

05;10;11;12

Прочность углеродных волокон, полученных каталитическим газофазным осаждением

© В.А. Гурин, И.В. Гурин, В.В. Колосенко, В.А. Ксенофонтов,
Т.И. Мазилова, И.М. Михайловский, А.Н. Буколов

Национальный научный центр „Харьковский физико-технический
институт“ НАНУ, Харьков, Украина
E-mail: mikhailovskij@kipt.kharkov.ua

Поступило в Редакцию 22 ноября 2006 г.

Методом нагружения сильным электрическим полем в камере полевого ионного микроскопа определен предел прочности углеродных наноострий, изготовленных электрохимическим травлением из волокон, армированных многослойными нанотрубками. Наноструктурированные волокна получены каталитическим осаждением углерода из газовой фазы. При нагрузках, близких к теоретическому пределу прочности высокомодульных волокон, обнаружено явление упрочнения материала углеродных наноострий.

PACS: 62.25.+g

Наноострия относятся к важнейшему классу одномерных систем, используемых в современной нанотехнологии в качестве полевых эмиттеров, зондов сканирующих туннельных микроскопов, наноинденторов, элементов неотражающих покрытий и др. [1,2]. Перспективы использования этих объектов связаны с возможностью реализации высоких прочностных характеристик материалов. Углеродные волокна, полученные по различным технологиям, относятся к высокопрочным материалам, однако уровень прочности волокон остается далеким от теоретической прочности на растяжение. Большие значения модулей упругости и малый удельный вес углеродных нанотрубок обуславливают возможность использования их в качестве идеальных упрочняющих наполнителей для широкого класса композитов, включая углерод-углеродные. Механические свойства нанотрубок и атомные механизмы их деформации детально исследованы методами молекулярной динамики [2]. Вместе с

тем ввиду исключительной малости исследуемых объектов экспериментальное определение прочности нанотрубок затруднено.

В работе [3] было показано, что для определения прочности нанокристаллов может быть применен разработанный ранее [4] метод нагружения игольчатых образцов сильными электрическими полями. Полученные в последние годы новые данные теоретических исследований идеальной прочности металлов, основанных на использовании адекватных многочастичных потенциалов межатомного взаимодействия [5,6], находятся в удовлетворительном соответствии с результатами экспериментального определения прочности методом высокополевого нагружения [4]. В настоящем сообщении приводятся результаты применения этого метода для определения механических характеристик углеродных композитов, содержащих многослойные нанотрубки.

В качестве материала для исследований использовались продукты каталитического осаждения углерода, получаемые на газофазных установках пиролиза углеводородов ННЦ ХФТИ [7] с использованием в качестве катализатора порошков никеля с размером частиц $6-9 \mu\text{m}$. Диспергирование каталитических осадков в бензоле с помощью ультразвука обнаружило наличие нановолокон и многослойных нанотрубок. Игольчатые образцы изготавливались электрохимической полировкой в 10%-ном водном растворе КОН отрезков нитей диаметром $4-10 \mu\text{m}$, полученных из каталитического осадка паутинообразной морфологии.

Механические напряжения выше 1 GPa в полусферической части образцов, сформированной полевым испарением, создавались с помощью источника постоянного напряжения, варьировавшегося в пределах 2–25 kV. Потенциал на образцах в процессе испытаний был на 25–30% ниже пробивного напряжения, что практически полностью исключало возможность разрушения образцов вследствие протекания неконтролируемого электрического разряда. Исходный диаметр вершины остриев образцов составлял 10–80 nm. В качестве изображающего газа использовался гелий при давлении 10^{-3} Pa. После установки в полевой ионный микроскоп с охлаждением образцов до 77 K полевым испарением на глубину 10–30 nm удалялись поверхностные эродированные слои. Полевое испарение велось путем непрерывного увеличения рабочего напряжения на образцах с темпом подъема 10–100 V/s. Скорость полевого испарения образцов, рассчитанная по изменению во времени порогового напряжения ионизации гелия, составляла $10^{-2}-10^{-1}$ nm/s. В результате полевого испарения сфор-

