

УДК 661.66+532.21

©1993

О ВЗАИМОСВЯЗИ МОДУЛЯ ЮНГА ПИРОУГЛЕРОДА И ПИРОГРАФИТА С ИХ ТЕКСТУРОЙ

И.Я.Левинтович, А.С.Котосонов

Изучена взаимосвязь динамического модуля Юнга образцов пироуглеродов и пирографитов с их текстурными параметрами, определенными по электронным свойствам. Результаты сопоставлены с моделью однородных напряжений Росса. Оценены эффективные значения модуля сдвига решетки c_{44} после термической обработки образцов пироуглеродов до различных температур в диапазоне 2400–3000° С.

Модуль Юнга углеродных материалов (УМ) определяется особенностями их микро- и макроструктуры, а также макротекстурой образцов. Пироуглероды (ПУ), получаемые осаждением продуктов пиролиза углеводородов на разогретую плоскую подложку, и пирографиты, образующиеся в результате их дальнейшей термической обработки, представляют собой УМ с плоскостным типом текстуры: нормали к графитоподобным слоям образцов ориентированы преимущественно перпендикулярно к плоскости подложки [1]. Подбором условий осаждения и термической обработки типа подложки можно получать образцы ПУ с различной степенью текстурированности, но с относительно низкой пористостью, что позволяет с достаточной точностью сопоставить с экспериментом известные теоретические представления о взаимосвязи упругих свойств УМ с их макроструктурой.

Модуль Юнга как текстурированных, так и квазиизотропных УМ традиционно трактуется на основе модели однородных напряжений Росса [2–5], однако вопрос о степени применимости этой модели к различным УМ остается открытым.

В предлагаемой работе показано, что модель Росса позволяет удовлетворительно объяснить наблюдаемую зависимость модуля Юнга от текстуры как исходных, так и термически обработанных образцов ПУ. Оценены значения упругой константы решетки C_{44} и изучена зависимость этой величины от температуры обработки образцов в диапазоне 2400 – 3000° С.

1. Материалы и методы исследования

Для изучения взаимосвязи модуля Юнга с текстурными параметрами ПУ отбирали образцы с различной степенью текстурированности. Образцы в виде параллелепипедов с размером 4 × 4 × 40 мм вырезали из пластины ПУ, полученных осаждением углерода при 2100° С на плоские подложки двух типов — гладкие из графита и шероховатые из переплетенных жгутов углеродного волокна. Изменением типа подложки

и места вырезки образцов добывались значительной вариации текстуры образцов ПУ при относительно низкой пористости.

Отбор образцов для исследований проводили по объемной плотности и удельному электросопротивлению при 77 К. Образцы серии I отбирали из пластин ПУ, полученных осаждением на гладкую подложку, так, чтобы они имели максимальную плотность $2.19 - 2.20 \text{ г/см}^3$, практически совпадающую с плотностью решетки. Кроме того, контролировали удельное электросопротивление образцов вдоль плоскости осаждения, чтобы его значение не превышало $7.8 \text{ мкОм} \cdot \text{м}$. Так как удельное электросопротивление кристаллитов вдоль плоскости слоев ПУ при 77 К практически постоянно [6], то повышенные значения электросопротивления образцов (с учетом текстурных поправок) должны указывать на заметный вклад макроструктуры в эту величину и, как следствие, в модуль Юнга [7]. Предпринятые меры позволили свести до минимума искажающее влияние макроструктуры как наиболее трудно учитываемого структурного фактора.

Образцы серии II вырезали из пластин ПУ, полученных осаждением на шероховатую подложку. По сравнению с образцами серии I они отличались более низкой степенью текстурированности и вследствие стерических ограничений пониженной плотностью $2.13 - 2.18 \text{ г/см}^3$. Удельное электросопротивление образцов вдоль плоскости осаждения при 77 К составило $9 - 12 \text{ мкОм} \cdot \text{м}$, что указывает на заметный вклад макроструктуры в величины электросопротивления и модуля Юнга.

