  $0,2^\circ$ . Спектры, снятые в пределах пленки AlN, показали примерное соответствие стехиометрическому соотношению для AlN. Во всех исследуемых образцах шероховатость слоя AlN не превышала 25,9 нм. С целью формирования электродных структур сложной топологии использовали методы как стандартной,

так и взрывной фотолитографии.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Liu M., Zhu M., Wang C. // J. Zhej. Univ. SCIENCE C. 2013. V. 14. N 4. P. 279-282.
2. Chretien N., Martin G., Lebrasseur E., Wang H. // Proc. IEEE Int. Ultrason. Symp. 2012. Dresden, Germany. P. 2210-2213.
3. Baumgartel L., Kim E.S. // IEEE Int. Ultrason. Symp. Proc. 2009. Rome, Italy. P. 2107-2110.
4. Sorokin B.P., Kvashnin G.M., Volkov A.P. // Appl. Phys. Letters. 2013. V. 102. N 11. P. 113507.
5. Caldwell S.P., Driscoll M.M., Stansberry S.D. // IEEE Freq. Contr. Symp. Proc. 1993. Salt Lake City, USA. P. 744-748.
6. Ishihara M., Nakamura T., Kokai F. Koga Y. // Diam. and Rel. Mat. 2002. V. 11. P. 408-412.
7. Knöbber F., Bludau O., Williams O. A. // J. Appl. Phys. 2010. V. 1292. P. 205-208.

УДК 541.127:546.56:661.856

Н.Н. Смирнов, Т.Ф. Юдина, Т.В. Ершова, И.В. Братков, Н.Ю. Бейлина\*

#### ОСОБЕННОСТИ МЕХАНОХИМИЧЕСКОГО ОКИСЛЕНИЯ ГРАФИТА

(Ивановский государственный химико-технологический университет,

\*ОАО «НИИГрафит»)

e-mail: smirnov@isuct.ru

*Изучено влияние режима интенсивных механических воздействий на скорость окисления графита в воздушной среде. На основании данных рентгеноструктурного и синхронного термического анализа кокса рассмотрены особенности механического окисления. Показано влияние состава газовой смеси на химический состав продуктов окисления.*

**Ключевые слова:** механохимия, активация, графит, окисление, интеркаляция, кокс, механохимическое модифицирование

Получение твердых соединений с заданными физико-химическими свойствами, размером частиц и структурой дефектности – одна из основных задач технологии конструкционных материалов. В последнее время при производстве конструкционных материалов все шире используется метод механической активации, заключающийся в проведении реакций в измельчительных аппаратах. Механохимический (МХ) синтез интеркалированных соединений на основе углеродных материалов является одним из современных интенсивно развивающихся направлений [1,2]. Не смотря на большое число работ, закономерности

процессов, сопровождающие МХ воздействие, изучены недостаточно.

Применение методов МХ активации в технологии углеродных интеркалированных соединений позволяет решить целый комплекс проблем, связанных с повышением их качества [3], упрощением технологии получения путем сокращения стадийности производства, расширением сырьевой базы. Перспективы использования МХ реакций связаны с созданием новых нетрадиционных, так называемых, сухих, технологических процессов более экологически чистых и экономически выгодных по сравнению с существующими [4].

В современных условиях актуальным вопросом является поиск методов повышения эффективности использования механической энергии для инициирования химических процессов. В связи с этим, представляют интерес исследования, посвященные прямому механохимическому синтезу интеркалированных соединений кокса с использованием активных газовых сред. В настоящей статье рассмотрено влияние температуры, состава газовой среды на эффективность использования механической энергии для активации взаимодействия кокса с целью получения окисленных углеродных соединений различного состава.

Образцы готовились МХ активацией в воздушной газовой среде. В качестве твердых компонентов использовали порошки кокса со средним размером частиц 0,8-1 мм. Механическую активацию осуществляли в ролико-кольцевой вибромельнице VM-4, частота колебаний 930 мин<sup>-1</sup>.

Рентгенофазовый и рентгеноструктурный анализы осуществляли на дифрактометре ДРОН-3М с использованием  $Cu_{K\alpha}$ -излучения. Параметры субструктуры рассчитывали методом гармонического анализа формы рентгеновской линии. Синхронный термический анализ (СТА), сочетающий в себе термогравиметрию (ТГ) и дифференциальную сканирующую калориметрию (ДСК) с масс-спектроскопическим анализом выделяющихся газов, проводили с использованием комплекса СТА «NETZSCH STA 449 F Jupiter» совмещенного с масс-спектрометром QMS 403 D *Aëolos*, скорость нагрева образца составляла 5 °С/мин. Элементный анализ образцов проводили на анализаторе углерода, водорода, азота, серы и кислорода «Flash 1112 CHNS-O/MAS 200». Состав и концентрацию поверхностных групп на образцах окисленного графита исследовали с помощью рК-спектроскопии по методике, описанной в работе [5].

При приложении к твердому телу механической энергии происходит ее перераспределение. Часть энергии расходуется на образование новой поверхности, часть – на образование точечных и протяженных дефектов, химические превращения, а часть – переходит в тепло [1-3]. Предварительные исследования механохимического синтеза в активных газожидкостных средах показывают, что химическая реакция окисления локализована в тонком конденсационном слое на поверхности частиц кокса. Таким образом, для повышения энергетической эффективности механохимических воздействий нужно было, прежде всего, выбрать такой температурный режим, который обеспечивал бы оптимальное количество конденсата на поверхности и в порах твердой фазы.

Характер изменения размера частиц позволяет представить взаимодействие кокса в воздушной среде при МХ активации следующим образом. В процессе совместной механической обработки твердых смесей с участием активных газовых и жидких сред происходит измельчение и пластическая деформация твердых веществ и, как результат, их окисление.

Для воспроизведения условий процессов, сопровождающих МХ активацию, проведена тепловая калибровка мельницы, на основе полученных данных составлена модель и по результатам изменения температуры стенки мельницы рассчитана средняя температура углеродного материала и суммарное количество выделяющегося тепла при МХ его активации. Совокупность экспериментальных данных об изменении фазового, химического и структурного состава углеродного материала дает возможность сбалансировать выделяющееся тепло по различным каналам релаксации. Таким образом, использование современных аналитических методов позволит получить экспериментально обоснованную модель распределения подводимой механической энергии на совокупность физико-химических процессов, сопровождающих МХ активацию углеродного материала, что обеспечит воспроизводимость качества композитов.

Полученная при тепловой калибровке мельницы информация с учетом частоты и силы механических воздействий мелющих тел на материал позволяет оценить локальную температуру частиц, что дает возможность корректно обосновать химический фактор воздействия среды на материал. За счет образования большого количества оборванных связей при МХ активации в момент воздействия мелющих тел на частицы возрастает реакционная способность поверхностных атомов углерода и, вследствие взаимодействия их с окружающей средой, формируется значительное количество поверхностных функциональных центров. На кривых ДСК у кокса после механохимической обработки в газовых средах появляются дополнительные экзотермические эффекты в диапазоне температур 440-550 °С, которые, как показывают данные масс-спектрометрии, вызваны окислением поверхностных группировок до  $CO$  и  $CO_2$  (рис.1). Выделение при этих температурах оксидов углерода указывает на появление на поверхности карбоксильных и лактоновых кислотных групп.

Отмеченные тепловые эффекты, как показывают данные термогравиметрического анализа, сопровождаются убылью массы. Данные дифференциально-термического анализа свидетельст-

вуют о том, что у окисленного при механохимической обработке материала углеродный скелет начинает выгорать при более низких температурах. Это указывает не только на повышенную реакционную способность активированного твердого тела, но и на образующуюся, частично окисленную при МХ активации, углеродную поверхность. На поверхности активированного углеродного материала, как показывают данные РК-спектроскопии, редокс-потенциала, химического анализа, из-за воздействия внешней окислительной среды при МХ обработке формируются активные центры с повышенным содержанием кислорода и водорода [5,7]. Изучение характера изменения свойств МХ активированного кокса показывает, что концентрация примесей с увеличением времени и интенсивности обработки сохраняет устойчивую тенденцию роста.

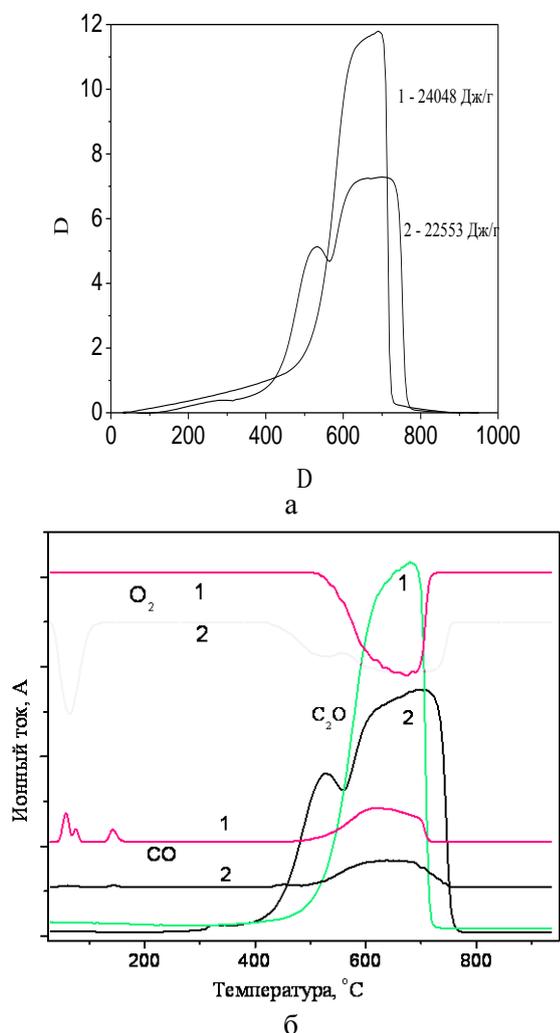


Рис. 1. Синхронный термический анализ углеродных материалов. Данные дифференциально-сканирующей калориметрии и масс-спектрального анализа продуктов горения: 1- кокса, 2 - механохимически активированного кокса

Fig. 1. Simultaneous thermal analysis of carbon materials. Differential scanning calorimetry data and mass spectral analysis of the products of combustion: 1 – coke, 2 - mechanically activated coke

Этот факт указывает на то, что окисленная поверхностная структура под воздействием деформационного перемешивания постепенно превращается в объемную фазу. Данные термического анализа свидетельствуют, что локальное изменение температуры частиц в мельнице обусловлено не только интенсивными механическими воздействиями мелющих тел, но и взаимодействием активированного материала со средой.

Следует отметить, что МХ воздействие является мощным инструментом управления структурными и поверхностными свойствами углеродного материала. Наличие большого количества оборванных связей в момент взаимодействия тела приводит к образованию новых гетероструктур на поверхности. Переход поверхностных окисленных центров под воздействием деформационного перемешивания в объемную фазу позволяет управлять многими физико-химическими свойствами синтезированного материала [7]. Исходя из установленных закономерностей, для описания МХ обработки графитов и коксов жидкими и газовыми агентами целесообразно использовать термин механохимическое модифицирование, а не активирование, так как именно поверхностные свойства претерпевают наиболее существенные изменения. В случае проведения процесса в лабораторных мельницах энергонапряженности оборудования оказывается недостаточно для развития высоких локальных температур в месте контакта материала и мелющих тел. Кроме того, высокая цикличность механического нагружения приводит к некоторому упорядочиванию структуры внутри графеновых блоков. Тем не менее, выполненные исследования указывают на принципиальную возможность проведения активации в измельчающем оборудовании. Для развития данного направления техники и технологии получения новых углеродных материалов необходимо обратить внимание на влияние типа измельчающего оборудования (особенно на мельницы со свободным ударом и малым числом циклов нагружения – дезинтеграторы) и измельчение – активацию при повышенной температуре.

Ниже представлены данные рентгеноструктурного анализа (РСА) для образцов кокса КП, модифицированного механохимически в вибромельнице в течение разного времени (0 – 30 мин) (таблица, рис. 2, 3).

Свойства углеродных материалов и продуктов их МХ активации, полученные за счет лишь физических превращений без изменения химического состава, трансформируются настолько, что их можно рассматривать как новый материал [6,7]. Высокая реакционная активность обра-

ботанного в мельнице углеродного материала приводит к образованию частично окисленной поверхности водяными парами и кислородом. Деформационное перемешивание при МХ активации приводит к объемному распределению и накоплению примесей. При увеличении содержания примесных атомов реакционная способность материала возрастает, и локальные повышения температуры приводят к образованию газообразных продуктов (СО, СО<sub>2</sub>, и др.), снижению дефектности материала.

При изучении кинетики взаимодействия графита с водными парами в присутствии кислорода было показано, что процесс является результатом действия двух конкурирующих параллельных процессов. МХ обработка, наряду с активацией химических процессов на поверхности, деформационным перемешиванием, сопровождается высокотемпературным воздействием на углерод-

ное сырье. Предлагается, за счет создания локальных высоких температур в момент удара в месте контакта материала и мелющего тела, проводить низкотемпературную активацию и модифицирование углеродного сырья. Тем не менее, с помощью механической энергии, возможно, осуществлять формирование необходимой химии поверхности [5-7]. При сравнении структурных и поверхностных свойств окисленного углеродного материала, прошедшего стадию механообработки и терморасширения, выявлено сходство протекающих процессов и конечных параметров синтезированных материалов. Под воздействием механической энергии происходит разложение интеркаляционного агента и возгонка газообразных продуктов, приводящая к разрыву структуры углеродного материала, что позволяет говорить о возможности механохимического расширения углеродного материала.

Таблица

Данные рентгеноструктурного анализа кокса  
Table. The X-ray analysis of coke

№ п/п	Образец	Индекс Мюллера, hkl	Угол 2θ, град	Уширение, рад	d, А	D <sub>окр</sub> , А	Δd/d, %	Степень кристалличности, %
1	КП исходный	002	25,37	2,837	3,505	31,99	5,476	27,9
		101	78,70	2,799	1,215	40,94	1,483	
2	КП 5 мин	002	25,50	2,805	3,490	32,37	5,389	38,5
		101	78,66	2,518	1,215	45,55	1,334	
3	КП 10 мин	002	25,55	2,795	3,483	32,49	5,359	46,4
		101	78,87	1,306	1,213	89,41	0,678	
4	КП 20 мин	002	25,54	2,789	3,485	32,56	5,349	41,7
		101	78,89	1,854	1,212	62,27	0,973	
5	КП 30 мин	002	25,37	2,853	3,507	31,81	5,512	23,4
		101	-----	-----	-----	-----	-----	

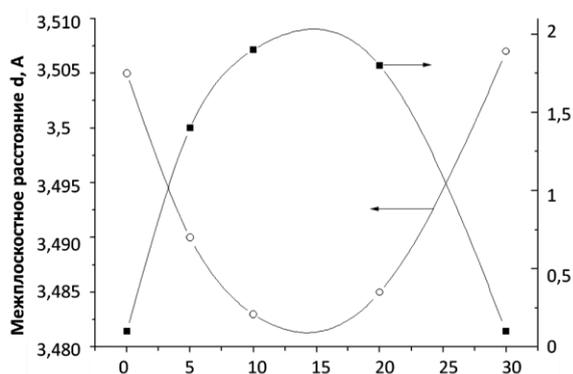


Рис. 2. Влияние времени МХ активации на содержание кислорода в коксе и величину межплоскостного расстояния  
Fig. 2. Influence of time of the MC activation on the oxygen content in a coke and on the magnitude of the interplanar spacing

Таким образом, выполненные исследования показали возможность механохимического синтеза углеродных интеркалированных соединений с использованием аппаратов средней энергонапряженности. Установлено, что на скорость

процесса окисления значительное влияние оказывает состав и степень насыщения газовой фазы. Полученные данные могут быть использованы при разработке технологии механохимического синтеза интеркалированных соединений на основе углеродных материалов.

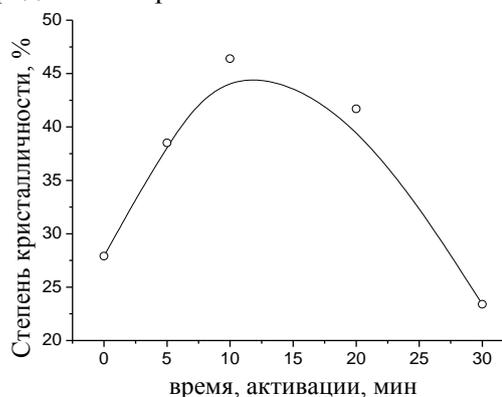


Рис. 3. Влияние времени МХ активации на степень кристалличности кокса

Fig. 3. Influence of time of the MC activation on the degree of coke crystallinity

Исследован механизм влияния газожидкостных сред на процесс измельчения углеродных материалов и предложено для критерия энергетической эффективности измельчения использовать степень насыщения компонентов газовой фазы. Проведенные исследования показали, что наиболее эффективными методами селективного управления МХ воздействием явились: варьирование количества и интенсивности подводимой энергии, состав среды и химический состав исходных компонентов.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Буянов Р.А., Молчанов В.В. // Хим. пром. 1996. № 3. С. 7-14;  
Буянов Р.А., Molchanov V.V. // Khim. Prom. 1996. N 3. P. 7-14 (in Russian).
2. Бутягин П.Ю. // Успехи химии. 1994. Т. 63. № 12. С. 1031-1043;  
Butyagin P.Yu. // Uspekhi Khimii. 1994. V. 63. N 12. P. 1031-1043 (in Russian).
3. Юдина Т.Ф., Ершова Т.В., Братков И.В., Смирнов Н.Н., Бейлина Н.Ю., Маянов Е.П. Исследования и разработки в нанотехнологии. / Под ред. В.И. Светцова. 2013. Иваново. ИГХТУ. С. 92-113.  
Yudina T.F., Ershova T.V., Bratkov I.V., Smirnov N.N., Beylina N.Yu., Mayanov E.P. Researches and developments in nanotechnology / Ed. V.I Svetsov. ISUCT. Ivanovo. 2013. P. 92-113 (in Russian).
4. Пухов И.Г., Смирнова Д.Н., Ильин А.П., Смирнов Н.Н. // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 2012. Т. 55. Вып. 12. С. 117-122;  
Pukhov I.G., Smirnova D.N., Pyin A.P., Smirnov N.N. // Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol. 2012. V. 55. N 12. P. 117-122 (in Russian).
5. Юдина Т.Ф., Ершова Т.В., Бейлина Н.Ю., Смирнов Н.Н., Братков И.В., Маянов Е.П. / Матер. конф. XIV Московск. Междунар. форума «Высокие технологии XXI века: инновации на пространстве ШОС». М.: 2013. С. 78-80;  
Yudina T.F., Ershova T.V., Beilylina N.Y., Smirnov N.N., Bratkov I.V., Mayanov E.P. // Proceedings of Conference. XIV Moscow International Forum "High Technologies of XXI Century: Innovations in the SCO." M: 2013. P. 78-80 (in Russian).
6. Юдина Т.Ф., Смирнов Н.Н., Братков И.В., Ершова Т.В., Строгая Г.М., Бейлина Н.Ю., Маянов Е.П., Елизаров П.Г. // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 2013. Т. 56. Вып. 7. С. 80-82;  
Yudina T.F., Smirnov N.N., Bratkov I.V., Ershova T.V., Strogaya G.M., Beilylina N.Yu., Mayanov E.P., Elizarov P.G. // Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol. 2013. V. 56. N 7. P. 80-82 (in Russian).
7. Юдина Т.Ф., Братков И.В., Смирнов Н.Н., Ершова Т.В., Бейлина Н.Ю., Маянов Е.П., Елизаров П.Г. // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 2013. Т. 56. Вып. 7. С. 38-41;  
Yudina T.F., Smirnov N.N. Bratkov, I.V., Ershova T.V., Strogaya G.M., Beilylina N.Yu., Mayanov E.P., Elizarov P.G. // Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol. 2013. V. 56. N 7. P. 38-41 (in Russian).

УДК 539.87

А.В. Насибулин, А.В. Петров, Н.Ю. Бейлина, Г.С. Догадин

### ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ СПОСОБА ВВЕДЕНИЯ НАНОСТРУКТУРИРУЮЩЕЙ ДОБАВКИ НА СВОЙСТВА ПЕКОВОЙ МАТРИЦЫ

(ОАО «НИИГрафит»)

e-mail: nasibulinaalexander@gmail.com, alexniiigrafit@gmail.com, beilinan@mail.ru, dogadin@elstar.ru

*Углеродные конструкционные материалы получили широкое применение в различных отраслях промышленности. Постоянное возрастание требований к эксплуатационным характеристикам приводит к поиску новых модифицирующих компонентов. Использование нанодобавок показало значительное улучшение многих эксплуатационных характеристик конструкционных материалов. Однако использование нанотрубок в композитах сталкивается с определенными трудностями, в частности со сложностью равномерного распределения добавки в объеме композита. В статье приводится обзор проведенных методов распределения добавки в объеме материала.*

**Ключевые слова:** каменноугольный пек, углеродные нанотрубки, модификация

#### ВВЕДЕНИЕ

Создание композиционных материалов на основе углеродных нанопроductов – современное бурно развивающееся направление науки, техники, технологии. Высокие прочностные, тепло- и

электрофизические характеристики углеродных продуктов открывают широкие перспективы для создания новых композиционных материалов, при этом возможно формирование и расширение рынков сбыта различных углеродных наноматериалов.

В ходе предварительных исследований было показано, что композиционные материалы, полученные на основе наномодифицированного пека, отличаются высокой прочностью при сжатии, что обеспечивает возможность его применения во многих отраслях промышленности.

Целью введения нанодобавки в пек является получение наноструктурированной пековой матрицы, обладающей улучшенными (по сравнению с немодифицированной) технологическими свойствами. Свойства пековой матрицы влияют на качество коксопековой композиции на технологических стадиях ее приготовления и последующей температурной обработки, приводят к увеличению эксплуатационных характеристик углеродных конструкционных материалов, а также к уменьшению количества технологических стадий производства углеродных материалов (количества пропиток каменноугольным пексом и последующих термообработок), то есть к экономии энергии и сырьевых ресурсов. Такими технологическими свойствами связующего являются спекающая способность, выход коксового остатка, вязкость, краевой угол смачивания, потеря массы при карбонизации и другие.

Нанодисперсный углерод, введенный в каменноугольный пек, образует на поверхности связующего наноструктурные элементы, которые оказывают влияние на свойства всей композиции. Кроме того, модифицирующая добавка, обладающая высокой удельной поверхностью, сорбирует легколетучие вещества пека, способствуя их более полной карбонизации в процессе термообработки и приводя, таким образом, к увеличению эксплуатационных характеристик конечного материала.

Необходимость работы определяется исходя из существующей проблемы достижения равномерного распределения нанотрубок в объеме связующего и кокса матрицы композиционных углеродных материалов. В промышленности, в основном, используется способ смешения расплавленного пека с шихтой кокса или пропитки расплавленным пексом композита. Используется также смешение порошковых компонентов – размолотых предварительно пека и кокса. Поэтому важно предварительное равномерное распределение в пексе нанокompонента до его взаимодействия с наполнителем. В работе предполагается отработка режима распределения нанодобавок в объеме пека различными методами, одним из которых является новый метод с использованием электростатического поля.

#### МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Углеродные наноструктурные добавки вводили в пек различными способами:

- путем механического смешивания с предварительно измельченными до фракции (-300) мкм в шаровой мельнице в течение одного часа с последующим заправлением полученной смеси;

- нанесением модифицирующей добавки в электростатическом поле на частицы пека фракцией (-300) мкм с последующим заправлением.

Во втором случае, для перемешивания в электростатическом поле смесь частиц пека с УНМ помещается в вертикальную емкость, через которую пропускают газ (инерт) для создания псевдоожиженного слоя, при этом материал обрабатывается в униполярном коронном разряде при напряжениях электрического поля от 1 до 6 кВ/см.

#### РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Свойства исходного и модифицированных пеков приведены в табл. 1-3.

*Таблица 1*

**Температура размягчения, выход летучих веществ, зольность исходного и модифицированных пеков**  
**Table 1. Softening temperature, volatile substances yield, ash of initial and modified pitches**

Наименование пека	Тр, °С	V, %	Ac, %
Исходный с/т пек	69,0	62,5	0,3
Механическое смешивание			
+0,2% УНМ «Таунита»	71,0	60,0	0,32
+0,3% УНМ «Таунита»	69,5	60,3	0,33
+0,2% МНТ	70	61,3	0,48
+0,3% МНТ	69	61,1	0,48
Смешивание в электростатическом поле			
+0,2 УНМ «Таунита»	71,0	60,5	0,33
+0,3% УНМ «Таунита»	70,0	60,7	0,31
+0,23% МНТ	70,5	60,6	0,46
+0,3% МНТ	70,5	60,6	0,45

Для всех проб модифицированных пеков характерно повышение температуры размягчения и снижение величины выхода летучих веществ по сравнению с этими показателями для чистого пека, независимо от способа введения нанодобавки.

Пробы пека, модифицированные МНТ, характеризуются повышенной зольностью (0,45-0,48%) по сравнению с этой величиной для чистого пека и пеков модифицированных УНМ «Таунит» (0,3-0,33%).

Фракционный состав модифицированных пеков изменяется в сторону увеличения содержания высококонденсированных структур (массовой доли веществ, нерастворимых в толуоле –  $\alpha$ -фракции), причем при использовании электростатического метода введения этот эффект проявляется сильнее. Однако, содержание  $\gamma$ -фракции в

модифицированных и исходном пеках практически не меняется (51,5%). Это сказывается на сохранении хороших реологических свойств в модифицированных образцах, что подтверждается мало изменяющейся величиной краевого угла смачивания ( $\theta_{120}$ ) для всех исследованных пеков (34 - 37 град).

Таблица 2

Компонентный анализ, краевой угол смачивания исходного и модифицированных пеков  
Table 2. Component analysis, the contact angle of initial and modified pitches

Наименование пека	Компонентный анализ			$\theta_{120}^{\circ}\text{C}$ , град
	$\alpha$ -фр., %	$\beta$ -фр., %	$\gamma$ -фр., %	
Исходный с/т пек	27,0	21,5	51,5	34
Механическое смешивание				
+0,2% УНМ «Таунита»				33
+0,3% УНМ «Таунита»	28,2	20,4	51,4	35
+0,2% МНТ				37
+0,3% МНТ				37
Смешивание в электростатическом поле				
+0,2 УНМ «Таунита»				36
+0,3% УНМ «Таунита»	29,3	19,2	51,5	36
+0,23% МНТ				36
+0,3% МНТ	29,3	19,0	51,7	36

Таблица 3

Термический анализ, коксовый остаток исходного и модифицированных пеков  
Table 3. Thermal analysis, coke residue of initial and modified pitches

Наименование пека	Термический анализ			
	Потеря массы, %			К.О. при 800 °С
	до 360 °С	360-480 °С	480-620 °С	
Исходный с/т пек	18,0	34,2	5,5	40,2
Механическое смешивание				
+0,2% УНМ «Таунита»	16,6	33,3	6,5	41,8
+0,3% УНМ «Таунита»	16,0	32,6	6,7	42,3
+0,2% МНТ	16,2	34,6	7,3	40,5
+0,3% МНТ	16,0	31,9	7,8	41,6
Смешивание в электростатическом поле				
+0,2 УНМ «Таунита»	17,5	30,4	7,6	42,9
+0,3% УНМ «Таунита»	18,0	31,1	7,3	42,3
+0,23% МНТ	18,6	30,1	7,1	42,7
+0,3% МНТ	18,0	29,4	7,8	42,2

По результатам термического анализа потеря массы до 360 °С ( $\Delta m_{360}$ ), обусловленная испарением низкомолекулярных составляющих у модифицированных в лабораторных условиях образцов несколько снижается по сравнению с ис-

ходным пеком. Для образцов, модифицированных в электростатическом поле, величина  $\Delta m_{360}$  не меняется (дифференциальная термогравиметрическая кривая, ДТГ). Выход коксового остатка при 800 °С возрастает у всех модифицированных пеков по сравнению с исходным, наибольший эффект наблюдается при электростатическом методе обработки (42,9% и 40,2% соответственно).

На рисунке представлены политермы вязкости для всех изученных образцов среднетемпературных пеков. Для модифицированных образцов пеков наблюдается тенденция некоторого снижения вязкости в сравнении с исходными в исследованном температурном интервале.

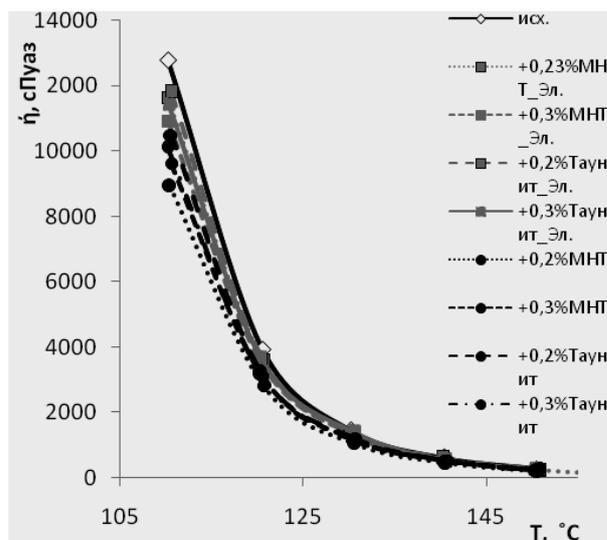


Рис. Политермы вязкости исходного и модифицированных среднетемпературных пеков  
Fig. Viscosity polytherms of initial and medium-temperature modified pitches

## ВЫВОДЫ

Проведенные экспериментальные исследования по выбору способа модификации каменноугольного пека и массового содержания углеродных наноструктурных добавок в пековую матрицу показали, что для всех проб модифицированных пеков характерно повышение температуры размягчения и снижение величины выхода летучих веществ, по сравнению с этими же показателями для чистого пека, независимо от способа введения нанодобавки.

Показано, что фракционный состав среднетемпературных модифицированных пеков изменяется в сторону увеличения содержания более высококонденсированных структур ( $\alpha$ -фракции), причем при использовании электростатического метода нанесения этот эффект проявляется сильнее. При этом содержание  $\gamma$ -фракции в модифицированных и исходном пеках практически не меняется (51,5%). Это приводит к сохранению хо-

роших реологических свойств в модифицированных образцах.

Показано, что потеря массы до 360°C ( $\Delta m_{360}$ ), обусловленная испарением низкомолекулярных составляющих у модифицированных в лабораторных условиях образцов несколько снижается по сравнению с исходным пеком. Выход коксового остатка при 800°C возрастает у всех модифицированных пеков по сравнению с исходным, наибольший эффект наблюдается при электростатическом методе обработки (42,9% и 40,2% соответственно). Для всех модифицированных пеков основная температурная область потери массы шире (на 15-20°C), чем у исходного, причем расширение происходит в области высоких температур. В большей степени это наблюдается у пеков, модифицированных УНМ «Таунит» в электростатическом поле.

Достигнуто улучшение технологических свойств наноструктурированной пековой матрицы по сравнению с немодифицированной.

## ЛИТЕРАТУРА

1. **Привалов В.Е., Степаненко М.А.** Каменноугольный пек. М.: Metallurgia, 1981. 208 с.; **Privalov V.E., Stepanenko M.A.** Coal pitch. M.: 1981, 208 p. (in Russian).
2. **Багров Г.Н.** Конструкционные материалы на основе углерода. М.: Metallurgia, 1975. 272 с.; **Bagrov G. N.** Constructional materials on the basis of carbon. M.: Metallurgiy. 1975. 272 p. (in Russian).
3. **Терентьев А.А., Бейлина Н.Ю.** // Новейшие процессы и материалы в порошковой металлургии: Тез. докл. международной конф. 1997. С. 47; **Terentiev A.A., Beiyliina N.Yu.** // New processes and materials in powder metallurgy. Proceedings of Int. Conf. 1997. P. 47 (in Russian).
4. **Островский В.С., Бейлина Н.Ю., Липкина Н.В., Синельников Л.З.** // Химия твердого топлива. 1995. N 21. С. 56-61; **Ostrovskiy V.S, Beiyliina N.Yu., Lipkina N.V., Sinelnikov L.Z.** // Khimiya Tverdogo Topliva. 1995. N 21. P. 56-61 (in Russian).
5. **Золотухин И.В.** // Соросовский образовательный журнал. 1999. № 3. С. 111; **Zolotukhin I.V.** // Soros educational journal. 1999. N 3. P. 111 (in Russian).

УДК 539.422.23

**К.С. Кравчук, А.С. Усеинов**

## МЕТОДЫ ОПРЕДЕЛЕНИЯ ТРЕЩИНОСТОЙКОСТИ ТОНКИХ АЛМАЗОПОДОБНЫХ ПОКРЫТИЙ АЛМАЗНЫМ ИНДЕНТОРОМ

(ФГБНУ ТИСНУМ)

e-mail: kskrav@gmail.com, useinov@mail.ru

*Проведены испытания алмазоподобного покрытия методами измерительного индентирования и склерометрии с целью определения условий образования трещин различных типов. Дано сравнение различных методов расчета трещиностойкости по данным укалывания и царапания. Даны рекомендации по выбору режимов измерений трещиностойкости на тонких алмазоподобных покрытиях.*

**Ключевые слова:** алмазоподобные покрытия, тонкие пленки, вязкость разрушения, индентирование, склерометрия

### ВВЕДЕНИЕ

Алмазоподобные углеродные (diamond-like carbon - DLC) покрытия – материалы, состоящие из атомов углерода и имеющие как алмазные, так и графитоподобные связи. Такие аморфные покрытия можно получать в широком диапазоне температур, вплоть до комнатной, на различных материалах: металлах, керамике, стекле, пласти-

ческих материалах. Высокое содержание  $sp^3$ -связанных (тетраэдрических) атомов углерода в алмазоподобном покрытии приводит к появлению уникальных характеристик покрытия, таких как: высокая твердость, износостойкость, низкий коэффициент трения, коррозионная стойкость и т.д. [1]. Один из аспектов повышенного интереса к гетероструктурам алмазоподобных пленок угле-

рода связан с перспективами использования их в качестве защитных и упрочняющих покрытий микро- и наноэлектромеханических систем. Исследования показывают, что коэффициент трения, твердость, величина внутреннего механического напряжения в таких структурах зависят от условий осаждения, толщины пленки, материала подложки. Непрерывно ведутся работы по улучшению контроля параметров покрытий, связанных с их эксплуатационными свойствами [2].

Таблица 1

Выражения для расчета вязкости разрушения  
Table 1. Equations for calculation of breaking viscosity

№ метода	Формула	Тип трещин	Литература
1	$K_C = A \left( \frac{E}{H} \right)^{1/2} \frac{P}{c^{3/2}}$	радиальные, полупенсовые	[9-11]
2	$K_C = A \left( \frac{E}{H} \right)^{2/5} \frac{P}{c^{3/2}}$	полупенсовые	[12,13]
3	$K_C = A \left( \frac{E}{H} \right)^{2/5} \frac{P}{a\sqrt{l}}$	радиальные	[12,13]
4	$K_C = A \left( \frac{a}{l} \right)^{1/2} \left( \frac{E}{H} \right)^{2/3} \frac{P}{c^{3/2}}$	полупенсовые	[14-16]
5	$K_C = \frac{A}{t'} \left( \frac{E}{H} \right)^{1/3} \frac{P}{c^{1/2}}$	канальные	[17,18]
6	$K_C = \sqrt{\frac{U_f}{2\pi C_R t'} \cdot \frac{E}{1-\nu^2}}$	любые	[6-8]
7	$K_{IC} = \frac{H}{\tan \beta} \sqrt{\frac{s}{\pi^3}}$	любые	[18,19]

Примечание:  $A$  – коэффициент, зависящий от формы индентора;  $E$  – модуль упругости;  $H$  – твердость;  $P$  – нагрузка;  $c$  – длина трещины от центра отпечатка;  $l$  – длина трещины от края отпечатка;  $a$  – размер отпечатка от центра до угла;  $U_f$  – энергия высвобожденная при отслоении пленки,  $C_R$  – радиус отслоившейся области,  $t'$  – толщина покрытия;  $\nu$  – коэффициент Пуассона;  $s$  – ширина царапины;  $\beta$  – половинный угол при вершине индентора

Note:  $A$  – empirical constant which depends on the indenter and the crack geometry;  $E$  – Young's modulus;  $H$  – hardness;  $P$  – load;  $c$  – crack length measured from the centre of the indent to the crack tip;  $l$  – crack length measured from the corner of the indent to the crack tip;  $a$  – indent size from centre to corner;  $U_f$  – crack energy from pop-in,  $C_R$  – the radius of the delaminating region,  $t'$  – coating thickness;  $\nu$  – Poisson ratio;  $s$  – width of scratch;  $\beta$  – indenter attack angle

Для характеристики разрушения и определения трещиностойкости покрытия было разработано множество измерительных методов. В частности, в качестве меры сопротивления хрупкому разрушению используют критический коэффициент интенсивности напряжения  $K_C$  – «вязкость разрушения» (ВР) – fracture toughness [3]. Распространенным способом изучения хрупкости в микромасштабе является вдавливание твердого наконечника с известной формой – индентора. Разру-

шение материала при вдавливании индентора может вызвать появление трещин нескольких разновидностей. Существует свыше 30 формул, связывающих  $K_C$  с величиной нагрузки и длиной образовавшихся трещин  $c$  [4,5]. Наиболее активно в последнее время развиваются методы определения  $K_C$  для тонких покрытий [6-8].

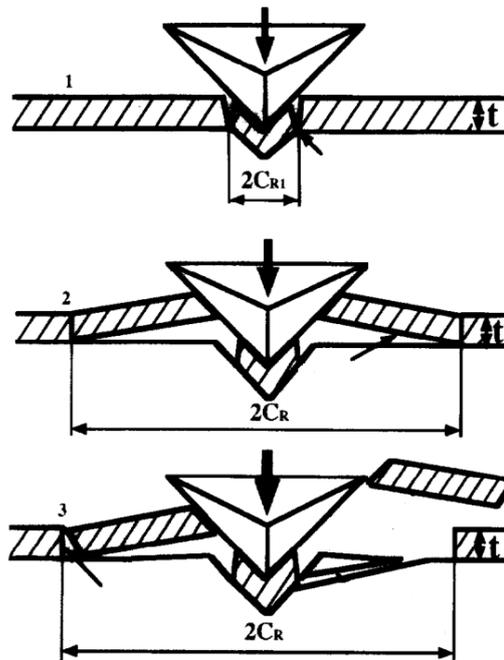


Рис. 1. Схема разрушения покрытия  
Fig. 1. The scheme of coating breaking

При вдавливании индентора в исследуемый материал на небольшую глубину (в разы меньшую его толщины) образуются радиальные или полудисковые (“полупенсовые”) трещины вдоль ребер индентора (формулы 1-4 табл. 1) [9-16]. При увеличении глубины внедрения (увеличении силы нагружения) происходит образование латеральных трещин на границе покрытие-подложка и канальных трещин, что приводит к разрушению покрытия с отслоением [6-8] (рис. 1; формула 5,6; табл. 1). Измерение кривой сила-перемещение при испытании вдавливанием позволяет регистрировать момент образования трещины и вычислить энергию образования соответствующей трещины (рис. 2 а,б) [7]. Испытание царапанием также позволяет определить трещиностойкость материала. Пороговая ширина царапины, при достижении которой характер разрушения материала меняется с пластического на хрупкий, зависит от вязкости разрушения [18,19] (формула 7 табл. 1). Целью данной работы является определение условий образования различных типов трещин в алмазоподобном покрытии в результате индентирования и царапания твердым

наконечником при различных нагрузках, а также сравнение методов расчета вязкости разрушения и выбор оптимального режима испытаний алмазоподобного покрытия.

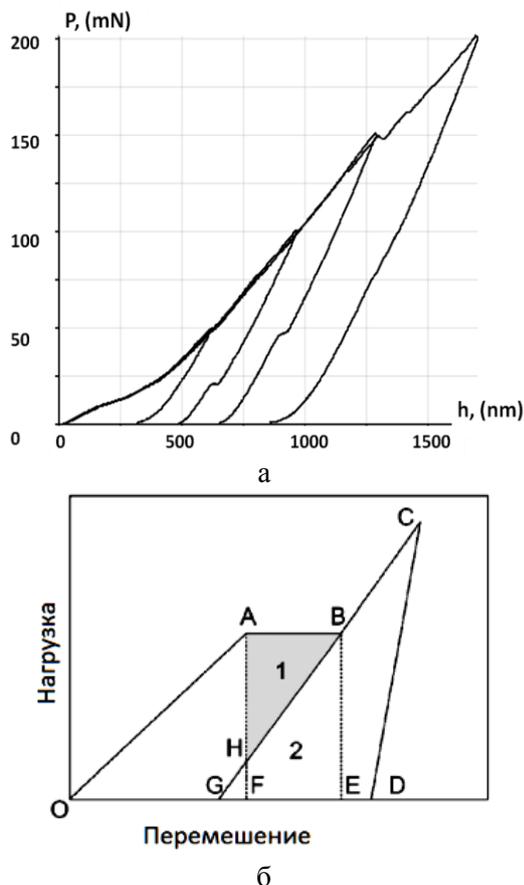


Рис. 2. Кривые нагружения — разгружения на DLC-покрытии (а), максимальная нагрузка 50, 100, 150, 200 мН, схема расчета высвобождающейся при отслоении пленки от подложки энергии (б)

Fig. 2. Load-unload curves on DLC-coating. Peak load is 50, 100, 150, 200 mN (a); calculation scheme of evaluating energy under film delaminating from substrate (б)

#### МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

В работе проводилось исследование алмазоподобных покрытий, полученных методом фильтрованного пульсирующего дугового разряда (filtered pulsed arc discharge FPAD) [20,21]. Работа проведена с использованием сканирующего твердомера Наноскан-3D [22,23]. Это многофункциональный прибор, имеющий возможность измерения механических свойств методами индентирования, склерометрии; проводить испытания на износ, а также позволяет получать изображение рельефа поверхности в режиме сканирующей зондовой микроскопии.

Проведены механические испытания методами индентирования и склерометрии. Рельеф поверхности в модифицированной области изучался методом сканирующей зондовой микроскопии. Испытания проводились с применением пи-

рамидальных алмазных инденторов типа «угол куба» (Бирбаум). Испытания вдавливанием проведены в диапазоне нагрузок до 300 мН, для достижения различного типа разрушения покрытия.

#### РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Трещины вдоль ребер отпечатка возникают при нагрузке индентирования 50 мН и более. Длина трещин в таком случае превышает толщину покрытия и соизмерима с размером отпечатка, что вносит погрешность в расчет данным методом. Для минимизации погрешности формулы № 1-4 были применены к трещинам, возникшим при индентировании с максимальной нагрузкой 50 мН. Откол покрытия в виде линзы (результат образования канальных трещин) носит вероятностный характер: он возникает при нагрузке индентирования 200 мН и более, но может не возникнуть и при нагрузке выше 300 мН.

Испытание царапанием проводилось в направлении гранью вперед, соответствующем углу атаки при вершине индентора 55°. Твердость и модуль упругости покрытия определены методом индентирования [24]. Толщина покрытия определена по СЗМ-изображению проведенной царапины. Твердость покрытия: 40±4 ГПа, модуль упругости (Юнга) 355±20 ГПа, толщина покрытия 180±5 нм. Результаты измерения трещиностойкости приведены в табл. 2. Нумерация методов в табл. 1 и 2 совпадает. Все примененные методы измерения показывают достаточно большой разброс значений, что может быть связано с неоднородностью покрытия и случайным характером разрушения. Во время проведения испытаний произошли сколы двух алмазных наконечников, что, вероятно, связано с высокой твердостью исследуемого покрытия.

Таблица 2

Результаты измерения трещиностойкости покрытия  
Table 2. Results of measurement of coating fracture strength

№ метода	Максимальная нагрузка, мН	Длина трещин на поверхности, мкм	Вязкость разрушения, МПа·м <sup>1/2</sup>
1	50	0,4-0,9	4,8±2,2
2	50	0,4-0,9	4,3±2,0
3	50	0,4-0,9	3,0±1,4
4	50	0,4-0,9	4,8±2,6
5	50-300	0,4-7,6	5,2±2,3
6	200-300	13-26	4,6±0,8
7	15-20	—	6,9

#### ВЫВОДЫ

В результате индентирования пирамидальным наконечником в алмазоподобном покрытии возможно получить радиальные, полупенсовые и сквозные канальные трещины. На границе

раздела покрытия и подложки могут образовываться латеральные трещины, что свидетельствует о низкой адгезии алмазоподобного покрытия.

Задавая нагрузку испытания, можно смоделировать реальные условия эксплуатации и определить параметры трещиностойкости покрытия при таких условиях.

Все методы определения  $K_C$  требуют длинных серий испытаний для набора статистических данных. Определение  $K_C$  по радиальным и полупенсовым трещинам возможно при условии, что их длина меньше, чем толщина покрытия. Получение коротких трещин возможно при индентировании на небольшую глубину с помощью острых пирамидальных инденторов (например, типа «угол куба»). Использование острых инденторов при испытании сверхтвердых ( $H > 20$  ГПа) покрытий требует постоянного контроля формы наконечника из-за высокой вероятности разрушения его острия. В методах определения трещиностойкости по канальным трещинам дополнительно требуется определение толщины покрытия. При откалывании покрытия по кольцевой трещине требуется определять как толщину покрытия, так и энергию образования скола, которую можно рассчитать из кривой нагружения-разгружения.

Для тонких покрытий (менее 200 нм) рекомендуется проводить испытания с нагрузкой, приводящей к образованию канальных трещин, сопровождающихся отслоением части покрытия. Данные условия соответствуют методу 6 из табл. 1 и 2. Параметры таких трещин более явно выражены, и в результате данный метод характеризуется наименьшим разбросом значений  $K_C$ . Для более толстых покрытий рекомендуется проводить испытания на минимальных нагрузках, вызывающих образование трещин. Это позволит исключить влияние подложки и напряженного состояния интерфейса на процесс измерения и, следовательно, повысить точность расчета вязкости разрушения.