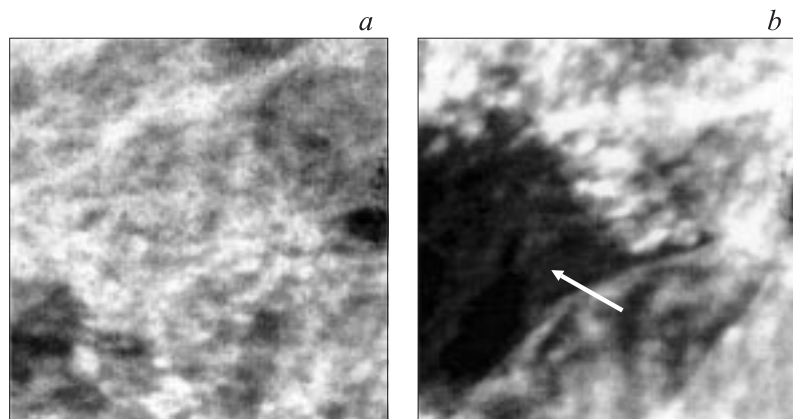


Рис. 1. Полевое ионное изображение углеродного наноструя до (а) и после (б) микроразрушения. Стрелкой отмечена ограниченная полость.

мировывалась вершина острия полусферической формы с постоянным коэффициентом усиления электрического поля. Несмотря на наличие атомного разрешения на полевых ионных изображениях отсутствовала регулярность расположения поверхностных атомов. Это затрудняло расшифровку тонкой структуры образца, в частности выявления нанотрубок.

Средняя плотность пондеромоторных сил на полусферической части образца рассчитывалась из соотношения

$$\sigma = \varepsilon_0 \frac{\langle E \rangle^2}{2} = \varepsilon_0 \frac{E_*^2}{2} \left(\frac{V}{V_*} \right)^2,$$

где ε_0 — электрическая постоянная; $\langle E \rangle$ — средняя напряженность электрического поля при значении напряжения V ; V_* и E_* — напряжение и средняя напряженность электрического поля, соответствующие полю лучшего изображения в ионах гелия ($E_* = 4.5 \cdot 10^{10}$ V/m) [8]. Диаметр остриев образцов у вершины D определялся с помощью полуэмпирического соотношения $E = V/10D$.

На рис. 1 приведены характерные полевые ионные изображения углеродных наноструев до (а) и после (б) разрушения при средней напряженности поля $5.4 \cdot 10^{10}$ V/m, соответствующей механической нагрузке

Прочность наноострий, изготовленных из углеродных волокон

N	D, nm	$E, 10^{10} \text{ V/m}$	σ, GPa
1	63	5.84	15.1
2	38	4.65	9.57
3	47	5.40	12.9
4	39	4.55	9.16
5	54	5.90	15.4
6	34	5.74	14.6
7	76	6.03	16.1

$\sigma = 12.91 \text{ GPa}$. На периферии изображения видны темные участки прямоугольной формы, свидетельствующие о хрупком разрушении наноострий. При повышении средней напряженности поля до $5.85 \cdot 10^{10} \text{ V/m}$ ($\sigma = 15.15 \text{ GPa}$) произошло полное разрушение образца. В таблице приведены результаты измерения нормальных к поверхности компонент напряжения, соответствующих разрушению приповерхностных областей углеродных наноострий при температуре 77 K .

Полученные напряжения разрушения углеродных наноострий на порядок превосходят прочность углеродных волокон и несколько выше предельных значений, характерных для разработанного недавно класса ультравысокопрочных углеродных нановолокон [9]. Такое несоответствие, по-видимому, связано не только с повышением прочности материала при армировании нанотрубками, но и с радикальным уменьшением диаметра и длины образцов, характерным для игольчатых нанокристаллов, т.е. уменьшением объема образца, в котором развиваются высокие механические напряжения. Действительно, численно-аналитические расчеты напряженного состояния используемых в полевой ионной микроскопии острийных образцов показывают, что максимальные напряжения, возникающие под действием пондеромоторных сил электрического поля, локализованы в нанометровой области порядка радиуса кривизны у вершины образцов [8]. Для нанообъектов, как известно, характерно отсутствие концентраторов напряжений и затрудненность процессов размножения дислокаций, что позволяет ожидать возможность реализации предельно высоких значений прочности.