## ЛИТЕРАТУРА

1. **Asakawa R., Nagashima S., Nakamura Y., Hasebe T., Suzuki T., Hota A.** // Surface & Coating Technology. 2011. V. 206. P. 676-685.
2. **Тарала В.А., Синельников Б.М.** // Неорганические материалы. 2012. Т 48. № 9. С. 1011–1016;  
**Tarala V.A., Sinel'nikov B.M.** // Neorganicheskie Materialy. 2012. V. 48. N 9. P. 1011–1016 (in Russian).
3. **Головин Ю.И.** Наноиндентирование и его возможности: М.: Машиностроение. 2009. 312 с.;  
**Golovin Yu.I.** Nano indentation and its possibilities: M.: Mashinostroyeniye, 2009. 312 p. (in Russian).
4. **Petit F., Sartieaux A.C., Gonon M., Camber F.** // Acta Materialia 2007. V. 55. P. 2765-2774.
5. **Sacai M., Bradt R.C.** // International Materials Reviews. 1993. V. 38. N 2. P. 53-78.
6. **Michel M.D., Muhlen L.V., Achete C.A., Lepienski C.M.** // Thin Solid Film. 2006. V. 496. P. 481-488.
7. **Jungk J.M., Boyce B.L., Buchheit T.E., Friedmann T.A., Yang D., Gerberich W.W.** // Acta Materialia. 2006. V. 54. P. 4043-4052.
8. **Xiaodong Li, Dongfeng D., Bhushan B.** // Acta Materialia. 1997. V. 45. N 11. P. 4453-4461.
9. **Evans A.G., Charles E.A.** // J. Am. Ceram. Soc. 1976. V. 59. P. 371.
10. **Lawn B.R., Evans A.G., Marshall D.B.** // J. Am. Ceram. Soc. 1980. V. 63. P. 574.
11. **Jae-il Jang, G.M. Pharr** // Acta Materialia. 2008. V. 56. P. 4458-4469.
12. **Niihara K., Morena R., Hasselman D.P.H.** // J. Mater. Sci. Lett. 1982. V. 1. P. 13.
13. **Niihara K.** // J. Mater. Sci. Lett. 1983. V. 2. P.221.
14. **Ouchterlony F.** // Eng. Fract. Mech. 1976. V. 8. P.447.
15. **Laugier M.T.** // J. Mater. Sci. Lett. 1987. V. 6. P.897.
16. **Lauger M.T.** // Journal of materials science letters. 1987. V. 6. P. 355-356.
17. **Thurn J., Cook R.F.** // Journal of Materials Science. 2004. V. 39. P. 4809-4819.
18. **Сошников А.И., Львова Н.А., Гоголинский К.В., Кулибаба В.Ф.** // Нанотехника. 2006. N 1. С. 64-67;  
**Soshnikov A.I., L'vova N.A., Gogolinskiy, K.V., Kulibaba V.F.** // Nanotekhnika. 2006. N 1. P. 64-67 (in Russian).
19. **Williams J.A.** // Tribology International. 1996. V. 29. N 8. P. 675-694.
20. **Anttila A., Lappalainen R., Heinonen H., Santavirta S., Kontinen Y.T.** // New Diamond Frontier and Carbon Technol. 1999. V. 9. P. 283-288.
21. **Anttila A., Tiainen V. M., Kiuru M., Alakoski E., Arstila K.** // Surface Engineering. 2003. V. 19. P. 425-428.
22. **Useinov A.S., Useinov S.S.** // Philosophical Magazine. 2012. V. 92. N 25-27. P. 3188-3198.
23. **Useinov A., Gogolinskiy K., Reshetov V.** // International Journal of Materials Research. 2009. V. N 7. P. 968-972.
24. ISO 14577:2002.

Т.А. Иванова\*\*\*, Б.Н. Маврин\*

## ПЕРВОПРИНЦИПНЫЕ ИССЛЕДОВАНИЯ СТРУКТУРНЫХ, УПРУГИХ И КОЛЕБАТЕЛЬНЫХ СВОЙСТВ ГЕКСАГОНАЛЬНЫХ ПОЛИТИПОВ АЛМАЗА

(\*Институт спектроскопии РАН,

\*\*Технологический институт сверхтвердых и новых углеродных материалов)

e-mail: tas\_88@mail.ru

*В приближении теории функционала плотности вычислены параметры примитивных ячеек, длины связей С-С, упругие константы  $c_{ij}$  и  $s_{ij}$ , упругие модули  $B$ ,  $G$  и  $E$ , твердость, дисперсия фононов и плотность колебательных состояний в гексагональных поли типах алмаза 2Н, 4Н, 6Н и 8Н. Исследована анизотропия упругих модулей и твердости. Показано, что различие анизотропных свойств вдоль и перпендикулярно гексагональной оси может быть связано с особенностями структуры политипов. Из оценки взаимодействий между бислоями атомов углеродов в структуре политипов предположено, что основным механизмом возникновения несоразмерности являются конкурирующие взаимодействия между бислоями.*

**Ключевые слова:** алмаз, гексагональные политипы, упругие модули, твердость, плотность фононных состояний, колебательные спектры

### ВВЕДЕНИЕ

Углерод известен в различных полиморфных модификациях: алмаз, графит, фуллерит, нанотрубки и др. Алмаз, подобно SiC и ZnS, имеет политипы, которые могут рассматриваться, как одномерный вариант полиморфизма. Все политипы алмаза имеют четверную координацию углерода  $sp^3$  и могут образовывать гексагональные (Н) и ромбоэдрические (R) структуры. Политипы отличаются друг от друга упаковкой бислоев атомов углерода вдоль одного кристаллографического направления.

В настоящей работе исследуются гексагональные политипы алмаза (пространственная группа  $D_{6h}^4$  или  $R\bar{6}_3/mmc$ ). В гексагональных политипах бислои атомов углерода упаковываются вдоль гексагональной оси  $c$  либо в кубической  $k$  (типа «кресло») либо в гексагональной  $h$  («лодка») конфигурациях [1]. Число бислоев в политипе определяет обозначение политипа: 2Н (лонсдейлит, 2 слоя,  $h_2$ , 4 атома в ячейке), 3С ( $k_3$ , 6 атомов), 4Н ( $(hk)_2$ , 8 атомов), 6Н ( $(hkk)_2$ , 12 атомов) и 8Н ( $(hkkk)_2$ , 16 атомов). Примитивные ячейки этих политипов схематически даны на рис. 1. Структура кубического алмаза может быть также представлена в виде гексагональной структуры 3С, состоящей из 3 бислоев с кубической упаковкой вдоль направления (111) кубической ячейки алмаза (рис.1) и имеющей связь между параметрами гексагональной ячейки  $c = b^{1/2}a$  для сохранения идеальной тетраэдрической структуры.

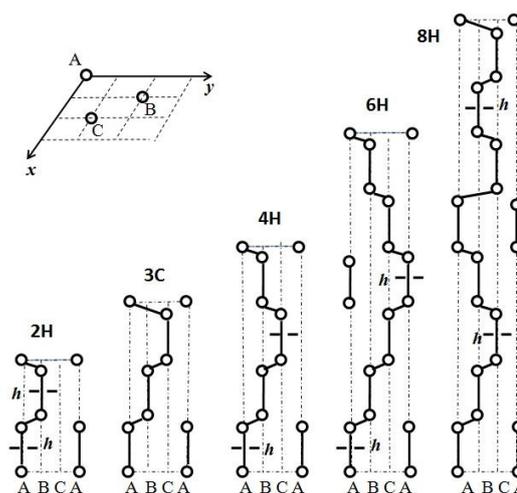


Рис. 1. Схематическое изображение структуры примитивных ячеек гексагональных политипов алмаза. Вставка: позиции атомов углерода А, В и С в проекции на базисную плоскость  
Fig. 1. Schematic representation of the primitive cells structure of diamond hexagonal polytypes. Insertion: the position of the carbon atoms in the A, B and C in the projection on the basis plane

Гексагональные типы алмаза были обнаружены в виде микровключений в метеоритах [2], в углеродных пленках, полученных путем химического процесса осаждения [3], в графите после синхротронного облучения [4], в продуктах детонационного алмаза [5] и при обработке графита [2,6] и фуллерита [7] при высоком давлении и высокой температуре.

Ранее гексагональные модификации исследовались как экспериментально, так и теоретически. Рентгеновские исследования позволили определить параметры ячейки в политипах 2Н [2],

4Н [8] и 8Н [4]. Структурные параметры  $a$  и  $c$  гексагональных политипов также были найдены из первопринципных расчетов [9-14] в различных приближениях. В некоторых первопринципных расчетах оценивались упругие константы в 2Н [13,14], 4Н и 8Н [14], объемный модуль [4,10,12,14], энергия когезии [10] и твердость [14]. К сожалению, данные этих расчетов часто противоречивы, что объясняется точностью различных приближений. Например, согласно [14], твердость политипа 2Н в приближении [15] равна 55 ГПа, что составляет менее 60 % твердости алмаза, в то время как в другом приближении [16] твердость лонсдейлита 2Н может превышать на 50 % твердость алмаза. Степень упругой анизотропии, которая тесно связана с механическими свойствами, особенно в инженерных приложениях, была исследована только качественно [14].

Колебательные спектры политипов, в основном, исследовались методом комбинационного рассеяния света (КРС) [17-25], однако однозначной идентификации не удалось достичь из-за как многофазности образцов, так и их микроразмеров. Известны эмпирические расчеты колебательного спектра политипа 2Н [26] и первопринципные расчеты политипов 2Н [24,27], 6Н [28] и 8Н [19] методом функционала плотности в приближении локальной плотности с использованием сохраняющих норму и ультрамягких псевдопотенциалов. Однако, эти расчеты касались только фононов центра зоны Бриллюэна. Исследования дисперсии фононов в политипах, особенно вдоль гексагональной оси, позволяют выявить особенности в структуре политипов. Представляют интерес также плотности фононных состояний (DOS) политипов, поскольку, например, интенсивность спектра КРС может быть пропорциональна DOS из-за малых размеров кристаллитов в синтезируемых образцах политипов алмаза.

В данной работе, используя первопринципный метод в приближении теории функционала плотности (DFT), вычисляются структурные параметры и длины связей, упругие константы, модули упругости, анизотропия упругих свойств и твердости, а также дисперсия фононов в зоне Бриллюэна, плотность фононных состояний и анализируется одномерная несоразмерность структур в гексагональных политипах 2Н, 3С, 4Н, 6Н и 8Н.

#### МЕТОД РАСЧЕТА

Первопринципные вычисления проводились нами в базе плоских волн с помощью пакета ABINIT [29], используя приближение локальной плотности и метод проекционных присоеди-

ненных волн. Точность вычислений (сходимость полной энергии электронов  $\leq 10^{-10}$  Ha, силы в ячейке  $< 10^{-3}$  эВ/Å и давление  $< 10^{-3}$  ГПа) обеспечивалась увеличением порога для кинетической энергии электронов до 60 Ha и использованием 512 k-векторов в зоне Бриллюэна при интегрировании. Структуры кристаллов в основном состоянии оптимизировались в два этапа: сначала по положению атомов при постоянных параметрах ячейки кристалла, а потом по положению и параметрам примитивной ячейки. Динамика решетки релаксированных ячеек анализировалась в приближении теории возмущения функционала плотности.

#### РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

##### А. Упругие константы и твердость политипов

Для вычисления упругих констант  $c_{ij}$  применялся метод малых деформаций  $\delta$  к равновесной структуре с объемом  $V_0$  примитивной ячейки кристалла, которые приводили к изменению полной энергии электронов  $E^{tot}(\delta)$  на величину упругой энергии [30-32]. Для каждой деформации кристалл релаксировался по внутренним степеням свободы атомов ячейки.

Для гексагональных кристаллов тензор  $c_{ij}$  имеет шесть ненулевых упругих констант жесткости, из которых пять констант  $c_{11}$ ,  $c_{12}$ ,  $c_{13}$ ,  $c_{33}$  и  $c_{44}$  независимы, а  $c_{66}=(c_{11}-c_{12})/2$  [33]. Связь между деформациями и упругими константами приведена в табл. 1. Поскольку энергия упругой деформации не превышала  $10^{-3}$  от полной энергии  $E^{tot}(\delta)$ , при релаксации кристалла для каждой деформации точность вычисления  $E^{tot}(\delta)$  составляла не менее  $10^{-10}$  Ha. Упругие константы определяются второй производной  $B_\delta$  разности  $\Delta E^{tot}(\delta) = E^{tot}(\delta) - E^{tot}(0)$  относительно деформации  $\delta$ .

Таблица 1

Деформации, применяемые к равновесной ячейке гексагонального кристалла при вычислении упругих констант.  $B_\delta$  – квадратичные коэффициенты в разложении энергий  $\Delta E^{tot}(\delta)$

Table 1. Strains used to calculate elastic constants of cubic NC<sub>63</sub>.  $B_\delta$  are quadratic coefficients in the polynomial approximation of  $\Delta E^{tot}(\delta)$

	Деформации	Упругие константы
1	$\varepsilon_{xx} = \varepsilon_{yy} = \delta$	$c_{11} + c_{12} = B_\delta/V_0$
2	$\varepsilon_{xx} = -\varepsilon_{yy} = \delta$	$c_{11} - c_{12} = B_\delta/V_0$
3	$\varepsilon_{zz} = \delta$	$c_{33} = 2 B_\delta/V_0$
4	$\varepsilon_{xx} = \varepsilon_{yy} = \varepsilon_{zz} = \delta$	$2c_{11} + 2c_{12} + 4c_{13} + c_{33} = 2 B_\delta/V_0$
5	$\varepsilon_z = \varepsilon_{zx} = \delta$	$c_{44} = B_\delta/(2V_0)$

В широко применяемом изотропном приближении коэффициенты упругости  $c_{ij}$  позволяют найти объемный модуль  $B$  и модуль сдвига  $G$ , ко-

торы определяются как арифметическое среднее эффективных модулей  $B_V$  и  $B_R$ ,  $G_V$  и  $G_R$  соответственно [34]. В случае гексагонального кристалла эффективные модули, модуль Юнга  $E$  и коэффициент Пуассона  $\sigma$  имеют вид [35]:

$$\begin{aligned} B_V &= (1/9) [2(c_{11} + c_{12}) + 4c_{13} + c_{33}], \\ B_R &= c/m = [(c_{11} + c_{12})c_{33} - 2c_{13}^2] / [c_{11} + c_{12} + 2c_{33} - 4c_{13}], \\ G_V &= (1/30)(m + 12c_{44} + 12c_{66}), \\ G_R &= (5/2)[C c_{44} c_{66}] / [3B_V c_{44} c_{66} + C(c_{44} + c_{66})], \\ E &= 9BG / (3B + G), \\ \sigma &= (3B - 2G) / (6B + 2G), \end{aligned} \quad (1)$$

где  $C = [(c_{11} + c_{12})c_{33} - 2c_{13}^2]$ ,  $m = [c_{11} + c_{12} + 2c_{33} - 4c_{13}]$ .

Константы упругой податливости  $s_{ij}$  связаны с упругими константами жесткости  $c_{ij}$  в гексагональном кристалле соотношениями [33]:

$$\begin{aligned} s_{11} &= [c_{11} c_{33} - c_{33}^2] / [c(c_{11} - c_{12})], \quad s_{12} = [c_{13}^2 c_{11} - c_{12} c_{33}] / \\ & \quad / [c(c_{11} - c_{12})], \\ s_{13} &= -c_{13} / c, \quad s_{33} = (c_{11} + c_{12}) / c, \quad s_{44} = 1 / c_{44}, \quad s_{66} = 1 / c_{66}, \\ c &= c_{33}(c_{11} + c_{12}) - 2c_{13}^2. \end{aligned} \quad (2)$$

Линейные сжимаемости  $k_{xy}$  (в базисной плоскости) и  $k_z$  (вдоль оси  $c$ ), а также объемный модуль  $B$  могут быть найдены с помощью констант упругой податливости [33]:

$$\begin{aligned} k^{xy} &= s^{11} + s^{12} + s^{13} \\ k^z &= 2s^{13} + s^{33}, \end{aligned}$$

$$B = 1 / [(2s^{11} + s^{33}) + 2(2s^{13} + s^{12})] \quad (3)$$

При учете анизотропии гексагонального кристалла модули упругости зависят от направления [36]:

$$\begin{aligned} G_{xy} &= 1 / [s_{11} - s_{12} + s_{44} / 2], \\ G_z &= 1 / s_{44}, \\ E_x &= 1 / s_{11}, \\ E_z &= 1 / s_{33}. \end{aligned} \quad (4)$$

В приближении квазигармонической модели [37] и изотропной среды может быть оценена температура Дебая  $T_D$  кристалла:

$$T_D = (\hbar / k_B) [6\pi^2 V_0^{1/2} n]^{1/3} f(\sigma) (B/M)^{1/2}, \quad (5)$$

где  $n$  – число атомов в ячейке,  $M$  – масса ячейки,  $k_B$  – постоянная Больцмана, функция  $f(\sigma)$  приведена в [37] ( $f(\sigma)$  слабо зависит от коэффициента Пуассона  $\sigma$  и в нашем случае равна  $1.172 \pm 0.001$ ).

Упругие константы были вычислены для всех политипов  $nH$  (табл. 2) из набора зависимостей  $\Delta E^{tot}(\delta)$  для каждого политипа. На рис. 2 представлен набор  $\Delta E^{tot}(\delta)$  для политипа 6H и для каждой зависимости показано пунктирной кривой приближение вычисленных значений к линиям второго порядка со своим квадратичным коэффициентом  $B_\delta$ . Упругие константы определяют стабильность гексагональной кристаллической структуры при условии выполнения следующих требований [35]:  $c_{44} > 0$ ,  $c_{11} > |c_{12}|$  и  $(c_{11} + 2c_{12})c_{33} > 2c_{13}^2$ . Эти требования выполняются для всех поли-

типов  $nH$ , т. е. политипы имеют механически стабильные структуры.

Таблица 2

Степень гексагональности  $h$ , параметры ячейки  $a$  (Å) и  $c$  (Å), длины связей C-C, параллельных гексагональной оси, в кубической  $d_k$  (Å) и гексагональной  $d_h$  (Å) конфигурациях, упругие константы и модули (в ГПа) в изотропном приближении

Table 2. The degree of hexagonality  $h$ , cell parameters  $a$  (Å) and  $c$  (Å), bond length C-C parallel to the hexagonal axis in the cubic  $d_k$  (Å) and hexagonal  $d_h$  (Å) configurations, elastic constants and modules (in GPa) in the isotropic approximation

Параметры	2H	4H	6H	8H
$h$ , %	100	50	33	25
$a$	2.49	2.50	2.50	2.50
$c$	4.15	8.25	12.34	16.43
$d_k$	–	1.533	1.534	1.534
$d_h$	1.554	1.558	1.558	1.558
$c_{11}$	1244	1226	1228	1214
$c_{12}$	118	119	121	121
$c_{13}$	24	47	57	60
$c_{33}$	1374	1312	1303	1281
$c_{44}$	468	486	496	496
$c_{66}$	563	554	553	546
$B$	466	466	470	466
$G$	541	541	541	537
$E$	1170	1170	1172	1164
$\sigma$	0.082	0.081	0.084	0.084
$H$	91.6	91.6	90.6	90.4
$s_{11}$	8.1	8.24	8.25	8.3
$s_{12}$	–0.77	–0.78	–0.8	–0.81
$s_{13}$	–0.13	–0.27	–0.33	–0.35
$s_{33}$	7.3	7.6	7.7	7.8
$s_{44}$	21.3	7.7	20.2	20.2
$s_{66}$	17.7	7.8	18.08	18.3

Упругие модули  $B$ ,  $G$  и  $E$  в изотропном приближении (уравнение (1)) практически одинаковы для всех политипов (табл. 2) и мало отличаются от вычисленного для кубического алмаза. Поскольку для всех политипов  $G > B$ , параметром, ограничивающим их механическую прочность, является объемный модуль, т. е. объемная сжимаемость. Твердость  $H$  политипов может быть оценена, как и в [30], используя модель [37], устанавливающую корреляцию между твердостью  $H$  и упругими модулями  $B$  и  $G$ , найденными в изотропном приближении. Твердость незначительно уменьшается в ряду 2H-8H и существенно превышает значения [14], полученные в приближении [15], но заметно меньше предсказания [16].

Учетом анизотропию гексагональных политипов (уравнения (3)-(4)). Из табл. 3 видно, что линейная сжимаемость  $k_{xy}$  в базисной плоскости превышает сжимаемость  $k_z$  вдоль оси  $c$ , что согла-

суется с тем, что при сжатии вдоль оси  $c$  связь С-С должна сокращаться в большей степени, чем при сжатии перпендикулярно оси  $c$ . Анизотропные модули сдвига  $G_{xy}$  и  $G_z$  меньше изотропного модуля  $G$  (табл. 2, 3), причем они растут с номером политипа. Однако анизотропные модули Юнга  $E_x$  и  $E_z$  больше изотропного модуля  $E$  и уменьшаются с ростом  $n$ .

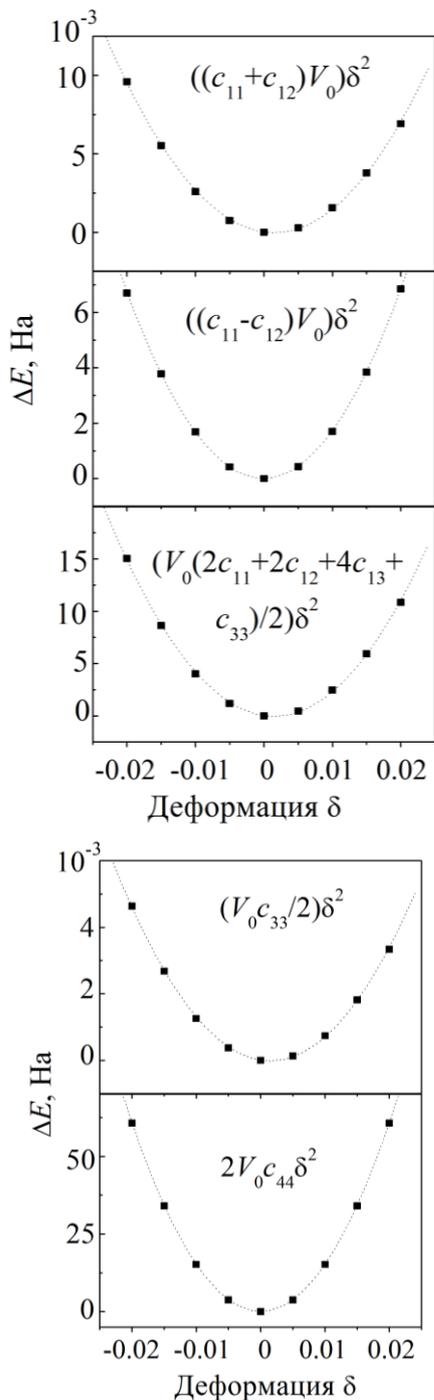


Рис. 2. Зависимости  $\Delta E^{tot}$  разности полной электронной энергии в ячейке от деформации  $\delta$  и для политипа 6H  
 Fig. 2. Dependences of  $\Delta E^{tot}$  of the total electronic energy difference in a cell with deformation  $\delta$  and without deformation for 6H polytype

Анизотропная твердость  $H_z$  вдоль оси  $c$  меньше  $H_{xy}$  для всех политипов, что согласуется с ожидаемой твердостью, исходя из длин связей С-С в этих направлениях. Анизотропные твердости  $H_z$  и  $H_{xy}$  увеличиваются с ростом  $n$ , хотя остаются меньше изотропной (табл. 2), но с ростом  $n$  их значения сближаются. Значения  $H_z$  и  $H_{xy}$  находятся ближе к вычисленным результатам [14], чем изотропные значения (табл. 2), но существенно меньше предсказания [16]. Следует отметить две особенности твердости политипов  $nH$  по сравнению с анизотропной твердостью алмаза [30]. Во-первых, твердость алмаза как грани (111), так и грани (100), выше твердости  $H_z$  и  $H_{xy}$  в политипах. Во-вторых, твердость  $H_z$  меньше  $H_{xy}$  во всех политипах, в то время как в алмазе твердость грани (111), т.е. в направлении оси  $z$  в политипах  $nH$ , самая высокая.

Таблица 3

Линейные сжимаемости  $k_{xy}$  ( $10^{-4}$  ГПа $^{-1}$ ) и  $k_z$  ( $10^{-4}$  ГПа $^{-1}$ ), анизотропные модули сдвига  $G_{xy}$  и  $G_z$  (ГПа),  $E_x$  и  $E_z$  (ГПа)

Table 3. Linear compressibility  $k_{xy}$  ( $10^{-4}$  ГПа $^{-1}$ ) and  $k_z$  ( $10^{-4}$  ГПа $^{-1}$ ), anisotropic shear modules  $G_{xy}$  and  $G_z$  (ГПа),  $E_x$  and  $E_z$  (ГПа)

Поли- типы	$k_{xy}$	$k_z$	$G_{xy}$	$G_z$	$E_x$	$E_z$	$H_{xy}$	$H_z$
2H	7.20	7.04	512	470	1235	1370	82.4	70.9
4H	7.19	7.06	518	485	1214	1316	84.6	75.1
6H	7.12	7.04	522	495	1212	1299	84.9	77.1
8H	7.14	7.1	521	495	1205	1282	85.5	77.9

Температура Дебая  $T_D$ , найденная из уравнения (5), оказалась почти одинаковой для всех политипов: для 2H, 4H, 6H, 8H температура равна 2237K, 2245 K, 2250K, 2239 K соответственно.

### Б. Дисперсия фононов и несоответствие структуры политипов

На рис. 3 приведены фононные дисперсионные кривые исследованных политипов в высокосимметричных направлениях гексагональной зоны Бриллюэна. В зависимости от политипа изменяется не только число дисперсионных ветвей из-за различного числа атомов в ячейке, но и проявляется эффект сложения зон в направлении гексагональной оси Г-А.

Особенностью дисперсии фононов в направлении гексагональной оси Г-А политипов 3С, 4H, 6H и 8H (рис. 3) является обращение частоты фононов в ноль не только в центре зоны Бриллюэна, но и при волновых векторах  $q_{0i}$  внутри зоны (табл. 4). Появление нулевых частот внутри зоны Бриллюэна обычно относят к появлению несоответствия в структуре кристалла, к его фазовой нестабильности [38]. Мы нашли, что волновые вектора  $q_{0i}$  связаны с расстоянием  $d_{l-l}$  между соот-

ветствующими атомами соседних бислоев в поли-  
типах следующим образом ( $d_{l-1} \approx 2.5 \text{ \AA}$ ):

$$q_{0i} = m_{dl-1}/c_{nH}, \quad (6)$$

где  $m = 1, 2, \dots$  и максимальное значение  $m_{\max}$  ограничено условием, что  $m_{\max} \leq \text{int}(c_{nH}/2d_{l-1})$ . Несоразмерность структуры характеризуется появлением модуляции в кристалле, параметр  $d_{0i}$  которой определяется волновыми векторами  $q_{0i}$ . Если волновые вектора  $q_{0i}$  выражаются в единицах  $\pi/c_{nH}$ , параметр одномерной модуляции  $d_{0i}$  в политипах определяется соотношением:

$$d_{0i} = 2c_{nH}/q_{0i}. \quad (7)$$

Так как вектора  $q_{0i} \leq 0.5$  (табл. 4), параметры модуляции  $d_{0i}$  превышают параметр решетки  $c_{nH}$  в политипах и они не кратны основным трансляциям кристалла. В политипах 6Н и 8Н количество векторов  $q_{0i}$  составляет 2 и 3 (табл. 4), соответственно, и нетрудно видеть, что два вектора  $q_{0i}$  в 6Н, как и три вектора  $q_{0i}$  в 8Н, кратны между собой. Возникновение кратных волновых векторов можно объяснить тем, что модуляционная волна может быть представлена в виде Фурье-разложения  $\sum_m a_m e^{imq_i}$  и кратные компоненты являются членами этого разложения с  $m > 1$ .

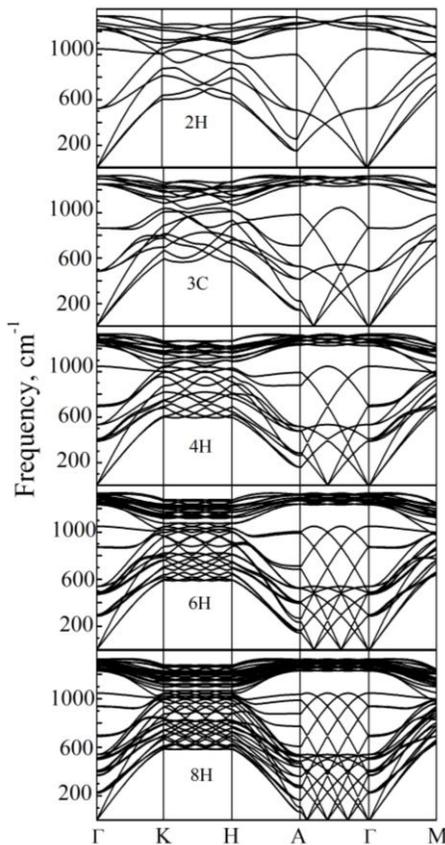


Рис. 3. Дисперсии фононов вдоль симметричных направлений гексагональной зоны Бриллюэна в политипах 2Н, 3С, 4Н, 6Н и 8Н

Fig. 3. The phonon dispersion along the symmetric directions of hexagonal Brillouin zone in 2H, 3C, 4H, 6H and 8H polytypes

Таблица 4

Волновые вектора  $q_{0i}$ , соответствующие нулевым частотам фононов вдоль направления Г-А, и параметры  $d_{0i}$  несоразмерной модуляции

Table 4. The wave vector  $q_{0i}$  corresponding to the zero-phonon frequencies along the direction of G-A and parameters  $q_{0i}$  of incommensurate modulation

Параметры	3С	4Н	6Н	8Н
$q_{0i}$	0.408	0.303	0.2026 0.4052	0.1524 0.3048 0.4573
$c_{nH}, \text{ \AA}$	6.141	8.246	12.341	16.439
$d_{0i}, \text{ \AA}$	30.103	54.429	121.826 60.913	215.735 107.867 53.934

Предполагается [39], что несоразмерность структуры может возникать из-за конкурирующих взаимодействий между атомами, в частности, из-за разного знака силовых констант взаимодействия бислоя с соседним и последующим бислоем в политипах nH. Взаимодействие между бислоями может быть оценено с помощью модели Изинга ANNI [40,41], позволяющей найти энергии взаимодействия  $J_j$  между  $i$ -ым бислоем и  $j$ -ыми соседними бислоями. Электронная энергия  $E$ , приходящаяся на один бислой политипа, может быть представлена [40] как

$$E = E^{tot}(nH)/n = E_0 - E_{int} = E_0 - \sum_j J_j \sigma_i \sigma_{i+j} \quad (8)$$

$E^{tot}(nH)$  – вычисленная из первых принципов полная электронная энергия ячейки политипа nH,  $E_0$  – энергия бислоя без учета взаимодействия между бислоями,  $E_{int}$  – суммарная энергия взаимодействия между бислоями,  $\sigma_i$  – псевдоспин  $i$ -ого бислоя, принимающий значения +1 или -1 в зависимости от расположения соседних бислоев. Тогда энергии взаимодействия  $E_{int}$  в политипах являются следующей комбинацией  $J_j$ :

$$\begin{aligned} E_{int}(3C) &= J_1 + J_2 + J_3, \\ E_{int}(2H) &= -J_1 + J_2 - J_3, \\ E_{int}(4H) &= -J_2, \\ E_{int}(6H) &= 1/3J_1 - 1/3J_2 - J_3 \end{aligned} \quad (9)$$

Учитывая, что

$$E^{tot}(3C)/3 - E^{tot}(nH)/n = E_{int}(2H) - E_{int}(3C), \quad (10)$$

получим три уравнения, решение которых дает:  $J_1 = 25.1$  (25.6) мэВ,  $J_2 = -3.3$  (-3.4) мэВ,  $J_3 = -0.23$  (-0.35) мэВ (в скобках оценки из [41]). Таким образом, разные знаки энергий взаимодействия  $J_j$  могут обусловить конкурирующие взаимодействия между бислоями и стать причиной возникновения несоразмерности структур в политипах алмаза.

Дисперсионные кривые в приведенных зонах политипов в направлении Г-А (рис. 3), которые являются результатом сложения колебатель-

ных зон кубического алмаза, могут быть представлены в схеме расширенных зон [42]. В расширенных зонах частоты с волновыми векторами, кратными  $2\pi/c_{\text{нН}}$ , соответствуют частотам центра зоны Бриллюэна в приведенных зонах политипов, а также частотам фононов кубического алмаза с волновыми векторами  $s/n$  ( $s = 1, 2, \dots$  и  $s \leq n/2$ , табл. 5). Вычисленные частоты фононов в центре приведенных зон политипов представлены на рис. 4, где они сопоставлены с вычисленной из первых принципов и экспериментальной [43] дисперсией акустических фононов кубического алмаза в направлении (111).

### В. Плотность колебательных состояний в политипах

Суммарная плотность колебательных состояний (DOS) кубического алмаза вычислялась из первых принципов ранее [44,45]. Отнесение максимумов в алмазе к вкладу определенных мод нами выполнено и показано на рис.5. Моды TA1, TO2 и LO имеют двухпиковую структуру модовой DOS и поэтому в суммарной DOS алмаза проявляются в виде двух максимумов. Мода LA имеет сравнительно узкий максимум вблизи  $985 \text{ cm}^{-1}$ . На рис.5 также показаны разности  $\Delta nH$  плотностей политипов  $nH$  и алмаза, из которых следует, что узкий максимум LA алмаза отсутствует в DOS политипов, поскольку дисперсия LA моды в политипах находится в области ниже  $900 \text{ cm}^{-1}$  (рис. 3). Вместо этой моды в DOS политипов появляется максимум вблизи  $1020 \text{ cm}^{-1}$ , обусловленный вкла-

дом оптических мод. В области поперечных акустических, а также оптических мод видны некоторые особенности в DOS политипов, связанные с изменением дисперсии акустических мод и увеличением ширины максимумов оптических мод в DOS.

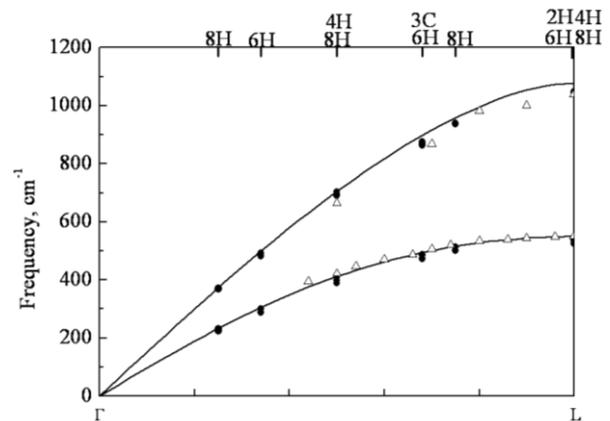


Рис. 4. Сравнение экспериментальной дисперсии акустических фононов в направлении Г-Л кубического алмаза с вычисленной из первых принципов (сплошные кривые) и с ожидаемыми оптическими частотами в центре зоны Бриллюэна в политипах 2H, 3C, 4H, 6H и 8H. • - политип, — - алмаз,  $\Delta$  - данные нейтронного анализа

Fig. 4. A comparison of the experimental dispersion of acoustic phonons in the direction G-L of cubic diamond and calculated from first principles (solid curves) and the expected optical frequencies in the center of the Brillouin zone for 2H, 3C, 4H, 6H and 8H polytypes: • - polytype, — - diamond,  $\Delta$  - neutron data

Таблица 5

Волновые вектора фононов в кубическом алмазе вдоль направления Г-Л, попадающие в центр зоны Бриллюэна политипов за счет сложения акустических зон, и оптические моды в политипах  
**Table 5. The wave vector of phonons in a cubic diamond along the direction of the G-L that fall in the centre of the Brillouin zone of polytypes due to adding of acoustic zones and optical modes in polytypes**

Политип	Точки зоны Бриллюэна	Оптические моды
2H	0.5	$B_{2u} + E_{2u}$
3C	1/3	$A_{1g} + E_g + A_{2u} + E_u$
4H	1/4	$B_{1g} + E_{2g} + B_{2u} + E_{2u}$
	0.5	$A_{1g} + E_{1g}$
6H	1/6	$B_{1g} + E_{2g} + B_{2u} + E_{2u}$
	1/3	$A_{2u} + B_{2u} + E_{1u} + E_{2u}$
	0.5	$A_{1g} + E_{1g}$
8H	1/8	$B_{1g} + E_{2g} + B_{2u} + E_{2u}$
	1/4	$A_{1g} + E_{1g} + A_{2u} + E_{1u}$
	3/8	$B_{1g} + E_{2g} + B_{2u} + E_{2u}$
	0.5	$A_{1g} + E_{1g}$

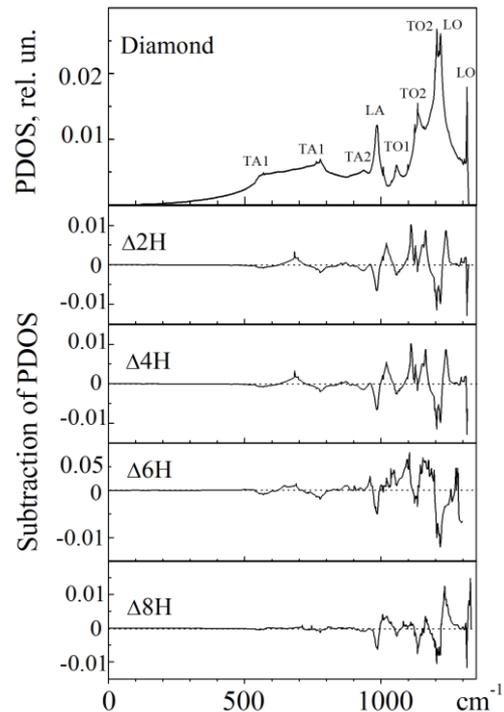


Рис. 5. Плотность фоновых состояний кубического алмаза (верхний рисунок) и разности  $\Delta nH$  плотности фоновых состояний политипов  $nH$  и кубического алмаза.  
 Fig. 5. Phonon density of states of cubic diamond (top figure) and the difference of  $\Delta nH$  of phonons

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Исследованы структурные, упругие и механические свойства и энергии образования гексагональных политипов алмаза 2Н-8Н в приближении теории функционала плотности. Получены оптимизированные параметры ячеек всех политипов в согласии с экспериментальными данными. Показано, что в политипе 2Н существуют 2 типа различных по длине связей С-С, а в остальных политипах 3 типа связей, причем связи С-С вдоль гексагональной оси, как самые длинные, определяют максимальную твердость политипов.

Вычислены упругие константы политипов, на основании которых оценены объемные модули и твердости в изотропном и анизотропном приближении. Показано, что различие анизотропной линейной сжимаемости, как и твердости, вдоль и перпендикулярно гексагональной оси может быть объяснено особенностями структуры политипов. Анизотропные твердости увеличиваются в ряду 2Н-8Н и приближаются к твердости кубического алмаза. Исследование анизотропных упругих модулей и твердости гексагональных политипов показало, что широко применяемое изотропное приближение дает результаты, не согласующиеся со структурой политипов.

Вычислены дисперсии фононов вдоль симметричных направлений в зоне Бриллюэна и плотности колебательных состояний. Обнаружено, что вдоль направления Г-А, соответствующего гексагональной оси политипов, некоторые частоты фононов обращаются в ноль не только, когда волновой фонона равен нулю, но и при неравенстве нулю. Предположено, что это связано с одномерной несоразмерностью структуры политипов вдоль гексагональной оси. Определены параметры одномерной несоразмерности в каждом из политипов. Для выяснения механизма несоразмерности проведена оценка взаимодействия между бислоями в структуре политипов и найдено, что возможной причиной возникновения несоразмерности могут быть конкурирующие взаимодействия между бислоями. Показано, что вычисленные частоты в центре зоны политипов позволяют восстановить дисперсию акустических фононов кубического алмаза. Сопоставление плотностей колебательных состояний политипов и алмаза выявило различие между ними, в частности, исчезновение в политипах полосы, соответствующей LA максимуму в алмазе, и появление дополнительных полос.

## ЛИТЕРАТУРА

1. **Spear K.E., Phelps A.W., White W.B.** // J. Mater. Res. 1990. V. 5. P. 2277.
2. **Bundy F.P., Kasper J.S.** // J. Chem. Phys. 1967. V. 46. P. 3437.
3. **Bhargava S., Bist H.D., Sahli S., Aslam M., Tripathi H.B.** // Appl. Phys. Lett. 1995. V. 67. P. 1706.
4. **Wang Z., Zhao Y., Zha C., Xue Q., Downs R.T., Duan R., Caracas R., Liao X.** // Adv. Mater. 2008. V. 20. P. 3303.
5. **Ownby P.D.** // Nanotech. 2004. V. 3. P. 210.
6. **Denisov V.N., Mavrin B.N., Serebryanaya N.R., Dubitsky G.A., Aksenov V.V., Kirichenko A.N., Kuzmin N.V., Kulnitskiy B.A., Perezhogin I.A., Blank V.D.** // Diamond & Relat. Mater. 2011. V. 20. P. 951.
7. **Dubrovinskaya N., Dubrovinsky L., Langenhorst F., Jakobsen S., Liebske C.** // Diamond & Relat. Mater. 2005. V. 14. P. 16.
8. **Sharma A.K., Salunke H.G., Das G.P., Ayyub P., Multani M.S.** // J. Phys.: Condens. Matter. 1996. V. 8. P. 5801.
9. **Salehpour M.R., Satpathy S.** // Phys. Rev. B. 1990. V. 41. P. 3048.
10. **Das G.P.** // Bull. Mater. Sci. 1997. V. 20. P. 409.
11. **Wu B.R., Xu J.** // Phys. Rev. B. 1998. V. 57. P. 13355.
12. **Raffy C., Furthmuller J.S.** // Phys. Rev. B. 1990. V. 41. P. 3048.
13. **Wang S.Q., Ye H.Q.** // J. Phys.: Condens. Matter. 2003. V. 15. P. 5307.
14. **Wang Z., Gao F., Li N., Qu N., Gou H., Hao X.** // J. Phys.: Condens. Matter. 2009. V. 21. P. 235401.
15. **Gao F.M.** // Phys. Rev. B. 2006. V. 73. P. 132104.
16. **Pan Z., Sun H., Zhang Y., Chen C.** // Phys. Rev. Lett. 2009. V. 102. P. 05503.
17. **Bhargava S., Bist H. D., Sahli S., Aslam M., Tripathi H. B.** // Appl. Phys. Lett. 1995. V. 67. P. 1706.
18. **Kapil R., Mehta B.R., Vankar V.D.** // Thin Solid Films 1998. V. 312. P. 106.
19. **Wang Z., Zhao Y., Zha C-s., Xue Q., Downs R.T., Duan R-G., Caracas R., Liao X.** // Adv.Mater. 2008. V. 20. P. 3303.
20. **Knight D. S., White W. B.** // J. Mater. Res. 1989. V. 4. P. 385.
21. **He H., Sekine T., Kobayashi T.** // Appl. Phys. Lett. 2002. V. 81. P. 610.
22. **Smith D. C., Godard G.** // Spectrochimica Acta. Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy 2009. V. 73. P. 428.
23. **Karczemska A.T. J.** // Achievements Mater. Manufact. Engineer. 2010. V. 43. P. 94.
24. **Denisov V.N., Mavrin B.N., Serebryanaya N.R., Dubitsky G.A., Aksenov V.V., Kirichenko A.N., Kuzmin N.V., Kulnitskiy B.A., Perezhogin I.A., Blank V.D.** // Diamond & Relat.Mater. 2011. V. 20. P. 951.
25. <http://arxiv.org/abs/1102.0880>.
26. **Burgos E., Halac E., Bonadeo H.** // Chem.Phys.Lett. 1998. V. 298. P. 273.
27. **Wu B.R., Xu J-a.** // Phys.Rev. 1998. V. 57. P. 13355.
28. **Wu B.R.** // Diamond & Relat.Mater. 2007. V. 16. P. 21.
29. <http://www.abinit.org/>.
30. **Иванова Т. А., Маврин Б. Н.** // Кристаллография. 2014. Т. 59. №. 1. С. 94-98;
31. **Ivanova T.A., Mavrin B.N.** // Kristallografiya. 2014. V. 59. N 1. P. 94-98 (in Russian).
31. **Page Y. L., Saxe P.** // Phys. Rev. B. 2001. V. 63. P. 174103.
32. **Page Y. L., Saxe P.** // Phys. Rev. B. 2002. V. 65. P. 104104.
33. **Nye J.F.** Physical Properties of Crystals: Their Representation by Tensors and Matrices. Oxford,U.K.: Oxford Univ. Press. 1985. 352 p.
34. **Hill R.** // Proc. Phys. Soc. A. 1952. V. 65. P. 349.
35. **Wu Z.-j., Zhao E.-j., Xiang H.-p., Hao X.-f., Liu X.-j., Meng J.** // Phys. Rev. B. 2007. V. 76. P. 054115.
36. **Tromans D.** // Int. J. Research&Rev. App. Sci. 2011. V. 6. P. 462.

37. Niu H., Wei P., Sun Y., Chen X.-Q., Franchini C., Li D., Li Y. // Appl. Phys. Lett. 2011. V. 99. P. 031901.
38. Currat R., Jansen T. // Solid State Phys. 1988 V.41. P.201.
39. Janssen T. In "Incommensurate Phases in dielectrics. Fundamental". Part 1. Chapt. 3 Ed.R. Blinc and A.P. Levanyuk, North-Holland. 1986. 402 p.
40. Bechstedt F., Käckell P., Zywiets A., Karch K., Adolph B., Tenelsen K., Furthmüller J. // Phys.Stat.Sol. 1997. V. 202. P. 35.
41. Raffy C., Furthmüller J., Bechstedt F. // Phys. Rev. B. 2002. V. 66. 075201.
42. Займан Дж. Принципы теории твердого тела. М.: Мир. 1974. 472 с.;
- Zeimann D. Principles of theory of solids. M.: Mir. 1974. 472 p. (in Russian).
43. Warren J.L., Yarnell J.L., Dolling G, Cowley R.A. // Phys.Rev. 1967. V. 158. P. 805.
44. Windl W., Pavone P.,Karch K.,Schütt O.,Strauch D.,Giannozzi P.,Baroni S. // Phys.Rev. B 1993. V. 48. P.3164.
45. Xie J., Chen S.P., Tse J.S., De Gironcoli S., Baroni S. // Phys.Rev. B 1999. V. 60. P. 9444.

УДК 548.4 53.086 537.533.3

А.Э. Гриштаева\*\*\*, И.А. Пережогин\*, Б.А. Кульницкий \*\*\*, С.А. Перфилов\*,  
Р.Л. Ломакин\*, В.Д. Бланк \*\*\*

#### ИССЛЕДОВАНИЕ МЕТОДАМИ ЭЛЕКТРОННОЙ МИКРОСКОПИИ СИСТЕМЫ W – C<sub>60</sub>

(\*Технологический институт сверхтвердых и новых углеродных материалов,  
\*\*Московский физико-технический институт)

e-mail: grishtaeva@mail.ru, boris@tisnum.ru, iap1@mail.ru, jart@list.ru, nhoots@mail.ru, vblank@tisnum.ru

*Исследуемый образец был получен из порошков вольфрама и фуллерена размолот в шаровой мельнице и последующим спеканием электрическим разрядом. По результатам исследований с помощью просвечивающего электронного микроскопа выявлено, что в образце после спекания вольфрам присутствует, главным образом, в составе карбида WC. Было установлено, что быстрое, но кратковременное нагревание до высоких температур порошка после размолта приводит к появлению дефектов упаковки в системе плоскостей {100} частиц карбида вольфрама.*

**Ключевые слова:** вольфрам, фуллерен, просвечивающий электронный микроскоп (ПЭМ), карбид вольфрама, спекание электрическим разрядом

#### ВВЕДЕНИЕ

Материалы на основе вольфрама считаются перспективными благодаря своим интересным физическим и химическим свойствам. В частности, карбид вольфрама широко используется в износостойких покрытиях и инструментах для бурения. [1,2]. Оксид вольфрама используется как желтый пигмент в керамической глазури и эмали, а также в качестве катализатора при производстве пропилового спирта [3] и при производстве “умного” стекла, которое способно регулировать количество света, проходящего через него [4]. В настоящее время активно ведется поиск новых соединений вольфрама, изучаются механизмы, благодаря которым соединения на основе вольфрама приобретают свои свойства. Смесь вольфрама и фуллерена – перспективная основа для формиро-

вания материалов с уникальными механическими свойствами. Так, известно, что твердость некоторых материалов существенно увеличивалась при добавлении небольшого количества C<sub>60</sub>. [5,6]. В настоящей работе предполагалось провести структурные исследования материала, состоящего из смеси вольфрама и фуллерена C<sub>60</sub>.

#### ПОСТАНОВКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Исследуемый нами образец был получен из порошка вольфрама и фуллерена C<sub>60</sub> размолот в шаровой мельнице. В работе использовали порошок вольфрама чистотой 99%. Исходные частицы нанопорошка вольфрама имели характерный размер, порядка нескольких десятков нанометров. Стехиометрическая смесь элементов в составе от 25% (по объему) вольфрама и, соответственно, от 75% (по объему) C<sub>60</sub> помещалась в барабаны в

перчаточном боксе с аргонной атмосферой, где производилось смешивание и размол. Далее полученный после размолы порошок спрессовывался и спекался с помощью электрического разряда. Давление в камере при спекании составляло 7,7 ГПа при мощности импульса 9000 Вт и времени спекания 0,4 с. Электронно-микроскопические исследования были проведены на просвечивающем электронном микроскопе JEM-2010 с приставками для энерго-дисперсионного анализа характеристического рентгеновского излучения (EDS) и спектроскопии потерь энергии электронов (EELS).

#### РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Исследовались образцы, полученные на разных этапах обработки: образец после размолы, но до спекания, и образец после спекания. Рентгенографический анализ образцов после размолы показал присутствие вольфрама, карбида вольфрама, фуллерена и графита. ТЕМ исследования показали, что порошок после размолы состоял из частиц четырех разных составов: исходные частицы чистого вольфрама, углеродные частицы (фуллерен и графит), а также частицы состава вольфрам-кислород и вольфрам-углерод. Традиционная расшифровка таких структур методами анализа изображений, полученных с высоким разрешением (HRTEM) и соответствующих дифракционных картин, подтверждалась картой распределения элементов, полученной с использованием энергетически-фильтруемой просвечивающей электронной микроскопии (EFTEM) для химического анализа наличия кислорода и углерода в наночастицах. Из анализа следует, что кислород присутствует в образце в небольших количествах. Вероятнее всего, он присутствовал в каком-то виде в исходном порошке частиц вольфрама, либо в небольших количествах мог попасть в образец при размоле. Были получены EELS спектры углеродных частиц, которые оказались характерными для фуллерена, что, наряду с изображениями высокого разрешения подтвердило наличие фрагментов гранцентрированной кубической (ГЦК) решетки фуллерена.

На рис. 1 показана частица чистого ОЦК вольфрама в углеродной матрице. Кроме того, видны искаженные (002) графитовые плоскости. Ось зоны кристалла вольфрама равна [111]. В большом количестве в образце присутствовали частицы карбида вольфрама. Анализ кислородосодержащих частиц показал присутствие различных оксидов вольфрама. При этом некоторые частицы содержали одновременно два оксида. Так, на рис. 2 показано изображение частиц, полученное с

высоким разрешением. Частица содержит одновременно два фрагмента состава W-O. Наш анализ свидетельствует о том, что один фрагмент представляет собой гексагональную фазу h-WO<sub>3</sub>, тогда как второй имеет кристаллическую решетку, соответствующую гексагональной фазе W<sub>4</sub>O<sub>11</sub> с параметрами 7.56 нм и 3.795 нм. Параллельными оказываются плоскости (001)<sub>WO3</sub> и (001)<sub>W4O11</sub>. Межплоскостные расстояния, соответствующие этим плоскостям, равны, соответственно, 0.389 нм и 0.373 нм. Структура WO<sub>3</sub>, как известно, претерпевает серию фазовых переходов при нагреве: моноклинная - триклинная - моноклинная - орторомбическая - тетрагональная [7]. В то же время в [8] и [9] сообщают о гексагональной фазе h - WO<sub>3</sub>. Особенности образования карбидов и оксидов вольфрама в настоящей работе свидетельствует о том, что часть частиц вольфрама, по крайней мере, те из них, которые трансформировались в оксиды, подвергались разогреву. Тот факт, что некоторые частицы оказались двухфазными, может быть обусловлен тем, что во время процесса окисления частицы ее температура была различной в разных ее точках, таким образом, в ней существовал температурный градиент, что и привело к разным условиям в различных ее частях и образованию различных фаз оксидов. На изображении, полученном в условиях высокого разрешения (рис. 2), видно, что разные фазы состава W - O разделены прямой границей, совпадающей с плоскостями {001}. Видимо, диффузия кислорода с поверхности в объем частицы вольфрама осуществлялась вдоль этих плоскостей. Исследование процесса образования оксидов вольфрама представляет большой интерес не только для фундаментальной науки, но и для ряда приложений, поскольку триоксид вольфрама (WO<sub>3</sub>) является полупроводником n-типа с широкой запрещенной зоной и может быть использован в качестве чувствительного материала при идентификации газов.

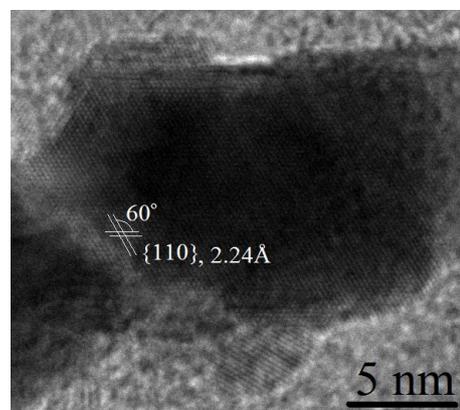


Рис. 1. ОЦК-частица вольфрама, ось зоны [001]  
Fig. 1. The bcc tungsten particle. The zone axis is [001]

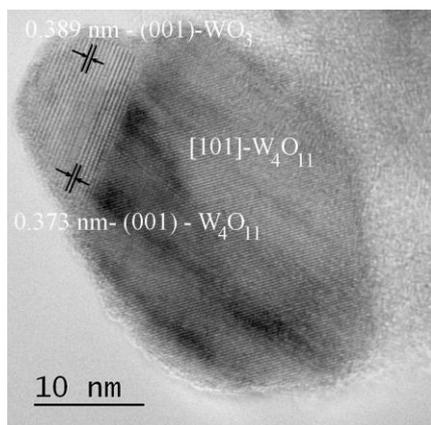


Рис. 2. Частица, содержащая W и O, состоящая из двух окислов:  $\text{WO}_3$  и  $\text{W}_4\text{O}_{11}$ . Параллельными оказываются плоскости (001) $_{\text{WO}_3}$  и (001) $_{\text{W}_4\text{O}_{11}}$ . Межплоскостные расстояния для этих плоскостей равны, соответственно, 0.389 и 0.373 нм

Fig. 2. The particle contains two oxides:  $\text{WO}_3$  and  $\text{W}_4\text{O}_{11}$ . Planes (001)  $\text{WO}_3$  and (001)  $\text{W}_4\text{O}_{11}$  were found to be parallel. The interplanar spaces for these planes are 0.389 and 0.373 nm, respectively

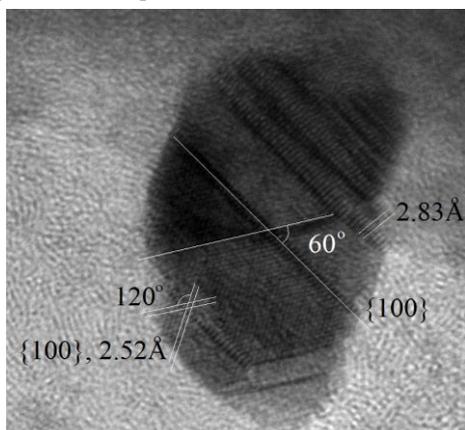


Рис. 3. Частица карбида вольфрама WC, ось зоны [001]. Белые линии показывают направление дефектов вдоль плоскостей типа {100}. Правее и выше видны полосы с контрастом атомных плоскостей с расстояниями 0.283 нм, соответствующими системе плоскостей (001) WC, которые, однако, не должны быть видны при данной оси зоны. Мы считаем, что появление этих плоскостей связано со «сплошными полосами» дефектов упаковки плоскости (100) WC, приводящими к повороту кристалла на 90°

Fig. 3. The tungsten carbide particle WC, the zone axis is [001]. The white lines indicate the direction of defects along the {100} planes. One can see the bands (on the top right) with contrast atomic planes with 0.283 nm distances corresponding to a system of (001) WC planes, which, however, should not be visible at a given zone axis. We believe that the appearance of these planes is associated with “continuous band” of stacking faults of (100) WC plane leading to a rotation of the crystal by 90°

Кроме того, исследовался образец после спекания электрическим разрядом. После быстрого нагревания порошка в образце доминировали частицы карбида вольфрама (рис. 3). Считается, что образование WC происходит с образованием на поверхности частиц вольфрама монокарбида вольфрама, из которого внутрь частицы диффундирует углерод и образует нижележащий слой составом  $\text{W}_2\text{C}$ . Данный процесс характеризуется

значительными температурами и продолжительностью карбидизации, что определяется низкой скоростью диффузии углерода в монокарбиде вольфрама. В нашем случае, при пропускании импульса тока через образец, частицы вольфрама испытывают резкий, но кратковременный нагрев. При этом они активно реагируют с углеродом – об этом свидетельствует тот факт, что после спекания импульсом почти весь вольфрам на образце присутствует в виде карбида WC. Обычно карбид вольфрама при взаимодействии углерода с вольфрамом получают при высоких температурах, начиная с температуры в 900°C [10]. Незначительные размеры частиц оксидов и металлов могут снизить температуру карбидизации. В настоящей работе в спеченном образце было обнаружено лишь очень небольшое число карбидов с меньшим содержанием углерода ( $\text{W}_2\text{C}$  и другие), что, по-видимому, обусловлено избытком углерода в образце до спекания, позволяющем удалить кислород, который в некотором количестве присутствовал в нанопорошке вольфрама в частицах оксида вольфрама.

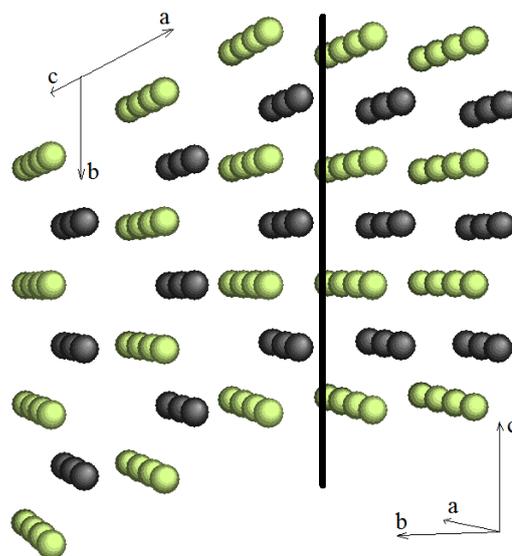


Рис. 4. Схематическое изображение решеток карбида вольфрама, соответствующее фрагменту изображения высокого разрешения на рис. 3. Темные сферы – атомы углерода, светлые сферы – атомы вольфрама. Слева от вертикальной черной линии находится решетка, ориентированная так, что [001] перпендикулярно чертежу и направлено от зрителя. Справа от вертикальной черной черты изображена решетка с осью [100], направленной от зрителя. Видно, что последовательные сдвиги всех плоскостей (100) WC в левой части кристалла приводят к образованию правой части кристалла, повернутой на 90° относительно левой части

Fig. 4. Schematic representation of tungsten carbide lattices corresponding to the fragment of high-resolution image in fig. 3. Dark spheres – carbon atoms, bright spheres – tungsten atoms. The lattice to the left of the vertical black line is directed away from the viewer. The lattice to the right of the vertical black line includes [100] direction, which is directed away from the viewer. One can see that the consequent shift of each of all the (100) WC planes at the left side of the crystal causes the formation of the right side of the crystal, rotated by 90° with respect to the left side

В частицах карбида вольфрама WC на исследуемом образце очень часто присутствовали дефекты упаковки в системах плоскостей типа {100} (рис. 3). Такие дефекты хорошо известны и описаны в литературе [11]. Основываясь на данных, приведенных в литературе, мы предполагаем следующее: вследствие резкого нагрева частиц в них возникают механические напряжения, релаксирующие затем посредством создания дефектов упаковки [11]. В научной литературе ([12] и более ранние работы) показано, что такой дефект упаковки является следствием появления пары дислокаций, и приводит к смещению призматической плоскости (100) параллельно самой себе на вектор  $\frac{1}{2}[011]$ . При этом призмы кристаллической решетки, состоящие из атомов вольфрама и углерода, оказываются повернутыми на  $90^\circ$  (рис. 4).

На изображении высокого разрешения (рис. 3) видны дефекты упаковки в системе плоскостей (100). Видно, что там, где полосы этих дефектов имеют значительную толщину, виден контраст атомных плоскостей, перпендикулярных полосе. Наличие этого контраста подтверждает также Фурье-анализ изображения. Соответствующее им межплоскостное расстояние из полученных данных равно  $2.9 \text{ \AA}$ , что с большой точностью соответствует системе плоскостей (001), которые, однако, не должны быть видны для данной оси зоны кристалла. Появление этих атомных плоскостей является следствием большого числа дефектов упаковки, идущих один за другим. Если каждый последующий слой сдвинут относительно предыдущего на вектор  $\frac{1}{2}[011]$ , то из-за очень близких значений базисных векторов решетки  $a$  и  $c$  ( $0.291 \text{ нм}$  и  $0.284 \text{ нм}$  соответственно) такие слои образуют решетку кристалла WC, повернутую на  $90^\circ$  относительно оси  $[210]$  исходной (бездефектной) части кристалла. Таким образом, полосы, на которых видны плоскости типа (001), не относящиеся к зоне  $[001]$  появляются из-за множества «сплошных» дефектов упаковки, наличие которых равносильно повороту части кристалла на  $90^\circ$ . Также после спекания в образце присутствуют частицы вольфрама. Фрагменты решетки фуллерена мы больше не наблюдаем. Присутствуют замкнутые углеродные структуры (рис. 1,3.) и незначительное количество оксидов вольфрама.

## ВЫВОДЫ

С помощью методов просвечивающей электронной микроскопии исследован образец, полученный в шаровой мельнице из порошка вольфрама и фуллерена и далее подвергнутый нагреванию электрическим разрядом. Анализ показал, что спекание электрическим разрядом приводит к образованию частиц карбида вольфрама и превращению остатков решетки фуллерена в слои аморфного углерода. Деформации решетки частиц карбида вольфрама возникают вследствие быстрого нагревания образца до высоких температур во время спекания электрическим разрядом. Мы предполагаем, что дефект упаковки, который наблюдается в частицах в виде темных полос, обусловлен наличием дислокаций, которые приводят к смещению плоскостей (100) гексагональной решетки и, затем, к повороту части кристалла WC на  $90^\circ$ .

## ЛИТЕРАТУРА

1. **Bonache V., Salvador M.D., Busquets D., Burguete P., Martínez E., Sapiña F., Sánchez E.** // Int. Journal of Refractory Metals and Hard Materials. 2011. V. 29. P. 78–84.
2. **Lassner E. and Schubert W.D.** Tungsten: properties, chemistry, technology of the element, alloys and chemical compounds. Kluwer Academic Plenum Publishers, New York. 1999. P. 321-351.
3. Summary of Data for Chemical Selection, Tungsten Trioxide and Suboxides. National Toxicology Program. 2004.
4. Switchable glass: a possible medium for evolvable hardware. NASA conference on Adaptive Hardware Systems. IEEE CS Press. 2006. P. 81-87.
5. **Medvedev V.V., Popov M.Y., Mavrin B.N., Denisov V.N., Kirichenko A., Tat'yanin E.V., Ivanov L.A., Aksenkov V.V., Perfilov S.A., Lomakin R., Blank V.D.** // Appl. Phys. A, Mater. Sci. Process. 2011. V. 105. P. 45.
6. **Popov M., Medvedev V., Blank V., Denisov V., Kirichenko A., Tat'yanin E., Aksenkov V., Perfilov S., Lomakin R., D'yakov E., Zaitsev. V.** // J. Appl. Phys. 2010. V. 108. N 9. P. 094317
7. **Woodward, A. W. Sleight, T. Vogt. J.** // J. Solid State Chem. 1997. V. 131. N 1. P. 9-17.
8. **Gerand B., Nowogrocki G., Guenot J., Figlarz M.** // J. Solid State Chem. 1979. V. 29. N 3. P. 429.
9. **Szilagi I.M., Wang L., Gouma P.-I., Balazsi C., Madarasz J., Pokol G.** // Materials Research Bulletin. 2009. V. 44. P. 505-508.
10. **Третьяков В.И.** Основы металловедения и технологии производства спеченных твердых сплавов. М.: Металлургия. 1976. С. 267-293;  
**Tretyakov V.I.** Fundamentals of physical metallurgy and production technology of sintered hard alloys. M.: Metallurgy. 1976. P. 267-293.
11. **Wu X. Y., Zhang W., Li D., Guo X.** // J. D. Materials Science and Technology. 2007. V. 23. P. 627-629.
12. **Lay S.** HRTEM investigation of dislocation interactions in WC. // Int. Journal of Refractory Metals and Hard Materials. 2013. V. 41. P. 416-421.

Д.Б. Вербец, Л.М. Бучнев, З.В. Эйсмонт, Д.В. Сергеев, В.М. Самойлов

## ВЛИЯНИЕ ТЕМПЕРАТУРЫ ОБРАБОТКИ В ДИАПАЗОНЕ ОТ 900 ДО 3200 °С НА ПРОЧНОСТЬ И МОДУЛЬ УПРУГОСТИ УГЛЕРОДНЫХ ВОЛОКОН НА ОСНОВЕ ПОЛИАКРИЛОНИТРИЛЬНЫХ НИТЕЙ

(ОАО «НИИГрафит»)  
e-mail: room20907@rambler.ru

*В статье рассмотрены некоторые способы улучшения прочностных свойств УВ на основе отечественного ПАН-прекурсора, путем корректировки режима карбонизации.*

**Ключевые слова:** карбонизация, углеродные волокна, нити, прочность, модуль упругости, элементарные волокна, ПАН-прекурсор

Цель работы – отработка режима карбонизации окисленных на установке АЖН-144 (ЧЭЗ) ПАН-волокон для получения высокопрочных УВ.

Объектом исследования являются полиакрилонитрильные (ПАН) волокна (ПАН-жгутик) линейной плотностью 12К, окисленные ПАН-волокна, высокопрочные углеродные волокна (УВ), полученные на их основе.

В результате работы была создана лабораторная пилотная установка. В процессе работы проводились экспериментальные исследования по оптимизации технологических параметров и наработке опытных партий образцов углеродных волокон. Исследована зависимость прочности и модуля упругости углеродных волокон на основе ПАН-волокон от конечной температуры обработки. Показано, что прочность УВ возрастает до 5,5 ГПа с ростом температуры обработки до 1700 – 1800 °С, после чего снижается до 3,2 ГПа при повышении температуры обработки до 3200 °С. Модуль упругости на лучших образцах при этом непрерывно увеличивается от 110 ГПа при температуре 900 °С, и продолжает расти до 390 ГПа при температуре 3200 °С.

Существенного влияния вытяжки (нагрузки при карбонизации) на прочность и модуль упругости УВ, полученного при температурах от 900 до 1800 °С не выявлено. Уточнены и оптимизированы технологические параметры режима карбонизации, обеспечивающие получение УВ с прочностью на разрыв более 5 ГПа, при модуле упругости 240 ГПа и выше, с удлинением до 2,31%.

### ВВЕДЕНИЕ

Основным сырьем для производства высокопрочных и высокомодульных УВ являются полиакрилонитрильные нити (ПАН-нити). Это обусловлено целым рядом причин, в основе которых: высокое содержание углерода в полимере (около 68%), большой выход по углероду (до 48% коксового остатка), относительно низкая себестоимость

получения ПАН-прекурсора, по сравнению с другими видами карбоцепных полимеров, и относительная простота переработки в УВ [1-4,6,7,11].

Существующие на сегодняшний день технологии производства волокна в России создавались во второй половине XX века, с тех пор они не подвергались существенной модернизации, что и привело к снижению спроса на российское волокно на мировом рынке. Поэтому отечественные УВ по прочностным характеристикам находятся на уровне разработок 70–80-х гг. XX века и еще далеки от своих зарубежных аналогов. Средняя прочность лучших отечественных марок не превышает 3,5 – 4,0 ГПа.

Сформировалось мнение, что прочностные характеристики УВ напрямую зависят от многих факторов, в том числе: полимерного состава и фибриллярной структуры ПАН-прекурсора, технологических параметров процессов окисления и карбонизации, и т.д. [1-4,6,10]. Прочность исходных ПАН-волокон, обычно применяемых для получения УВ, составляет 600 – 900 МПа [6].

По качественным показателям основная часть выпускаемых в мире углеродных нитей номиналами соответствует уровню Т-800, т.е. имеет среднюю прочность филаментов до 5,5 ГПа. Фирма «Тогау» (Япония) имеет в своем арсенале нити Т1000 со средней прочностью филаментов 7 ГПа [8].

### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Характеристика исходного ПАН-жгутика.

В качестве исходного сырья использовали ПАН-жгутик линейной плотности 1200 текс, состоящий из элементарных волокон линейной плотности 0,1 текс. Жгутик выпускает ООО «Саратоворгсинтез» по солевому способу формования, в котором неорганическим растворителем является роданистый натрий NaSCN. В табл. 1 и 2 приведены состав сополимера и свойства ПАН-жгутика 1200/0,1 текс по техническим условиям ТУ 2272 – 001 – 47773778 – 2000 [9].

Таблица 1

Состав ПАН-жгутика 1200/0,1 текс

Table 1. Composition of PAN-fiber of 1200/0.1 tex

№ п/п	Компоненты	Количество, %
		ПАН-жгут, 1200 текс
1	Полиакрилонитрил (ПАН) $\text{CH}_2\text{CHCN}$	93
2	Метилакрилат (МА) $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{COOCH}_3$	5,7
3	Итаконовая кислота (ИК) $\text{CH}_2=\text{C}(\text{COOH})\text{CH}_2\text{COOH}$	1,3

Таблица 2

Результаты испытаний исходного и окисленного ПАН-жгутика 1200 текс

Table 2. Results of tests of initial PAN- tow and oxidized one of 1200 tex

№ п/п	Наименование показателя	Образец ПАН-жгутика	
		исходный	окисленный
1	Количество испытанных элементарных волокон, n, шт	30	30
2	Средний диаметр элементарного волокна, d, мкм	9,8	9,2
	Среднеквадратическое отклонение, S, мкм	0,8	0,5
	Коэффициент вариации, V, %	8,2	5,4
3	Прочность на разрыв элементарного волокна, $\sigma$ , МПа	97,67	30,99
	Среднеквадратическое отклонение, S, МПа	9,41	2,16
	Коэффициент вариации, V, %	9,6	7,0
4	Модуль упругости, E, ГПа	8,47	7,76
	Среднеквадратическое отклонение, S, ГПа	1,20	1,35
	Коэффициент вариации, V, %	14,2	17,4
5	Удлинение при разрыве элементарного волокна, $\epsilon$ , %	18,04	24,59
	Среднеквадратическое отклонение, S, %	1,7	3,11
	Коэффициент вариации, V, %	9,4	12,6
6	Разрывная нагрузка ПАН-жгутика на длине 100 мм, P, кг	46,3	21,3
	Среднеквадратическое отклонение, S, мкм	2,5	1,5
	Коэффициент вариации, V, %	5,4	7,0

Исходный ПАН-жгут линейной плотности 1200 текс окисляли в агрегате АЖН-144 промышленной линии ЛП-80, установленной в ОАО «Челябинский завод углеродных конструкционных материалов» [12]. Окислительная термостабилизация завершалась при достижении объемной плотности 1,37 – 1,39 г/см<sup>3</sup>.

На электронном микроскопе JEOL 7401F были дополнительно сделаны микрофотографии исследуемых образцов на разных стадиях переработки их из исходного ПАН-прекурсора в углеродное волокно (рис. 1).

Проводили исследования механических свойств элементарных волокон и разрывной нагрузки исходного ПАН-прекурсора и окисленного ПАН-жгутика (плотность 1,38 г/см<sup>3</sup>). Результаты исследований представлены в табл. 2.

Из фотографий, представленных на рис. 1, видно наследование морфологии поверхностных дефектов на всех стадиях переработки в УВ. Наблюдается формирование фибриллярной структуры на стадии окислительной термостабилизации и сохранение ее на последующих стадиях термообработки. Надо отметить, что более четкие снимки получены именно на электронном сканирующем микроскопе.

Разрывная нагрузка окисленного ПАН-жгутика, по сравнению с исходным ПАН-жгутиком, уменьшается в 2,2 раза, прочность элементарного волокна уменьшается в 3 раза. Это связано с процессами частичной деструкции, «сшивкой» соседних макромолекул с образованием «лестничной» структуры полимера и циклизации исходного полимера [1-4,6,11,13-15]. Однако для окисленного ПАН-волокна, с плотностью 1,37–1,39 г/см<sup>3</sup>, наблюдается увеличение удлинения филамента при разрыве, по сравнению с исходным, с 18,04% до 24,59%.

Карбонизацию и графитацию ПАН-жгутика проводили на установке высокотемпературной обработки ЛПУ-1 (рис. 2).

Установка оснащена шпулярником (4) и приемно-намоточным устройством (5). Подающие и приемные семивальцы (6) обеспечивают протяжку ПАН-жгута. Печь ЭВП-600 (2) служит для нагрева жгута до температуры основной карбонизации в инертной среде, а также была сконструирована печь предварительной термообработки (1). Для нанесения аппретирующего состава на карбонизованный или графитированный углеродный жгут, установлена пропиточная ванна (12) и печь (3) для удаления растворителя. Сконструированы нейтрализаторы (7), в которых происходит отжиг газов термодеструкции.

Печи 1,2 имели герметичное соединение между собой, а после печи основной карбонизации была создана зона для охлаждения карбонизованного ПАН-жгута в инертной среде. В качестве инертной среды использовался аргон высокой чистоты 99,999%.

Печи 1,2 находились в зоне поддержания натяжения единой нагрузки на жгут. Усилия на

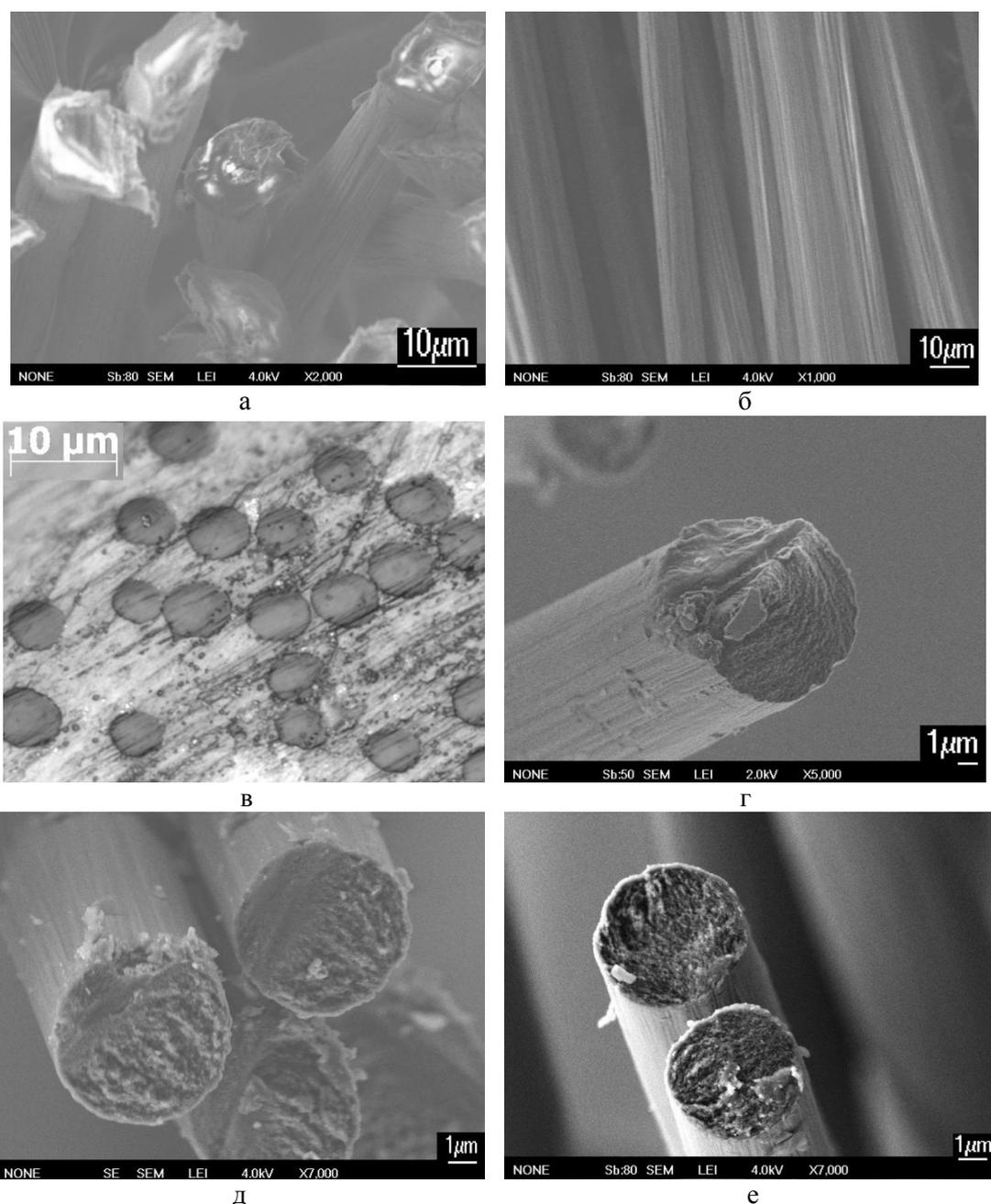


Рис. 1. Морфология ПАН-волокон в процессе переработки их в углеродное волокно. Прекурсор: ПАН-волокно в месте разреза (а) и в продольном (б) направлении. Термостабилизированное (окисленное) ПАН-волокно: оптическая микроскопия (в); электронная сканирующая микроскопия (г). Углеродное волокно на основе ПАН: карбонизованное (д); графитированное (е)  
 Fig. 1. Morphology of PAN-fiber during conversion to carbon fiber. Precursor: SEM image of PAN-fiber cross-section (a) and a longitudinal image (б). Cross-sections of the oxidized PAN-fiber: optical microscopy (в) and SEM image (г). PAN-derived carbon fibers: carbonized (д) and graphitized (е)

ПАН-жгут фиксировались датчиком силы «SCAIME AQ5C3SH 10e». Датчик силы был предварительно отградуирован на данной установке карбонизованным углеродным волокном, на которое воздействовали разным усилием. Для определения нагрузок при экспериментах использовалась данная градуировка.

Пределы регулирования нагрузок на обрабатываемый окисленный ПАН-жгут поддерживались за счет изменения относительных скоростей подающих и приёмных семяльцев. Во время

эксперимента было отмечено небольшое колебание нагрузки на жгут, чем выше прилагалась нагрузка – тем меньше был колебательный диапазон. По конечным результатам экспериментальные данные были разделены на четыре группы по величинам нагрузок,  $F_n$ :

- до 400 г/нить;
- от 400 до 800 г/нить;
- от 800 до 1000 г/нить;
- и выше 1000 г/нить.

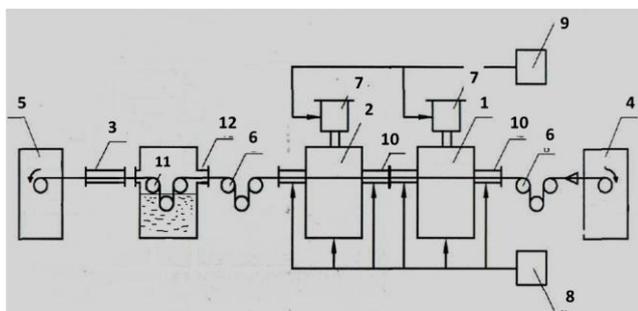


Рис. 2. Схема лабораторной пилотной установки ЛПУ-1: 1 - печь предкарбонизации; 2 - печь карбонизации (графитации); 3 - печь сушки; 4 - шпулярник для подачи жгутов; 5 - приемно-намоточное устройство; 6 - подающие и принимающие семивальцы; 7 - нейтрализатор; 8 - емкость инертного газа; 9 - емкость для воздуха; 10 - газовый затвор; 11 - трехвальцы; 12 - пропиточная ванна

Fig. 2. A sketch of the pilot set up LPU-1: 1 - preliminary carbonization furnace; 2 - carbonization (graphitization) furnace; 3 - drying oven; 4 - thread feeding spool; 5 - receiving coiler; 6 - feeding and receiving shafts; 7 - neutralizer; 8 - inert gas tank; 9 - air tank; 10 - gas seal; 11 - tripped shafts; 12 - bath for impregnation

Температуру предварительной печи термообработки регистрировали термопарой Х.А. микропроцессорным измерителем-регулятором ТРМ-101. Термопара фиксировала температуру в центре горячей зоны печи предварительной карбонизации, где поддерживалась температура 500 – 700 °С при проведении всей серии экспериментов.

Температуру в основной печи карбонизации изменяли при каждом процессе от 900 до 3200°С. Температуру основной печи карбонизации регистрировали оптическим пирометром ЭОП-66.

Аргон подавали в основную печь карбонизации с таким расчетом, чтобы исключить попадание воздуха и газов термодеструкции окисленного ПАН-жгута из печи предварительной карбонизации в основную печь карбонизации. Расход аргона фиксировали через ротаметры РМКА-0,16 ГУЗ. При действии такого газового подпора перед зоной предварительной карбонизации образовывался участок длиной порядка 100–150 мм, где окисленный ПАН-жгут, входя в температурную зону предварительной печи, проходил через смесь горячих газов термодеструкции окисленного ПАН-жгута и аргона.

Эксперименты проводили при фиксированных температурах в печах предварительной и основной карбонизации, изменениям подвергалась только нагрузка на ПАН-жгут за счет изменения относительных скоростей подающих и приемных семивальцев.

Образцы, при каждом показании температур и нагрузок на жгут, отбирались на отдельные катушки. Участки жгута, пребывавшие в температурных зонах в момент изменения нагрузки, из образцов удалялись и в последующих исследованиях не учитывались.

На полученных образцах проводились дальнейшие исследования.

По методикам, перечисленным ниже, на отдельных филаментах определяли средний диаметр; удлинение при разрыве; предельную нагрузку разрушения филаментов при растяжении; модуль упругости по диаграмме разрушения. На жгутах исходного, термоокисленного и углеродного волокна определяли линейную и объемную плотность; усилие на разрыв.

Окисленный ПАН-жгут, входя в температурные зоны предварительной и основной карбонизации, подвергался действию тепловых ударов.

Для уточнения температурного поля, создаваемого нагревателем печи основной карбонизации, проводилось дополнительное исследование: измерялась температура модели «черного тела», находящегося внутри нагревателя. Измерение температуры производилось при помощи двух оптических пирометров ЭОП-66. Одним измерялась температура нагревателя, другим – модели «черного тела».

Максимальная температура поддерживалась на промежутке около 30% протяженности нагревателя, используемого для режима основной карбонизации, исходя из общей длины его горячей зоны. При использовании модели нагревателя для режима графитации – максимальная температура в нагревателе поддерживалась на промежутке протяженностью около 15% от общей длины нагревателя.

По условным расчетам, окисленный ПАН-жгут в печи предварительной карбонизации подвергается термоудару от 3 (град./с) до 50 (град./с), в зависимости от скорости протяжки жгута через ЛПУ-1 и температуры печи предкарбонизации. Выходя из печи предварительной карбонизации, ПАН-жгут проходил относительно холодную зону в инертной среде, далее, входя в температурную зону основной карбонизации, жгут подвергался второму тепловому удару до 100 (град./с). При режимах графитации термоудар, в зоне основного нагрева, на обрабатываемый жгут проявляется в еще большей степени.

Механические свойства ПАН-жгутика определяли на испытательной машине фирмы Zwick при скорости нагружения 60 мм/мин, рабочая длина 100 мм. Элементарное волокно из жгутика заклеивали в бумажной рамке, рамка перед испытанием разрезалась. Рабочая длина элементарного волокна 10 мм. Скорость нагружения 1 мм/мин.

Испытания проводили как на «белом» и окисленном волокне, так и на карбонизованном углеродном волокне. Определение прочностных характеристик нитей и филаментов проводилось

согласно ГОСТ 6943.10-79; МИ 00200851-334-2010 и МИ 00200851-342-2011. Исследования объемной и линейной плотностей проводили по ГОСТ 6611.1-73 и МИ 00200851-93-2006.

### РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Как видно из представленных выше данных, анализ полученных результатов показал, что исходное ПАН-волокно обладает относительно стабильными свойствами.

Эксперименты по изменению условий карбонизации показали существенное влияние их на прочность УВ. Наилучшие данные полученных УВ представлены в табл. 3.

Таблица 3

Параметры режимов карбонизации окисленного ПАН-волокна и характеристики УВ  
Table 3. PAN-fiber carbonization parameters and carbon fiber properties

№ п/п	Т <sub>карб.</sub> °С	Fн. (грамм)	Деформация Δ %	Нить	d <sub>фил.</sub>	σ <sub>фил.</sub>	E <sub>фил.</sub>	ε% фил.
				R <sub>разр</sub> (кг)	мкм	МПа	ГПа	
				средн	средн	средн	средн	средн
1	1600	500	-0,5	30,58	5,5	5 865,0	272,9	2,17
2	1600	410	-0,25	33,28	5,5	4 999,3	284,2	1,77
3	1600	320	-0,3	30,64	5,5	5 787,5	289,7	2,02
4	1600	300	-0,65	27,88	5,4	5 710,8	302,4	1,89
6	1600	300	-0,3	28,31	5,4	5 822,8	274,1	2,12
7	1600	230	-0,6	31,16	5,4	5 471,3	285,6	1,91

Из графиков (рис. 3а) видно, что при различных условиях карбонизации на установке ЛПУ-1 ощутимого влияния вытяжки на прочность не выявлено.

На рис. 3б приведены графики зависимости прочности от температуры термообработки окисленных ПАН-волокон и аналогичные данные Моргана, в диапазоне температур 500 – 3200 °С.

Из графиков рис. 4а (рис. 4) видно, что при температурах карбонизации, на установке ЛПУ-1, наблюдается закономерное увеличение модуля упругости от увеличения нагрузки при карбонизации.

На рис. 4б приведена зависимость модуля Юнга от температуры обработки, дополнительно приведены данные Моргана [11].

Идентичный вид кривых (рис. 4б), предположительно, характеризует одинаковый ход формирования углеродной структуры, углеродного волокна из окисленного ПАН. Различия в величинах модуля упругости, вероятно, определяются различиями в составах и условиях формирования исходных ПАН-прекурсоров.

Исследована зависимость прочности и модуля упругости углеродных волокон на основе ПАН-волокон от конечной температуры обработ-

ки. Показано, что прочность УВ возрастает до 5,5 ГПа с ростом температуры обработки до 1700 – 1800 °С, после чего снижается до 3,2 ГПа при температуре обработки 3200 °С. Модуль упругости при этом непрерывно увеличивается от 100 до 390 ГПа при температуре 3200 °С. Полученные данные соответствуют данным Моргана [11], полученным на ПАН-волокне японского производства.

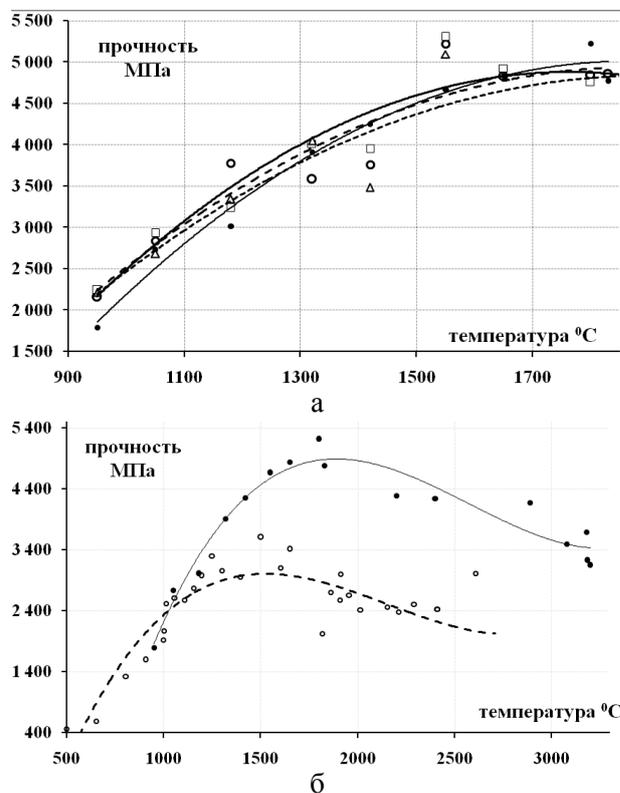


Рис. 3. Зависимости прочности на растяжение филаментов УВ от температуры карбонизации при разных режимах нагрузки (а): — • — нагрузка 0,4, - - - ○ нагрузка 0,4 – 0,8, — □ — нагрузка 0,8 – 1,0, - - - - Δ — нагрузка 1,0. Зависимости прочности на растяжение филаментов УВ от температуры термообработки (б): — • — УВ из ПАН «ООО

СНВ», - - - ○ — литературные данные [11]

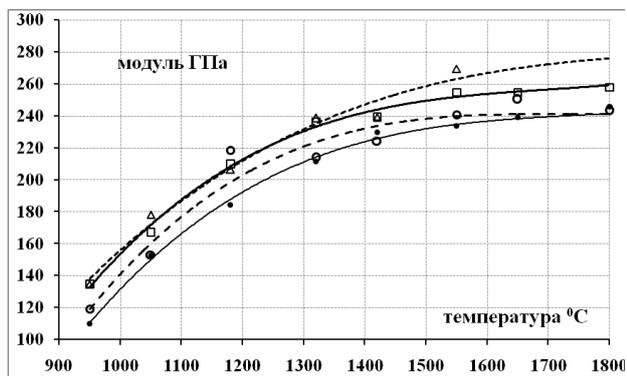
Fig. 3. Dependence of the carbon filaments tensile strength on the carbonization temperature under different tensile load (а): — • — load of 0.4, - - - ○ - load of 0.4 – 0.8, — □ — load of 0.8 – 1.0, - - - - Δ — load of 1.0. The dependence of tensile of carbon filaments on the treatment temperature (б): — • — carbon fibers from “OOO CNV” PAN, - - - ○ — data from study [11]

### ВЫВОДЫ

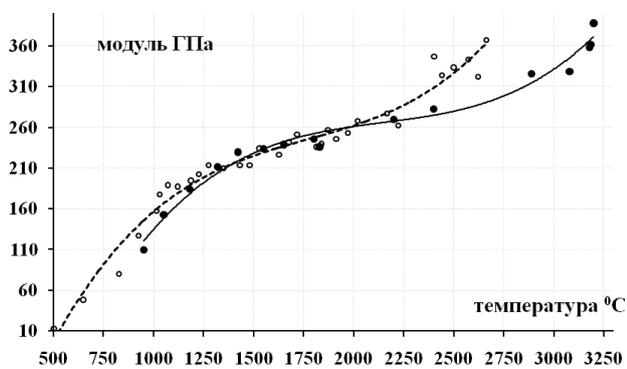
Существенного влияния вытяжки (нагрузки при карбонизации) на прочность и модуль упругости УВ, полученного при температурах от 900 до 1800 °С не выявлено. Анализ результатов показывает, что определяющим фактором является

структура и свойства исходных ПАН-волокон.

Морфология ПАН-волокна сохраняется на стадиях переработки в УВ, что наблюдается на фото (рис. 1).



а



б

Рис. 4. Зависимости модуля упругости от температуры обработки УВ при различной нагрузке в процессе карбонизации (а): — • — нагрузка 0,4, - - - ○ — нагрузка 0,4 – 0,8, — □ — нагрузка 0,8 – 1,0, - - - △ — нагрузка 1,0. Зависимость модуля упругости от температуры обработки УВ, из окисленного ПАН-прекурсора (б): — • — УВ из ПАН «ООО СНВ», - - - ○ — литературные данные [11]

Fig. 4. The dependence of the carbon filaments elasticity modulus on the treatment temperature under different tensile load applied during carbonization (a): — • — load of 0.4, - - - ○ - load of 0.4 – 0.8, — □ — load of 0.8 – 1.0, - - - △ — load of 1.0. The dependence of the PAN-derived carbon fibers elasticity modulus on the treatment temperature (б): — • — carbon fibers from “ООО CNV” PAN, - - - ○ data from study [11]

Авторы выражают благодарность сотрудникам: Смыслову А.И., к.х.н. Чеблаковой Е.Г., к.т.н. Карасеву Ю.З., Леоновой Т.В., к.т.н. Мостовому Г.Е., Конюшенкову А.А., Бахаевой Е.В., Данилову Е.А., Петрову А.В. за помощь и сотрудничество.