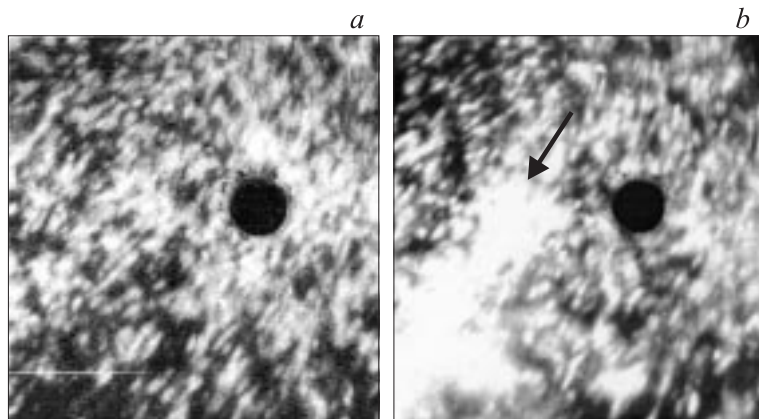


Рис. 2. Пластическая деформация углеродного наноострия в сильном электрическом поле. В процессе пластической деформации локальное механическое напряжение растяжения возросло с 15.41 (*a*) до 16.69 GPa (*b*).

Помимо хрупкого разрушения при нагружении электрическим полем в ряде случаев наблюдалась локальная пластическая деформация материала, приводящая к существенному изменению морфологии поверхности. Так, на рис. 2 приведены полевые ионные изображения углеродного наноострия до (*a*) и после (*b*) скачкообразного формоизменения в электрическом поле $5.9 \cdot 10^{10}$ V/m, соответствующего нагрузке 15.41 GPa. На рис. 2, *b* наблюдается проходящая через весь образец полоса шириной 7 nm и длиной 35 nm, образовавшаяся в результате скачкообразной пластической деформации. При этом локальная напряженность поля над полосой повышенной яркости увеличилась до $6.14 \cdot 10^{10}$ V/m; соответственно нагрузка возросла до 16.69 GPa. Неожиданным оказалось, что наблюдавшееся в этом эксперименте возрастание механической нагрузки в процессе деформации не сопровождалось разрушением образца. Таким образом, необратимая деформация привела к упрочнению материала наноострия на величину $\Delta\sigma \geq 1.28$ GPa. Природа такого упрочнения при нагрузках, близких к теоретической прочности материала, в настоящее время не ясна. Известно, что высокопрочные нитевидные кристаллы и совершенные нанокристаллы металлов обнаруживают обратный эффект: после начала пластической деформации они существенно разупрочняются [10].

Таким образом, высокие значения прочности наноострий, полученные в настоящей работе, по-видимому, частично связаны с тем, что сопротивление разрушению наноструктурированных углеродных волокон при высоких нагрузках не является только лишь свойством материала, а в значительной мере определяется конфигурацией и размерами образцов. При переходе к нанометровому масштабу наблюдается возрастание прочности образцов вплоть до теоретического предела прочности материала. Обнаружено также явление упрочнения материала углеродных наноострий в процессе их пластической деформации при экстремальных механических нагрузках. Полученные значения прочности наноострий близки к измеренной ранее экспериментально прочности моно- и многослойных нанотрубок.

Список литературы

- [1] *Chattopadhyay Surojit, Chen Li-Chyong, Chen Kuei-Hsien* // Critical Reviews in Solid State and Materials Sciences. 2006. V. 31. P. 15–53.
- [2] *Terrones M.* // Annu. Rev. Mater. Res. 2003. V. 33. P. 419–501.
- [3] *Мазилова Т.И., Михайловский И.М., Спольник А.И., Мазилев А.А.* // Металлофизика, новейшие технологии. 2006. Т. 28. № 6. С. 767–779.
- [4] *Михайловский И.М., Полтинин П.Я., Федорова Л.И.* // ФТТ. 1981. Т. 23. С. 1291–1295.
- [5] *Roundy D., Krenn C.R., Cohen Marvin L., Morris J.W. Jr* // Phil. Mag. A. 2001. V. 81 (7). P. 1725–1747.
- [6] *Sob M., Pokluda J., Cerny M., Sandera P., Vitek V.* // Materials Science Forum. 2005. V. 482. P. 33–38.
- [7] *Гурин В.А., Гурин И.В., Левин Д.А.* // ВАНТ. 2004. № 3. С. 81–86.
- [8] *Miller M.K., Cerezo A., Heatherington M.G., Smith G.D.W.* Atom Probe Field Ion Microscopy. Oxford: Clarendon, 1996. 509 p.
- [9] *Mordkovich V.Z.* // Theoretical Foundations of Chemical Engineering. 2003. V. 37 (5). P. 429–438.
- [10] *Котречко С.А., Мешков Ю.Я., Филатов А.В., Овсянников А.В.* // Металлофизика, новейшие технологии. 2004. Т. 26 (6). С. 841–850.