## ЛИТЕРАТУРА

1. Подкопаев С.А. Структура, свойства и технология получения углеродных волокон. // Сб. науч. статей. Челябинск: Челяб. гос. ун-т. 2006. 217 с.;  
Podkopaev S.A. Structure, properties and production technology of carbon fibers // Collection of Scien. Papers. Chelyabinsk: Chelyab. State University. 2006. 217 p. (in Russian).
2. Фялков А.С. Углерод, межслоевые соединения и композиты на его основе. М.: Аспект пресс. 1997. 718 с.;  
Fialkov A.S. Carbon, interlayer connections and composites on its base. M.: Aspekt press. 1997. 718 p. (in Russian).
3. Кинетика и механизм термических превращений ПАН-волокон: Сер. Пром-сть хим. Волокон. Ред. В.Я. Варшавский. М.: НИИТЭхим. 1989. 56 с.;  
Kinetics and mechanism of thermal transformation of PAN-fibers: Ser. Prom-st khim. volokon. Ed. V.Ya. Varshavsky. M.: NIITEKhim. 1989. 56 p. (in Russian).
4. Конкин А.А. Углеродные и другие жаростойкие волокнистые материалы. М.: Химия. 1974. 281 с.;  
Konkin A.A. Carbon and other heat-resistant fibre materials. M.: Khimiya. 1974. 281 p. (in Russian).
5. Бучнев Л.М., Вербец Д.Б., Конюшенков А.А. Патент РФ № 2423561. 2009;  
Buchnev L.M., Verbets D.B., Konyushenkov A.A. RF Patent № 2423561. 2009 (in Russian).
6. Варшавский В.Я. Углеродные волокна. М.: Химия. 2005. 496 с.;  
Varshavsky V.Ya. Carbon fibers. M.: Khimiya. 2005. 496 p. (in Russian).
7. Пакшвер А.Б. Физико-химические основы технологии химических волокон. М.: Химия. 1972. 356 с.;  
Pakshver A.B. Physical-chemical bases of chemical fibers technology. M.: Khimiya. 1972. 356 p. (in Russian).
8. <http://www.torayca.com>.
9. Серков А.Т., Радишевский М.Б. // Химические волокна. 2008. № 1. С. 20-26;  
Serkov A.T., Radishevskiy M.B. // Khimicheskie volokna. 2008. N 1. P. 20-26 (in Russian).
10. Литвинов В.Б., Кобец Л.П., Токсанбаев М.С., Деев И.С., Бучнев Л.М. // Композиты и наноструктуры. 2011. № 3. С. 36-50;  
Litvinov V.B., Kobets L.P., Toksanbaev M.S., Deev I.S., Buchnev L.M. // Kompozity i nanostrukтуры. 2011. N 3. P. 36-50 (in Russian).
11. Morgan P. Carbon fibers and their composites. N.Y.: Taylor and Francis group. LLC. 2005. 1131 p.
12. Подкопаев С.А. Совершенствование и стабилизация технологии производства углеродных композиционных материалов. Дис....д.т.н. Челябинск: ОАО «Челябинский электродный завод». 2000. 299 с.;  
Podkopaev S.A. Improvement and stabilization of production technology of carbon composite materials. Dissertation for doctor degree on technical science. ОАО «Chelyabinskii elektrodnyiy zavod». 2000. 299 p. (in Russian).
13. Watt W., Green J. // International Conference on Carbon Fibers, their Composites and Applications. London. 1971. Paper N 4.
14. Bromley J. // International Conference on Carbon Fibers, their Composites and Applications. London. 1971. Paper N 1.
15. Müller D.J., Fitzer E., Fiedler A.K. // International Conference on Carbon Fibers, their Composites and Applications. London. 1971. Paper N 2.

Д.Н. Черненко, Н.Ю. Бейлина, Н.М. Черненко

## ВЛИЯНИЕ ПРЕДВАРИТЕЛЬНОЙ ОТДЕЛКИ ИСХОДНЫХ ГИДРАТЦЕЛЛЮЛОЗНЫХ НИТЕЙ НА ПРОЧНОСТЬ ГРАФИТИРОВАННЫХ ВОЛОКОН И ИЗМЕНЕНИЕ СВОЙСТВ УГЛЕРОДНЫХ ВОЛОКОН ПРИ ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНОЙ ОБРАБОТКЕ

(ОАО «НИИГрафит»)

e-mail: onizsky@mail.ru

*Настоящая статья посвящена исследованию влияния предварительной отделки гидратцеллюлозных нитей на прочность графитированных волокон и изменения свойств углеродных волокон в зависимости от условия получения карбонизованных волокон на основе гидратцеллюлозных волокон (ГЦВ), полученных по вискозному методу, которые подвергаются высокотемпературному нагреву. В качестве объекта исследования был использован гидратцеллюлозный волокнистый материал в виде кордной технической нити 192 текс или ткани различной текстильной структуры.*

**Ключевые слова:** гидратцеллюлозные вискозные волокна, углеродные волокна, карбонизация, графитизация, термохимическое превращение, релаксация, катализатор

Гидратцеллюлозный волокнистый материал предварительно отмывали в воде при температуре (20–100)°С в течение (10–20) мин или в (5–10)%-ном растворе релаксатора при температуре (80–100)°С в течение (20–45) мин.

В ряде экспериментов перед отделкой образцы ткани подвергали облучению пучком быстрых электронов в ускорителе электронов типа ЭЛВ-1 в токе пучка (1–3)  $\mu\text{A}$  и энергии (0,5–0,7) МеВ.

Катализатор карбонизации на образцы гидратцеллюлозного материала наносили пропиткой в водном растворе с последующей сушкой.

Прошедший все подготовительные стадии перед карбонизацией: отмывку, сушку или облучение, тепловлажностной синтез катализатора на поверхности волокна, пропарку и окончательную сушку или отдельные стадии: облучение + синтез катализатора – гидратцеллюлозный волокнистый прекурсор углеродного волокна подвергается карбонизации и графитации.

В проводимых экспериментах варьированию подвергался исследуемый параметр, а приготовление прекурсора осуществлялось при одних и тех же параметрах режима: отмывка в воде при температуре  $80 \pm 30^\circ\text{C}$  или в  $10 \pm 5\%$ -ном растворе релаксатора при температуре  $90 \pm 30^\circ\text{C}$ , сушка при  $90 \pm 30^\circ\text{C}$ , облучение быстрыми электронами при токе пучка  $2 \pm 1,5 \mu\text{A}$ , энергии  $0,5 \pm 0,2 \text{ MeV}$ , концентрация раствора при синтезе катализатора –  $15 \pm 5\%$ , длительность синтеза  $30 \pm 10 \text{ min}$ , пропарка –  $90 \pm 30^\circ\text{C}$ , сушка –  $90 \pm 30^\circ\text{C}$ . Указанные значения параметров приняты как оптимальные и определены при проведении специальных экспериментов.

При анализе экспериментальных данных опыты, в которых полученные графитированные нити имели прочность выше 1000 гс/нить, оценивались как положительные.

Прочность карбонизованных нитей во всех экспериментах превышает прочность графитированных нитей, но изменение ее не всегда следует характеру изменения прочности графитированных, в зависимости от изменения численных значений, исследуемых параметров процесса. Поэтому изменение свойств карбонизованных нитей не учитывалось при определении оптимальных параметров.

На рис. 1–3 представлены графики, характеризующие параметры предварительной отмывки исследуемого вискозного волокнистого материала, на рис. 1, 2 – графики влияния концентрации водного раствора релаксатора и температуры отмывки вискозного волокна на прочность углеродных нитей, на рис. 3 – влияние температуры сушки после отмывки на прочность графитированных нитей.

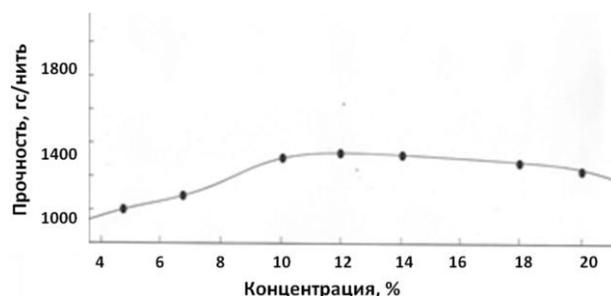


Рис. 1. Влияние концентрации раствора релаксатора при отмывке вискозного волокна на прочность углеродных графитированных нитей

Fig. 1. The influence of the concentration of relaxation agent solution at washing the viscose fiber on strength of carbon graphitized filaments

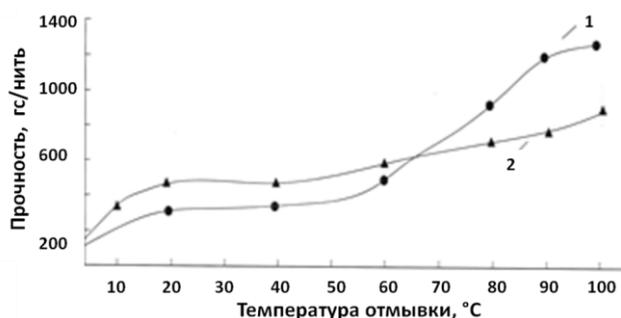


Рис. 2. Влияние температуры 10 ± 5%-ного раствора релаксатора (1) и воды (2) при отмывке вискозного волокна на прочность графитированного волокна

Fig. 2. The influence of temperature of 10 ± 5% solution of relaxation agent (1) and water (2) at washing the viscose fiber on strength of graphitized fiber

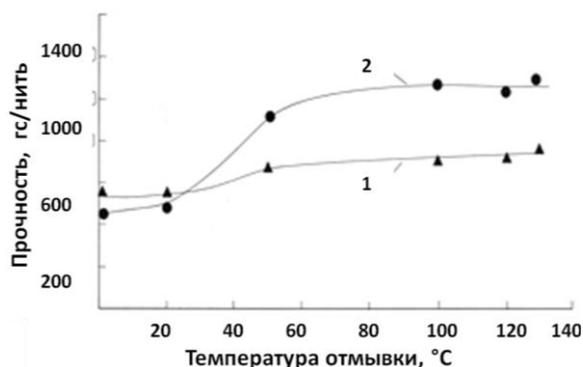


Рис. 3. Влияние температуры сушки вискозного волокна после отмывки в воде (1) и в 10 ± 5%-ном водном растворе релаксатора (2) при температуре 100°C (при кипении воды и раствора) в течение 30 мин на прочность получаемого графитированного волокна

Fig. 3. The influence of the drying temperature of viscose fiber after washing in water (1) and in 10 ± 5% aqueous relaxation agent solution (2) at a temperature of 90±30°C for 30 min on the strength of the resulting graphitized fiber

По данным рис. 1, более высокая прочность графитированных углеродных нитей может быть достигнута, если отмывку исходных вискозных волокон проводить в 10 ± 5%-ном водном растворе релаксатора при температуре кипения раствора (90±30)°C (по данным рис. 2). По ходу кр. 2 на рис. 1 видно, что увеличение прочности графитированных нитей происходит с закреплением отмывочного раствора, начиная от 5%, и продолжается до концентрации 10 ± 5%. Оптимальным значением концентрации раствора релаксатора является 15 ± 5%. Повышение концентрации более 20% не приводит к увеличению прочности углеродных волокон, а концентрация раствора меньше 5% не вызывает изменения прочности, которая ниже прочности, получаемой при 10 ± 5%.

По данным, представленным на рис. 2, при использовании исходного волокна без отмывки получается очень непрочное углеродное волокно. Отмывка в воде (кр. 2) повышает прочность угле-

родного волокна, но получаемая прочность все же не достаточна, однако отмывка в воде при кипении значительно снижает содержание различных веществ на поверхности волокна и тем самым улучшает качество других жидкостных операций за счет уменьшения загрязнения рабочих растворов.

Более значительное повышение прочности углеродных волокон наблюдается, если отмывка вискозного волокна проводилась в 10 ± 5%-ном водном растворе релаксатора при температуре кипения раствора (100)°C (кр. 1 на рис. 2).

На рис. 3 представлены результаты экспериментов по определению оптимальной температуры сушки вискозного волокна после отмывки в воде (1) и в 10 ± 5%-ном водном растворе релаксатора (2) по изменению прочности получаемого графитированного волокна.

Из анализа полученных результатов следует, что исключение сушки материала, отмытого в растворе релаксатора, снижает прочность получаемого графитированного волокна вдвое. Температура сушки волокна после отмывки в воде мало влияет на изменение прочности графитированных нитей. Наилучший результат в данной серии экспериментов получен в результате сушки отмытого в растворе релаксатора вискозного волокна при температуре 100 ± 10°C. Увеличение температуры сушки выше 110°C дает нестабильные результаты по прочности графитированного волокна, а при сушке материала ниже 80°C прочность графитированных волокон снижается. В таблице представлены результаты экспериментов по определению оптимальных параметров облучения вискозного волокна.

Таблица

Влияние режима облучения вискозного волокна на прочность графитированных нитей

Table. Influence of irradiation parameters of viscose fiber on the strength of graphite filaments

Стадия приготовления прекурсора	Режим облучения		Прочность графитированной нити
	Ток пучка электронов	Энергия пучка	
	μA	MeV	гс/нить
Отмывка в воде	1	0,5	1300
	2	0,6	1250
	3	0,7	1400
	5	0,7	300
Отмывка в растворе релаксатора	1	0,5	1350
	2	0,6	1600
	3	0,7	1480
	5	0,7	380
Исходное волокно без отмывки	1	0,5	1200
	2	0,6	1450
	3	0,7	1580
	5	0,7	309

Анализ данных таблицы позволяет сделать вывод, что облучение вискозных волокон, подвергнутых отмывке в воде и в растворе релаксатора, а также без отмывки, обеспечивает условия получения графитированных нитей повышенной прочности.

Облучение вискозного материала по режиму с параметрами, отличающимися от рекомендуемых, резко снижает прочность получаемых графитированных волокон.

Соотношение компонентов комплексного раствора катализатора оказывает существенное влияние на прочность графитированных образцов, в то время как прочность карбонизованных волокон мало зависит от этого соотношения (рис. 4). Наблюдаемая зависимость прочности от соотношения масс компонентов обусловлена изменением условий кристаллизации катализатора из раствора при сушке пропитанной гидратцеллюлозной ткани.

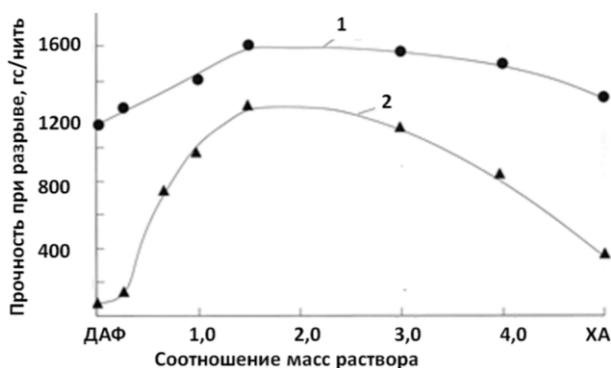


Рис. 4. Влияние соотношения масс исходных компонентов комплексного раствора катализатора карбонизации на прочность углеродных нитей: 1 – карбонизованные нити; 2 – графитированные нити

Fig. 4. The influence of mass ratio of the starting components of catalyst complex solution of carbonization on strength of carbon fibers: 1 – carbonized yarn; 2 – graphitized yarn

На рис. 5 представлены результаты комплексного исследования влияния длительности отмывки в растворе релаксатора на изменение температуры максимальной скорости термического разложения отмытого и высушенного вискозного волокна (кр. 1) и длительности синтеза катализатора на прочность углеродных нитей (кр. 2, 3)

По ходу кр. 1 на рис. 5 можно судить о начальных изменениях структуры волокна (перестройки текстуры и фибрил) при повышении длительности обработки в растворе химиката. Но эти начальные структурные перестройки остаются на таком уровне, что не происходит существенного изменения реакций пиролиза, которое проявляется в изменении скорости терморазложения, хотя и наблюдается ее незначительное повышение. Такое изменение скорости потери массы приводит к значительному падению прочности углеродных волокон (кр. 2 на рис. 5).

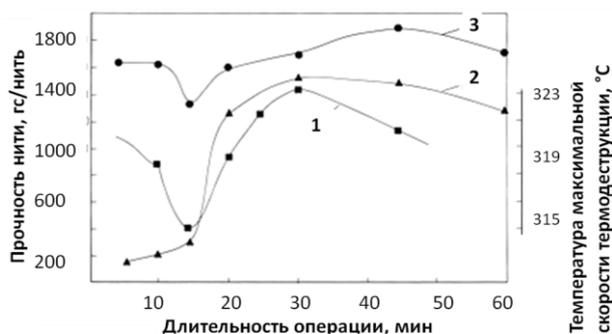


Рис. 5. Влияние длительности операции отмывки в 10 ± 5%-ном растворе релаксатора на температуру максимальной скорости терморазложения вискозного волокна (1) и операции синтеза катализатора (2, 3) на прочность углеродных нитей: 2 – графитированная нить; 3 – карбонизованная нить

Fig. 5. The influence of duration of washing operation in 10 ± 5% relaxation agent solution on a temperature of maximum rate of thermal decomposition of viscose fiber (1) and the operation of the catalyst synthesis (2, 3) on the strength of carbon fibers: 2 – graphite thread; 3 – carbonized thread

Только начиная с длительности отмывки волокна в растворе релаксатора, равной 15 мин, происходит возрастание и температуры максимальной скорости разложения, и прочности получаемых углеродных волокон, которое наблюдается в течение проведения указанных операций с увеличением длительности до 45 мин.

Зависимость прочности углеродных волокон от концентрации комплексного раствора исходных компонентов катализатора представлена в виде графика на рис. 6. Указанная зависимость имеет экстремальный характер. Применение раствора для синтеза катализатора с концентрацией меньше 12% мас., а так же больше 20% мас. приводит к существенному снижению прочности получаемых углеродных волокон.

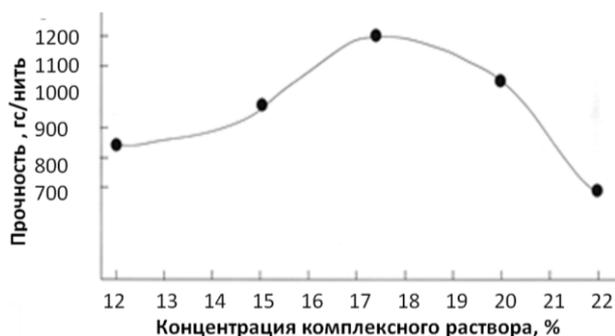


Рис. 6. Зависимость прочности графитированных нитей от концентрации комплексного раствора исходных компонентов катализатора карбонизации вискозных волокон

Fig. 6. The dependence of strength of graphitized filaments on concentration of the complex solution of starting components of carbonization catalyst of viscose fibers

На рис. 7 представлены графики зависимости прочности углеродных нитей от температуры и длительности пропарки и окончательной сушки прекурсора после операции синтеза катализатора.

По ходу кр. 2, прочность получаемых графитированных нитей увеличивается с возрастанием температуры пропарки и сушки. В интервале температур от 90 до 130°C прочность получаемых в условиях эксперимента графитированных нитей достигает максимального значения.

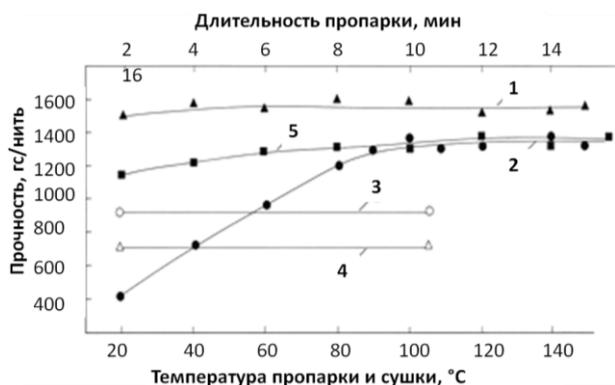


Рис. 7. Зависимость прочности углеродных нитей от температуры (1–4) и длительности (5) пропарки и окончательной сушки прекурсора после синтеза катализатора: 1 – карбонизованные нити; 2–5 – графитированные нити; 3 – прекурсор после синтеза катализатора хранился в течение 24 ч при 20°C в эксикаторе, затем подвергался пропарке и окончательной сушке; 4 – прекурсор после синтеза катализатора хранился на воздухе в течение 6 час, затем подвергался пропарке и сушке

Fig. 7. The dependence of strength of carbon fibers from the temperature (1–4) and the duration (5) of steaming and the final drying of precursor after catalyst synthesis: 1 – carbonized filament; 2–5 – graphite yarn; 3 – the precursor after the synthesis of the catalyst was kept for 24 hours at 20°C in a desiccator, and then subjected to steaming and final drying; 4 – the precursor after synthesis of the catalyst was kept in air for 6 hours then subjected to steaming and drying

В экспериментах, проведенных при более высоких температурах пропарки, зафиксировано появление отчетливых признаков начала пиролиза волокна и падение стабильности свойств графитированной нити. Поэтому увеличение температуры пропарки и сушки выше 130°C следует признать нецелесообразной. Снижение температуры пропарки и сушки ниже 90°C сопровождается значительным уменьшением прочности графитированных нитей, а на прочность карбонизированных нитей это практически не оказывает влияния.

Специально проведенные эксперименты показали, что хранение прекурсора перед пропаркой и сушкой на воздухе при температуре 20°C оказывает очень неблагоприятное влияние на прочность получаемых графитированных нитей.

По ходу кр. 5 на рис. 7 можно сделать вывод, что длительность пропарки и сушки не столь сильно влияет на прочность получаемых графитированных нитей, как температура. Если пропарка и сушка прекурсора проводится при температуре выше 100°C, то влага испаряется очень быстро, в

течение 2–4 мин, однако кроме физического испарения протекают так же реакции химического взаимодействия компонентов катализатора с активными группами макромолекул целлюлозы и изменяются условия осаждения катализатора, оказывающие влияние на длительность протекания реакций пиролиза. Поэтому на их протекание необходимо дополнительное время, которое укладывается в интервал 10–15 мин. При такой длительности процессов пропарки и сушки, получаемые графитированные нити характеризуются максимальной прочностью.

Далее рассмотрено изменение свойств углеродных волокон при высокотемпературной обработке.

В процессе получения углеродных волокон завершающей стадией является высокотемпературная обработка карбонизованных волокон, в которых происходит термохимическое превращение по схеме  $(C_{36}H_5O) \xrightarrow{3000^\circ C} (C_{28}H)$  [1] и полиморфные превращения: образование и рост углеродных кристаллов, их ориентация и формирование текстуры, изменение дефектности, удельной поверхности и др. [2]. Указанные превращения происходят в твердой фазе.

В зависимости от условия получения твердые вещества, одинаковой или близкой стехиометрии, обладают большим или меньшим избытком свободной энергии, который, в значительной мере, определяет различие их реакционной способности [3]. Причины появления различных активных состояний может быть несколько, но в большинстве своем они вызваны медленным и трудным установлением равновесия процессов, происходящих в твердых фазах. Следовательно, условия получения карбонизованных волокон могут оказывать влияние на формирование свойств углеродных волокон в ходе высокотемпературной обработки.

В качестве объекта исследования были использованы карбонизованные волокна из ГЦ нити 192 текс производства Светлогорского завода искусственных волокон, предварительно обработанной неорганическим катализатором карбонизации. При карбонизации термообработку исходной ткани из указанных нитей проводили при непрерывном транспортировании через камеру печи, разделенную на тепло- и газоизолированные зоны, в которых температура возрастает в направлении транспортирования. Летучие продукты пиролиза удалялись из зоны нагрева с максимально возможным уменьшением длительности их взаимодействия с карбонизованным материалом. Карбонизацию волокон проводили при одинаковой температуре, с различными скоростями нагрева.

Последующая высокотемпературная обработка образцов в виде текстильной ленты проводилась в инертной среде при непрерывном транспортировании через камеру нагрева графитовой электропечи с протяженной изотермической зоной, температура в которой устанавливалась от 800 до 3000°C, длительность изотермической выдержки образцов при максимальной температуре составляла от 5 до 70 сек.

Проводили также обработку образцов периодическим методом, помещая контейнер с образцами карбонизованной ткани в камеру нагрева, нагревая и охлаждая их совместно с печью. Длительность обработки образцов периодическим методом составляла 1,5 часа. Изотермическая выдержка при этом не проводилась.

На рис. 8 представлены данные по влиянию температуры обработки на плотность и потерю массы карбонизованными волокнами.

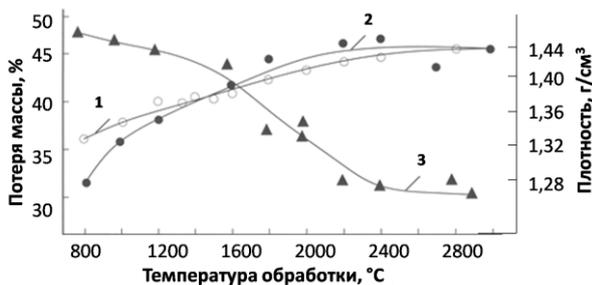


Рис. 8. Зависимость плотности (3) и потери массы (1, 2) карбонизованными волокнами от температуры обработки: 1, 3 – нагрев периодическим методом в течение 1,5 часа; 2 – нагрев непрерывным методом: ● – длительность изотермической выдержки 5 секунд; ▲ – длительность изотермической выдержки 1,5 часа

Fig. 8. The dependence of density (3) and the weight loss (1, 2) of carbonized fibers on temperature of treatment: 1, 3 – periodic heating for 1.5 hours; 2 – heating with continuous method: ● – the duration of the isothermal hold for 5 seconds, ▲ – isothermal exposure duration is 1.5 hours

По ходу кр. 1 и 2 можно сделать вывод, что метод нагрева (периодический или непрерывный), а, следовательно, и общая продолжительность высокотемпературного нагрева, не оказывает существенного влияния на потерю массы карбонизованными волокнами. Тенденция изменения потери массы такова, что при средних температурах обработки вплоть до 1600°C при периодическом методе нагрева (кр. 1) потеря массы несколько меньше, а при температурах обработки выше 1600°C – несколько больше, чем потеря массы карбонизованным волокном при непрерывном методе обработки с высокими скоростями нагрева и короткими изотермическими выдержками.

Плотность углеродных волокон с повышением температуры обработки в интервале 800–2400°C уменьшается, а в интервале 2400–3000°C

стабилизируется (кр. 3, рис. 8). Уменьшение плотности вызвано как «закупоркой» пор [4], так и свойственным для неграфитирующихся материалов возрастанием поперечных углеродным слоям связей при нагревании до температуры 2400°C [5].

Рис. 9 иллюстрирует изменение величины потери массы, расстояния между гексагональными плоскостями углерода  $d_{002}$  при карбонизации вискозных волокон и последующей их высокотемпературной обработке в зависимости от скорости нагрева при карбонизации.

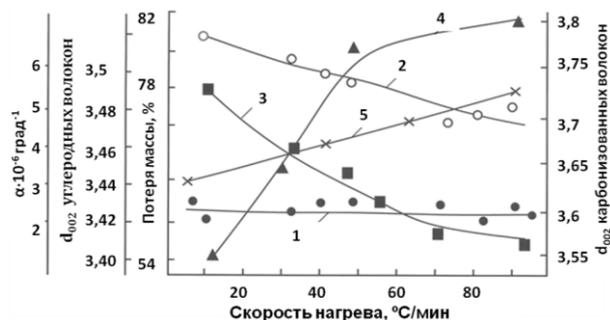


Рис. 9. Зависимость потери массы (1, 2) и межслоевого расстояния  $d_{002}$  (3, 4), коэффициента линейного термического расширения  $\alpha$  [5], графитированных (2, 3, 5) и карбонизованных (1, 4) волокон от скорости нагрева при карбонизации Fig. 9. The dependence of weight loss (1, 2) and the interlayer space  $d_{002}$  (3, 4), coefficient of linear thermal expansion  $\alpha$  [5] of graphitized (2, 3, 5) and carbonized (1, 4) fibers on the heating rate during the carbonization

По данным рис. 9, потеря массы волокнами при карбонизации, в пределах ошибки эксперимента, не зависит от скорости нагрева. Карбонизованные волокна очень близки по химическому составу: содержание углерода 65–67%, водорода 4,1–4,4%, остальное – кислород и зольные примеси, но различаются по структурному параметру – межслоевому расстоянию  $d_{002}$ , что свойственно полиморфным модификациям, стабильность состояния которых определяется условиями карбонизации. Вероятно, волокна с большим значением  $d_{002}$  менее стабильны, чем волокна, которые карбонизованы при медленной скорости нагрева и характеризуются меньшим значением  $d_{002}$ . По ходу кривой 3 на рис. 9, лучше структурирующимися оказываются менее стабильные в структурном отношении волокна, карбонизованные с высокими скоростями нагрева. Получаемые углеродные волокна как политипы отличаются не только расстояниями между гексагональными углеродными плоскостями в кристаллитах, но и прочностью (кр. 3, рис. 10), которая возрастает с увеличением межплоскостного расстояния  $d_{002}$  исходных карбонизованных волокон, при этом структурирование протекает с меньшими потерями массы (кр. 2, рис. 10).

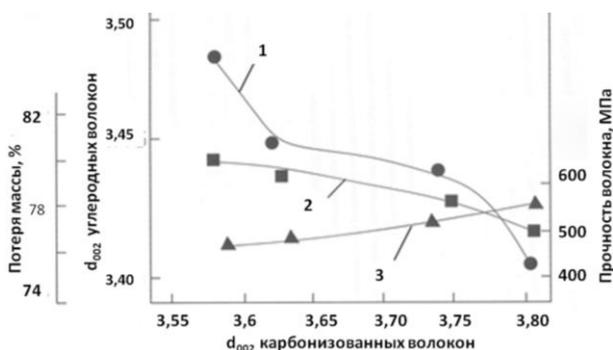


Рис. 10. Изменение межплоскостного расстояния  $d_{002}$  (1), потери массы (2) и прочности (3) углеродных волокон в зависимости от межплоскостного расстояния  $d_{002}$  карбонизованных волокон

Fig. 10. Change in interplanar distance  $d_{002}$  (1), weight loss (2) and strength (3) of carbon fibers depending on the interplanar space  $d_{002}$  of carbonized fibers

Подобные закономерности структурирования наблюдаются при графитации коксов. Скорость кристаллизации сильно зависит как от исходного сырья, так и от условий приготовления на самых ранних стадиях пиролиза. При более высокой скорости подъема температуры при коксовании получаются лучше графитированные коксы [6].

Наблюдаемое увеличение потери массы при высокотемпературной обработке волокон, карбонизованных с низкой скоростью нагрева, характеризующихся меньшим значением  $d_{002}$ , есть следствие увеличения доли процессов перестроения, при полиморфном превращении более структурированных твердых тел, которые вынуждены протекать с разрывом связей и перегруппировкой фрагментов [7], что сопровождается потерей массы. При термообработке волокон, карбонизованных с более высокой скоростью нагрева, процессы структурирования протекают с уменьшением доли перестроения ранее сформировавшихся структурных элементов, вследствие чего уменьшаются потери массы и повышается степень совершенства структуры углеродного волокна.

Значение  $\alpha$  (коэффициент линейного термического расширения) углеродных волокон увеличивается с повышением скорости нагрева при карбонизации исходных волокон (рис. 11). Данный характер зависимости  $\alpha$  от условий получения предматериала находится в согласии с известной закономерностью изменения  $\alpha$  углеродных и графитированных материалов, который изменяется в широких пределах и зависит от природы исходных материалов и технологических факторов их обработки. В предкристаллизационной стадии с увеличением температуры высокотемпературной обработки углеграфитовых образцов их  $\alpha$  увеличивается, а с наступлением процесса графитации (кристаллизации) – понижается [8].

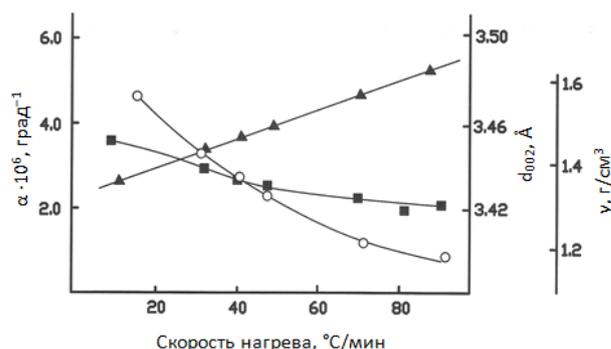


Рис. 11. Зависимость межслоевого расстояния  $d_{002}$ , плотности  $\gamma$ , коэффициента линейного термического расширения  $\alpha$  графитированных волокон от скорости нагрева при карбонизации. Температура измерения  $\alpha$  – 1500°C

Fig. 11. The dependence of the interlayer space  $d_{002}$ , the density  $\gamma$ , the coefficient of linear thermal expansion  $\alpha$  of the graphitized fibers on a heating rate under carbonation. Measurement temperature of  $\alpha$  – 1500°C

Процессы структурирования, протекающие при высокотемпературной обработке углеродных волокон аналогичны процессам структурирования в графитирующихся материалах на предкристаллизационной стадии [9]. График изменения  $\alpha$  на рис. 11 иллюстрирует возрастание степени совершенства углеродных волокон с возрастанием скорости получения исходного карбонизованного волокна.

Значения  $\alpha$  и  $\rho$  углеродных волокон в зависимости от длительности высокотемпературной обработки изменяются экспоненциально, приближаясь к предельному значению, характерному для конкретной температуры обработки (рис. 12).

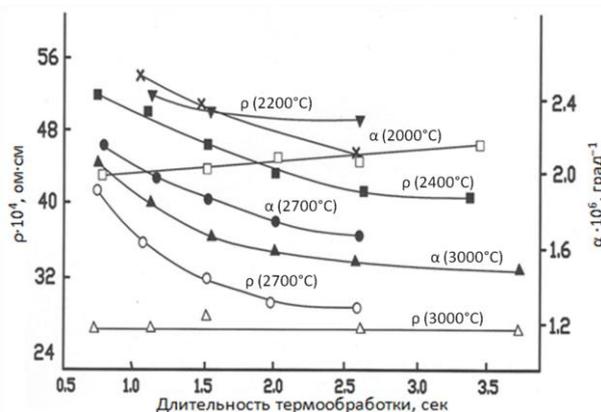


Рис. 12. Изменение удельного сопротивления ( $\rho$ ) и коэффициента линейного термического расширения ( $\alpha$ ) углеродных волокон от длительности изотермической выдержки при высокотемпературной обработке

Fig. 12. Changing the resistivity ( $\rho$ ) and the coefficient of linear thermal expansion ( $\alpha$ ) of carbon fibers on the duration of isothermal holding at high temperature treatment

## ВЫВОДЫ

Определено, что при карбонизации в условиях быстрого отвода летучих продуктов пиролиза

за гидратцеллюлозных волокон из изолированных зон карбонизации скорость нагрева является существенным фактором, оказывающим воздействие на процесс формирования свойств получаемого углеродного волокна.

Основной характеристикой получаемых карбонизованных волокон, изменяющейся в прямой зависимости от скорости нагрева при карбонизации, является межслоевое расстояние гексагональных слоев  $d_{002}$ .

С увеличением скорости нагрева при карбонизации и соответствующего увеличения  $d_{002}$  карбонизованных волокон увеличивается степень структурного совершенства получаемых углеродных волокон, и численного значения коэффициента линейного термического расширения.

Значение коэффициента линейного термического расширения и удельного сопротивления в зависимости от длительности высокотемпературной обработки изменяется экспоненциально, приближаясь к предельным значениям, определяемой конкретной температурой обработки.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. **Асеева Р.М.** // Химия и технология полимеров. 1963. № 8. С. 98-106;  
**Aseeva R.M.** // Khimiya i tekhnologiya polimerov. 1963. N 8. P. 98-106 (in Russian).
2. **Островская В.В., Фролов В.И.** Производство и применение углеродных волокон. М.: НИИГрафит. 1977. 94 с.;  
**Ostrovskaya V.V., Frolov V.I.** Production and application of carbon fibers. М.: NIIGrafit. 1977. 94 p. (in Russian).
3. **Болдырев В.В.** Методы изучения кинетики термического разложения твёрдых веществ. Томск: Изд-во Томского университета. 1956. 226 с.;  
**Boldyrev V.V.** Methods of kinetic study of thermal decomposition of solids. Tomsk: Izd-vo Tomskogo universiteta. 1956. 226 p. (in Russian).
4. **Конкин А.А.** Углеродные и другие жаростойкие волокнистые материалы. М.: Химия. 1974. 376 с.;  
**Konkin A.A.** Carbon and other heat resistance fiber materials. М.: Khimiya. 1974. 376 p. (in Russian).
5. **Фялков А.С., Кучинская О.Ф.** // Химия твердого топлива. 1968. № 6. С. 191-194  
**Fialkov A.S., Kuchinskaya O.F.** // Khimiya tverdogo topliva. 1968. N 6. P. 191-194 (in Russian).
6. **Скрипченко Г.Б., Касаточкин В.И.** // Сб.: Структурная химия углерода и углей. М.: Наука. 1969. С. 67-77;  
**Skripchenko G.B., Kasatochkin V.I.** // Collection.: Structural chemistry of carbon and coals. М.: Nauka. 1969. P. 67-77 (in Russian).
7. Кинетика высокотемпературных процессов (пер. с англ.) / Под ред. В.Д. Кинджери. М.: Metallurgiya. 1965. С. 307-316;  
Kinetics of high temperature processes. / Ed. V.D. Kindzheri. М.: Metallurgiya. 1965. P. 307-316 (in Russian).
8. **Шулепов С.В.** Физика углеграфитовых материалов. М.: Metallurgiya. 1972. 254 с.;  
**Shulepov S.V.** Physics of carbon-graphite materials. М.: Metallurgiya. 1972. 254 p. (in Russian).
9. **Robinson D., Assbghy F.I.-H., Cooper E.G., Ingram D.J.C.** // I. Phys. D.: Appl. Phys. 1973. V. 6. N 15. P. 1822-1834.

Общероссийская общественная организация специалистов  
в области углерода и углеродных материалов «Углеродное общество»

Д.В. Тетерук, С.А. Тарелкин, В.С. Бормашов, А.П. Волков, Н.В. Корнилов, С.А. Терентьев

## ЛЕГИРОВАНИЕ АЛМАЗА, ВЫРАЩЕННОГО МЕТОДОМ ГАЗОФАЗНОГО ОСАЖДЕНИЯ

(Технологический институт сверхтвердых и новых углеродных материалов)  
e-mail: tetruk@gmail.com

*Изучение процессов и методов легирования алмаза, выращенного методом газозофазного осаждения (Chemical Vapor Deposition - CVD) – одна из наиболее актуальных задач в алмазной электронике на сегодняшний день. Понимание природы процесса легирования алмаза необходимо для совершенствования электронных свойств алмаза и применения его как полупроводникового материала в микроэлектронике. В представленной работе изложены результаты исследования процессов легирования алмаза бором и азотом и предложены новые методы легирования алмаза. Представлены результаты измерений концентрации легирующих примесей и электронных свойств полученных алмазных слоев.*

**Ключевые слова:** алмаз, газозофазное осаждение, легирование

## ВВЕДЕНИЕ

Наиболее часто используемыми примесями для легирования алмаза являются азот, как примесь *n*-типа, и бор, как примесь *p*-типа. Легирование алмаза азотом – задача достаточно простая и решается путем добавления азота или смеси азот-водород вместе с остальными газами в реакционную камеру. Легирование бором – более сложная задача. Наиболее распространенные методы борирования на сегодняшний день – это добавление боросодержащих газов в реакционную камеру вместе с рабочими газами [1-4], либо пропускание рабочих газов через систему барботажа, наполненную боросодержащим веществом в жидком состоянии [5]. Боросодержащие газы, как правило, либо являются ядовитыми как диборан, либо содержат в своем составе азот, что недопустимо.

## ЛЕГИРОВАНИЕ ПУТЕМ ЛАЗЕРНОГО РАСПЫЛЕНИЯ

Нами был разработан альтернативный метод легирования CVD алмазов в процессе их роста. Метод заключается в том, что в газовую линию установки монтируется специальная камера, внутри которой располагается монокристаллический бор. Камера снабжена вакуумным окном. Через вакуумное окно внутрь камеры вводится лазерное излучение, которое испаряет атомы бора с поверхности образца бора, после чего они переносятся в реакционную камеру потоком рабочих газов.

Предложенный метод подтвердил свою работоспособность. С применением лазерного распыления бора удается стабильно получать алмазные слои с концентрацией до  $8 \cdot 10^{16}$   $1/\text{см}^3$  (рис. 1), и с высокой дырочной подвижностью носителей заряда:  $2000 \text{ см}^2/\text{В} \cdot \text{с}$  (рис. 2). Изменение концен-

трации легирующих примесей в образце происходит путем изменения параметров работы лазера: мощности лазерного излучения и частоты лазерных импульсов, и расстояния от образца до фокуса лазерного излучения. Экспериментальные данные приведены в табл. 1.

Таблица 1

**Изменение концентрации легирующих примесей в образце (экспериментальные данные)**  
**Table 1. The change in a concentration of doping admixtures in a sample (experimental data)**

Образец	Расфокусировка лазерного излучения, мм	Частота лазерных импульсов, Гц	Ток накачки диода, А	Концентрация носителей заряда, $1/\text{см}^3$
№1	3	30	36	$2,4 \cdot 10^{15}$
№2	3	30	36	$2,1 \cdot 10^{15}$
№3	3	100	36	$2,6 \cdot 10^{15}$
№4	3	1000	40	$3,3 \cdot 10^{16}$

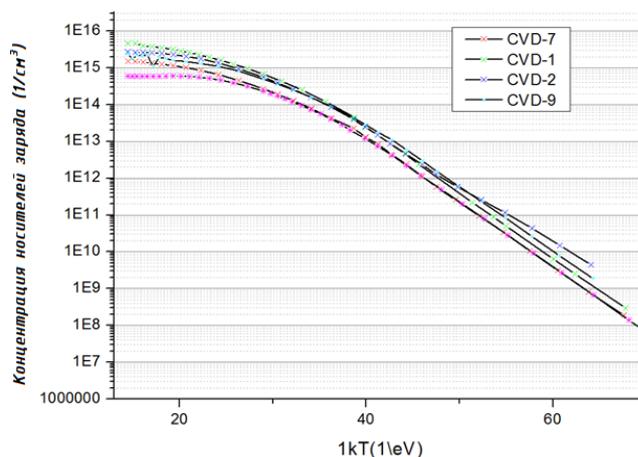


Рис. 1. Концентрация некомпенсированного бора в 4 партиях образцов

Fig. 1. Uncompensated boron concentration in 4 batches of samples

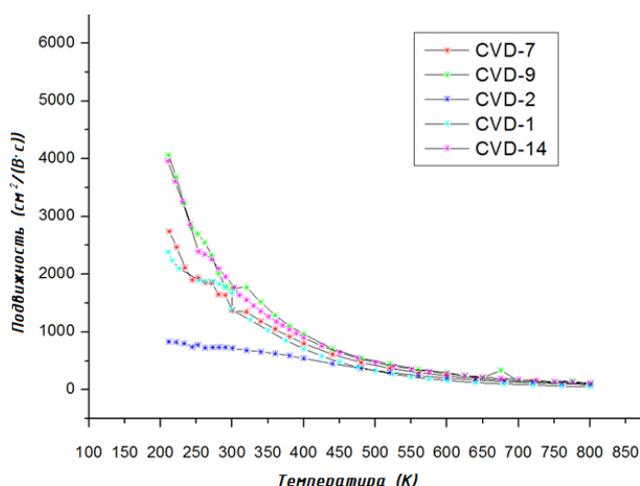


Рис. 2. Подвижность носителей зарядов в 5 партиях образцов  
Fig. 2. Charge carrier mobility in 5 batches of samples

В качестве подложки для экспериментов по легированию CVD алмаза путем лазерного распыления монокристаллического бора использовался отполированный синтетический монокристаллический алмаз типа Па размером  $3 \times 3$  мм<sup>2</sup>, полученный при высоком давлении и высокой температуре (НРНТ), вырезанный с помощью лазера. Измерения электрофизических свойств полученных образцов проводились с помощью исследования эффекта Холла на оборудовании LakeShore 7708 Hall measurement system в диапазоне температур от 77 К до 800 К в магнитном поле 1 Тл. Электрические контакты размером  $200 \cdot 200$  мкм<sup>2</sup> наносились по схеме Ван-дер-Пау путем последовательного магнетронного распыления слоев Ti-Pt-Au с последующим отжигом при температуре 1000 К. Отжиг приводит к формированию переходного слоя карбида титана на поверхности алмаза, что способствует увеличению адгезии покрытия и уменьшению величины потенциального барьера на границе полупроводниковый алмаз – металл. Полученные температурные зависимости удельного сопротивления и коэффициента Холла позволяют независимо определить концентрацию легирующих примесей в образце путем сравнения с разработанной численной моделью проводимости алмаза [6].

Значения концентрации некомпенсированных акцепторов (бора) было дополнительно проверено методом измерения вольт-фарадных характеристик (ВФХ) контакта Шоттки в режиме обеднения [7] в 9 точках на каждом образце. Шоттки-контакт изготавливался путем магнетронного распыления платины через механические маски известной площади. ВФХ были измерены с помощью измерительного комплекса Keithley 4200-SCS при постоянном смещении от 0 до 15 В на частотах 10-100 кГц. На основании ис-

следований ВФХ была независимо определена концентрация некомпенсированного бора (NA-ND) и равномерность вхождения примеси по площади пластины. Значение Na-Nd было определено по наклону зависимости обратной величины квадрата емкости от напряжения постоянного смещения в режиме обеднения Шоттки-диода [7].

#### АВТОЛЕГИРОВАНИЕ

Также был выявлен факт автолегирования алмазного CVD слоя при использовании в качестве подложки сильнолегированного монокристаллического алмаза типа Пв с концентрацией бора более  $10^{20}$  атом/см<sup>3</sup>. Данный эффект изначально был обнаружен на алмазных CVD слоях с небольшими толщинами: до 20 мкм. В процессе эксперимента никакие известные методы легирования не использовались. Эксперимент был неоднократно повторен на различном оборудовании, чтобы исключить возможность влияния оборудования на данный эффект. В том числе алмазные CVD слои выращивались в установке, которая ранее не имела контакта с никакими боросодержащими веществами, в том числе и алмазными подложками типа Пв. Однако, во всех образцах была обнаружена концентрация бора на уровне  $1-5 \cdot 10^{14}$  1/см<sup>3</sup>. Так как подложки типа Пв являются проводящими, то исследование свойств образцов с помощью эффекта Холла было невозможно, поэтому концентрация некомпенсированных акцепторов (бора) измерялась только с использованием метода измерения вольт-фарадных характеристик контакта Шоттки в режиме обеднения.

Механизм легирования не изучен. В процессе исследования, было выдвинуто несколько гипотез:

- бор выделяется с торцевой поверхности образцов и, диффундируя через газовую среду, осаждается в CVD слое;
- бор диффундирует через объем образца в процессе роста CVD слоя;
- бор скапливается в приповерхностном слое монокристаллической алмазной подложки в процессе предварительного травления, предшествующего CVD росту, и встраивается далее в выращиваемый объем в процессе роста.

Для проверки последней гипотезы был проведен эксперимент, цель которого было очистить приповерхностный слой монокристаллической алмазной подложки от бора после кислородного травления. Две сильнолегированные подложки монокристалла алмаза травилась в водородно-кислородной плазме при давлении 135 мБар, мощности микроволнового излучения 2,46 кВт, концентрации кислорода в газовой среде 2%. Темпе-

ратура образцов составляла 880°C. После травления в течение 4,5 ч толщина образца уменьшилась на 5 мкм. Последующая очистка поверхности проводилась в два этапа:

- отжиг в атмосфере при температуре 700°C, с целью образования оксида бора B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>;
- растворение полученного оксида бора в воде при температуре до 100°C.

После очистки поверхности на образцах был выращен слой CVD алмаза толщиной 100 мкм, далее толщина CVD слоя была уменьшена до 33 мкм путем механической полировки.

Значения концентрации некомпенсированных акцепторов (бора) было проверено методом измерения вольт-фарадных характеристик контакта Шоттки в режиме обеднения. Концентрация бора в приповерхностном слое на обоих образцах составляла 7-9·10<sup>14</sup> атом/см<sup>3</sup>. Результат проведенного эксперимента не подтвердил проверяемую гипотезу.

#### ЛЕГИРОВАНИЕ АЗОТОМ

Были проведены работы по изучению легирования алмаза азотом, так как азотированный алмаз является хорошим изолятором, а значит, имеет большие перспективы применения в электронике. Кроме того, добавление азота в реакционную камеру в процессе роста существенно увеличивает скорость роста алмаза (рис. 3), что также представляет интерес.

В проведенных экспериментах ставилась задача найти наиболее оптимальный режим для «быстрого роста» алмазных CVD слоев (табл. 2).

Таблица 2

Table 2

Номер образца	Состав газовой смеси			Давление, мБар	Температура, °С	Скорость роста, мкм/ч
	H <sub>2</sub> , %	CH <sub>4</sub> , %	N <sub>2</sub> , %			
Эталон	96	4	0	180	850	6
1	93,5	6	0,5	180	860	7,1
2	93,9905	6	0,0095	190	850	21,1
3	93,94	6	0,06	180	870	9,1
4	93,94	6	0,06	180-215	1020-1120	54
5	93,88	6	0,12	170	1040-1060	43,5
6	93,94	6	0,06	210	1150-1200	58
7	93,94	6	0,06	190	960-1030	45

В результате проведенных экспериментов удалось установить наиболее оптимальные режимы для «быстрого роста» CVD алмаза. Основным

контролируемым параметром в процессе роста является температура, которая должна поддерживаться в диапазоне 1050-1100°C, так как при более высокой температуре подложки в процессе роста по периметру образца образуется слой паразитного поликристаллического алмаза, площадь которого возрастает с повышением температуры подложки.

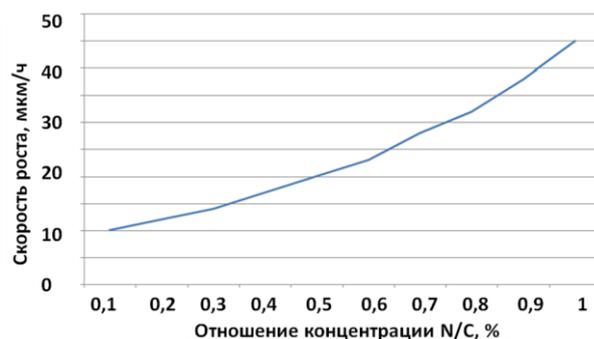


Рис. 3. Зависимость скорости роста от концентрации азота в ростовой среде

Fig. 3. The dependence of the growth rate on the concentration of nitrogen in the growth medium

Режимами роста, которые удовлетворяют этому требованию, являются давление 180-200 мБар, мощность микроволнового излучения 2,8-3 кВт и концентрация азота в газовой смеси — 0,06-0,1%. Однако, с увеличением азота в рабочей среде прогрессирует негативный эффект в виде появления и усиления бурого окраса полученных алмазных слоев. Предположительно, данный эффект связан с наличием большого количества NV-центров в объеме. Частично данный эффект убирается НРНТ отжигом.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. **Mort J., Kuhman D.** // Applied Physics Letters. 1989. V. 55. N 11. P. 1121-1123.
2. **Sadanori Y., Hideyuki W.** // Jap. J. Appl. Phys. 1998. V. 37. P. 1129-1131.
3. **Hartmann P., Bohr S.** // Int. J. Refr. Metals Hard materials. 1998. V. 16. P. 223-232.
4. **Vadali V.S.S. Srikans P., Kumar P.S., Kumar V.B.** // Int. J. Electrochem. 2012. V. 2012.
5. **Zhank X.K., Guo J.D.** // Appl. Phys. A. 1993. V. 56. P. 425-428.
6. **Бормашов В.С.** // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 2013. Т. 56. Вып. 7. С. 9-12;
7. **Bormashev V.S.** // Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol. 2013. V. 56. N 7. P. 9-12 (in Russian).
7. **Schroder D.K.** Semiconductor material and device characterization. IEEE Press; Wiley, Piscataway, NJ; Hoboken, NJ. 2006. 780 p.
8. **Bormashov V.S., Tarelkin S.A.** // Diamond & related materials. 2013. V. 35 P. 19-23.

Д.Н. Смирнова, Н.Н. Смирнов, Т.Ф. Юдина, Н.Ю. Бейлина\*, П.Г. Елизаров\*

## КРЕМНИЙУГЛЕРОДНЫЙ АДсорбЕНТ ДЛЯ ОЧИСТКИ ЭКСТРАКЦИОННОЙ ФОСФОРНОЙ КИСЛОТЫ И ИЗВЛЕЧЕНИЯ ИЗ НЕЕ РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ

(Ивановский государственный химико-технологический университет,

\*ОАО «НИИГрафит»)

e-mail: smirnov@isuct.ru

*Экстракционная фосфорная кислота – многокомпонентный продукт. Использование адсорбентов для очистки кислоты и извлечения из нее редкоземельных элементов (РЗЭ) актуально на сегодняшний день. Рассмотрен механохимический синтез углеродного адсорбента с использованием оксида кремния различной активности. При механохимической активации образуются соединения карбида и оксикарбида кремния. Показано, что при очистке экстракционной фосфорной кислоты на полученных оксидуглеродных адсорбентах повышается степень дефторирования с адсорбцией РЗЭ на их поверхности.*

**Ключевые слова:** фосфорная кислота, редкоземельный элемент, углеродный адсорбент, оксид кремния, механоактивация

### ВВЕДЕНИЕ

В связи с ростом потребления фосфорной кислоты кормового, технического и пищевого качества и фосфатов на ее основе в настоящее время остро стоит проблема комплексной очистки экстракционной фосфорной кислоты (ЭФК) от соединений фтора, кремния, алюминия, железа, сульфат-ионов и извлечения из нее редкоземельных элементов (РЗЭ) [1]. При сернокислотной экстракции апатита 80% РЗЭ переходит в фосфогипс, а 20% – в ЭФК. Основными областями применения РЗЭ являются высокотехнологичные сегменты экономики. Несмотря на относительно небольшое содержание РЗЭ в материалах и изделиях, они придают им необходимые свойства и параметры и, как правило, не могут быть заменены другими элементами. Перспективным направлением развития технологии, позволяющей получать широкий ассортимент очищенных фосфорных кислот, является разработка и оптимизация схем очистки ЭФК, основанных на обессульфативании, экстракции органическими растворителями, отдувке фтористых соединений при концентрировании, адсорбционной очистке. В качестве сорбентов хорошо себя зарекомендовали углеродные материалы, проявляющие высокую адсорбционную способность не только к примесям и РЗЭ, но и ускоряющие отгонку фтористых соединений. Они обладают высокой степенью чистоты, термической устойчивостью и способностью к регенерации, недороги, качественные характеристики которых находятся в прямой зависимости от изменения площади их поверхности и структуры, а, следовательно, во многом определяются методом получения [2].

Весьма интересной представляется задача синтеза адсорбентов с использованием методов механохимической активации (МХА). Это позволяет существенно повысить сорбционную способность за счет накопления в кристаллической структуре адсорбента дефектов различного рода и увеличения числа кислотных центров на его поверхности [3]. Поэтому разработка технологии тонкой очистки ЭФК, а также исследование и подбор эффективных адсорбентов для этого процесса на сегодняшний день являются весьма актуальными, экономически целесообразными. С этой целью необходимо выполнить комплекс научно-практических исследований и разработать технологию получения модифицированных адсорбентов для очистки ЭФК и извлечения из нее РЗЭ.

### МЕТОДИКИ ЭКСПЕРИМЕНТА

Новизна и актуальность работы заключается в получении новых эффективных наноструктурированных адсорбентов на основе углеродных материалов путем МХА в присутствии модифицирующих добавок. Для решения поставленных целей были использованы следующие методы: рентгенофазовый анализ, синхронный термический анализ, ИК- и масс-спектроскопия, химические методы анализа.

Механохимическую активацию как в лабораторных, так и в промышленных условиях проводят в мельницах различного типа. На эффективность МХА и МХ модифицирования наиболее существенное влияние оказывают тип взаимодействия тел и активируемого материала, количество и скорость подводимой к твердому телу механической энергии. Указанными параметрами можно управлять, подбирая оптималь-

ную конструкцию и режим работы измельчающего оборудования [4].

Измельчение осуществлялось в ролико-кольцевой вибромельнице VM-4. Для приготовления адсорбентов использовали углеродный материал ГОСТ 6217-74, который модифицировали оксидом кремния с различной химической активностью: кварцевым песком, сажей белой марки БС-120 ГОСТ 18307-78, кремнегелем ТУ 2123-137-00209645-98 – отход производства фтористых солей на ОАО «Аммофос» г. Череповец. Соотношение компонентов 1:1, время активации 15 мин. Исследование протекающих процессов при совместной МХА углеродного материала с оксидом кремния показало, что в образцах наблюдается образование карбида и оксикарбида кремния.

### РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Задача синтеза нанокристаллического карбида кремния решается с помощью двух методов. Первый представляет собой совокупность более 20 различных реакций и является последовательностью гетерогенных взаимодействий. Ключевым фактором, имеющим максимальное влияние не только на химию взаимодействия контактирующих фаз, но и физико-химические свойства конечного продукта, является морфология исходных материалов и метод синтеза смеси контактирующих фаз  $\text{SiO}_2\text{-C}$  [5]. Другим методом получения нанокристаллического карбида кремния является химическое осаждение из газовой фазы.

Полученные образцы были исследованы на Фурье-спектрометре TENSOR27 в области длин волн  $4000\text{-}400\text{ см}^{-1}$  в режиме диффузного отражения с использованием приставки HARRICK Praying Mantis. Результаты представлены на рис. 1-3.

Рассматривая образцы, наблюдаем, что МХА приводит к образованию карбида и оксикарбида кремния, на что указывает появление интенсивной полосы поглощения, характерной для колебаний Si-C [6]. Так, у образцов 1-3 наличие связи Si-C находится в диапазоне  $780\text{-}820\text{ см}^{-1}$  (рис. 1-3, кр. 2). После МХА углеродного материала с кремнегелем появляются полосы, характерные для связей Si-O, Si-C с длинами волн 800, 960,  $1047\text{-}1060\text{ см}^{-1}$  (рис. 2, кр. 2). При активации с белой сажей появляются полосы, которые можно отнести к деформационным и валентным колебаниям связей Si-O (область  $461$  и  $1098\text{ см}^{-1}$ ), которые уширяются и сдвигаются в высокочастотную сторону (рис. 3, кр. 2).

Съемку дифрактограмм кремнийуглеродных адсорбентов проводили на приборе ДРОН-3М с использованием медного  $K_\alpha$ -излучения. Для идентификации пиков была использована кристаллографическая база данных [7].

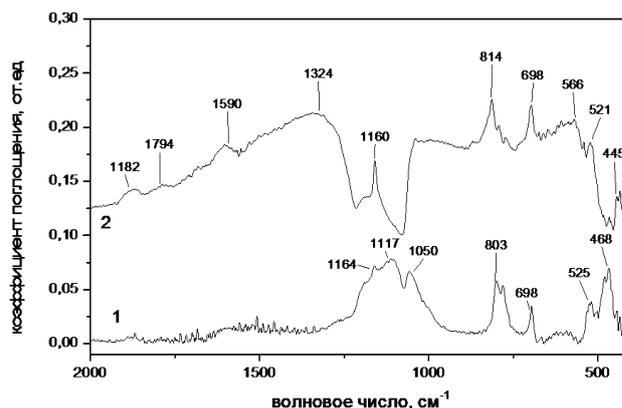


Рис. 1. ИК спектры: 1 – механическая смесь углеродного материала с кварцевым песком; 2 – углеродный материал, кварцевый песок после 15 мин механоактивации в ролико-кольцевой вибромельнице VM-4

Fig. 1. IR spectra: 1 - mechanical mixture of the carbon material with quartz sand, 2 - carbon material, quartz sand after 15 minutes of mechanical activation in the VM-4 roller ring vibrating mill

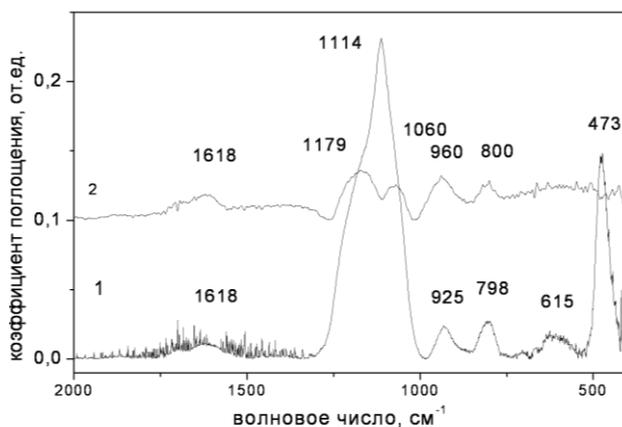


Рис. 2. ИК спектры: 1 – механическая смесь углеродного материала с кремнегелем; 2 – углеродный материал, кремнегель после 15 мин механоактивации в ролико-кольцевой вибромельнице VM-4

Fig. 2. IR spectra : 1 - mechanical mixture of the carbon material with the silica gel, 2 - carbon material, the silica gel after 15 minutes of mechanical activation in the VM-4 roller ring vibrating mill

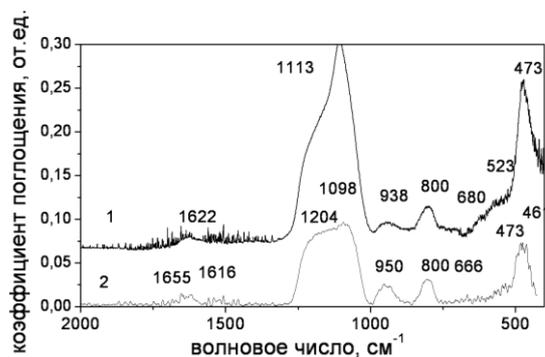


Рис. 3. ИК спектры: 1 – механическая смесь углеродного материала с белой сажей; 2 – углеродный материал, белая сажа после 15 минут механоактивации в ролико-кольцевой вибромельнице VM-4

Fig. 3. IR spectra : 1 - mechanical mixture of white carbon with carbon black material, 2 - carbon material, white carbon after 15 minutes of mechanical activation in the VM-4 roller ring vibrating mill

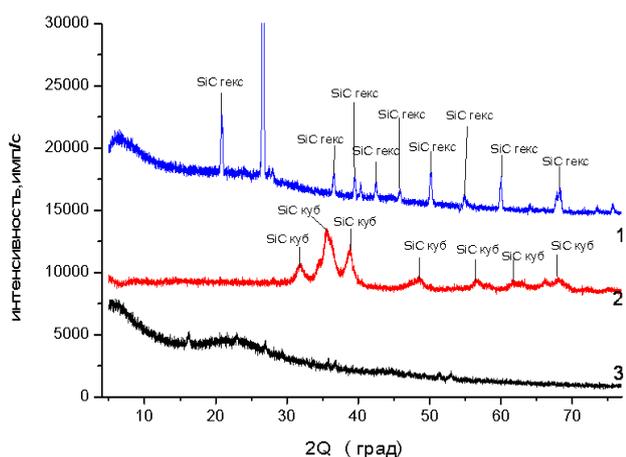


Рис. 4. Рентгенограммы кремнийуглеродного адсорбента, полученного механохимическим модифицированием углеродного материала оксидом кремния с различной химической активностью: 1 – кварцевый песок; 2 – кремнегель; 3 – белая сажа  
 Fig. 4. X-ray patterns of carbon adsorbent obtained by mechanochemical modification of carbon material with different silica reactivity: 1 - quartz sand, 2 - the silica gel, 3 - white carbon

Применение метода рентгенофазового анализа позволяет получить наиболее полную информацию о структуре и степени кристалличности образцов (рис. 4). На рентгенограммах кремнийуглеродных адсорбентов, синтезированных с помощью механохимической активации с оксидом кремния, присутствуют четко выраженные рефлексы, соответствующие фазе  $\beta$ -SiC и аморфной фазе  $\text{SiO}_2$ , что соответствует оксикарбиду кремния общего состава  $\text{SiO}_x\text{C}_y$ , где  $x < 2$ ,  $y > 0$ . [8].

Все эксперименты по исследованию эффективности полученных адсорбентов при очистке ЭФК проводились на неупаренной полугидратной экстракционной фосфорной кислоте производства ОАО «Аммофос» г. Череповец.

Характерной особенностью фосфорной кислоты, влияющей на механизм и эффективность очистки, является изменение фазового состава при ее хранении. При длительной выдержке наблюдается выпадение из раствора ЭФК части примесей в осадок в виде силикатов, фторидов, фосфатов, кремнефторидов и др. Для наилучшей воспроизводимости экспериментов необходимо работать только со свежей кислотой. Очистка осуществлялась путем смешения полученного кремнийуглеродного адсорбента и экстракционной фосфорной кислоты (Т:Ж = 1:20) и выдерживания суспензии при перемешивании в течение суток для достижения адсорбционного равновесия.

При очистке фосфорной кислоты от фтористых соединений методом отдувки образуется коллоидный осадок, содержащий в своем составе РЗЭ, который адсорбируется на поверхности углеродного материала. Из полученных в работе данных следует, что эффект повышения скорости

дефторирования наблюдается при добавлении к кислоте оксида кремния. Однако, физико-химическая сущность этих процессов различна. Оксид кремния, взаимодействуя с фтористым водородом, образует кремнийфтористоводородную кислоту, при разложении которой образуется  $\text{SiF}_4$ , обладающий более высокой летучестью, чем HF. В результате растворения оксида кремния при взаимодействии с фтористыми солями происходит замещение на поверхности адсорбента солями алюминия, железа, кальция. Образующаяся кремнийфтористоводородная кислота удаляется в газовую фазу [9]. Полученные результаты подтверждены данными синхронного термического анализа на приборе STA449 F3 и масс-спектрометрией газов. Образцы подвергались программированному нагреву от комнатной температуры до 950 °C со скоростью 5 град/мин в окислительной среде (20 % об.  $\text{O}_2$  и 80 % об. Ar) до и после очистки кислоты. Эффективность очистки экстракционной фосфорной кислоты от соединений фтора и РЗЭ определялась по их остаточному количеству в очищенной кислоте с помощью фотоколориметрического метода. Анализ показывает, что очистка более эффективна при удалении соединений фтора с помощью отхода производства фтористого алюминия (таблица).

Таблица

Состав фосфорной кислоты после очистки на кремнийуглеродном адсорбенте

Table. Composition of phosphoric acid after purification by silica carbon adsorbent

	Плотность, $\gamma$ , г/см <sup>3</sup>	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> , %	SO <sub>3</sub> , %	F, %	R <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , %
Исходная полугидратная фосфорная кислота	1,416	38,86	0,9	1,76	0,065
Углеродный материал, кварцевый песок (МХА 15 мин)	1,420	39,5	0,8	0,76	0,0609
Углеродный материал, кремнегель (МХА 15 мин)	1,421	40,1	0,4	0,08	0,014
Углеродный материал, белая сажа (МХА 15 мин)	1,412	37,9	0,15	0,09	0,047

## ВЫВОДЫ

Из полученных в работе данных следует, что эффект повышения скорости дефторирования наблюдается при добавлении к кислоте оксида кремния. Недостаток этого метода состоит в том, что при растворении  $\text{SiO}_2$  в кислоте образуются трудноотделяемые коллоидные осадки. В связи с этим, получен адсорбент на основе углеродного

материала и оксида кремния путем механохимического синтеза, представляющий собой наноструктурированную систему, содержащую частицы оксикарбида и карбида кремния.

Полученные образцы испытаны при очистке экстракционной фосфорной кислоты. Показано, что в результате частичного растворения оксида кремния повышается степень дефторирования фосфорной кислоты. Образующийся при дефторировании коллоидный осадок, содержащий в своем составе РЗЭ, выделяется на поверхности кремнийуглеродного адсорбента.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. **Кочетков С.П., Смирнов Н.Н., Ильин А.П.** Концентрирование и очистка экстракционной фосфорной кислоты. Иваново: ГОУ ВПО ИГХТУ. 2007. 304 с.;  
**Kochetkov S.P., Smirnov N.N., Ilyin A.P.** Concentration and purification of extraction phosphoric acid. Ivanovo: GOU VPO ISUCT. 2007. 304 p. (in Russian).
2. **Кинле Х., Э. Бадер.** Активные угли и их промышленное применение. Пер. с нем. Л.: Химия. 1984. 216 с.  
**Kienle H., Bader E.** Active coals and its industrial application. L.: Khimiya. 1984. 216 p. (in Russian).
3. **Пухов И.Г., Смирнова Д.Н., Ильин А.П., Смирнов Н.Н.** // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 2012. Т. 55. Вып. 12. С. 117-122  
**Pukhov I.G., Smirnova D.N., Ilyin A.P., Smirnov N.N.** // Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol. 2012. T. 55. N 12. P. 117-122 (in Russian).
4. **Хренкова Т.М.** Механохимическая активация углей. М.: Недра. 1993. 176 с.  
**Khrenkova T.M.** Mechanochemical activation of coals. M.: Nedra. 1993. 176 p. (in Russian).
5. **Андриевский Р.А.** // Успехи химии. 2009. Вып. 78. С. 889-899;  
**Andrievskii R.A.** // Uspekhi Khimii. 2009. N 78. P. 889-899 (in Russian).
6. **Вишнякова Е.Л., Переселенцева Л.Н., Редько В.П., Томила Т.В.** // Композиты и наноструктуры. 2010. № 2. С. 28-35  
**Vishnyakova E.L., Pereselentseva L.N., Red'ko V.P., Tomilina T.V.** // Komposity I nanostrukturny. 2010. N 2. P. 28-35 (in Russian).
7. Кристаллографическая и кристаллохимическая База данных для минералов и их структурных аналогов. Институт экспериментальной минералогии, РАН  
Crystallographic and Crystallochemical Database for minerals and their structural analogues. Institute of Experimental Mineralogy, Russian Academy of Sciences. (in Russian).
8. **Chen J., Stecki A.J., Loboda M.J.** // Proceeding of the International Conference on Silicon Carbide and Related Materials. 1999. USA. Research Triangle Park, North Carolina. 1999. V. 1. P. 273-276.
9. **Смирнова Д.Н., Смирнов Н.Н., Миронов В.П., Кочетков С.П., Грибков А.Б.** / Материалы Всероссийской молодежной конференции, посв. 80-летию МГОУ им. В.С. Черномырдина. Наноматериалы и нанотехнологии: проблемы и перспективы. М: МГОУ. 2012. С. 107-110.  
**Smirnova D.N., Smirnov N.N., Mironov V.P., Kochetkov S.P., Gribkov A.B.** / All-Russian Youth Conference Dedicated to 80th anniversary of MGOU Chernomyrdin V.S. Nanomaterials and Nanotechnology: Challenges and Prospects. M: MGOU. 2012. P. 107-110 (in Russian).

И.В. Пахомов, Н.Р. Серебряная, Р.Х. Баграмов, В.М. Прохоров, К.С. Кравчук

## СИНТЕЗ СВЕРХТВЕРДЫХ КОМПОЗИЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ В СИСТЕМЕ C<sub>60</sub> – АЛМАЗ ПРИ ВЫСОКИХ ДАВЛЕНИЯХ И ТЕМПЕРАТУРАХ

(Технологический институт сверхтвердых и новых углеродных материалов)  
e-mail: pahomov-i@mail.ru

*Методом термобарической обработки впервые получены образцы алмазосодержащих композиционных материалов с матрицей из полимеризованного фуллерита C<sub>60</sub>. Структура полученных материалов исследована с использованием оптической микроскопии и рентгенофазового анализа. Проведен анализ теплофизических свойств в зависимости от соотношения доли алмазных частиц в матрице композиционного материала. Твердость и износостойкость полученных образцов сопоставима с аналогичными свойствами алмазных буровых инструментов.*

**Ключевые слова:** фуллерит, сверхтвердый композиционный материал, высокие давления и температуры, износостойкость

### ВВЕДЕНИЕ

Поиск новых сверхтвердых материалов является актуальной технологической задачей в настоящее время. Для механической обработки необходимо использование композиционных материалов, с прочной матрицей и сверхтвердым наполнителем, в виде частиц алмаза или кубического нитрида бора. Наиболее распространенными связками для алмазных композиционных материалов являются металлы, которые образуют твердые карбиды в процессе спекания с алмазом [1,2].

В качестве связывающей матрицы для алмазосодержащего композита в данной работе предлагается использовать фуллерит C<sub>60</sub>. Такой выбор был обусловлен новизной использования этого материала, а также тем, что спекание алмазных композиционных материалов необходимо проводить в условиях стабильности алмаза, используя при этом аппаратуру для создания высоких давлений и температур [1]. Известно, что фуллерит C<sub>60</sub> и C<sub>70</sub> при таких условиях обработки образует слоистую фазу, обладающую высокой твердостью и высокими упругими модулями [3]. В то же время, в отличие от алмаза, компактные образцы полимеризованного фуллерита имеют аномально низкую теплопроводность, что затрудняет его практическое использование в качестве обрабатываемого материала. Известно, что алмаз, помимо высокой твердости, имеет также рекордно высокую теплопроводность (до 2000 Вт/м·К) [4]. Исходя из этого, была сформирована цель данной работы: синтез и исследование структуры, теплофизических и физико-механических свойств композиционных материалов в системе C<sub>60</sub> – алмаз.

### МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Порошок фуллерита C<sub>60</sub> (99,98%) был приобретен в ЗАО «Фуллерен-Центр» (г. Чкаловск, Нижегородской обл.). Порошки синтетического алмаза марок АСМ и АС были приобретены в ООО «Технодиамант» (г. Москва).

Для приготовления шихты порошок фуллерита C<sub>60</sub> размалывали в твердосплавной ступке и смешивали с порошком алмаза марки АСМ и АС с разной зернистостью в соотношениях 0, 25, 50, 75, 90 и 100 весовых процентов алмаза. Исходные смеси просушивали в вакуумной печи при температуре 100°C в течение одного часа. После этого образцы помещали в аппарат высокого давления, где подвергали воздействию статических высоких давлений (7,7 - 9 ГПа) и температур (1000 - 1400°C).

Для исследования фазового состава и структуры фаз полученных образцов применяли дифрактометрический метод рентгенофазового анализа с использованием порошкового дифрактометра ARL X'TRA, CuK<sub>α</sub>-излучение, (Si(Li)) полупроводниковый детектор. Металлографические исследования поверхности шлифов проводили с помощью оптического микроскопа BX51 фирмы "Olympus".

Определение плотности и пористости образцов проводили методом гидростатического взвешивания с использованием аналитических весов KERN-770-60, оснащенных приставкой Sartorius YDK 01 LP. Для определения теплопроводности образцов использовали измерения плотности, теплоемкости и температуропроводности. Для измерения теплоемкости был использован дифференциальный сканирующий калориметр

DSC 8000 (Perkin Elmer, США). Температуропроводность измеряли методом лазерной вспышки с использованием анализатора тепло- и температуропроводности LFA 457/2/G MicroFlash фирмы NETZSCH.

Для определения упругих модулей образцов, полученных при давлении 7,7 ГПа, методом оптико-акустической микроскопии использовали лазерно-ультразвуковой дефектоскоп УДЛ-2М. Твердость и упругие модули образцов, полученных при давлении 9 ГПа, исследовали методом наноиндентирования с помощью сканирующего зондового нанотвердомера НаноСкан с индентором Берковича (нагрузка до 15мН). Методика этих исследований подробно описана в работе [5]. Испытания на износостойкость проводили на специально разработанном стенде. Метод основан на определении соотношения величины износа образца к величине износа абразивного круга из карбида кремния на бакелитовой связке [6].

#### РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

На дифрактограммах образцов, полученных после воздействия высоких давлений и высоких температур (рис. 1, кр. 3-6) отсутствуют отражения от молекулярной структуры фуллерита, т.е. молекулы  $C_{60}$  коллапсируют, и образуется слоистая графитоподобная структура с изогнутыми разупорядоченными слоями из атомов углерода, что подтверждается результатами работы [7]. В работе [8] было показано, что при уменьшении расстояния между слоями твердость в данной фазе увеличивается. Слои атомов углерода сжаты по сравнению с графитом: для образцов, полученных после  $P = 7,7$  ГПа,  $d_{002} = 3,32$  Å против  $3,34 - 3,36$  Å в графите; для образцов, полученных после  $P = 9$  ГПа, сжатие еще сильнее,  $d_{002} = 3,21 - 3,23$  Å. Ранее [8,9] было высказано предположение, что укорочение межслоевых расстояний вызвано образованием некоторого количества  $sp^3$ -связей между слоями.

Из анализа дифракционных картин образцов, содержащих алмазные частицы и обработанных при высоких давлениях, (рис. 1, кр. 4,6) также видно, что алмазная фаза остается неизменной после термобарического воздействия. Однако на дифрактограммах образцов после термобарической обработки наблюдается уширение алмазных пиков, что свидетельствует об уменьшении размеров кристаллитов алмазной фазы.

На рис. 2 представлены микрофотографии поверхности шлифов полученных образцов. Светлые области шлифов относятся к фазам полимеризованного фуллерита, темные области сформированы скоплением алмазных частиц.

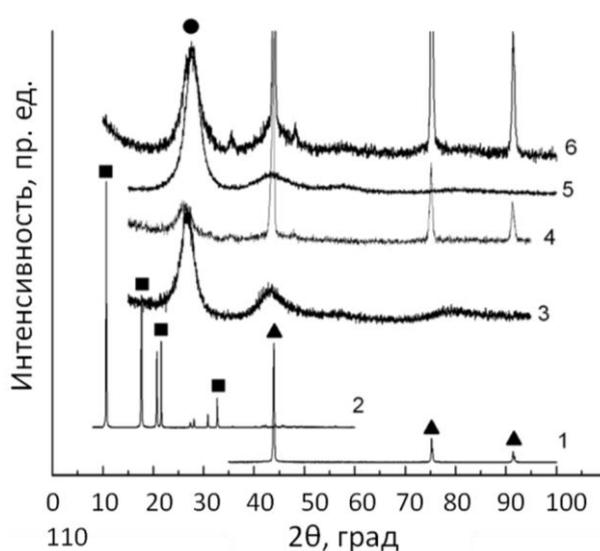
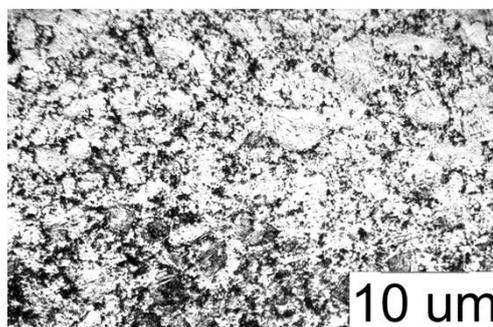
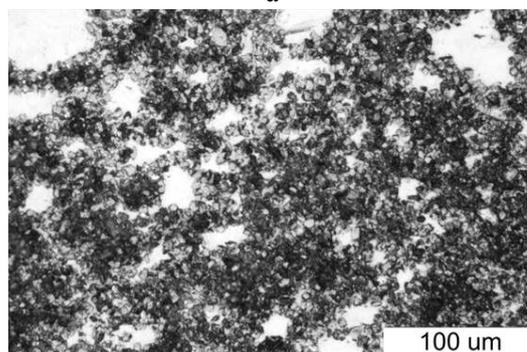


Рис. 1. Дифрактограммы исследованных образцов: 1 – исходный синтетический алмаз; 2 – исходный фуллерит  $C_{60}$ ; 3 –  $C_{60}$  после  $P = 7,7$  ГПа и  $T = 1000$  °C,  $d = 3,32$  Å; 4 –  $C_{60} + 50$  % АСМ после  $P = 7,7$  ГПа и  $T = 1000$  °C,  $d = 3,39$  Å; 5 –  $C_{60}$  после  $P = 9$  ГПа и  $T = 1000$  °C,  $d = 3,21$  Å; 6 –  $C_{60} + 50$  % АСМ после  $P = 7,7$  ГПа и  $T = 1000$  °C,  $d = 3,39$  Å

Fig. 1. Diffractograms of studied samples: 1 – initial synthetic diamond; 2 – initial  $C_{60}$ ; 3 –  $C_{60}$  at  $P = 7.7$  GPa and  $T = 1000$  °C,  $d = 3.32$  Å; 4 –  $C_{60} + 50$  % of diamond at  $P = 7.7$  GPa and  $T = 1000$  °C,  $d = 3.39$  Å; 5 –  $C_{60}$  at  $P = 9$  GPa and  $T = 1000$  °C,  $d = 3.21$  Å; 6 –  $C_{60} + 50$  % of diamond at  $P = 7.7$  GPa and  $T = 1000$  °C,  $d = 3.39$  Å



а



б

Рис. 2. Микроструктура образцов: а -  $C_{60} + 50$  % АСМ после  $P = 7,7$  ГПа и  $T = 1000$  °C; б -  $C_{60} + 75$  % АСМ после  $P = 9$  ГПа и  $T = 1000$  °C

Fig. 2. Microstructure of samples: а -  $C_{60} + 50$  % of diamond at  $P = 7.7$  GPa and  $T = 1000$  °C; б -  $C_{60} + 75$  % of diamond at  $P = 9$  GPa and  $T = 1000$  °C

Из изображений видно, что фаза полимеризованного фуллерита представляет собой беспористую матрицу, в которую заключены алмазные частицы. Также стоит отметить агломерацию фазы фуллерита, что позволяет исследовать механические свойства этой, отдельно взятой, фазы.

В табл. 1 приведены результаты измерения плотности, относительной плотности и теплофизических характеристик образцов в системе  $C_{60}$  – АСМ (7-10 мкм), полученных обработкой высоким давлением и температурой (7,7 ГПа, 1000 °С, 1 мин).

**Таблица 1**

**Плотность ( $\rho$ ), относительная плотность ( $d$ ), теплоемкость ( $C_p$ ), температуропроводность ( $a$ ) и теплопроводность ( $\lambda$ ) образцов, полученных при  $P = 7.7$  ГПа и  $T = 1000$  °С**

**Table 1. Density ( $\rho$ ), the relative density ( $d$ ), specific heat ( $C_p$ ), the thermal diffusivity ( $a$ ) and thermal conductivity ( $\lambda$ ) of the samples obtained at  $P = 7.7$  GPa and  $T = 1000$  °С**

% АСМ	$C_p$ , Дж/г·К	$a$ , см <sup>2</sup> /с	$\rho$ , г/см <sup>3</sup>	$d$ , %	$\lambda$ , Вт/м·К
0	0,789	0,018	2,27	100	3,24
25	0,744	0,024	2,44	94.6	4,36
50	0,697	0,031	2,72	94.1	5,48
75	0,646	0,051	2,97	92.8	9,79

Из результатов измерения плотности и пористости образцов фуллерита с добавлением алмазных частиц размером 7 – 10 мкм, полученных при давлении 7,7 ГПа и температуре 1000 °С, видно, что при увеличении доли алмазного порошка в шихте плотность возрастает, но при этом также возрастает и пористость образцов. Дифференциальная сканирующая калориметрия показала, что значение теплоемкости исследуемых образцов аддитивно уменьшается при увеличении доли алмазных частиц. Для данных образцов наиболее значительный вклад в изменение значения теплопроводности вносит изменение температуропроводности. Результаты измерения показывают трехкратный рост температуропроводности для образца, содержащего 75 весовых процентов алмаза, по сравнению с чистым фуллеритом, обработанным при том же давлении и температуре.

Последующее вычисление теплопроводности показало, что ее значения не сильно изменяются при добавлении до 50 весовых процентов алмаза. Рост теплопроводности начинает наблюдаться в образцах, содержащих 75 и более весовых процентов алмаза, что, предположительно, связано с увеличением числа контактов между алмазными частицами. Максимальное значение теплопроводности в образцах с АСМ 10/7 составило  $10 \text{ Вт}\cdot\text{м}^{-1}\cdot\text{К}^{-1}$ , что в три раза превышает зна-

чение этой величины для полимеризованного фуллерита и согласуется с данными других исследований композиционных материалов с алмазной составляющей [10].

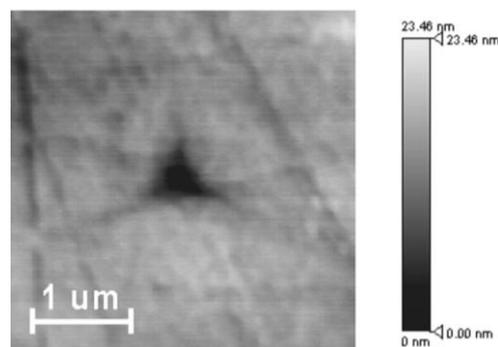
Оптико-акустические измерения проводили в различных направлениях в образцах ( $H$  – по ширине образца,  $h$  – по высоте образца), полученных при давлении 7,7 ГПа и температуре 1000 °С. Данные скоростей звука в направлении  $H$  значительно отличаются от соответствующих, измеренных по направлению  $h$ , что свидетельствует об анизотропии образца, т.е. образцы, в силу условий приготовления (синтеза), обладали анизотропией свойств по различным направлениям, что также было отмечено ранее [11]. Усредненные по измерениям в различных точках поверхности образца значения скоростей звука и упругих модулей  $C_{11} = \rho V_L^2$  и  $C_{44} = \rho V_T^2$  приведены в табл. 2.

**Таблица 2**

**Скорости звука ( $V$ ) и модули упругости ( $C$ ) образцов, полученных при  $P = 7.7$  ГПа и  $T = 1000$  °С**  
**Table 2. Sound speed ( $V$ ) and elastic modulus ( $G$ ) of the samples obtained at  $P = 7.7$  GPa and  $T = 1000$  °С**

% АСМ	Напр.	$V_L$ , км/с	$V_T$ , км/с	$C_{11}$ , ГПа	$C_{44}$ , ГПа
0	$h$	8,37	4,30	160	48
	$H$	9,25	6,87	192	106
25	$h$	6,71	4,45	110	48
	$H$	8,24	4,11	166	41
50	$h$	9,41	4,95	240	67
	$H$	15,9	9,5	686	245
75	$h$	14,3	8,26	607	202
	$H$	17,2	9,18	877	250

Результаты измерительного наноиндентирования показали высокую степень упругого восстановления после снятия нагрузки для фазы полимеризованного фуллерита в образцах, полученных при давлении 9 ГПа. Изображение восстановленного отпечатка индентора, полученное методом сканирующей зондовой микроскопии (СЗМ) показано на рис. 3.



**Рис. 3. СЗМ-изображение восстановленного отпечатка индентора**

**Fig. 3. SPM image of the reduced indentation**

Величина упругого восстановления данной фазы составляет более 90 %, значения твердости варьировались от 25 до 30 ГПа, а значения модуля упругости – от 170 до 230 ГПа. Такие различия обусловлены отмеченной выше анизотропией образцов, а также различной удаленностью области измерения от области локализации алмазных частиц.

В табл. 3 приведены результаты испытаний на износостойкость, которая выражается отношением потери массы образца к потере массы абразивного круга при их взаимном истирании. Для данного исследования были выбраны образцы, которые были получены при давлении 9 ГПа. Такой выбор был обусловлен тем, что связующая фаза фуллерита обладает более высокой твердостью и модулем упругости, если она получена при этом давлении.

Таблица 3

Износостойкость образцов, полученных при  
P = 9 ГПа, T = 1000 °C

Table 3. Wear resistance of the samples obtained at  
P = 9 GPa, T = 1000 °C

Состав	$\Delta m_o$ , мг	$\Delta m_k$ , г	Изн.
C <sub>60</sub> + 25%АСМ(10/7)	6,99	1,1	0,0064
C <sub>60</sub> + 50%АСМ(10/7)	8,05	0,2	0,0403
C <sub>60</sub> + 75%АСМ(10/7)	12,11	0,6	0,0202
C <sub>60</sub> + 20%АСМ(10/7) +20%АСМ(40/28)	8,50	1,5	0,0057
C <sub>60</sub> + 30%АСМ(10/7) +30%АСМ(40/28)	15,56	0,9	0,0173
C <sub>60</sub> + 40%АСМ(10/7) +40%АСМ(40/28)	34,12	1,7	0,0201
C <sub>60</sub> + 25%АСМ(40/28)	20,85	2,3	0,0091

Из результатов видно, что лучшие значения износостойкости относятся к образцам, содержащим малое количество алмазных частиц. Данный факт предположительно связан с большей прочностью материала при большей доле связующей матрицы, которая в данных материалах также обладает высокими значениями твердости и модуля упругости. Величина износа в исследуемых материалах достигает 0,5 % от износа абразива из карбида кремния, что соответствует существующим на данный момент алмазным компактам с металлокерамической матрицей [6]. Таким образом, впервые показана возможность использования полимеризованного фуллерита в качестве матрицы алмазных композиционных материалов для механической обработки.

#### ВЫВОДЫ

Методом высоких давлений и температур были получены сверхтвердые композиционные материалы в системе C<sub>60</sub> – алмаз.

Показано, что фуллерит, используемый как матрица композита, переходит в слоистую структуру с расстояниями между слоями, равными 3,32 Å для образцов, полученных при давлении 7,7 ГПа и 3,22 Å при 9 ГПа. Алмазные частицы, вводимые в матрицу композита, сохраняют свою структуру и свойства при заданных параметрах синтеза.

Изменение концентрации алмазных частиц в фуллеритовой матрице позволяет, в значительной мере, регулировать тепловые свойства получаемых композиционных материалов.

Матрица из полимеризованного фуллерита имеет высокое упругое восстановление, значение твердости порядка 25 – 30 ГПа и модуля упругости порядка 200 ГПа для образцов, полученных при давлении 9 ГПа. Результаты измерения износостойкости свидетельствуют о возможности применения полученных материалов в обрабатывающей промышленности.

Авторы благодарят В.В. Аксененкова, В.Г. Данилова, Е.Е. Семенову и Н.И. Батову за помощь при проведении экспериментов и анализов.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Шульженко А.А., Гаргин В.Г., Русинова Н.А., Осипов А.С., Лошак М.Г., Александрова Л.И., Богданов Р.К., Загора А.П., Ткач В.Н. // Сверхтвердые материалы. 2010. № 6. С. 3;  
Shulzhenko A.A., Gargin V.G., Rusinova N.A., Osipov A.S., Loshak M.G., Aleksandrova L.I., Bogdanov R.K., Zakora A.P., Tkach V.N. // Sverkhтвердые материалы. 2010. N 6. P. 3 (in Russian).
2. Назарчук С.Н., Бочечка А.А., Гаврилова В.С., Романко Л.А., Белявина Н.Н., Александрова Л.И., Ткач В.Н., Кузьменко Е.Ф., Заболотный С.Д. // Сверхтвердые материалы. 2011. № 1 С. 3 – 17;  
Nazarchuk S.N., Bochechka A.A., Gavrilova V.S., Romanko L.A., Belyavina N.N., Aleksandrova L.I., Tkach V.N., Kuz'menko E.F., Zabolotnyiy S.D. // Sverkhтвердые материалы. 2011. N 1. P. 3-17 (in Russian).
3. Buga S., Blank V., Dubitsky G., Serebryanaya N., Popov M., Prokhorov V., Pivovarov G. // Nanoscience & Nanotechnology'02. Eds. E. Balabanova, I. Dragieva. Heron Press. Sofia. 2002. P. 12-17.
4. Wei Lanhua, Kuo P.K., Thomas R.L., Anthony T.R., Banholzer W.F. // Phys. Rev. Lett. 70. 1993. 3764–3767.
5. Усеинов А.С., Кравчук К.С., Кенигфест А.М. // Наноиндустрия. № 6. 2011. С. 24-26;  
Useinov A.S., Kravchuk K.S., Kenigfest A.M. // Nanoinдустриya. 2011. N 6. P. 24-26 (in Russian).
6. Бондаренко Н.А., Коростышевский Д.Л., Мачник В.А. // Сб. науч. тр. к: ИМ им. В.М. Бакуля НАН Украины. 2009. Вып. 12. С. 7 – 9;  
Bondarenko N.A., Korostyshevsky D.L., Machnik V.A. // Collection of Scientific Papers. Kiev: Izd-vo ISM im. V.M. Bakulya NAN Ukrainy. 2009. V. 12. P. 7-9 (in Russian).
7. Ястребов С.Г., Иванов-Омский В.И. // Физика и техника полупроводников. 2007. Т. 41. Вып. 12;  
Yastrebov S.G., Ivanov-Omskiy V.I. // Fizika i Tekhnika Poluprovodnikov. 2007. V. 41. N 12 (in Russian).

8. Blank V.D., Denisov V.N., Ivlev A.N., Mavrin B.N., Serebryanaya N.R., Dubitsky G.A., Sulyanov S.N., Popov M.Yu., Lvova N.A., Buga S.G., Kremkova G.N. // Carbon. 1998. V. 36. N 9. P. 1263–1267.
9. Brazhkin V.V., Solozhenko V.L., Bugakov V.I., Dub S.N., Kurakevych O.O., Kondrin M.V., Lyapin A.G. // J. Phys.: Condensed Matter. 2007. V. 19. P. 236209.
10. Абызов А.М., Кидалов С.В., Шахов Ф.М. // Физика твердого тела. 2011. Т. 53. Вып. 1. С. 48-51; Abyzov A.M., Kidalov S.V., Shakhov F.M. // Fizika tverdogo tela. 2011. T. 53. V. 1. P. 48-51 (in Russian).
11. Prokhorov V.M., Blank V.D., Dubitsky G.A. // Synthetic Metals. 2001.V. 121. P. 1335-1336.

УДК 539.32

**И.И. Маслеников, А.С. Усеинов**

## **ИССЛЕДОВАНИЕ ВОЗМОЖНОСТИ ИСПОЛЬЗОВАНИЯ СИЛОВОЙ СПЕКТРОСКОПИИ ДЛЯ ОПРЕДЕЛЕНИЯ МЕХАНИЧЕСКИХ СВОЙСТВ ТОНКИХ ПОКРЫТИЙ**

(Технологический институт сверхтвердых и новых углеродных материалов)  
e-mail: igor.maslencov@gmail.com, useinov@mail.ru

*С помощью метода измерительного наноиндентирования были получены значения твердости и модуля упругости для образцов покрытий алмазоподобного углерода на кремнии и платины на кремнии. Зависимости механических характеристик системы от радиуса пятна контакта были обработаны с использованием различных моделей, и из этих данных были получены значения твердости и модуля упругости материала покрытий без влияния свойств подложки. Модуль упругости покрытий был также определен с помощью метода силовой спектроскопии.*

**Ключевые слова:** наноиндентирование, тонкие покрытия, твердость, модуль Юнга

В настоящее время интерес представляет определение механических свойств покрытий с разделением соответствующих величин для пленки и подложки. Данные покрытия могут быть использованы в качестве защитных для микро- и наноэлектромеханических систем.

В данной работе рассматриваются два вида покрытий: алмазоподобный углерод (DLC) на кремнии (Si) и платина (Pt) на кремнии. Исследования проводились методами наноиндентирования и силовой спектроскопии.

Метод наноиндентирования позволяет получать такие характеристики материала как твердость и модуль упругости (индентационный модуль). Следует заметить, что данный способ исследования предполагает наличие объемного материала, и, в случае испытания слоистой структуры, измеряемое значение механических величин будет находиться между соответствующими значениями для пленки и подложки и лишь в некоторых случаях принимать граничные значения. Так в случае измерения мягкой пленки на твердой подложке можно ожидать, что пластическая деформация будет происходить только в мягком

слое, покрывающем субстрат, а значит и измеренное значение твердости будет характеризовать свойства покрытия. В случае измерения модуля Юнга подложка всегда оказывает влияние на измеряемое значение данной величины, так как сила взаимодействия индентора с материалом определяется суммарным действием вовлеченного во взаимодействие объема материала. Данные обстоятельства, наряду с другими требованиями к проводимому эксперименту, обуславливают ряд требований, которые изложены в 4 части международного стандарта ISO 14577 [1]. В соответствии с рекомендациями стандарта, данные о твердости или модуле упругости представляются в зависимости от отношения контактного радиуса к глубине индентирования. Искомые величины получают путем аппроксимации полученных зависимостей в указанном в стандарте диапазоне.

Существует ряд моделей, описывающих взаимодействие подложки на субстрате с индентором. Данные модели могут быть использованы для получения величин твердости и модуля упругости покрытий. К одной из первых моделей, посвященных исследованию измеряемого значения

твердости от глубины индентирования слоистой структуры, можно отнести работу [2], в которой твердость системы представляется в виде суммы двух слагаемых, представляющих собой произведение твердости соответствующего слоя на относительную величину поверхности, на которую действует давление, равное данной твердости. Похожую модель, рассматривающую относительные величины объемов пленки и подложки, в которых происходит распространение пластической деформации, можно найти в работе [3]. Данная модель была модифицирована в работах [4,5]. Позже было отмечено [6], что при аппроксимации экспериментальных результатов модель, учитывающая относительные величины площадей, дает плохое соответствие в области глубин, где существенно влияет либо пленка, либо подложка, а вторая модель очень чувствительна к качеству полученных данных. В той же работе [6] была предложена новая модель:

$$H_c = H_s + \frac{H_f - H_s}{1 + k\beta_2} \quad (1)$$

где параметр  $\beta = \delta/t$  представляет собой отношение глубины индентирования к толщине пленки, параметр  $k$  зависит от характера деформации пленки (образование трещин или пластическая деформация); символами  $H_s$ ,  $H_f$  и  $H$  обозначены твердости подложки, пленки и всей структуры соответственно.

Кроме указанных выше зависимостей, существуют эмпирические выражения, полученные на основе численного эксперимента [7]. Соответствующее выражение для случая индентирования пластичной пленки на твердой подложке имеет вид:

$$H = H_s + (H_f - H_s) \exp\left(-\frac{\sigma_2}{\sigma_s} \cdot \frac{E_s}{E_f} \left(\frac{h}{t}\right)^2\right) \quad (2)$$

В случае измерения твердой пленки на пластичной подложке было получено соотношение:

$$H = H_s + (H_f - H_s) \exp\left(-\frac{H_f}{H_s} \frac{\sigma_2}{\sigma_s} \frac{E_s}{E_f} \frac{h}{t}\right) \quad (3)$$

Аналогичная зависимость, которая достаточно распространена при обработке экспериментальных данных, была предложена и для измерений модуля упругости [8]:

$$\frac{1}{E} = \frac{1}{E_f} \left(1 - e^{-\frac{\alpha t}{h}}\right) + \frac{1}{E_s} e^{-\frac{\alpha t}{h}} \quad (4)$$

Данное соотношение также является эмпирическим, и было предложено на основе численного эксперимента. Можно заметить, что данные соотношения были выведены для индентора

идеальной формы и поэтому глубину  $h$  следует заменить эффективной величиной

$$h_{eff} = \sqrt{\frac{A}{24,5}},$$

где  $A$  – площадь контакта, соответствующая глубине  $h$ .

Модели, заданные уравнениями (1-4) были применены для обработки результатов индентирования описанных выше материалов, которые соответствуют двум противоположным случаям измерений: взаимодействие твердой и жесткой пленки на пластичной и мягкой подложке (DLC на Si) и обратной ситуации (Pt на Si).

Измерения проводились с помощью сканирующего нанотвердомера «НаноСкан-3Д». Данный прибор позволяет проводить испытания по отслаиванию пленок, измерять толщину покрытия по СЗМ-изображению поверхности в области отслоения, а также проводить индентирование в интересующую область с высокой степенью локальности.

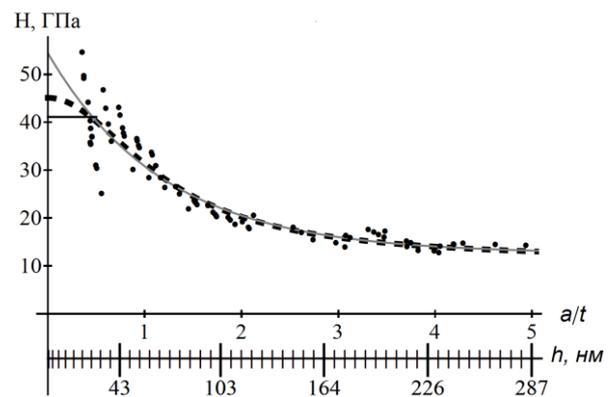


Рис. 1. Зависимость твердости от отношения контактного радиуса к толщине пленки для DLC покрытия на кремниевой подложке. Точками обозначены экспериментальные данные, прерывистой линией – аппроксимация согласно модели [6], серая сплошная линия обозначает аппроксимацию согласно модели [7], черная сплошная линия – аппроксимация согласно ISO

Наряду с указанными выше моделями, были также использованы рекомендации стандарта ISO 14577. Следуя этим инструкциям, данные о твердости и модуля упругости строились в зависимости от параметра  $\alpha/t$  – отношения контактного радиуса к толщине пленки. В качестве примера подобного построения на рис. 1 показана зависимость измеренного значения твердости структуры DLC на кремнии от отношения контактного радиуса к глубине индентирования. Дополнительно на графике представлена ось, на которой отложе-

на соответствующая глубина индентирования. Данный параметр не является точно пропорциональным контактному радиусу в силу неидеальности формы индентора.

Результаты измерений твердости представлены в табл. 1. Можно отметить, что в одних случаях более целесообразным, с точки зрения точности результата, является использование аналитических моделей, аппроксимирующих экспериментальные данные. Так, в случае измерения твердого покрытия на мягкой подложке, ошибка измерения по стандарту больше таковой при аппроксимации согласно модели [6]. Этот факт можно объяснить тем, что в данном измерении в рекомендуемую по ISO область  $a/t < 0.5$  попадает весьма небольшое количество точек, что, в свою очередь, обусловлено величиной уровня шумов прибора. В то же время, модель [7], дающая наибольший разброс измеряемого значения твердого покрытия на пластичной подложке, дает наиболее точный результат в случае измерения пластичного покрытия на твердой подложке.

**Таблица 1**

**Результаты измерения твердости покрытий. Погрешности соответствуют 95% доверительному интервалу**  
**Table 1. Hardness measurement results. Errors correspond to the 95% confidence range**

Тип покрытия	Твердость H, ГПа		
	ISO 14577	[6]	[7]
DLC на Si	41.1±4.9	45.1±3.2	54.4±5.2
Pt на Si	5.6±3.2	4.5±0.3	4.5±0.2

Аналогичные измерения с использованием стандарта и модели [8], описанной зависимостью (4) были произведены для вычисления модуля упругости. Соответствующие значения занесены в табл. 2.

**Таблица 2**

**Результаты измерения модуля упругости покрытий. Погрешности соответствуют 95% доверительному интервалу для определяемых в процессе аппроксимации параметров**  
**Table 2. Elastic modulus measurement results. Errors correspond to 95% confidence range for fitting parameters**

Тип покрытия	Модуль упругости E, ГПа		
	ISO 14577	[8]	кривые подвода
DLC на Si	353±19	358±40	427±109
Pt на Si	132±70	54±200	156±17

Исследование модуля упругости также возможно проводить с помощью метода кривых подвода [9]. При испытании образца в данном режиме колеблющийся зонд подводится к поверхности, и в процессе нагружения производится запись

сигналов амплитуды, сдвига частоты резонансных колебаний зонда, а также силы взаимодействия зонда с образцом. В основе этого метода лежит модель Герца, которая описывает взаимодействие параболического наконечника с плоской поверхностью. В рамках данного представления, при углублениях много больше амплитуды колебаний зонда, квадрат сдвига резонансной частоты колебаний зонда является пропорциональным модулю упругости измеряемого образца. Недостатком такого рассмотрения является отсутствие учета пластической деформации, которая оказывает все большее влияние по мере углубления зонда в поверхность образца. Чтобы преодолеть данное ограничение и работать в режиме, приводящим к наименьшему разрушению поверхности, в данной работе предлагается проводить анализ начального участка кривой подвода, который соответствует небольшому заглублению зонда в поверхность в условиях работы в полуконтактном режиме. Как следует из работы [10], для данной области имеет место равенство:

$$\Delta f = \frac{f_0}{kA_0^{\frac{3}{2}}} \frac{E^* \sqrt{R_{tip}}}{2\sqrt{2}} (A_0 - z_0)^2 \quad (5)$$

где  $z_0$  – расстояние от положения равновесия зонда до образца,  $k$  – динамическая жесткость зонда;  $A_0$  – амплитуда колебаний зонда;  $R_{tip}$  – радиус кривизны кончика иглы зонда;  $E^* = (\frac{1-\sigma_1^2}{E_1} + \frac{1-\sigma_2^2}{E_2})^{-1}$  – эффективное значение модуля Юнга, выраженное через коэффициенты Пуассона  $\sigma$  и модули Юнга  $E$  образца и индентора (индексы 1 и 2 соответственно). Как следует из данного выражения, на каждой кривой подвода в области, где максимальное за период углубление  $h=z_0-A$  много меньше амплитуды колебаний, должен наблюдаться участок квадратичного роста частоты, пропорциональный модулю Юнга. Таким образом, по данным изменения частоты возможно определение модуля упругости исследуемых материалов.

Соответствующие экспериментальные исследования были проведены на трех материалах: покрытиях платины и DLC на кремнии, а также на плавленом кварце, который использовался в качестве калибровочного материала. На каждой из полученных кривых был выбран участок, на котором была произведена квадратичная аппроксимация экспериментальных данных (жирная линия на рис. 2). Так как коэффициенты пропорциональности сдвига частоты квадрату углубления для каждой кривой пропорциональны модулю упругости, то, зная модуль упругости плавленого кварца, можно найти модули упругости платины и DLC, что и было

сделано для рассматриваемых данных. Результаты измерений приведены в табл. 2. Можно заметить, что начальный участок кривой сдвига резонансной частоты является не параболическим и скорее подходит для аппроксимации линейной зависимостью. Данное обстоятельство может быть объяснено тем, что форма кончика индентора достаточно плохо аппроксимируется параболаидом вращения, и соответствующая аппроксимация становится более обоснованной при рассмотрении большей части индентора.

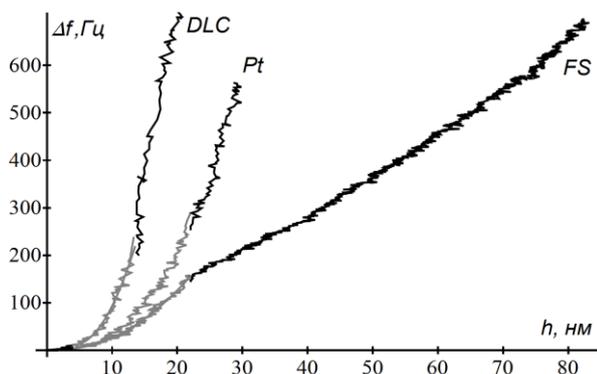


Рис. 2. Зависимость сдвига резонансной частоты колебаний от углубления индентора для различных типов материалов  
Fig. 2. The dependence of the resonance frequency shift on the indenter penetration for the different types of materials

Рис. 2 также объясняет существенную положительную черту данного метода: измерение модуля упругости производится при заглаблениях, примерно приходящихся на глубину внедрения индентора до 20 нм. В то же время уровень шумов прибора позволяет производить измерение методом наноиндентирования, позволяющем получить не только твердость, но и модуль упругости, в области глубин, превышающих данное зна-

чение (рис. 1). Таким образом, метод кривых подвода эффективно расширяет возможности прибора по измерению модуля упругости на нанометровом масштабе линейных размеров.

Таким образом, для измерения как твердости так и модуля упругости покрытий, требуется оборудование, обладающее достаточным разрешением по силе. Соответствующее ограничение в доступных глубинах индентирования до определенной степени может быть восполнено использованием аналитических моделей и стандарта ISO 14577. Также дополнительное разрешение для измерения модуля упругости в области малых глубин может быть получено с использованием метода силовой спектроскопии.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. ISO 14577 - 4 Metallic materials - Instrumented indentation test for hardness and materials parameters. Part 4: Test method for metallic and non-metallic coatings.
2. **Jönsson B., Hogmark S.** // Thin Solid Films. 1984. V. 4. P. 257-269.
3. **Sargent P.M.** // Astm Spec. Tech. Publ. Philadelphia. PA. 1986. P. 160-174.
4. **Burnett P., Rickerby D.** // Thin Solid Films. 1987. V. 148. P.41-50.
5. **Rickerby D., Bull S.** // Surf. Coatings Technol. 1989. V. 39-40. N 1. P. 319-328.
6. **Korsunsky A.** // Surf. coatings Technol. 1998. V. 99. N 1-2. P. 171-183.
7. **Bhattacharya A., Nix W.** // Int. J. Solids Struct. 1988. V. 24. N 12. P. 1287-1298.
8. **Doerner M., Nix W.** // J. Mater. Res. 1986. V. 1. N. 4. P. 601-609
9. **Useinov A.S.** // Instruments and Experimental Techniques. 2003. V. 47. N 1. P. 119-123.
10. **Bielefeldt H., Giessibl F.J.** // Surf. Sci. 1999. V. 440. N 3. P. L863-L867.

А.Г. Квашнин, Ю.А. Квашнина, Л.Ю. Антипина, О.П. Квашнина, Т.П. Сорокина, П.Б. Сорокин

## ФАЗОВЫЕ ПЕРЕХОДЫ В КВАЗИДВУМЕРНЫХ УГЛЕРОДНЫХ МАТЕРИАЛАХ

(Технологический институт сверхтвердых и новых углеродных материалов,  
Московский физико-технический институт (государственный университет),

Российский национальный исследовательский медицинский университет им. Н.И. Пирогова)

e-mail: agkvashnin@gmail.com, jakvashnina@gmail.com, antipinalyu@gmail.com, opkvashnina@rambler.ru,  
111tps@gmail.com, pbsorokin@gmail.com)

*Используя метод теории функционала электронной плотности, исследовалась стабильность алмазных пленок с кристаллографической ориентацией поверхности (111) и (110). Получена фазовая диаграмма перехода многослойного графена в алмазную пленку в зависимости от толщины и типа поверхности (чистая/гидрированная). Показано, что химически индуцированный фазовый переход кардинально меняет процесс фазового перехода структуры многослойного графена в алмазную пленку. Впервые была изучена атомная структура, стабильность и построена фазовая диаграмма для алмазных пленок с кристаллографической ориентацией поверхности (110).*

**Ключевые слова:** DFT, графен, графан, алмаз, сверхтонкая алмазная пленка, фазовые переходы

В результате успешного гидрирования [1] (а также фторирования [2]) графена, являющегося, по сути, отдельным графитовым листом, был получен новый материал, названный графаном (фторографеном), представляющий собой тончайший слой алмаза толщиной в несколько ангстрем. Графан можно рассмотреть как первый член семейства сверхтонких алмазных пленок – алмазанов, чьи свойства значительно отличаются от кристаллов и микрометровых пленок за счет поверхностных и квантовых эффектов. Изначально структура алмаза была предложена Л.А. Чернотанским и др. в 2009 г [3].

Последовательное изучение графена, графана и предложенных алмазанов может быть рассмотрено, как подход «снизу-вверх», в котором конечный материал (алмаз) собирается из более мелких элементов (графенов). Такой подход противоположен стандартному подходу «сверху-вниз», применяемому в настоящее время. Основной целью данной работы является изучение энергетической стабильности и особенностей фазовых переходов многослойного графена в сверхтонкую алмазную пленку (алмазан).

С помощью первопринципных методов теории функционала электронной плотности была исследована стабильность алмазных пленок нанометровой толщины с кристаллографической ориентацией поверхностей (111) и (110), как гидрированных, так и с чистой поверхностью, а также построена фазовая диаграмма перехода многослойного графена в алмазную пленку. Расчеты были проведены с помощью программного пакета Quantum ESPRESSO [4] в приближении локальной элект-

ронной плотности (LDA) с использованием ультрамягкого псевдопотенциала Вандербиля [5].

Для расчета фазовой диаграммы необходимо записать выражение для свободной энергии Гиббса  $G$  для обеих фаз при различных давлениях и температурах [6]:

$$G(T, V) = F(T, V) + pV, \quad (1)$$

где  $F(T, V)$  – свободная энергия Гельмгольца,  $P$  – давление,  $V$  – объем элементарной ячейки исследуемой структуры.

В точках  $(P, T)$ , где разница между свободными энергиями Гиббса для обеих фаз равна нулю, фазы сосуществуют. Свободная энергия Гельмгольца рассчитывается следующим образом:

$$F(T, V) = E_0(V) + F_{vib}(T, V) + U_{zero}(V), \quad (2)$$

где  $E_0(V)$  – полная энергия системы, получаемая из первопринципных расчетов,  $F_{vib}(T, V)$  – колебательная энергия системы,  $U_{zero}(V)$  – энергия нулевых колебаний. Колебательная энергия  $F_{vib}$  (не включая энергию нулевых колебаний) в квазигармоническом приближении имеет следующий вид:

$$F_{vib}(T, V) = \int_{\Omega} k_B T \ln \left[ 1 - \exp \left( -\frac{\hbar\omega}{k_B T} \right) \right] g(V, \omega) d\omega, \quad (3)$$

где  $g(V, \omega)$  – плотность фононных состояний, взятая при постоянном объеме.

Проинтегрировав плотность фононных состояний по частоте можно вычислить энергию нулевых колебаний, которая будет зависеть только от равновесного объема:

$$U_{zero}(V) = \frac{1}{2} \int_{\Omega} \hbar\omega g(V, \omega) d\omega \quad (4)$$

Полученная зависимость свободной энергии от объема при различных температурах аппроксимируется уравнением состояний Мурнагана, откуда затем рассчитывается равновесный объем структуры, и соответствующая этому объему свободная энергия для каждой температуры.

Используя значения равновесного объема и свободной энергии при заданной температуре, полученные после аппроксимации уравнения (1), рассчитывается давление перехода при постоянной температуре:

$$p = - \left( \frac{\partial F}{\partial V} \right)_T, \quad (5)$$

откуда можно получить кривую сосуществования двух фаз  $P(T)$ .

Для проверки вышеописанного метода, была посчитана фазовая диаграмма графит – алмаз. Полученное значение давления фазового перехода, равное 2.46 ГПа (при 0 К) находится в хорошем согласии с экспериментальными данными [7].

В работе [8] были рассмотрены алмазные пленки нанометровой толщины, которые могут быть получены путем химического связывания углеродных слоев в структуре многослойного графена, а также исследованы их механические и электронные свойства.

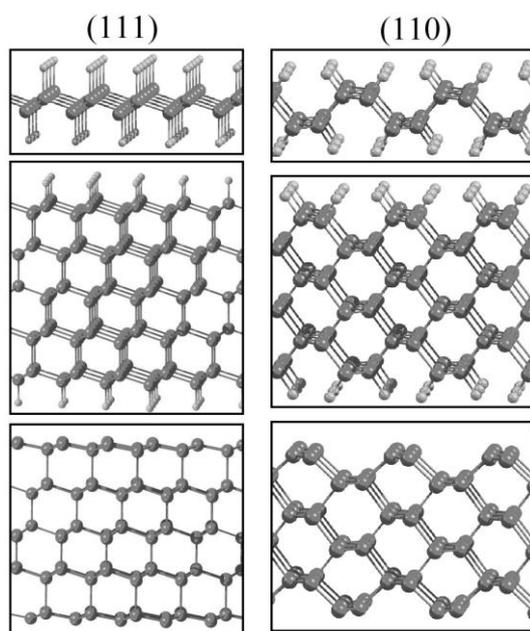


Рис. 1. Атомные структуры рассматриваемых конформеров графена и соответствующие им сверхтонкие алмазные плёнки с гидрированными и чистыми поверхностями (111) и (110).

Атомы углерода обозначены тёмно-серым цветом, атомы водорода – светло-серым цветом

Fig. 1. Atomic structures of graphane conformers and corresponding to them super thin diamond films with hydrogenated and pure surface of (111) and (110). Carbon atoms are designated with dark-grey color, hydrogen atoms are designated with light-grey color

На рис. 1 представлена атомная структура исследуемых алмазных пленок с кристаллографическими ориентациями поверхностей (111) и (110).

Был рассмотрен вопрос о стабильности предлагаемых структур. Действительно, как было показано ранее [9], в наноклстерах алмаза имеет место эффект графитизации, когда поверхностные слои кластера отслаиваются, испытывая фазовый переход из алмаза в графит. В случае алмазных пленок эффект графитизации будет играть решающую роль в стабильности структур. Получено, что в случае самых тонких алмазных пленок (2 – 4 слоя) этот эффект приводит к расслоению структуры в многослойный графен. Увеличение толщины пленки ведет к образованию алмазного ядра, на которое поверхностные эффекты влияют значительно меньше. Таким образом, было получено, что стабильными являются плёнки с толщиной от 8.42 Å (5 углеродных слоев).

В данной работе была разработана теория фазовых переходов в двумерных материалах, заключающаяся в превращении многослойного графена в сверхтонкую алмазную пленку либо под действием давления, либо под действием химической адсорбции адатомов на поверхности. Предложенная теория была использована для описания особенностей фазовых превращений в углеводородных кластерах [10], где гидрирование бислойных графеновых кластеров приводило к образованию углеводородных  $sp^3$ -гибридизованных кластеров. Давление фазового перехода в таких системах сильно зависит от геометрических параметров, таких как диаметр и толщина кластера. Предельным случаем углеводородных кластеров являются алмазные пленки, для которых и была применена теория фазовых превращений. Расчет и построение фазовых диаграмм проводились для алмазных пленок с различной толщиной и типом поверхности (чистая/гидрированная) в диапазоне температур от 0 до 2000 К (рис. 2).

Темной заштрихованной областью на рис. 2а изображена область стабильности фазы многослойного графена, как с чистой, так и с гидрированной поверхностью. Светлая заштрихованная область означает область стабильности, как графитовой фазы, так и алмазной, в зависимости от того, чистая или пассивированная поверхность. Так, для случая гидрированных структур, светлая заштрихованная область соответствует области стабильности фазы алмазных пленок, в то время как для случая чистой поверхности эта область будет соответствовать области стабильности фазы многослойного графена. Белая область на рис. 2а соответствует области стабильности алмазной фа-

зы для случая как чистой, так и гидрированной поверхности.

Следует отметить, что давление фазового перехода для чистых пленок уменьшается с 15.3 ГПа (5 слоев) до 10.4 ГПа (8 слоев) при 0 К с увеличением толщины пленок и стремится к давлению для перехода графита в алмаз (2.46 ГПа). Проведенный расчет давления фазового перехода с помощью квантово-химических методов показал хорошее согласие с аналитической теорией.

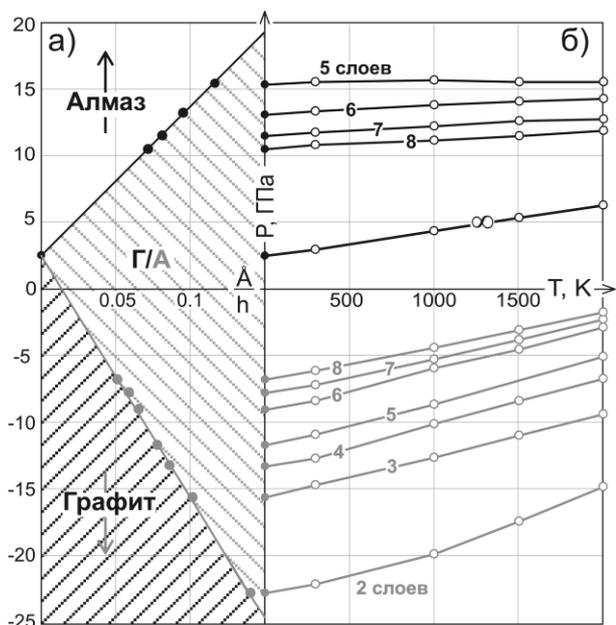


Рис. 2. а) Зависимость давления фазового перехода от обратной толщины при 0 К для пленок с чистой и гидрированной поверхностью (111); б) фазовая диаграмма  $P(T)$  перехода «многослойный графен – алмазная пленка» для различного количества слоев (различной толщины). Темная заштрихованная область соответствует фазе графита. Светлая заштрихованная область соответствует графитовой фазе для случая чистой поверхности и алмазной фазе – для случая гидрированных пленок

Fig. 2. а) The dependence of phase transition pressure on reverse thickness at 0 K for films with hydrogenated and pure surface of (111); б) Phase diagram  $P(T)$  for transition of multi-layer graphene-diamond film for different amount of layers (different thickness). Dark shaded area corresponds to diamond phase for the case of hydrogenated films

Давление фазового перехода может быть снижено путем использования различных катализаторов. В данной работе был изучен эффект химически индуцированного фазового перехода, который заключается в том, что фазовый переход многослойного графена в сверхтонкую алмазную пленку происходит только лишь под воздействием адсорбированных атомов на поверхности графена, что кардинально меняет процесс фазового перехода структуры многослойного графена в алмазную пленку. Многослойный графен с пассивированными поверхностями становится нестабиль-

ным и переходит в алмазную пленку без какого-либо активационного барьера (образование углеродных связей между графеновыми листами). Важным является то, что энергия связи в гидрированном многослойном графене меньше, чем энергия связи в соответствующей алмазной пленке, следовательно, формально, давление фазового перехода в этом случае будет отрицательным (рис. 2б). Увеличение количества слоев (толщины) гидрированных алмазных пленок приводит к увеличению давления фазового перехода, которое становится положительным при толщине пленок  $> 50$  Å ( $\sim 25$  слоев).

В случае алмазных пленок с кристаллографической ориентацией поверхности (110), как и в случае пленок с поверхностью (111), эффект графитизации играет критическую роль в их стабильности. Вследствие эффекта графитизации только пленки с толщиной больше 5.75 Å (5 слоев) являются стабильными. Самые тонкие пленки могут быть получены путем соединения листов пятислойного графена с применением давления в 16.9 ГПа.

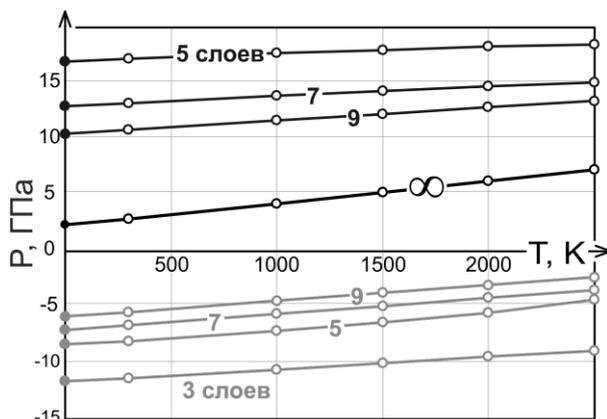


Рис. 3. Фазовая диаграмма перехода многослойного графена в алмазную пленку с поверхностью (110) в зависимости от количества слоев

Fig. 3. Phase diagram of transition of multi-layer graphene to diamond film with (110) surface as a function of layer amount

Химически индуцированный фазовый переход для алмазных пленок с поверхностью (110) проходит аналогичным образом, что и в случае пленок с поверхностью (111) (рис. 3). Гидрирование приводит к отрицательному значению давления фазового перехода вследствие изменения химической активности внешних гидрированных слоев, что свидетельствует о возможности реализации химически индуцированного фазового перехода также и для этого случая.

Данная работа была выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (12-02-31261) и Мини-

стерства образования и науки Российской Федерации (ГК №. 14.В37.21.1645). Работа была выполнена с использованием суперкомпьютеров «Ломоносов» и «Чебышев» МГУ им. М.В. Ломоносова.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. **Elias D.C., Nair R.R., Mohiuddin T.M.G., Morozov S.V., Blake P., Halsall M.P., Ferrari A.C., Boukhvalov D.W., Katsnelson M.I., Geim A.K., Novoselov K.S.** // Science. 2009. V. 323. P. 610-613.
2. **Nair R.R., Ren W., Jalil R., Riaz I., Kravets V.G., Britnell L., Blake P., Schedin F., Mayorov A.S., Yuan S., Katsnelson M.I., Cheng H.M., Strupinski W., Bulusheva L.G., Okotrub A.V., Grigorieva I.V., Grigorenko A.N., Novoselov K.S., Geim A.K.** // Small. 2010. V. 6. N 24. P. 2877-2884.
3. **Chernozatonskii L.A., Sorokin P.B., Kvashnin A.G., Kvashnin D.G.** // JETP Lett.. 2009. V. 90. N 2. P. 134-138.
4. **Giannozzi P., Baroni S., Bonini N., Calandra M., Car R., Cavazzoni C., Ceresoli D., Chiarotti G.L., Cococcioni M., Dabo I., Dal Corso A., de Gironcoli S., Fabris S., Fratesi G., Gebauer R., Gerstmann U., Gougoussis C., Kokalj A., Lazzeri M., Martin-Samos L.** // Journ. Phys. Condensed Matter. 2009. V. 21. N 39. P. 395502.
5. **Vanderbilt D.** // Physical Review B. 1990. V. 41. N 11. P. 7892
6. **Kern G., Kresse G., Hafner J.** // Phys. Rev. B.. 1999. V. 59. N 13. P. 8551-8559.
7. **Bundy F.P.** // Physica A. 1989. V. 156. N 1. P. 169-178.
8. **Chernozatonskii L.A., Sorokin P.B., Kuzubov A.A., Sorokin B.P., Kvashnin A.G., Kvashnin D.G., Avramov P.V., Yakobson B.I.** // J. Phys. Chem. C. 2011. V. 115. N 1. P. 132-136.
9. **Kuznetsov V.L., Butenko Y.V.** // Synthesis, Properties and Applications of Ultrananocrystalline Diamond. 2005. V. 192. P. 199-216.
10. **Kvashnin A.G., Chernozatonskii L.A., Yakobson B., Sorokin P.B.** // Nano Lett.. 2014. V. 14. N 2. P. 676-681.

УДК 539.32, 539.531, 539.89

**М.И. Жарченкова, С.А. Перфилов, Р.Л. Ломакин**

### ИССЛЕДОВАНИЕ ФИЗИКО-МЕХАНИЧЕСКИХ СВОЙСТВ НАНОСТРУКТУРИРОВАННОГО ВОЛЬФРАМА, МОДИФИЦИРОВАННОГО УГЛЕРОДНЫМИ НАНОКЛАСТЕРАМИ

(Технологический институт сверхтвердых и новых углеродных материалов)  
e-mail: irishion@gmail.com

*В данной работе исследованы физико-механические свойства наноструктурированного вольфрама с углеродными нанокластерами (фуллереном и наноалмазами). Образцы из порошков W и его смесей с УНК спекали в условиях высоких давлений и температур. Спекание под давлением, использование наноразмерных порошков и модифицирование УДК приводит к повышению физико-механических свойств спеченного вольфрама.*

**Ключевые слова:** наноструктурирование, спекание под давлением, вольфрам, фуллерен, наноалмаз, тугоплавкие твердые материалы

#### ВВЕДЕНИЕ

Свойства наноматериалов, в том числе эксплуатационные характеристики, определяются их структурой; изучение последней является одной из важных задач наноструктурного материаловедения [1–6].

Известно, что для наноструктуры характерно обилие поверхностей раздела: межзеренных границ и тройных стыков. Сами по себе поверхности раздела (границы зерен) являются препятствиями на пути распространения дислокаций и

трещин, что и предопределяет повышение прочности и твердости наноматериалов, если нет искажающих факторов. Это обуславливает интерес к исследованию проблем деформации и разрушения, не говоря уже о специфике разработок в области конструкционных материалов, эксплуатация которых определяется, прежде всего, уровнем механических свойств.

В настоящее время нет возможности четко сформулировать общие принципы создания стабильных и высокопрочных наноструктур. Поэтому

му, на основе исследований наноструктур [7–9], проведенных в отделе конструкционных и функциональных наноматериалов ФГБНУ ТИСНУМ, по изучению влияния углеродных нанодобавок на их физико-механические свойства в рамках данной работы в качестве исследуемого материала был выбран вольфрам, тугоплавкий металл с высокой плотностью и широкой сферой применения (основное направление – использование нового материала в условиях удара). В качестве нанодобавок был выбран фуллерен  $C_{60}$  и наноалмаз, которые отличаются своими механическими свойствами и возможностью размола до размеров 2–5 нм у наноалмаза и до одной молекулы у фуллерена.

#### МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Типовая схема получения образцов методом порошковой металлургии включала четыре основные операции:

1. Помол порошка исходного материала до наноразмеров – менее 50 нм;
2. Формирование заготовки из порошка;
3. Спекание заготовки;
4. Окончательная механическая обработка с полировкой и шлифовкой для проведения анализа поверхности.

Исходный размер порошка технического вольфрама составлял 1–15 мкм, наноалмаз УДА-С и фуллерен  $C_{60}$  были агломерированы в частицы размером 0,5–2 мм. Все порошки размалывали в стальном барабане со стальными шарами (диаметр шаров 8 мм) в планетарной мельнице.

Для сведения к минимуму влияния кислорода на механические свойства образцов было предпринято следующее. В перчаточном боксе MBraun UNILAB MB20G с защитной атмосферой очищенного аргона полученный порошок засыпался в пресс-форму, которая затем помещалась в полиэтиленовый пакет для возможности прессования на гидравлическом прессе, находящемся на воздухе. Давление прессования – 1 ГПа. Полученные заготовки спекались при различных температурах и при давлении 5,3 ГПа на установке высокого давления на основе гидравлического прессы 138Б. Таким образом, были получены образцы цилиндрической формы высотой 4–4,6 мм, диаметром 4,5 мм.

#### РЕЗУЛЬТАТЫ

Было проведено определение размера кристаллитов (по области когерентного рассеяния методом Селякова-Шеррера) до и после спекания; плотности (гидростатическим взвешиванием на электронных лабораторных весах фирмы «KERN-770-60», с приставкой для измерения плотности

«Sartorius YDK 01 LP»); из-за сложности изготовления нанокристаллических образцов для испытания на растяжение – твердость (методом Виккерса на микротвердомере ПМТ-3); модуля упругости (на сканирующем нанотвердомере «НаноСкан-3D») изготовленных образцов, полученных при различных режимах спекания и постоянном давлении. Данные представлены в таблице.

Таблица

Результаты  
Table. Results

Состав, вес. %	P, ГПа	T, °C	ОКР до спекания, нм	$\rho$ , г/см <sup>3</sup>	ОКР после спекания, нм	H, ГПа	E, ГПа
W 100%	5,3	1220	34	18,4	37–38	7,7	290
		1380	34	18,5	46–47	7,2	285
		1550	34	18,4	47–48	6	283
		1700	34	18,6	48–50	5,3	278
W 99,7% – наноалмаз 0,3%	5,3	1220	34	18,2	30	13	895
		1380	25	18,0	25	15,9	1281
		1550	25	18,2	40	13	805
W 99,7% – $C_{60}$ 0,3%	5,3	1220	37	17,1	–	7,3	348
		1380	37	17,1	–	5,1	339
		1550	37	17,0	–	3,2	261

Из таблицы следует, что твердость наноструктурированного вольфрама с ростом температуры спекания падает из-за небольшого роста зерна. На рис. 1 видно, что пористость образца после спекания достаточно большая.

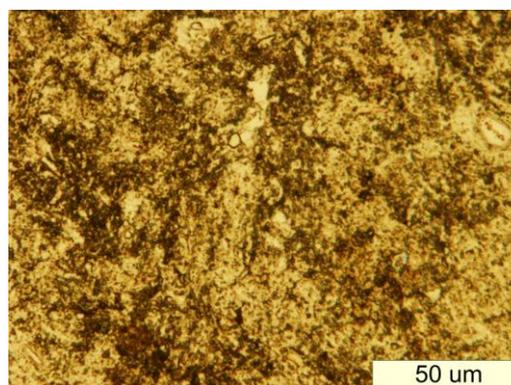


Рис. 1. Фотография шлифа образца чистого вольфрама, спекленного при 1200°C, затемнённые области на шлифе – области с повышенной пористостью

Fig. 1. Photo of section of pure tungsten sample sintered at 1200°C, shaded areas on the section – an area with higher porosity

После спекания размер зерна у образцов состава вольфрам (99,7 вес. %)–наноалмаз (0,3 вес. %) увеличился слабо. Так же не изменилась плотность, она сопоставима с плотностью чистого наноструктурированного вольфрама. При этом значение твердости материала возросло. Одновременно увеличилась и жесткость материала. Значе-

ния жесткости имеют сильный разброс из-за неоднородности полученного материала. Образец состоит из спеченных агломератов вольфрама с нанодобавками, образовавшихся на стадии размола и смешивания (рис. 2).

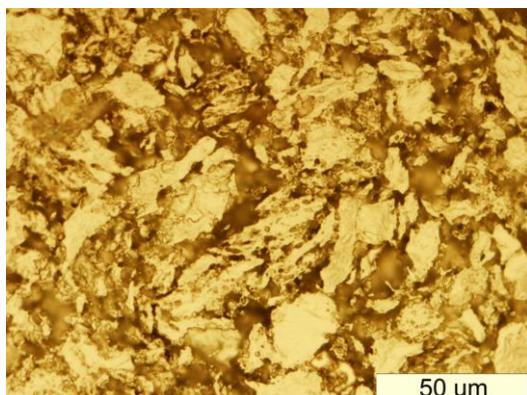


Рис. 2. Фотография шлифа образца вольфрам (99,7 вес. %)-наноалмаз (0,3 вес. %), спеченного при температуре 1200°C, светлые пятна на шлифе – образовавшиеся агломераты  
Fig. 2. Photo of section of tungsten sample (99.7 wt. %)-nanodiamond (0.3 wt. %) sintered at 1200°C, the bright spots on the section – formed agglomerates

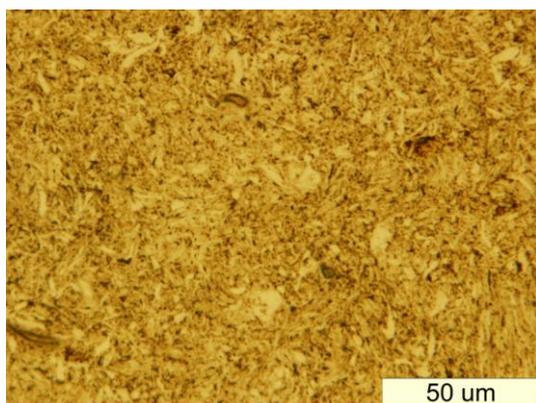


Рис. 3. Фотография поверхности образца вольфрам (99,7 вес. %)-фуллерен (0,3 вес. %), спеченного при температуре 1200°C, светлые пятна на шлифе – образовавшиеся агломераты  
Fig. 3. Photo of section of tungsten sample (99.7 wt. %)-fullerene (0.3 wt. %) sintered at 1200°C, the bright spots on the section – formed agglomerates

Предполагается, что именно такая структура приводит к снижению рекристаллизации при спекании, а при нагружении и пластической деформации препятствует распространению трещин в образце.

У полученных образцов состава вольфрам (99,7 вес. %)-фуллерен (0,3 вес. %) уменьшилась

зернистость по сравнению с наноалмазом, но при этом уменьшились плотность, прочность, заметно понизилась твердость. Модуль упругости сравним с модулем упругости чистого наноструктурированного вольфрама. Образец также состоит из спеченных агломератов, образовавшихся на стадии размола и смешивания.

## ВЫВОДЫ

Показано, что введение наноалмаза в вольфрам позволяет сохранить его наноразмерность в процессе получения и значительно модифицировать характеристики получаемых объемных спеченных материалов. Модуль Юнга таких образцов возрастает до 4 раз, а твердость повышается в 1,5–2 раза.

## ЛИТЕРАТУРА

1. **Валиев Р.З., Александров И.В.** Наноструктурные материалы, полученные интенсивной пластической деформацией. М.: Логос. 2000. 272 с.;  
**Valiev R.Z., Alexandrov I.V.** Nanostructured materials obtained by intensive plastic deformation. M.: Logos. 2000. 272 p. (in Russian).
2. **Гусев А.И., Ремпель А.А.** Нанокристаллические материалы. М.: ФИЗМАТЛИТ. 2000. 224 с.;  
**Gusev A.I., Rempel A.A.** Nano crystalline materials. M.: FIZMATLIT. 2000. 224 p. (in Russian).
3. **Лакно В.Д.** Кластеры в физике, химии, биологии. Ижевск: НИЦ «Регулярная и хаотическая динамика». 2001. 256 с.;  
**Lakhno V.D.** Clusters in physics, chemistry, biology. Izhevsk: NIC «Regular and chaotic dynamics». 2001. 256 p. (in Russian).
4. **Носкова Н.И., Мулюков Р.Р.** Субмикроструктурные и нанокристаллические металлы и сплавы. Екатеринбург: Уральское отделение РАН. 2003. 279 с.;  
**Noskova N.I., Mulyukov R.R.** Submicrocrystalline and nano crystalline materials and alloys. Ekaterinburg: Ural branch of PAS. 2003. 279 p. (in Russian).
5. **Морохов И.Д., Петин В.И., Петрунин В.Ф.** // Успехи физических наук. 1981. Т. 133. № 4. С. 653-692;  
**Morokhov I.D., Petinov V.I., Petrunin V.F.** // Uspekhi Fizicheskikh Nauk. 1981. V. 133. N 4. P. 653-692 (in Russian).
6. Nanomaterials. Synthesis, Properties and Applications. Eds. A.S. Edelstein, R.C. Cammarata. Bristol: Institute of Physics Publishing. 1998. 596 p.
7. **Popov M., Medvedev V., Blank V.** // J. Appl. Phys. 2010. V. 108. N 9. P. 094317.
8. **Medvedev V.V., Popov M.Y., Mavrin B.N.** // J. Appl. Phys. A. 2011. V. 105. N 1. P. 45-48.
9. **Popov M., Koga Y., Fujiwara S.** // New Diamond Front. Carbon Technol. 2002. V. 12. N 4. P. 229-260.

Общероссийская общественная организация специалистов в области углерода и углеродных материалов «Углеродное общество»

Д.Г. Квашнин, П.Б. Сорокин, О.П. Квашнина, Т.П. Сорокина, Л.А. Чернозатонский

## ИССЛЕДОВАНИЕ НОВЫХ УГЛЕРОДНЫХ НАНОСТРУКТУР НА ОСНОВЕ ДВУХСЛОЙНОГО ГРАФЕНА С ПЕРИОДИЧЕСКИ РАСПОЛОЖЕННЫМИ ДЫРКАМИ

(Институт биохимической физики им. Н.М. Эмануэля РАН,  
Технологический институт сверхтвердых и новых углеродных материалов,  
Российский национальный исследовательский медицинский университет им. Н.И. Пирогова)  
e-mail: dgkvasninin@gmail.com, pbsorokin@gmail.com, opkvasnina@rambler.ru, 111tps@gmail.com,  
chernol-43@mail.ru

*С помощью метода теории функционала электронной плотности было проведено изучение структуры двухслойного графена с периодически расположенными дырками, стабильности и пути перехода двухслойного графена в новую углеродную наноструктуру. Показано, что наличие дырок в обоих слоях двухслойного графена приводит к безбарьерному соединению слоев между собой. Полученные результаты имеют хорошее согласие с экспериментальными результатами.*

**Ключевые слова:** DFT, графен, двухслойный графен

В последнее время основной темой для обсуждения научным сообществом является двумерный материал графен [1] и структуры на его основе, такие как двухслойный графен. В силу уникальных механических, электронных и оптических свойств графен является перспективной основой для создания нанoeлектронных устройств [2]. Однако недостатком графена является его полуметаллическая проводимость и отсутствие запрещенной зоны, что делает его не пригодным для непосредственного применения в нанoeлектронике. Таким образом, в настоящее время научными группами во всем мире применяется множество попыток изменить электронные свойства графена посредством внесения дефектов различного рода в его кристаллическую решетку, адсорбирования атомов на его поверхность [3-5], разрезания листа графена на ленты [6] и др. Другим, крайне интересным, путем получения запрещенной зоны в графене является использование двухслойного графена в соединении с электрическим и магнитным приложенными полями [7-9]. Двухслойный графен, так же как и монослой графена, проявляет полуметаллические свойства, но, в отличие от монослоя графена, закон дисперсии для носителей заряда имеет квадратичный вид.

Слои в двухслойном графене могут располагаться двумя различными способами друг относительно друга: упаковка типа "AA" (рис. 1 а) и упаковка типа "AB" или упаковка Бернала (рис. 1 б).

Упаковка "AA" представляет собой два слоя графена, наложенных друг на друга так, что атомы углерода верхнего слоя расположены прямо над атомами углерода нижнего слоя. Упаковка "AB" отличается от упаковки "AA" тем, что нижний слой сдвинут относительно верхнего на рас-

стояние длины связи, таким образом, что атом углерода верхнего слоя оказался расположенным над центром шестиугольника, составленным атомами углерода нижнего слоя. Стоит отметить, что упаковка типа "AB" или упаковка Бернала является основной упаковкой в слоях графита.

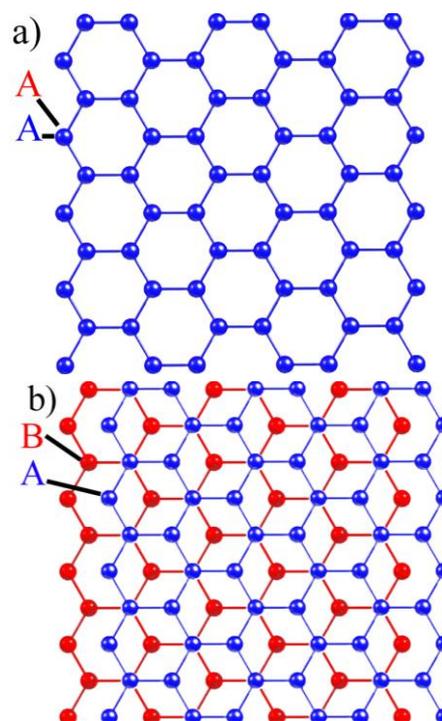


Рис. 1. Пример двух, наиболее встречающихся, упаковок двухслойного графена: а) упаковка типа "AA"; б) упаковка типа "AB". Красным и синим цветами выделены верхний и нижний слой графена соответственно. Буквами "А" и "В" обозначены атомы, принадлежащие разным подрешеткам Fig. 1. Example of two types of abundant packing of two layer grapheme: a) "AA" stacking; b) "AB" stacking. Upper and down layers are indicated by red and blue color, respectively. Letters "A" and "B" indicated the atoms belong to various sub-lattices

В данной работе было проведено исследование наноструктур на основе двухслойного графена с периодически расположенными гексагональными дырками, образующих гексагональную кристаллическую решетку. На рис. 2 приведена примерная схема получения данных объектов. Предполагается, что после того, как в идеальной кристаллической структуре двухслойного графена были сделаны гексагональные дырки (рис. 2 б), появляются области сильных механических напряжений и образование не скомпенсированных связей (рис. 2 с). В результате чего, происходит соединение границ дырок между слоями.

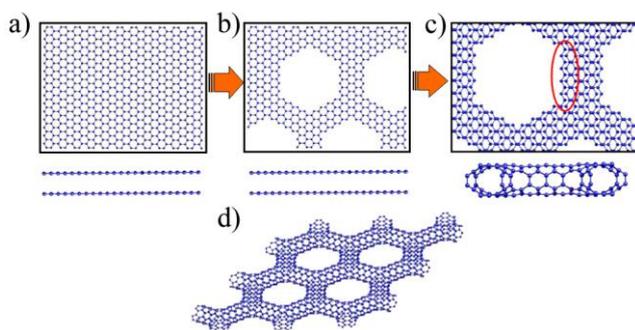


Рис. 2. Предполагаемый схематический метод получения наноструктур на основе двухслойного графена с периодически расположенными дырками. d) объемный вид исследуемой структуры

Fig. 2. Proposed scheme of preparing the nanostructures based on two layer structures with periodically arranged holes. d) volume image of structure under study

Так, в представленной работе была проведена классификация данных объектов, проведено исследование их стабильности с энергетической точки зрения и пути перехода двухслойного графена в новую углеродную наноструктуру с соединенными слоями.

Все исследования в данной работе были выполнены с помощью программного пакета SIESTA [10,11] с использованием периодических граничных условий. В качестве базисного набора атомных орбиталей использовался базис DZP, состоящий из 13 базисных функций на один атом углерода, параметризованного под параметры кристалла алмаза [12] и псевдопотенциала Troullier-Martin [11]. В качестве обменно-корреляционного функционала был использован функционал в приближении обобщенного градиента в параметризации PBE (Perdew-Burke-Ernzerhof) [13-15]. Для оптимизации геометрии структуры был использован метод обобщенного градиента. Оптимизация проводилась до тех пор, пока максимальное значение межатомных сил не становилось меньше, чем  $0.05 \text{ эВ/\text{Å}}$ .

Необходимо отметить, что предложенные структуры могут быть описаны с помощью двух основных параметров: размер дырки и расстояние между ними. В данной работе было проведено изучение широкого набора двухслойных графеновых наноструктур с различным размером дырки (от 1 до 9 нм) и различным расстоянием между дырками (от 0.6 до 2 нм). Элементарная ячейка, используемая для расчета, содержала в себе от 100 до 1000 атомов углерода.

Для изучения стабильности были выбраны три промежуточные структуры двухслойного графена с периодически расположенными дырками: структура двухслойного графена в упаковке типа "АА", в упаковке Бернала и конечная структура двухслойного графена с соединенными границами дырок (рис. 3).

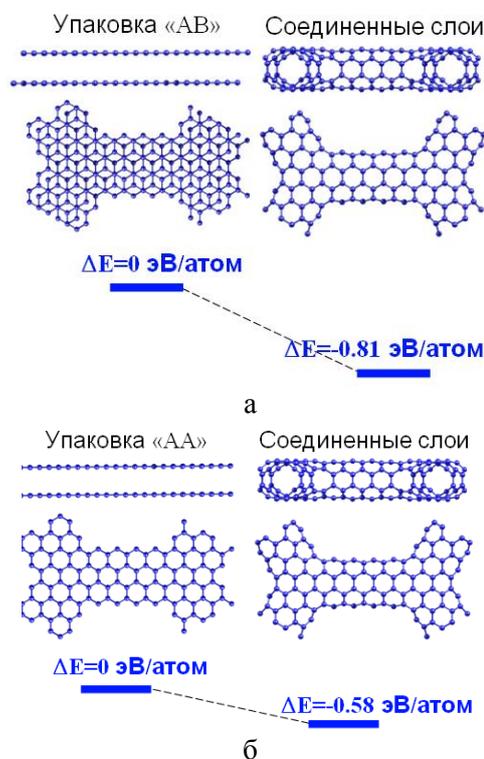


Рис. 3. Энергетическая стабильность структуры с соединенными на границах слоями в сравнении со структурой биграфена с дырками в упаковке "АВ" (а) и в упаковке "АА" (б)  
Fig. 3. Energy stability of the structures with connected layers in comparison with two layer graphene structure with holes in "AB" stacking (a) and "AA" stacking (б)

Был проведен расчет потенциальных энергий предложенных объектов и получено, что структура двухслойного графена с соединенными границами слоев является энергетически выгодной по сравнению с двумя остальными конфигурациями. Понижение полной энергии составило  $0.81 \text{ эВ/атом}$  и  $0.58 \text{ эВ/атом}$  по сравнению с упаковкой "АВ" и "АА" соответственно. Стоит отме-

туть, что расчет энергетической стабильности двухслойного графена был проведен для основного электронного состояния.

Для подтверждения результатов, полученных при изучении энергетической стабильности, было проведено изучение энергетического барьера перехода двухслойного графена с периодически расположенными дырками в структуры с соединенными слоями. В ходе расчета энергетического пути перехода двухслойного графена в структуру с соединенными краями, было выбрано предположение, что образованные дырки формируют механически напряженные области между собой, в результате чего, как говорилось выше, данные области начинают изгибаться и расстояние между краевыми атомами начинает уменьшаться. Согласно данному предположению, в ходе расчета, атомы, находящиеся на границах дырок были зафиксированы вдоль оси  $Z$  (в перпендикулярном направлении к периодической плоскости структуры). После чего они постепенно сдвигаются по направлению друг к другу, тем самым моделируя процесс изгиба и уменьшения расстояния между ними. На каждом шаге изменения расстояния проводился процесс оптимизации геометрии структуры и расчет полной энергии. Получено, что в отсутствие примесных атомов на границах слоев, двухслойный графен с периодически расположенными дырками безбарьерно переходит в структуру с соединенными краями (разница между полными энергиями начального и конечных состояний составила  $-0.15$  эВ на один атом). Исследование энергетического пути перехода в двухслойную структуру с соединенными краями было проведено для всего набора структур. Важно отметить, что данный результат так же имеет экспериментальное подтверждение [16,17].

Работа выполнена при поддержке Министерства образования и науки Российской Федерации (приказ №948 от 21 ноября 2012г., ГК №. 14.В37.21.1645), Российского фонда фун-

даментальных исследований (№11-02-01453/12 и №12-02-31261), а так же при поддержке международного исследовательского проекта по обмену сотрудниками FAEMCAR (FP7-PEOPLE-2012-IRSES). Все вычисления, проведенные в работе, выполнены с использованием ресурсов межведомственного суперкомпьютерного центра Академии наук и суперкомпьютерного комплекса МГУ «Ломоносов».

#### ЛИТЕРАТУРА

1. **Novoselov K.S., Jiang D., Schedin F., Booth T.J., Khotkevich V.V., Morozov S.V., Geim A.K.** // Proceedings of the National Academy of Sciences. 2005. V. 102. P. 10451-10453.
2. **Novoselov K.S., Fal'ko V.I., Colombo L., Gellert P.R., Schwab M.G., Kim K.** // Nature. 2012. V. 490. P. 192-200
3. **Sofo J.O., Chaudhari A.S., Barber G.D.** // Phys. Rev. B. 2007. V. 75. N 15. P. 153401-153404.
4. **Gao H., Wang L., Zhao J., Ding F., Lu J.** // J. Phys. Chem. C. 2011. V. 115. N 8. P. 3236-3242.
5. **Chernozatonskii L.A., Sorokin P.B.** // J. Phys. Chem. C. 2010. V. 114. N 7. P. 3225-3229.
6. **Son Y.W., Cohen M.L., Louie S.G.** // Phys. Rev. Lett.. 2006. V. 97. N 21. P. 216803-216806.
7. **Taisuke O., Aaron B., Thomas S., Karsten H., Eli R.** // Science. 2006. V. 313. N 5789. P. 951-954.
8. **Zhang Y., Tang T.T., Girit C., Hao Z., Martin M.C., Zettl A., Crommie M.F., Shen Y.R., Wang F.** // Nature. 2009. V. 459. N 7248. P. 820-823.
9. **Castro E.V., Novoselov K.S., Morozov S.V., Peres N.M.R., Santos J.M., Nilsson J., Guinea F., Gei, A.K., Neto A.H.C.** // Phys. Rev. Lett.. 2007. V. 99. N. 21. P. 4
10. **Ordejón P., Artacho E., Soler J. M.** // Phys. Rev. B. 1996. V. 53. N 16. P. R10441-R10444.
11. **Troullier N., Martins J.** // Solid State Communications. 1990. V. 74. N 7. P. 613-616.
12. **Junquera J., Paz Ó., Sánchez-Portal D., Artacho E.** // Physical Review B. 2001. V. 64. P. 235111-235119.
13. **Perdew J.P., Wang Y.** // Phys. Rev. B. 1992. V. 45. N 23.
14. **Perdew J.P.** // Phys. Rev. B. 1986. V. 33. N 12.
15. **Perdew J. P., Burke K., Ernzerhof M.** // Phys. Rev. Lett.. 1996. V. 77. N 18. P. 3865-3868.
16. **Algara-Siller G., Santana A., Onions R., Suyetin M., Biskupek J., Bichoutskaia E., Kaiser U.** // Carbon. 2013. V. 65. P. 80-86.
17. **Liu Z., Suenaga K., Harris P.J.F., Iijima S.** // Phys. Rev. Lett. 2009. V. 102. N 1. P. 015501-015504.

Г.М. Строгая, Т.Ф. Юдина, Т.В. Ершова, Н.Ю. Бейлина, А.К. Кривцов  
**ХИМИЧЕСКОЕ НИКЕЛИРОВАНИЕ СИНТЕТИЧЕСКИХ АЛМАЗОВ**

(Ивановский государственный химико-технологический университет,  
 ФГУП «НИИГрафит»)  
 e-mail: yudina@isuct.ru

*Изучено химическое никелирование синтетических алмазов без использования обработки в растворах солей олова и палладия. Выявлено влияние предварительной подготовки в ряде растворов и плазмы перед «активированием» алмазов на скорость никелирования и качество осадка. Предложено вводить в раствор никелирования добавку, принадлежащую к группе нафталинсульфонатов, что позволяет ускорять восстановление металла и осаждать малонапряженное никелевое покрытие.*

**Ключевые слова:** химическое никелирование, синтетические алмазы, металлизация, восстановление никеля

Один из путей создания композиционных материалов – осаждение на частицы порошка металлической оболочки. Такое «капсулирование» позволяет получать равномерное распределение металлической компоненты в покрытии при напылении порошка на изделие, защищать основной материал от взаимодействия с плазменной струей при напылении, пластифицировать металлической оболочкой твердые материалы, повышать сыпучесть несфероидных частиц и пр. Известно, что промышленно выпускаемые синтетические алмазы являются достаточно несовершенными кристаллическими образованиями с большим количеством трещин, раковин, пор и других дефектов. Металлическая оболочка на поверхности дефектов как бы «залечивает» эти дефекты, существенно улучшая свойства алмазов. В результате металлизации порошков сверхтвердых материалов, таких как синтетические алмазы, увеличивается работоспособность изготавливаемого из них инструмента [1]. При этом рабочие характеристики инструмента во многом зависят от структуры покрытий и их свойств.

Нанесение металлических оболочек на порошковые материалы химическим восстановлением ионов металла из раствора с помощью восстановителя имеет ряд достоинств, в частности:

- возможность получать требуемую толщину покрытий, т.е. варьировать содержание металла в металлизированном порошке в широких пределах;
- равномерность толщины покрытия на всех частицах порошка, получение прочного сцепления металлического покрытия с порошком.

В то же время использование химической металлизации алмазных порошков сдерживается тем, что покрываемая поверхность порошка

должна обладать каталитическими свойствами и для этого алмазы обрабатываются в растворах солей олова и палладия [2,3].

Данная работа посвящена исследованию процесса химического никелирования синтетических алмазов без использования для подготовки их поверхности растворов солей олова и палладия [4].

Никелированию подвергали синтетические алмазы различной дисперсности марок АС5С 63/50, АС5С 100/80, АС5С 160/125. Никелирование проводили при 20-60 °С в щелочном растворе, концентрированном по солям никеля и содержащем в качестве восстановителя гипофосфит натрия.

В ходе никелирования стремились как можно полнее осадить никель из раствора на алмазном порошке за одну операцию. Поэтому проводился контроль полноты выделения никеля из раствора на порошок как анализом раствора никелирования до и после никелирования, так и анализом никелированных алмазов. Кинетику никелирования оценивали волюмометрическим методом по объему выделившегося в процессе восстановления водорода. Объем раствора никелирования и навеска алмазов брались исходя из получения максимально возможного содержания никеля в металлизированном алмазном порошке – 50 масс. %. Морфологические исследования поверхности порошка проводили с помощью электронного микроскопа TESLA BS-300.

В основном, для экспериментов использовался алмазный порошок марки АС5С 63/50, обработанный в общепринятом растворе обезжиривания, содержащем соду, тринатрийфосфат и ОС-20.

Предварительно было изучено влияние температуры раствора никелирования на процесс восстановления металла. Выяснено, что оптимальной температурой, при которой наблюдается максимальное ускорение процесса, является 35-40 °С.

Дальнейшее увеличение температуры не столь значительно влияет на скорость восстановления никеля, а качество при температуре 45 °С и выше ухудшается, порошок становится более темным, с большим количеством мелких сфероидов. В дальнейших экспериментах температура раствора поддерживалась в интервале 35±1 °С.

В литературе рекомендовано для предварительной обработки углеродных материалов, в том числе алмазов, использовать кислоты и их смеси, окислители и хромовокислые растворы, а иногда проводить анодную обработку [1-3].

В данной работе изучалось несколько вариантов дополнительной обработки алмазов, которую проводили перед двухстадийной активацией в растворах, не содержащих соли олова и палладия. Для этого использовали несколько растворов, содержащих:

- 1 - 500 г/л NaOH;
- 2 - 50 г/л CrO<sub>3</sub>, 600 мл/л H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> и 180 мл/л H<sub>3</sub>PO<sub>3</sub>;
- 3 - 400 г/л CrO<sub>3</sub>, 160 мл/л H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>;
- 4 - 35 г/л NaOH, 45 г/л KMnO<sub>4</sub>.

Кроме того, в серии опытов проводили обработку алмазов в плазме при режиме: давление 10<sup>-1</sup> мм.рт.ст., плотность тока плазмы 10 – 30 мА/см<sup>2</sup>, время обработки 0,5 – 5 мин.

Влияние дополнительной подготовки сказывается на скорости восстановления никеля на алмазном порошке. На алмазах, обработанных в растворах №1 и №2, по сравнению с только обезжиренными алмазами скорость никелирования увеличивается. За час на поверхности необработанных алмазов восстанавливается 56,6 % имеющегося в растворе никеля, а после дополнительной обработки в растворах №1 и №2 раствор никелирования вырабатывается на 91,0 % и 83,4 % соответственно.

Анализ металлизированного порошка показал, что содержание никеля в первом случае – 28,3 масс. %, после обработки в растворе щелочи – 45,9 масс. %, после обработки в растворе №2 – 43,4 масс. %.

После обработки в растворах №3 и №4 скорость восстановления никеля, наоборот, снижалась. Металлизированные в течение часа порошки содержали никеля, соответственно, 37,6 масс. % и 34,9 масс. %.

Содержание никеля в металлизированных порошках после обработки алмазов в плазме при разных режимах было около 30,0 масс. %, что говорит о незначительном влиянии такого вида обработки на скорость восстановления никеля. Это подтвердили также результаты выделения водорода в процессе никелирования.

Исследование морфологии алмазных по-

рошков, прошедших дополнительную обработку в растворах и в плазме показало, что поверхность порошка изменяется.

В отличие от необработанного алмаза (рис. 1А) поверхность алмазов, прошедших подготовку в растворах травления и обработанных плазмой становится более развитой, появляются микроуглубления. Особенно это видно на алмазах, обработанных в растворе №1 (рис. 1В). За счет микропористости алмазов происходит лучшее сцепление никеля с поверхностью порошка, что подтверждается результатами значительного механического воздействия на никелированный порошок.

Никелевое покрытие на дополнительно обработанных в растворах алмазах плотное, светлое с небольшим количеством микросфер, и только после травления в растворе №4 осаждается более темный никель. Порошки, обработанные в хромсодержащих растворах, хотя и имеют разное содержание никеля на порошке, но по качеству покрытия не отличаются. В дальнейших исследованиях проводили обработку алмазов в растворе №1, т.к. при этом наблюдается наибольшая скорость никелирования и лучшее качество осадка.

В работах [4,5] указывается о положительном влиянии добавки, принадлежащей к группе нафталинсульфонатов, на никелирование графитовых порошков, поэтому было решено исследовать действие этой добавки на процесс никелирования алмазов. Содержание добавки в растворе никелирования варьировали в пределах 1 ÷ 50 мл/л.

За кинетикой процесса наблюдали путем измерения объема водорода, выделяющегося при никелировании по реакциям восстановления никеля и разложения гипофосфита на никелевом катализаторе:



Количество водорода, выделяющегося при образовании фосфора (реакция 3) не учитывалось в виду его небольшого содержания в осадке (около 1%).

В таблице представлены данные об изменении скорости никелирования в результате введения добавки в раствор. При наличии добавки в растворе до 5 мл/л ускоряется восстановление никеля. При дальнейшем росте содержания добавки (до 50 мл/л) образуются качественные осадки, но скорость процесса снижается, хотя и незначительно по сравнению с растворами без добавки. Действие добавки проявляется с самого начала восстановления никеля и при ее оптимальной концентрации сокращается индукционный период.

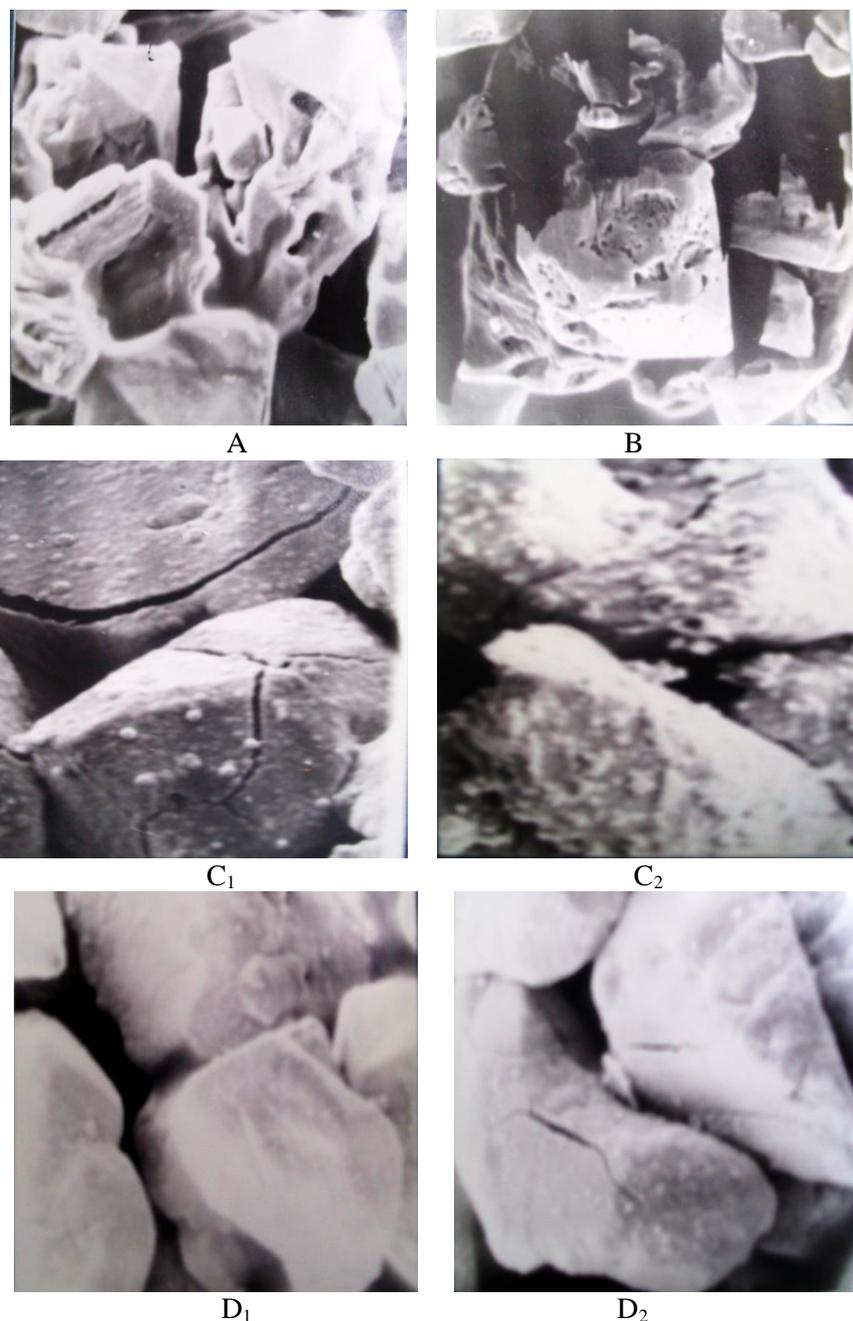


Рис. 1. Морфология поверхности алмазов марки AC5C 63/50 без покрытия (А); обработанных в растворе №1(В); никелированных в растворе без добавки при 35°С (С<sub>1</sub>) и 50°С (С<sub>2</sub>) и с добавкой 2 мл/л(Д<sub>1</sub>), 5 мл/л (Д<sub>2</sub>). Увеличение 500 – А,В; 1000 – С, D  
 Fig. 1 Morphology of diamond surface of AC5C 63/50 trade mark without coating(А); treating in №1 solution (В), nickel plated in a solution without additives at 35° C (C<sub>1</sub>) and at 50° C (C<sub>2</sub>) and with 2 ml/l additive of (D<sub>1</sub>), of 5 ml/l (D<sub>2</sub>). The magnification is 500 – А, В; 1000– С, D

**Таблица**  
**Влияние содержания добавки на скорость выделения водорода в процессе никелирования**  
**Table. Effect of additive content on the rate of hydrogen evolution in a nickel plating process**

С, мл/л	Объем Н <sub>2</sub> , см <sup>3</sup> /ч
0	69,1
1	73,7
2	77,4
5	79,8
7,5	68,7
25	68,4

Исходя из предположения о неравномерном росте зародышей никелевого осадка в начальный период никелирования, можно было ожидать, что добавка будет способствовать образованию более качественного мелкозернистого осадка. Морфология поверхности покрытия, нанесенного на алмазный порошок из растворов без добавки и при различной ее концентрации подтверждают это предположение (рис.1 С<sub>1</sub>,D<sub>1</sub>,D<sub>2</sub>). Четко видно отличие строения никеля, нанесенного из раствора без добавки, он более темный и

шероховатый, от никеля, полученного из растворов с добавкой, в последнем случае осадок более светлый, структура менее дефектная, гладкая. Особенно качественные покрытия получают из растворов с добавкой до 5 мл/л.

Одним из важнейших условий получения хорошего качества покрытия являются его наименьшие внутренние напряжения. Поэтому исследовали влияние добавки на внутренние напряжения осажденного никеля. Измерение внутренних напряжений осуществляли по методу деформации гибкой подложки, в частности, отожженной алюминиевой фольги (99,99%Al).

Добавка значительно влияет на ВН осаждаемого никеля. При обобщении зависимостей роста толщины покрытия и изменения внутренних напряжений осадка в процессе никелирования фольги в растворах с различным содержанием добавки были получены результаты, представленные на рис.2. Видно, что добавка значительно влияет на внутренние напряжения осаждаемого никеля и, в зависимости от содержания добавки в растворе, напряжения растяжения могут переходить в напряжения сжатия и наоборот.

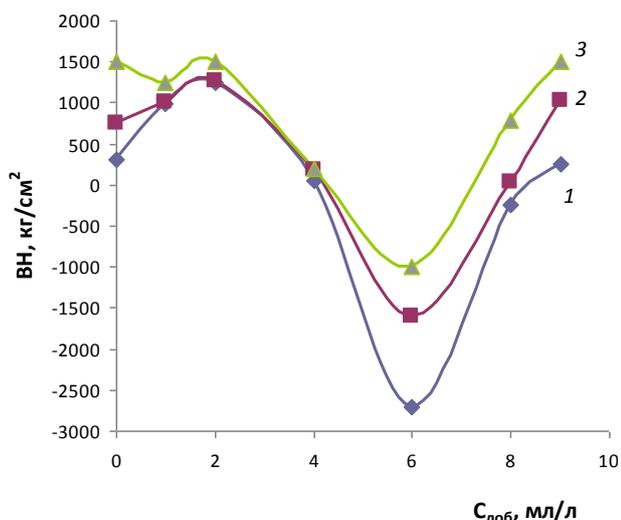


Рис. 2. Влияние содержания добавки в растворе никелирования на внутренние напряжения никелевого осадка. Толщина слоя, мкм: 1 - 2,0; 2 - 3,0; 3 - 5,0

Fig. 2. Effect of addition content in a nickel plating solution on an inner tension of nickel deposit. Layer thickness,  $\mu\text{m}$ : 1 - 2.0; 2 - 3.0; 3 - 5.0

При осаждении химического никеля из раствора с добавкой, возможно происходит захват добавки в осадок. Захват в осадок чужеродных частиц создает, с одной стороны, определенное межзеренное давление, которое способствует росту напряжения сжатия, что мы и наблюдаем при содержании добавки до 6 г/л, с другой стороны, добавка ускоряет стадию выхода дислокаций в кристаллах к периферии путем понижения по-

верхностного напряжения на границах зерен, вызывая тем самым увеличение напряжения растяжения. Это происходит и в нашем случае с ростом концентрации добавки более 6 мл/л. Таким образом, влияние добавки на свойства осадка зависит от ее содержания в растворе. Учитывая, что добавка при концентрации 7 – 8 мл/л тормозит восстановление никеля, для практического использования можно рекомендовать введение в щелочной концентрированный по солям никеля раствор добавки в количестве 3,5 – 5 мл/л. При этом наблюдается максимальная скорость никелирования. Раствор вырабатывается за одну операцию на 80,0 – 85,0 %, осадки на порошках синтетического алмаза получаются светлые, плотные, малонапряженные.

Для получения различных инструментов, напыления на металлы, используются алмазные порошки различной дисперсности. Поэтому была исследована кинетика выделения водорода при химическом никелировании порошков AC5C 63/50, AC5C 100/80 и AC5C 150/125. Никелирование проводили в растворе, содержащем 5 мл/л добавки. Результаты показали (рис.3) сложное влияние изменения дисперсности алмазов на никелирование. Сравнивая результаты никелирования синтетических алмазов AC5C 63/50 и AC5C 100/80 видно, что при увеличении размеров частиц на 30 – 37 мкм процесс никелирования протекает значительно медленнее, объем выделившегося за час водорода в 1,5 раза меньше, чем при металлизации более мелкодисперсного порошка. Причем на порошке AC5C 63/50 за 70 мин осаждается 90,8 масс. % никеля, находящегося в исходном растворе, а на AC5C 100/80 за 2 ч осаждается 68,4% никеля.

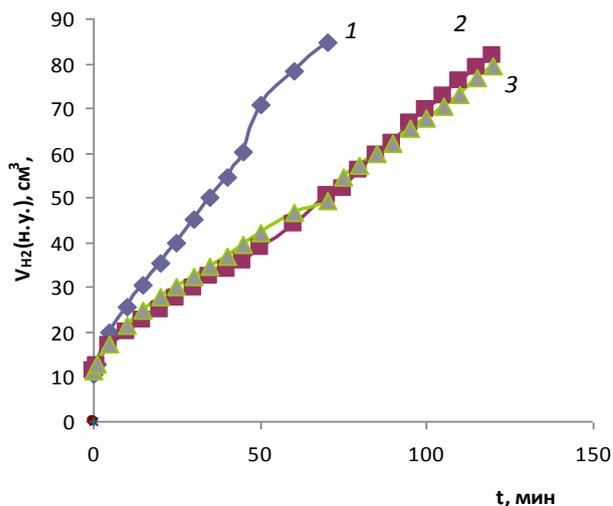


Рис. 3. Влияние дисперсности порошка на процесс никелирования. Порошки марки AC5C: 1 - 160/125, 2 - 100/80, 3 - 63/50

Fig. 3. Effect of powder dispersion on nickel plating process. Powders trade mark is AC5C: 1 - 160/125, 2 - 100/80, 3 - 63/50

Это, вероятно, связано с тем, что при одинаковой навеске алмазов в АС5С 63/50 содержится большее количество частиц порошка, чем в АС5С 100/80, т.е. в первом случае плотность загрузки в раствор значительно больше.

Размер частиц порошков марок АС5С 160/125 и АС5С 100/80 отличаются примерно на 45-60 мкм, но в процессе никелирования выделяется примерно одинаковое количество водорода. В то же время, в первом случае на металлизированном алмазе содержание никеля 28,5 масс. %, а во втором случае 34,2 масс. % (из возможных 50 масс. %), т.е. при никелировании АС5С 160/125 раствор вырабатывается по никелю за одну операцию на 57%, а при никелировании АС5С 100/80 – на 68,4%. Такие результаты, вероятно, связаны с тем, что восстановление никеля из раствора (реакция 1) протекает на АС5С 160/125 медленнее, а окисление гипофосфита на никелевом осадке-катализаторе (реакция 2) быстрее, чем на порошке АС5С 100/80. А это может быть вызвано лишь более развитой истинной поверхностью частиц порошка марки АС5С 160/125. Для объяснения этого явления требуются более детальные исследова-

ния структуры поверхности как не покрытых, так и покрытых никелем алмазных порошков, что выходит за рамки данных исследований.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Манукян Н.В. // Порошковая металлургия. 1989. № 7. С. 31; Manukyan N.V. // Poroshkovaya metallurgiya. 1989. N 7. P. 31 (in Russian).
2. Otsuka Nobuyki, Adachi Matoruk // Eie kēkaucu, J.Jeram Soc. Jap.1987. V. 95. N 3. P. 351-356
3. Заявка 56-24714. Япония. Способ нанесения покрытия на поверхность алмаза или кристалла нитрида бора. Какацу, Сей Сокусе. № 49-123472; Заявл.28.10.74. Оpubл. 08.06.81; Application 56-24714. Japan. Method of coating a diamond surface or boron nitride crystal. Kakatsy, Sei Sokuse, N 49-123472; applied 28.10.74. published 08.06.81 (in Russian).
4. Шорина И.В., Строгая Г.М., Юдина Т.Ф. // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 2005. Т. 48. Вып. 1. С. 48; Shorina I.V., Strogaya G.M., Yudina T.F. // Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol. 2005. V. 48. N 1. P. 48 (in Russian).
5. Шорина И.В., Строгая Г.М., Юдина Т.Ф., Бейлина Н.Ю. // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 2011. Т. 54. Вып. 7. С. 84-87; Shorina I.V., Strogaya G.M., Yudina T.F., Beilylina N.Y. // Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol. 2011. V. 54. N 7. P. 84-87 (in Russian).

УДК 677.823 УДК 543.42

Д.Б. Вербец, В.М. Самойлов, Ю.З. Карасев, Ю.А. Малинина, Л.М. Бучнев

### ИССЛЕДОВАНИЕ ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИХ ХАРАКТЕРИСТИК ОКИСЛЕННЫХ ПАН-ВОЛОКОН И ИХ ВЗАИМОСВЯЗИ С ПРОЧНОСТЬЮ УГЛЕРОДНЫХ ВОЛОКОН

(ОАО «НИИГрафит»)  
e-mail: room20907@rambler.ru

*В данной статье описаны результаты исследований ПАН-прекурсоров высокопрочных УВ. Представлены результаты исследований ИК спектров и термогравиметрического анализа для ПАН-прекурсоров диметилформамидного способа формования (ДМФ) двойного сополимерного состава и диметилсульфооксидного способа формования (ДМСО) прекурсоров тройного сополимерного состава на разных стадиях их переработки в УВ. Полученные результаты сопоставлены с прочностью и модулем упругости полученных УВ.*

**Ключевые слова:** окисление, ИК-спектроскопия, ПАН-прекурсор, карбонизация, углеродные волокна, филаменты, прочность, модуль упругости

#### ВВЕДЕНИЕ

За свою историю ПАН-волокна исследовались методами оптической микроскопии, дифференциально-сканирующей калориметрии (ДСК) и дифференциально-термогравиметрическим анализом (ДТА, ДТГ) [1-8]. Исследовали светопогло-

щение, средние молекулярные массы полимеров, содержание итаконовой кислоты, содержание за-масливателя. Для ПАН-волокон на различных стадиях термообработки методом ИК-спектроскопии проводили определение состава химических групп на поверхности, определяли физико-

механические свойства, объемную плотность и зольность [1-8]. В результате авторами работ сделан ряд выводов, в основе которых лежат общепринятые понятия о требованиях к прекурсорах на основе ПАН и его сополимеров, указанные в работах [2,4-6].

Известно, что конечные свойства УВ, такие как прочность, модуль упругости, объемная и линейная плотность, а также диаметр филаментов во многом определяются уже на стадии формирования полиакрилонитрильного (ПАН) волокна из прекурсора [2,4-7]. Однако, только при правильно подобранных режимах переработки исходного ПАН-волокна в УВ возможна полная реализация свойств исходного прекурсора и получение качественного конечного продукта [2,4-7].

Начиная со стадии термостабилизации, исходное ПАН-волокно претерпевает глубокие структурные изменения. Однако имеющимися на производстве методами контроля переработки ПАН (обычно это плотность и линейная разрывная нагрузка), эти изменения весьма трудно охарактеризовать [1-7]. В связи с этим, проведены многочисленные исследования, направленные на поиск характеристик, изменяющихся в процессе переработки ПАН-прекурсоров и коррелирующих с физико-механическими свойствами конечного УВ [1-7,9].

Метод ИК-спектроскопии [1,3,8], по сравнению с другими физико-химическими методами (ЯМР, ЭПР, масс-спектроскопия и др.) – наиболее доступный и быстрый метод определения основных функциональных групп ПАН-прекурсора. В работе [8] исследовали при помощи ИК-спектроскопии изменение интенсивности полос поглощения ПАН-гомополимера и ПАН-сополимера (двойного состава) на воздухе и в среде, исключая влияние кислорода воздуха на режим окисления. Выявлены закономерности скорости дегидрогенизации для гомополимера и сополимера, а также положительное влияние кислорода на процесс окисления [8]. В работе [1] проанализирован процесс термодеструкции ПАН-прекурсора в среде воздуха или азота. Объяснено поэтапное изменение цвета ПАН-волокна от белого к черному в зависимости от температуры и газовой среды.

Метод термогравиметрии (ДТА-ДТГ) [1] также традиционно используется и хорошо зарекомендовал себя в исследованиях сложных процессов термостабилизации и последующей карбонизации ПАН-волокон.

Целью настоящей работы является определение взаимосвязи ИК спектров и данных термогравиметрического анализа с прочностью и модулем упругости полученных УВ.

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Для исследований были выбраны ПАН-прекурсоры производства ВНИИСВ (г. Тверь, Россия) двойного (АН:МА) №5, №6, №10 и тройного (АН:МА:ИК) сополимерного состава, сформированные по диметилформамидному ПАН (ДМФ) и диметилсульфооксидному ПАН (ДМСО\*) способу формирования соответственно.

Для сравнения были взяты ПАН-нити из прекурсора производства ООО «СНВ» солевого способа формирования, один из экспериментальных образцов ПАН (ДМСО) ОАО НПК «ХПИ Композит» и ПАН-нить прекурсора импортного производства «Exlan» – все прекурсоры тройного сополимерного состава.

Исходные характеристики ПАН-прекурсоров приведены в табл. 1.

Режим окислительной термостабилизации для каждого ПАН-прекурсора подбирался отдельно до достижения определенной объемной плотности. Конечным показателем служит прочность УВ. В статье приводятся наиболее удачные экспериментальные данные по прочности УВ.

Окисление было проведено в специально подготовленной печи, входящей в состав лабораторной пилотной установки (ЛПУ-1) (рис. 1).

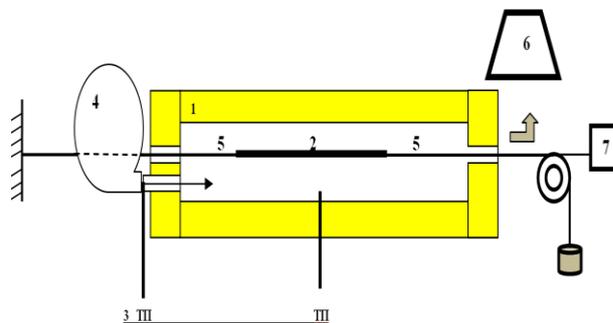


Рис. 1. Печь для проведения режимов окислительной термостабилизации всех сравниваемых образцов ПАН-волокон: 1 – корпус печи окисления, 2 – образец ПАН, 3 – (ТП) термопары, фиксирующие температуру подаваемого воздуха и температуру печи, 4 – воздушный насос с калорифером подогрева воздуха, 5 – упругая компенсирующая нить, 6 – нейтрализатор отходящих газов, 7 – датчик перемещений

Fig. 1. The furnace for carrying out of modes of oxidative thermally stabilization of all PAN-samples under study: 1 – body of furnace, 2 – PAN-sample, 3 – (TP) thermocouples measuring the temperature of feeding air and furnace, 4 – air pump with air heater, 5 – elastic compensating filament, 6 – neutralizer of effluent gases, 7 – pickoff

Образцы ПАН-волокна (2) подвязали к компенсационной нити (5) методом, указанным в патентной заявке [10]. Образец ПАН-волокна мог свободно перемещаться, окисление было проведено в непрерывном потоке воздуха. Карбонизацию окисленных ПАН-волокон проводили в печи карбонизации ЛПУ – 1.

Исходные характеристики ПАН-нити  
Table 1. Initial parameters of PAN- yarn

Номер образца	Линейная плотность, текс	Зольность, %	Плотность, г/см <sup>3</sup>	Средний диаметр, мкм	Средняя прочность, МПа
ПАН (ДМФ)-5	246	0,96	1,188	8,4	1192
ПАН (ДМФ)-6	235	0,79	1,185	8,3	1219
ПАН (ДМФ)-10	236	0,09	1,185	8,6	1153
ПАН (ДМСО*)	356	---	1,186	10,0	1075,0
ПАН (ДМСО) «ХПИ»	294	---	1,185	10,2	963,4
Exlan	3470	---	1,176	11,0	867,9
ООО «СНВ»	1263	---	1,198	9,2	1093,1

Плотность определяли методом градиентной колонки по МИ 00200851-93-2006. Плотность различных волокон была получена при 25°C в градиентной колонке. Колонка состоит из смеси толуола ( $d = 0,866 \text{ г/см}^3$ ), тетрахлорида углерода ( $d = 1,585 \text{ г/см}^3$ ) и дибромэтана с плотностью  $2,18 \text{ (г/см}^3)$ . Колонка с градиентом  $1,10\text{-}1,33 \text{ (г/см}^3)$  – для ПАН-прекурсора,  $1,30\text{-}1,50 \text{ (г/см}^3)$  – для окисленных волокон и  $1,54\text{-}1,84 \text{ (г/см}^3)$  – для карбонизованных УВ.

Прочность определяли на разрывной машине «Zwick», механические свойства – в ИЦ ОАО «НИИграфит» по методикам в соответствии с ГОСТ 6943.5–79, ГОСТ 28008–88, ГОСТ 6611.2–73. Свойства определяли при испытании элементарного волокна (филамента) длиной 10 мм, комплексной нити (углеродного жгута) длиной 100 мм. Характеристики определяли для 30-ти элементарных волокон, выделенных из ПАН-жгутика. Прочность комплексной нити определялась как среднее значение из пяти результатов измерений.

Термогравиметрические характеристики процесса определяли на установке «NETZSCH STA 449 F1 Jupiter», нагрев проводился до  $T=200 \text{ °C}$  со скоростью  $10 \text{ °C/мин}$ , далее до  $T=300 \text{ °C}$  со скоростью  $5 \text{ °C/мин}$  в атмосфере гелия «о.ч.». В качестве исследуемых образцов использовали исходные прекурсоры двойного и тройного сополимера, производства ВНИИСВ.

ИК спектры были получены на ИК-Фурье спектрометре фирмы Varian (США) Scimitar 1000 с фотоакустическим детектором. Исследуемый образец мелко нарезали, помещали в небольшую кювету, которую устанавливали в фотоакустическую приставку. При помощи фотоакустической приставки «МТЕС MODEL 300» в атмосфере He «о.ч.» производилась регистрация спектра исходного ПАН-прекурсора или волокна, прошедшего окислительную термостабилизацию.

#### РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Исходные характеристики ПАН-нитей приведены в табл. 1.

В ходе предварительных исследований ПАН-прекурсоров двойного и тройного сополимера производства ВНИИСВ методом ДТА зависимости, полученные для всех ПАН-волокон двойного сополимера, совпали, что указывает на отсутствие зависимости экзотермического эффекта от формования ПАН-волокон из прядильного раствора.

Из данных ДТА (рис. 2) видно, что процесс стабилизации для прекурсоров, содержащих в качестве сополимера итаконовую кислоту, начинается при более низкой температуре.

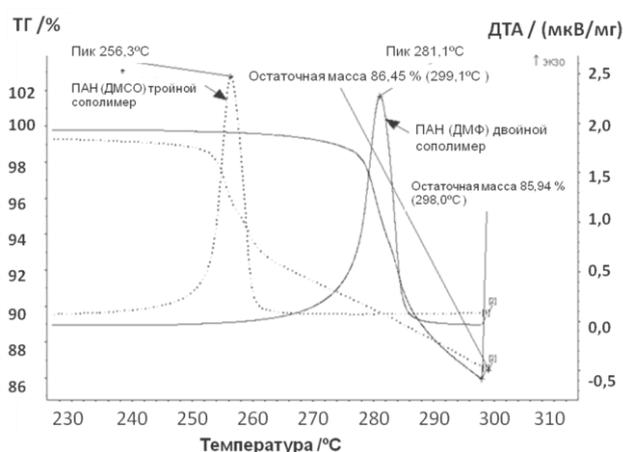


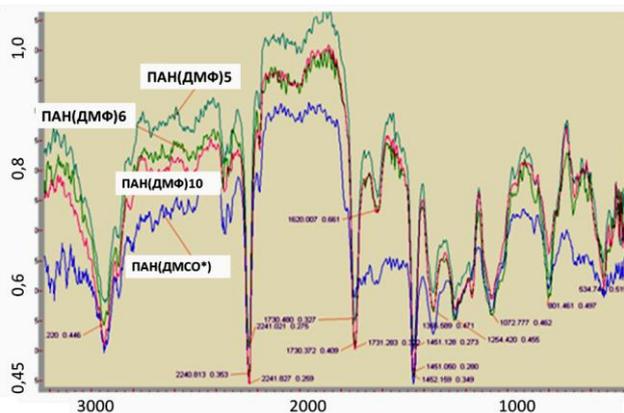
Рис. 2. Кривые ДТА для ПАН-волокон производства ВНИИСВ

Fig. 2. DTA curves for PAN-fibers of VNIISV production

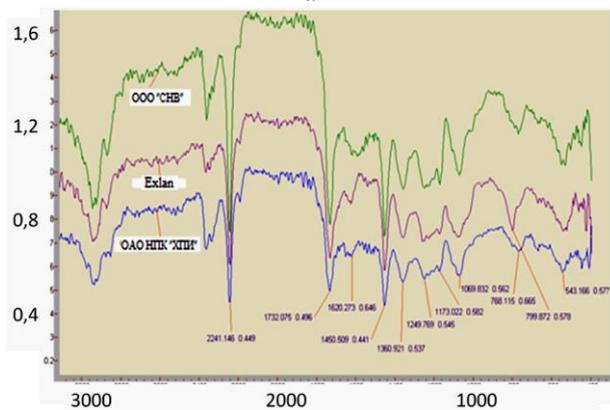
Первая производная термомеханических кривых, полученных для образца, содержащего итаконовую кислоту (ДМСО\* «ВНИИСВ»), имеет точку экстремума при  $256,3 \text{ °C}$ , а для образца, не содержащего итаконовую кислоту (ДМФ «ВНИИСВ») при  $281,1 \text{ °C}$ .

Известно, что при термообработке на воздухе до  $300 \text{ °C}$  ПАН-волокно окисляется и приобретает лестничную структуру [2,4-6]. Лестничная структура возникает в результате циклизации нитрильных групп и дегидрогенизации углеводородной цепи. Предполагается образование «лестничных» структур, содержащих гетероциклы [1-7]. Циклизация инициируется через ионный механизм в присутствии кислотных сомономеров [2,4-6]. Таким образом, кислотные сомомеры помогают в снижении температуры инициирования реакции циклизации. Отсюда следует, что температурно-временные режимы окислительной термостабилизации ПАН-волокон на основе двойных и тройных ПАН-сополимеров будут существенно различаться.

На рис. 3а представлены ИК спектры исходных двойного и тройного сополимеров. Очевидно, что большая часть полос поглощения в спектрах ПАН-прекурсоров совпадает.



а



б

Рис. 3. ИК спектры исходных ПАН-волокон, двойного и тройного сополимеров, производства ВНИИСВ (а) и трех образцов исходных ПАН-волокон сравнения, тройного сополимера, других производителей (б)

Fig. 3. IR spectra of initial PAN-fibers, double and triple copolymers of VNIISV production (a) and three samples of comparison of initial PAN-fibers (b)

Пики вблизи  $2240 \text{ см}^{-1}$  обусловлены нитрильной группой, полосы с максимумами  $1730$ ,  $1254$  и  $1073 \text{ см}^{-1}$  вызваны колебаниями групп  $[C=O]$  и  $[C-O-]$  в метилакрилатном фрагменте, поглощение вблизи  $2930$ ,  $1450$  и  $1355 \text{ см}^{-1}$  относится к колебаниям групп  $[CH_2]$  и  $[CH_3]$ . В то же время видно, что ИК спектр тройного сополимера имеет некоторые отличия от спектра двойного сополимера. Более сильное поглощение вблизи  $600$ ,  $1600$  и  $3300 \text{ см}^{-1}$  указывает на более высокую влажность тройного сополимера. Плечо с максимумом при  $1780 \text{ см}^{-1}$  может быть связано с наличием в тройном сополимере ангидридных групп, которые образуются из двухосновной итаконовой кислоты при нагревании на стадии формования.

На рисунке 3б сопоставлены ИК спектры трех образцов ПАН-волокна, разных производи-

телей (образцы сравнения). Полосы поглощения в спектрах совпадают со спектром ПАН-волокна тройного сополимера на рис. 3а.

В импортном образце, кроме перечисленных полос, наблюдается пик с максимумом при  $800 \text{ см}^{-1}$  и поглощение вблизи пика с максимумом  $1070 \text{ см}^{-1}$ . Исходя из этого, можно предположить, что импортный образец содержит полидиметилсилоксан [11] или его производные, которые часто используют в качестве аппрета.

На рис. 4 представлены ИК спектры ПАН-волокон производства ВНИИСВ, окисленных по различным режимам. Большая часть полос в спектрах совпадает, а различия в спектрах очень малы и несущественны. Спектры других окисленных ПАН-волокон: сравнения полностью идентичны, их спектры не приводятся.

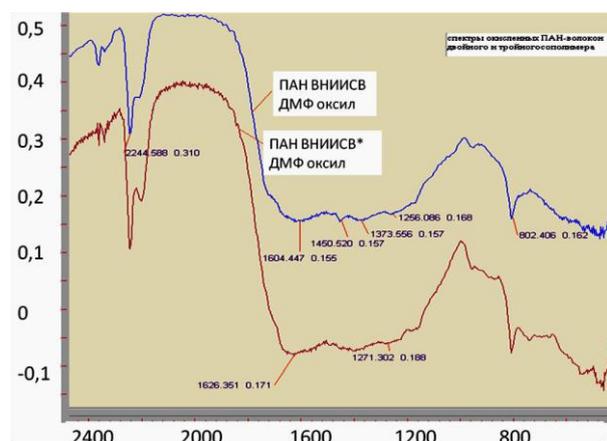


Рис. 4. ИК спектры окисленных ПАН-волокон двойного и тройного сополимеров производства ВНИИСВ  
Fig. 4. IR spectra of oxidized PAN-fibers of double and triple copolymers of VNIISV production

Известно, что метод инфракрасной спектроскопии часто используют при исследовании процессов, происходящих в ПАН-волокне при термостабилизации [1,3,8,9]. Многими исследователями было показано, что при нагревании выше  $150^\circ\text{C}$  в ИК спектрах полимера наблюдается уменьшение интенсивностей полос валентных колебаний нитрильных групп ( $\nu_{C\equiv N} = 2240 \text{ см}^{-1}$ ) и метиленовых групп ( $\nu_{CH_2} = 2934 \text{ см}^{-1}$ ). В то же время появляется и возрастает с повышением температуры широкая полоса вблизи  $1620 \text{ см}^{-1}$ , которую можно отнести к валентным колебаниям сопряженных связей  $C=C$ ,  $C=N$  и, возможно,  $C=O$ , а также поглощение в интервале волновых чисел  $3100-3600 \text{ см}^{-1}$ , которое связано с валентными колебаниями групп  $OH$  и  $NH$ , образующимися в процессах окисления и внутримолекулярных перегруппировок [3].

Как уже отмечалось, плотность полимера также используют для характеристики процесса

термоокисления ПАН-волокна. Было установлено, что при нагревании волокна на воздухе плотность возрастает с 1,18 до 1,5 г/см<sup>3</sup>. Прочность получаемых УВ при этом сначала увеличивается, однако после достижения плотности окисленного ПАН-волокна 1,4 г/см<sup>3</sup> происходит падение прочности УВ на его основе [4-6,9]. Поэтому для дальнейших исследований выбирали наиболее оптимальный диапазон плотностей 1,39-1,41 г/см<sup>3</sup> [9].

В табл. 2 мы сопоставили величины плотностей 18 окисленных образцов с соотношением оптических плотностей полос 1620 и 2240 см<sup>-1</sup> и с прочностью УВ. Данные интенсивности полос поглощения D<sub>1620</sub> и D<sub>2240</sub> относятся к циклической и линейной формам полимера соответственно. Для окисленных ПАН-волокон из двойного сопо-

лимера, сформированного по диметилформамидному способу формования, результаты приведены в верхней части таблицы, а для других ПАН-волокон – в нижней части таблицы.

Из табл. 2 видно, что для окисленных ПАН-волокон наблюдается тенденция: чем больше плотность окисленного ПАН-волокна, тем больше величина соотношения интенсивностей полос. Но при наличии отдельных выпадающих точек, отличных от средних значений величин объемной плотности и соотношения оптических плотностей, закономерность не нарушается. Представляет интерес проверить эту закономерность для других температур окисления и для более широких диапазонов изменения плотности.

Таблица 2

Сопоставление соотношения оптической плотности окисленного ПАН-прекурсора (двойного сополимера, по ДМФ способу формования) от условий окисления, конечной прочности УВ, а также объемной плотности окисленного волокна и углеродных волокна и нити (дополнительно представлены образцы сравнения)

Table 2. Comparison of ratio of optical density of oxidized PAN-precursor (double co-polymer on DMSO method of formation) on conditions of oxidation of final strength as well as on volume density of oxidized filament and carbon filament and yarn (comparison samples are presented additionally)

Окислен. ПАН (ДМФ) №5	Плотность окислен. (г/см <sup>3</sup> ) 1,38	Режим окисления	D <sub>1620</sub> /D <sub>2240</sub>	S <sub>средн.</sub> D <sub>1620</sub> /D <sub>2240</sub>	Плотность карбон. (г/см <sup>3</sup> )	Прочность филамента МПа	Модуль ГПа	Филамент ε %	Прочность нити	Нить ε %
№5	1,38	4ч. 50 мин.	2,040	2,032	1,74	3313,0	287,8	1,15	1,1	0,15
№6	1,38		2,053		1,74	1783,8	263,7	0,7	1,0	0,12
№10	1,38 – 1,39		2,070		1,73 - 1,75	3559,9	297,3	1,1	1,3	0,15
№5	1,38 – 1,41	7ч. 05 мин.	2,043	2,119	1,73	2768,1	275,5	1,0	1,5	0,16
№6	1,38 – 1,39		1,995		1,75	2939,4	283,4	1,03	2,0	0,2
№10	1,38 – 1,39		1,994		1,75	3013,4	292,6	1,04	1,6	0,17
№5	1,40	5ч. 00 мин.	2,068	2,198	1,74	2429,8	297,7	0,81	1,5	0,14
№6	1,41		2,011		1,76 - 1,75	2462,2	290,9	0,83	1,4	0,14
№10	1,40		2,146		1,73	2883,1	292,1	0,99	1,7	0,17
№5	1,40	7ч. 25 мин.	2,322	2,198	1,74	2593,3	283,4	0,9	1,1	0,13
№6	1,40		2,101		1,75	2644,3	294,6	0,9	1,3	0,14
№10	1,39 – 1,40	7ч. 24 мин.	2,067	2,198	1,72	2362,5	281,9	0,84	1,5	0,16
№5	1,40	5ч. 05 мин.	2,360		1,74 - 1,73	2404,0	267,4	0,9	1,5	0,15
№6	1,39 – 1,40		2,236		1,74	2598,2	284,1	0,92	1,5	0,15
№10	1,40		2,033	1,72	2786,5	275,6	1,0	2,0	0,19	
№5	1,40 - 1,41	7ч. 30 мин.	2,204	2,198	1,72	3583,5	277,6	1,28	1,4	0,16
№6	1,40		2,182		1,73	2135,4	255,0	0,83	1,1	0,13
№10	1,39 – 1,40		2,171		1,72	1529,6	264,2	0,59	1,5	0,17
<i>ПАН – прекурсоры образцы сравнения</i>										
ПАН(ДМСО) «ХПИ»	1,385	45 мин.	1,961	----	1,74	3225,3	228,5	1,41	2,0	0,14
Exlan	1,378	65 мин.	1,788		1,73	4553,7	224,1	2,03	39,4	1,28
ПАН (ДМСО*)	1,365	180 мин.	1,884		1,72	2752,1	213,5	1,32	2,8	0,45
ООО «СНВ»	1,390	45 мин.	1,804		1,74	4394,3	210,1	2,09	8,4	0,27

Возможно применительно к каждому ПАН-волокну, в зависимости от его сополимерного состава, будет характерна своя зависимость отношения оптических плотностей ( $D_{1620}/D_{2240}$ ) от объемной плотности окисленного ПАН-волокна. Явное различие отношения оптических плотностей ( $D_{1620}/D_{2240}$ ) у двойного и тройного сополимера ПАН-волокон от объемной плотности требует более детального исследования данного показателя в более широком диапазоне объемной плотности для каждого типа ПАН-волокна.

Исследования ПАН-прекурсоров и окисленных ПАН-волокон методами ИК-спектроскопии и ДТА не выявляют структурных параметров, явно связанных с параметрами формования ПАН-волокна из прядильного раствора, или с прочностью полученных УВ.

#### ВЫВОДЫ

Для ПАН-волокон тройного сополимерного состава окислительная термодеструкция протекает при более низких температурно-временных показателях, чем для ПАН-волокон двойного сополимерного состава.

Для окисленных ПАН-волокон, имеющих объемную плотность в пределах 1,39-1,41 г/см<sup>3</sup>, методом ИК-спектроскопии не удалось выявить явную корреляцию между отношениями оптических плотностей ( $D_{1620}/D_{2240}$ ) на окисленном ПАН-волокне и прочностью конечного УВ.

В процессе получения УВ применение ПАН-прекурсора тройного сополимера оказывается предпочтительным по сравнению с ПАН-прекурсором двойного сополимера. В тройном сополимере присутствует итаконовая кислота, в результате время термостабилизации значительно сокращается, при этом прочностные характеристики УВ не ухудшаются.

Авторы выражают благодарность сотрудникам: Бахаевой Е., Сергееву Д.В., Смыслову А.И., Эйсмонт З.В. за помощь и сотрудничество.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. **Tongqing Sun, Yongping Hou, Haojing Wang** // Journal of Applied Polymer Science P. 462. Published online 21 May 2010 in Wiley InterScience
2. «Кинетика и механизм термических превращений ПАН - волокон» Серия – промышленность химических волокон. Москва.: НИИТЭХИМ. 1989. 56 с.; Kinetics and mechanism of thermal transformation of PAN-filaments. Ser. Promyslennost khimicheskikh volokon. M.: NIITEKhim. 1989. 56 p. (in Russian).
3. **Hou Y., Sun T., Wang H., Wu D.** // J. Appl. Polym. Sci. 2009. V. 114. P. 3668–3672.
4. **Конкин А.А.** Углеродные и другие жаростойкие волокнистые материалы. М: Химия. 1974. 281 с. **Konkin A.A.** Carbon and other heat resistance fibrous materials. M.: Khimiya. 1974. 281 p. (in Russian).
5. **Варшавский В.Я.** Углеродные волокна. М.: Химия. 2005. 500 с.; **Varshavskiy V.Ya.** Carbon fibers. M.: Khimiya. 2005. 500 p. (in Russian).
6. **Morgan P.** Carbon Fibers and their Composites. Taylor & Francis Group. LLC. 2005.
7. **Подкопаев С.А.** Структура, свойства и технология получения углеродных волокон. Челябинск. 2006. **Podkopaev S.A.** Structure, properties and technology of carbon fibers production. Collection of Sci. Papers. Chelyabinsk. 2000. (in Russian).
8. **Shimada I., Takahagi T., Fukuhara M., Morita K.** // J. Polym. Sci. Part A: Polymer Chemistry. 1989- 1995. V. 24.
9. **Wang P.H., Yue Z.R., Li R.Y., Liu J.** // J. Appl. Polym. Sci. 1995. V. 56. N. 2. P. 289 – 300.
10. **Вербец Д.Б., Картозаева З.В., Николаева А.В., Щербаклова Т.С.** Заявка на патент №2013112659 от 21.03.2013. **Verbets D.B., Kartozaeva Z.V., Nikolaeva A.V., Shcherbakova T.S.** Application for RF Patent №2013112659 from 21.03.2013. (in Russian). The Infrared Spectra Atlas of Monomers and Polymers by Sadtler Research Laboratories, Philadelphia, Pennsylvania, 1980.

СОДЕРЖАНИЕ

Школа-семинар молодых ученых центрального региона по теме: «Участие молодых ученых в фундаментальных, поисковых и прикладных исследованиях по созданию новых углеродных и наноуглеродных материалов» .....	3
<b>Бормашов В.С., Голованов А.В., Волков А.П., Тарелкин С.А., Буга С.Г., Бланк В.Д.</b> Глубокое реактивное ионное травление синтетического алмаза .....	4
<b>Ершова Т.В., Юдина Т.Ф., Братков И.В., Смирнов Н.Н., Бейлина Н.Ю., Маянов Е.П.</b> Влияние наночастиц оксида графена на морфологию КЭП с цинковой матрицей .....	8
<b>Юдина Т.Ф., Братков И.В., Ершова Т.В., Смирнов Н.Н., Бейлина Н.Ю., Маянов Е.П.</b> Оптимизация режима окисления природного графита .....	11
<b>Урванов С.А., Альшевский Ю.Л., Хасков М.А., Караева А.Р., Мордкович В.З., Черненко Д.Н.</b> Исследование механических свойств углеродного волокна при его модификации фуллеренами .....	13
<b>Сорокин Б.П., Квашнин Г.М., Бормашов В.С., Волков А.П., Теличко А.В., Гордеев Г.И., Голованов А.В.</b> Технология изготовления СВЧ пьезоэлектрических преобразователей на основе пленки AlN, нанесенной на подложку из синтетического монокристалла алмаза .....	17
<b>Смирнов Н.Н., Юдина Т.Ф., Ершова Т.В., Братков И.В., Бейлина Н.Ю.</b> Особенности механохимического окисления графита .....	21
<b>Насибулин А.В., Петров А.В., Бейлина Н.Ю., Догадин Г.С.</b> Исследование влияния способа введения наноструктурирующей добавки на свойства пековой матрицы .....	25
<b>Кравчук К.С., Усеинов А.С.</b> Методы определения трещиностойкости тонких алмазоподобных покрытий алмазным индентором. ....	28
<b>Иванова Т.А., Маврин Б.Н.</b> Первопринципные исследования структурных, упругих и колебательных свойств гексагональных политипов алмаза .....	32
<b>Гриштаева А.Э., Пережогин И.А., Кульницкий Б.А., Перфилов С.А., Ломакин Р.Л., Бланк В.Д.</b> Исследование методами электронной микроскопии системы W – C <sub>60</sub> .....	39
<b>Вербец Д.Б., Бучнев Л.М., Эйсмонт З.В., Сергеев Д.В., Самойлов В.М.</b> Влияние температуры обработки в диапазоне от 900 до 3200 °С на прочность и модуль упругости углеродных волокон на основе полиакрилонитрильных нитей .....	43
<b>Черненко Д.Н., Бейлина Н.Ю., Черненко Н.М.</b> Влияние предварительной отделки исходных гидратцеллюлозных нитей на прочность графитированных волокон и изменение свойств углеродных волокон при высокотемпературной обработке .....	49
<b>Тетерук Д.В., Тарелкин С.А., Бормашов В.С., Волков А.П., Корнилов Н.В., Терентьев С.А.</b> Легирование алмаза, выращенного методом газофазного осаждения .....	56
<b>Смирнова Д.Н., Смирнов Н.Н., Юдина Т.Ф., Бейлина Н.Ю., Елизаров П.Г.</b> Кремнийуглеродный адсорбент для очистки экстракционной фосфорной кислоты и извлечения из нее редкоземельных элементов .....	59
<b>Пахомов И.В., Серебряная Н.Р., Баграмов Р.Х., Прохоров В.М., Кравчук К.С.</b> Синтез сверхтвердых композиционных материалов в системе C <sub>60</sub> – алмаз при высоких давлениях и температурах .....	63

<b>Маслеников И.И., Усеинов А.С.</b> Исследование возможности использования силовой спектроскопии для определения механических свойств тонких покрытий.....	67
<b>Квашнин А.Г., Квашнина Ю.А., Антипина Л.Ю., Квашнина О.П., Сорокина Т.П., Сорокин П.Б.</b> Фазовые переходы в квазидвумерных углеродных материалах .....	71
<b>Жарченкова М.И., Перфилов С.А., Ломакин Р.Л.</b> Исследование физико-механических свойств наноструктурированного вольфрама, модифицированного углеродными нанокластерами .....	74
<b>Квашнин Д.Г., Сорокин П.Б., Квашнина О.П., Сорокина Т.П., Чернозатонский Л.А.</b> Исследование новых углеродных наноструктур на основе двухслойного графена с периодически расположенными дырками .....	77
<b>Строгая Г.М., Юдина Т.Ф., Ершова Т.В., Бейлина Н.Ю., Кривцов А.К.</b> Химическое никелирование синтетических алмазов .....	80
<b>Вербец Д.Б., Самойлов В.М., Карасев Ю.З., Малинина Ю.А., Бучнев Л.М.</b> Исследование физико-химических характеристик окисленных ПАН-волокон и их взаимосвязи с прочностью углеродных волокон .....	84

CONTENTS

School-seminar of young scientists of central region «Participation of young scientists in fundamental, searching and applied studies on creation of new carbon and nano carbon materials» ..... 3

**Bormashov V.S., Golovanov A.V., Volkov A.P., Tarelkin S.A., Buga S.G., Blank V.D.**  
 Deep reactive ion etching of synthetic diamond ..... 4

**Ershova T.V., Yudina T.F., Bratkov I.V., Smirnov N.N., Beiyliina N.Yu., Mayanov E.P.**  
 Effect of graphene oxide nanoparticles on morphology of surface of composite electrochemical coatings with zinc matrix ..... 8

**Yudina T.F., Bratkov I.V., Ershova T.V., Smirnov N.N., Beiyliina N.Yu., Mayanov E.P.**  
 Condition optimization of natural graphite oxidation ..... 11

**Urvanov S.A., Al'shevsky Yu.L., Khaskov M.A., Karaeva A.R., Mordkovich V.Z., Chernenko D.N.**  
 Study of mechanical properties of carbon fibers modified with fullerenes ..... 13

**Sorokin B.P., Kvashnin G.M., Bormashov V.S., Volkov A.P., Telichko A.V., Gordeev G.I., Golovanov A.V.**  
 Technology of manufacturing piezoelectric AlN film transducer on substrate of synthetic diamond single crystal ..... 17

**Smirnov N.N., Yudina T.F., Ershova T.V., Bratkov I.V., Beiyliina N.Yu.**  
 Features of graphite mechanochemical oxidation ..... 21

**Nasibulin A.V., Petrov A.V., Beiyliina N.Yu., Dogadin G.S.**  
 Study of influence of input method of nano-structuring additive on pitch matrix properties ..... 25

**Kravchuk K.S., Useynov A.S.**  
 Methods of determination of fracture strength of thin diamond-like coatings by diamond indenter ..... 28

**Ivanova T.A., Mavrin B.N.**  
 First-principle investigations of structural, elastic and vibrational properties of diamond hexagonal polytypes ..... 32

**Grishtaeva A.E., Perezhogin I.A., Kulnitskiy B.A., Perfilov S.A., Lomakin R.L., Blank V.D.**  
 Tem studies of W-C<sub>60</sub> system ..... 39

**Verbets D.B., Buchev L.M., Aismont Z.V., Sergeev D.V., Samoyilov V.M.**  
 Influence of treatment temperature in 900–3200 °C range on strength and elastic modulus of polyacrylonitrile-based carbon fibers ..... 43

**Chernenko D.N., Beiyliina N.Yu., Chernenko N.M.**  
 Influence of preliminary finishing of initial rayon filaments on strength of graphite fibers and change of properties of carbon fibers under high temperature treatment ..... 49

**Teteruk D.V., Tarelkin S.A., Bormashov V.S., Volkov A.P., Kornilov N.V., Terent'ev S.A.**  
 Doping of CVD diamond ..... 56

**Smirnova D.N., Smirnov N.N., Yudina T.F., Beiyliina N.Yu., Elizarov P.G.**  
 Silicon-carbon adsorbent for purification of extraction phosphoric acid and extracting from it rare earth elements ..... 59

**Pakhomov I.V., Serebryanaya N.R., Bagramov R.Kh., Prokhorov V.M., Kravchuk K.S.**  
 Synthesis of superhard composite materials in C<sub>60</sub>-diamond system at high pressures and temperatures ..... 63

**Maslenikov I.I., Useynov A.S.**  
 Determination of possibility of afm for determination of mechanical properties of thin coatings ..... 67

**Kvashnin A.G., Kvashnina Yu.A., Antipina L.Yu., Kvashnina O.P., Sorokina T.P., Sorokin P.B.**  
 Phase transitions in quasi-two-dimensional carbon materials ..... 71

<b>Zharchenkova M.I., Perfilov S.A., Lomakin R.L.</b>	
Study of physical and mechanical properties of nanostructured tungsten modified by carbon nanoclusters .....	74
<b>Kvashnin D.G., Sorokin P.B., Kvashnina O.P., Sorokina T.P., Chernozatonskiy L.A.</b>	
Investigation of novel carbon nanostructures based on two layer graphene with periodically arranged holes .....	77
<b>Strogaya G.M., Yudina T.F., Ershova T.V., Beiyliina N.Yu., Krivtsov A.K.</b>	
Chemical nickel plating of synthetic diamond .....	80
<b>Verbets D.B., Samoiylov V.M., Karasyov Yu.Z., Malinina Yu.A., Buchnev L.M.</b>	
Study of physical-chemical parameters of oxidized PAN fibers and their interrelation with strength of carbon fibers.....	84

## А Б С Т Р А К Т С

**V.S. BORMASHOV, A.V. GOLOVANOV, A.P. VOLKOV, S.A. TARELKIN, S.G. BUGA, V.D. BLANK  
DEEP REACTIVE ION ETCHING OF SYNTHETIC DIAMOND**

In this work the deep reactive ion etching process of monocrystalline synthetic diamond surface was developed and studied. The process consisted of two alternating steps: etching in SF<sub>6</sub> - based plasma and protective film deposition in CF<sub>4</sub> - based plasma. To control the relief of the surfaces of diamond samples before and after etching, the frequency dependence of power spectrum density of the roughness of atomic force microscopy experimental images was analyzed at different spatial scales.

**Key words:** reactive ion etching, synthetic diamond, atomic force microscopy, roughness power spectral density

**T.V. ERSHOVA, T.F. YUDINA, I.V. BRATKOV, N.N. SMIRNOV, N.Yu. BEIYLINA, E.P. MAYANOV  
EFFECT OF GRAPHENE OXIDE NANOPARTICLES ON MORFOLOGY OF SURFACE  
OF COMPOSITE ELECTROCHEMICAL COATINGS WITH ZINC MATRIX**

Effect of disperse phase (DPh) on the morphology of the surface of composite electrochemical coatings (CEChC) on the zinc matrix with grapheme oxide nano particles was studied.

**Key words:** composite electrochemical coatings, grapheme oxide nanoparticles, surface morphology

**T.F. YUDINA, I.V. BRATKOV, T.V. ERSHOVA, N.N. SMIRNOV, N.Yu. BEIYLINA, E.P. MAYANOV  
CONDITION OPTIMIZATION OF NATURAL GRAPHITE OXIDATION**

Influence of graphite bisulfate steam-air treatment on properties of oxidized and thermally-expanded graphite was considered. Steam-air treatment was established to result in the increase in intercalates content, the rising of heat efficiency of intercalates decomposition and essential decrease in thermally-expanded graphite bulk density.

**Key words:** oxidized graphite, thermally-expanded graphite

**S.A. URVANOV, Yu.L. AL'SHEVSKY, M.A. KHASKOV, A.R. KARAEVA,  
V.Z. MORDKOVICH, D.N. CHERNENKO****STUDY OF MECHANICAL PROPERTIES OF CARBON FIBERS MODIFIED WITH FULLERENES**

Data on fullerene modification of carbon fibers are presented. This carbon coating was studied with scanning electron microscopy and Raman spectroscopy. The modification influence on mechanical properties of composite based on carbon fibers was studied. The increase in tensile strength of monofilament was discovered with respect to the initial carbon fiber.

**Key words:** carbon fiber, fullerene, composites

**B.P. SOROKIN, G.M. KVASHNIN, V.S. BORMASHOV, A.P. VOLKOV, A.V. TELICHKO,  
G.I. GORDEEV, A.V. GOLOVANOV****TECHNOLOGY OF MANUFACTURING PIEZOELECTRIC AlN FILM TRANSDUCER  
ON SUBSTRATE OF SYNTHETIC DIAMOND SINGLE CRYSTAL**

Magnetron sputtering technology of a piezoelectric films from aluminum nitride (AlN) and metal electrodes on a substrate of single crystal synthetic diamond was developed. To create the electrode structures with a given topology the standard and explosive photolithography methods were used. The structure of the films was studied by X-ray diffraction, atomic force and scanning electron microscopies.

**Key words:** piezoelectric film of AlN; synthetic diamond single crystal; magnetron sputtering

***N.N. SMIRNOV, T.F. YUDINA, T.V. ERSHOVA, I.V. BRATKOV, N.Yu. BEIYLINA***  
**FEATURES OF GRAPHITE MECHANOCHEMICAL OXIDATION**

The influence of conditions of intensive mechanical actions on the graphite oxidation rate in air was studied. The features of mechanical oxidation were considered on the base of X-ray diffraction data and simultaneous thermal analysis of coke. The influence of composition of the gas mixture on chemical composition of the oxidation products was shown.

**Key words:** mechano-chemistry, activation, graphite oxidation, intercalation, coke, mechano-chemical modification

***A.V. NASIBULIN, A.V. PETROV, N.Yu. BEIYLINA, G.S. DOGADIN***  
**STUDY OF INFLUENCE OF INPUT METHOD OF NANO-STRUCTURING ADDITIVE  
ON PITCH MATRIX PROPERTIES**

Carbon constructional materials are widely used in various industries. A steady increase in performance requirements leads to the search for new modifying components. Using nano-additives showed a significant improvement in the performance of many construction materials. However, the use of nano tubes in composites has difficulties, in particular, the complexity of uniform distribution of the additive in the body of the composite. This article provides an overview of the methods of distribution of additives in the material volume.

**Key words:** coal pitch, carbon nano tube, modification

***K.S. KRAVCHUK, A.S. USEIYNOV***  
**METHODS OF DETERMINATION OF FRACTURE STRENGTH OF THIN DIAMOND-LIKE  
COATINGS BY DIAMOND INDENTER**

Tests of diamond-like coating were carried out by methods of instrumented indentation and scratch tests for determination of conditions of cracks formation of various types. The comparison of different methods of fracture strength calculation was done. The recommendations on measurement modes choice were given for thin diamond-like coatings.

**Key words:** diamond-like coatings, thin films, breaking viscosity, indentation, sclerometry

***T.A. IVANOVA, B.N. MAVRIN***  
**FIRST-PRINCIPLE INVESTIGATIONS OF STRUCTURAL, ELASTIC AND VIBRATIONAL  
PROPERTIES OF DIAMOND HEXAGONAL POLYTYPES**

In the density functional theory approximation we calculated primitive cells parameters, bond lengths, elastic constants  $c_{ij}$  and  $s_{ij}$ , the elastic modules B, G and E, hardness, phonon dispersion and density of vibrational states in the diamond hexagonal polytypes 2H, 4H, 6H and 8H. We also investigated the anisotropy of the elastic modules and hardness. It was shown that the difference of anisotropic properties along and perpendicular to the hexagonal axis may be related to the polytypes structure. From the assessment of interactions between bilayers of carbon atoms in the polytypes structure it was assumed that the main mechanism of disproportionation of crystal is competing interaction between bilayers.

**Key words:** diamond, hexagonal polytypes, elastic modules, hardness, states phonon density, vibration spectra

***A.E. GRISHTAEVA, I.A. PEREZHOGIN, B.A. KULNITSKIY, S.A. PERFILOV, R.L. LOMAKIN, V.D. BLANK***  
**TEM STUDIES OF W-C<sub>60</sub> SYSTEM**

The sample under study was prepared from powders of tungsten and fullerene by ball milling and subsequent sintering by the electric current pulse. Transmission electron microscopy studies have shown that after the sintering the tungsten sample is mainly presented as the carbide WC. It was found that fast but short-time heating to high temperatures after milling of the powder results in the appearance of stacking faults in the {100} planes of the tungsten carbide particles.

**Key words:** tungsten, fullerene, transmission electron microscopy, tungsten carbide, sintering by electric current pulse

***D.B. VERBETS, L.M. BUCHEV, Z.V. AISMONT, D.V. SERGEEV, V.M. SAMOYILOV***  
**INFLUENCE OF TREATMENT TEMPERATURE IN 900–3200°C RANGE ON STRENGTH  
AND ELASTIC MODULUS OF POLYACRYLONITRILE-BASED CARBON FIBERS**

In given article some methods of improvement of strength properties of carbon fibers on the base of home PAN-precursors by means of correction of carbonization condition.

**Key words:** carbonization, carbon fibers, filaments, strength, elasticity modulus, elementary fibers, deformation, PAN-precursor

***D.N. CHERNENKO, N.Yu. BEIYLINA, N.M. CHERNENKO***  
**INFLUENCE OF PRELIMINARY FINISHING OF INITIAL RAYON FILAMENTS ON STRENGTH OF GRAPHITE FIBERS AND CHANGE OF PROPERTIES OF CARBON FIBERS UNDER HIGH TEMPERATURE TREATMENT**

This article is devoted to the research of influence of preliminary finishing of rayon filaments on strength of graphite fibers and changes in the properties of carbon fibers depending on the conditions of obtaining the carbonized fibers based on rayon fibers obtained by the viscose method which are undergone by high temperature treatment.

**Key words:** rayon viscose fibers, carbon fibers, carbonization, graphitization, thermochemical conversion, relaxation, catalyst

***D.V. TETERUK, S.A. TARELKIN, V.S. BORMASHOV, A.P. VOLKOV, N.V. KORNILOV, S.A. TARENT'EV***  
**DOPING OF CVD DIAMOND**

Study of the processes and methods of doping CVD diamond is one of the most urgent tasks of diamond electronics today. Understanding the nature of diamond doping is necessary to improve electronic properties of diamond and use it as a semiconductor material in microelectronics. This paper presents results of the study of boron and nitrogen doping of diamond and new methods of doping diamond. The results of the dopants concentration measurements and electronic properties of the obtained diamond layers are presented.

**Key words:** diamond, CVD, doping

***D.N. SMIRNOVA, N.N. SMIRNOV, T.F. YUDINA, N.Yu. BEIYLINA, P.G. ELIZAROV***  
**SILICON-CARBON ADSORBENT FOR PURIFICATION OF EXTRACTION PHOSPHORIC ACID AND EXTRACTING FROM IT RARE EARTH ELEMENTS**

Extraction phosphoric acid is a multicomponent product. Using sorbents for acid purification and removal from it rare earth elements (REE) is actuality today. Mechanochemical synthesis of carbon adsorbent using the silica with different activity was considered. At mechanochemical activation the compounds of carbide and silicon oxycarbide are formed. It was shown that at extraction phosphoric acid purification on obtained oxycarbon adsorbents the degree of defluorination is increased with REE adsorption on the adsorbent surface.

**Key words:** phosphoric acid, rare earth element, carbon adsorbent, silica, mechanical activation

***I.V. PAKHOMOV, N.R. SEREBRYANAYA, R.Kh. BAGRAMOV, V.M. PROKHOROV, K.S. KRAVCHUK***  
**SYNTHESIS OF SUPERHARD COMPOSITE MATERIALS IN C<sub>60</sub>-DIAMOND SYSTEM AT HIGH PRESSURES AND TEMPERATURES**

For the first time the samples of diamond composites with a matrix of polymerized C<sub>60</sub> were obtained by thermobaric treatment. The structure of the obtained materials was studied by optical microscopy and X-ray analysis. Thermophysical properties were analyzed depending on the ratio of the proportion of diamond particles in a matrix of composite. The hardness and wear resistance of these samples are comparable with similar properties of diamond drilling tools.

**Key words:** fullerite, super hard composite material, high pressures and temperatures, wear resistance

***I.I. MASLENIKOV, A.S. USEINOV***  
**DETERMINATION OF POSSIBILITY OF AFM FOR DETERMINATION OF MECHANICAL PROPERTIES OF THIN COATINGS**

Hardness and elastic modulus of diamond-like coatings on silicon and platinum on silicon were obtained. Corresponding relations between mechanical characteristic of system and radius of contact were treated with the help of different models. These calculations were used to determine the hardness and elastic modulus for material of coatings. Elastic modulus of each coating was also determined with the help of force spectroscopy method.

**Key words:** nano indentation, thin coatings, hardness, Young's modulus

***A.G. KVASHNIN, Yu.A. KVASHNINA, L.Yu. ANTIPINA, O.P. KVASHNINA, T.P. SOROKINA, P.B. SOROKIN***  
**PHASE TRANSITIONS IN QUASI-TWO-DIMENSIONAL CARBON MATERIALS**

The stability of the diamond films with (111) and (110) crystallographic orientations of the surface was investigated using the method of density functional theory. Phase diagram for the transition from multilayered

graphene into diamond film was obtained as a function of the film thickness and surface type (pure or hydrogenated ones). We show that chemically induced phase transition changes significantly the transformation process of multilayered graphene to diamond film. For the first time, the atomic structure, stability and phase diagram were obtained for the diamond films with (110) crystallographic orientations of the surface.

**Key words:** DFT, graphene, graphane, diamane, ultrathin diamond film, phase transitions

*M.I. ZHARCHENKOVA, S.A. PERFILOV, R.L. LOMAKIN*

#### **STUDY OF PHYSICAL AND MECHANICAL PROPERTIES OF NANOSTRUCTURED TUNGSTEN MODIFIED BY CARBON NANOCCLUSERS**

In this work the physical and mechanical properties of nanostructured tungsten with carbon nanoclusters (fullerenes and nanodiamonds) were studied. Samples of the W powders and mixtures with carbon nanocomposites were sintered at high pressures and temperatures. During sintering under pressure the use of nanoscale powders and modification by carbon nanocomposites leads to the increase in the physical and mechanical properties of the sintered tungsten.

**Key words:** nanostructuring, sintering under pressure, tungsten, fullerene, nano diamond, refractory solid materials

#### *D.G. KVASHNIN, P.B. SOROKIN, O.P. KVASHNINA, T.P. SOROKINA, L.A. CHERNOZATONSKIY* **INVESTIGATION OF NOVEL CARBON NANOSTRUCTURES BASED ON TWO LAYER GRAPHENE WITH PERIODICALLY ARRANGED HOLES**

Study of the atomic structure, stability and energy barrier of transformation from two layer graphene with periodically arranged holes to novel carbon nanostructure was carry out using density functional theory. The presence of the holes in the two layer graphene surface was shown to result in the connections between the layers without energy barrier. Obtained results have a good agreement with experimental data.

**Key words:** DFT, graphene, two layer graphene

#### *G.M. STROGAYA, T.F. YUDINA, T.V. ERSHOVA, N.Yu. BEIYLINA, A.K. KRIVTSOV* **CHEMICAL NICEL PLATING OF SYNTHETIC DIAMOND**

Chemical nickel plating of synthetic diamonds without using the treatment in the solutions of tin and palladium salts was studied. The action of preliminary preparation in a number of solutions and plasma treatment before diamond activation on the rate of nickel plating and the deposit quality was revealed. It was proposed to add into a nickel plating solution an additive which belongs to a group of naphthalene sulphonates. It allows to accelerate a metal reduction and to deposit the slight tension nickel coating.

**Key words:** chemical nickel plating, synthetic diamonds, metallization, nickel reduction

#### *D.B. VERBETS, V.M. SAMOIYLOV, Yu. Z. KARASYOV, Yu. A. MALININA, L.M. BUCHNEV* **STUDY OF PHYSICAL-CHEMICAL PARAMETERS OF OXIDIZED PAN FIBERS AND THEIR INTERRALATION WITH STRENGTH OF CARBON FIBERS**

In given article the results of studies of PAN precursors of high-strength carbon fibers were described. The results of studies of IR spectra and thermo gravimetric analysis were presented for PAN-precursor of dimethyl formamide method of formation of double co-polymer composition and dimethyl sulfoxide method of formation of precursors of triple co-polymer composition on different steps of their treatment to carbon fibers. Therresults obtained were compared with strength and with modulus of elasticity of obtained carbon fibers.

**Key words:** oxidation, IR spectroscopy, PAN precursor, carbonization, carbon fibers, filaments, strength, modulus of elasticity

## ОСНОВНЫЕ ПРАВИЛА ОФОРМЛЕНИЯ СТАТЕЙ

В журнале "Известия высших учебных заведений. Серии "Химия и химическая технология" печатаются работы сотрудников высших учебных заведений РФ и РАН, а также стран СНГ и других иностранных авторов.

Основные рубрики журнала:

1. Химия неорганическая, органическая, аналитическая, физическая, коллоидная, высокомолекулярных соединений.

2. Химическая технология неорганических и органических веществ, теоретические основы.

3. Экологические проблемы химии и химической технологии.

4. Обзорные статьи.

5. Краткие сообщения.

6. Научные и методические проблемы.

7. Письма в редакцию.

8. Хроника.

**Статьи, направляемые в журнал, должны удовлетворять следующим требованиям:**

1. Работа должна отвечать профилю журнала, обладать несомненной новизной, относиться к вопросу проблемного значения, иметь прикладное значение и теоретическое обоснование. Вопрос об опубликовании статьи, ее отклонении решает редакционная коллегия журнала, и ее решение является окончательным.

2. Статьи должны представлять сжатое, четкое изложение полученных автором результатов, без повторения одних и тех же данных в тексте статьи, таблицах и рисунках.

3. В начале статьи (над ее названием) в верхнем правом углу необходимо проставить индекс по универсальной десятичной классификации (УДК). Статья должна начинаться с инициалов и фамилии автора (не более 6 чел.), затем дается название статьи, под которым в скобках указывается название организации, в которой была выполнена работа, и адреса электронной почты (e-mail) авторов. Перед основным текстом печатается краткая аннотация полужирным курсивом (не более 10 строк), отражающая основное содержание статьи. Затем необходимо указать ключевые слова статьи. Текст статьи должен содержать вводную часть, методику эксперимента, результаты и их обсуждение, выводы. Заканчивается статья списком цитированной литературы. Под списком литературы слева указывается наименование кафедры, рекомендовавшей статью к опубликованию, а справа - слова: "Поступила в редакцию". Рукопись должна быть подписана всеми авторами с указанием даты отправки.

4. Все представленные статьи должны быть подготовлены **14 кеглем шрифта "Times New Roman", интервал –1,5**. Объем статьи не должен превышать 10 страниц текста, включая список литературы, таблицы (**не более 4, ширина - 8,4 см**) и рисунки (**ширина – 8 см**), число которых - не более 4, включая рисунки, помеченные буквами, а, б и т.д. **Поля:** верхнее-2 см, левое-3 см, нижнее-2 см, правое-1.5 см. В раздел "Краткие сообщения" принимаются статьи объемом не более 3-х страниц текста, 1 таблицы и 2-х рисунков. В раздел "Обзорные статьи" принимается материал, объемом не более 30 страниц. В разделе "Письма в редакцию" публикуются статьи, содержащие принципиально новые результаты заявочного характера. В заголовке статьи и аннотацию не следует вводить формулы и сокращения, даже общеупотребительные. Следует избегать употребления необщепринятых сокращений. При первом упоминании сокращенного термина обязательно приводится его расшифровка в полном виде. Рукописные вставки не допускаются.

5. В редакцию представляются электронный носитель с материалами статьи и два экземпляра их распечатки. Содержание электронного носителя и распечатки должно быть идентичным. Электронный носитель должен быть вложен в отдельный конверт, на котором указываются авторы и название статьи.

**К статье должны быть приложены:**

- **Фамилии авторов, название статьи, аннотация, подписи под рисунками, заголовки и примечания к таблицам на русском и английском языках! (Отдельным файлом на эл. носителе и распечатаны!)**
- Разрешение высшего учебного заведения или института Академии наук РФ на опубликование.
- Документация, подтверждающая возможность открытого опубликования материала статьи.
- Рекомендация соответствующей кафедры в форме заверенной выписки из протокола заседания кафедры.
- Сведения об авторах (полностью Ф.И.О., ученая степень, звание, должность, домашний адрес, тел. служ., дом., e-mail).

**Оформление литературных ссылок**

**ВСЕ РУССКОЯЗЫЧНЫЕ ЛИТЕРАТУРНЫЕ ИСТОЧНИКИ ДОЛЖНЫ БЫТЬ УКАЗАНЫ НА РУССКОМ И, ЧЕРЕЗ ТОЧКУ С ЗАПЯТОЙ (С НОВОЙ СТРОКИ), НА АНГЛИЙСКОМ ЯЗЫКАХ. ИЗДАНИЯ, КОТОРЫЕ НЕ ПЕРЕВОДЯТСЯ, НЕОБХОДИМО УКАЗАТЬ ТРАНСЛИТЕРАЦИЕЙ В СООТВЕТСТВИИ С ОБЩЕПРИНЯТЫМИ МЕЖДУНАРОДНЫМИ ПРАВИЛАМИ, В КОНЦЕ КАЖДОГО ТАКОГО ИСТОЧНИКА ДОЛЖНА СТОЯТЬ ПОМЕТКА (in Russian).**  
(см. <http://www.cas.org/expertise/cascontent/caplus/corejournals.html>).

- Для журнальной статьи должны быть указаны фамилии и инициалы **всех** авторов, сокращенное название журнала, год, номер тома, номер или выпуск и страницы.

Например: **Мартынов М.М.** // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 2010. Т. 53. Вып. 5. С. 123-125;  
**Martynov M.M.** // Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol. 2010. V. 53. N 5. P. 123-125 (in Russian).

- Для книг должны быть указаны фамилии и инициалы **всех** авторов, название книги, место и наименование издательства, год издания, количество страниц. В английской транскрипции название книги *переводится*, все остальные выходные данные необходимо указывать транслитерацией. Например: **Мартынов М.М.** Рентгенография полимеров. Л.: Химия. 1972. 93 с.; **Martynov M.M.** Radiography of polymers. L.: Khimiya. 1972. 93 p.
- Тезисы докладов и труды конференций: Например: **Мартынов М.М.** Название доклада // Тез. докл. VII Научн. конф. (полное название). М.: Изд-во. 2006. С. 259-262. **Мартынов М.М.** Название доклада // Сб. тр. Название конференции. Т. 5. М. 2000. С. 5-7.
- Диссертации: Например: **Мартынов М.М.** Название диссертации. Дис. ... д.х.н. Иваново: Ивановский гос. химико-технологич. университет. 1999. 250 с.; **Martynov M.M.** Thesis title (*переводится*). Dissertation for doctor degree on chemical sciences. Ivanovo. ISUCT. 1999. 125 p. (in Russian).
- Авторские свидетельства и патенты: Например: **Мартынов М.М.** А.С. 652487 РФ // Б.И. 2000. № 20. С. 12-14. **Мартынов М.М.** Патент РФ № 2168541. 2005.
- Депонирование: Например: **Мартынов М.М.** Название. М. 12с. Деп. в ВИНТИ 12.05.98. № 1235.

**При оформлении иностранной литературы необходимо придерживаться тех же правил, что и для русскоязычных источников.**

Авторы должны, по возможности, избегать ссылок на труднодоступные издания. **Не допускаются ссылки на неопубликованные работы.**

**Авторам необходимо соблюдать следующие правила:**

1. Статья должна быть подготовлена на компьютере в формате **MS Word for Windows**. Набор текста начинается с левого края, абзац - 15 мм.

2. **НЕ ДОПУСКАЕТСЯ:** применение стилей при формировании текста; вносить изменения в шаблон или создавать свой для формирования текста; разрядки слов; использование пробелов перед знаками (в том числе - внутри скобок) препинания, после них ставится один пробел; применение операции "Вставить конец страницы"; формирование рисунка средствами MS Word.

3. Слова внутри абзаца разделять одним пробелом; набирать текст без принудительных переносов. Просьба: избегать перегрузки статей большим количеством формул, рисунков, графиков; для набора символов в формулах редакторов MS Equation (MS Word) использовать установки (Стили/Размеры) только по умолчанию.

4. **Графические материалы выполняются черно-белыми! Графики принимаются в редакторах MS Excel, Origin, структурные формулы в ChemWind. Другие форматы принимаются только с дистрибутивами редакторов. Фотографии принимаются в формате tif, разрешением для черно-белых 300 dpi, серых 450 dpi.**

Рисунки и формулы по ширине **не должны превышать 8 см**, при этом их шрифт должен соответствовать **10 шрифту MS Word**. У рисунков не должно быть рамки и сетки. Обозначение переменных на осях (используются только символы и через запятую и пробел – размерность) следует размещать с внешней стороны рисунка (также как цифры), а не в поле рисунка. Например: ось следует обозначать **t, мин** (а не Время, мин). Экспериментальные кривые должны быть пронумерованы курсивным шрифтом. Все пояснения необходимо дать только в подрисуночной подписи. Никакие легенды и комментарии в поле графика не допускаются. Рисунки должны быть выполнены с **толщиной линий не менее 0,75 пт.**

Вместе со статьей прислать 1 конверт и 1 почтовую открытку с марками.

**Статьи, подготовленные без соблюдения указанных требований, редакцией не рассматриваются и не возвращаются**

Информация об опубликованных номерах размещается на официальном сайте журнала: **CTJ.isuct.ru**