Образцы обеих серий последовательно термообработывали при различных температурах t_0 в диапазоне $2400 - 3000^\circ \text{C}$ в атмосфере аргона. Время выдержки при максимальной температуре 1 ч. На исходных и обработанных при каждой температуре образцах измеряли объемную плотность гидростатическим взвешиванием, динамический модуль Юнга по скорости прохождения ультразвука, удельное электросопротивление и поперечное магнетосопротивление в магнитном поле индукции до 1.6 Тл четырехзондовым методом, диамагнитную восприимчивость методом Фарадея. Кубики с ребром 4 мм для измерения диамагнитной восприимчивости вырезали с торцов образцов.

Перед измерением электросопротивления и магнетосопротивления на торцы образцов наносилась медь. Применение гониометра с закрепленной на нем измерительной ячейкой позволяло вращением образца вокруг своей длинной оси в магнитном поле определять поперечное магнетосопротивление при различных углах между вектором магнитной индукции и осью текстуры образца.

Как известно [1], у ПУ наблюдается аксиальная симметрия в расположении нормалей к графитоподобным слоям относительно направления их преимущественной ориентации — оси текстуры. Вся информация о текстуре, необходимая для анализа упругих свойств образцов, содержится в величинах двух текстурных параметров $\langle \sin^2 \theta \rangle$ и $\langle \sin^4 \theta \rangle$, представляющих собой моменты второго и четвертого порядков функции ориентационного распределения слоев [4]. Здесь θ — угол между осью текстуры и нормалью к плоскости слоев, а угловые скобки означают ориентационное усреднение по объему образца.

Для определения указанных текстурных параметров измеряли диамагнитную восприимчивость и поперечное магнетосопротивление при двух положениях магнитного поля — вдоль оси текстуры и в перпенди-

кулярной плоскости. Момент второго порядка определяли по формуле [8]

$$\langle \sin^2 \theta \rangle = \frac{2\chi_{\perp} - \chi_1}{3\bar{\chi} - \chi_1}, \quad (1)$$

где $\bar{\chi}$ — средняя диамагнитная восприимчивость ($\bar{\chi} = 1/3\chi_{\parallel} + 2/3\chi_{\perp}$); χ_{\parallel} , χ_{\perp} — восприимчивость образца вдоль оси текстуры и в перпендикулярном направлении; χ_1 — восприимчивость кристаллитов вдоль плоскости слоев, которая принималась равной $-0.3 \cdot 10^{-6} \text{ см}^3/\text{г}$.

Согласно формулам [9], отношение значений поперечного магнетосопротивления при направлениях магнитного поля вдоль оси текстуры $(\Delta\rho/\rho)_{\parallel}$ и в перпендикулярном направлении $(\Delta\rho/\rho)_{\perp}$ равно

$$\frac{(\Delta\rho/\rho)_{\parallel}}{(\Delta\rho/\rho)_{\perp}} = \frac{2 - 3\langle \sin^2 \theta \rangle + \langle \sin^4 \theta \rangle}{\langle \sin^2 \theta \rangle - 1/4 \cdot \langle \sin^4 \theta \rangle}. \quad (2)$$

Из (2) при известном значении $\langle \sin^2 \theta \rangle$ по измеренным значениям магнетосопротивления можно найти величину $\langle \sin^2 \theta \rangle$. Отметим, что соотношение (2), следующее из формул Рейнольдса [9], справедливо лишь при условии, что величина магнетосопротивления квадратична по магнитной индукции. Поэтому значения $(\Delta\rho/\rho)$, входящие в (2), определяли в диапазоне полей, при которых их зависимость от индукции незначительно отклонялась от квадратичной.

По сравнению с рентгеновским методом определения текстурных параметров, который использовался в работах [2,3], применение для этих целей электронных свойств имеет ряд преимуществ. К основным из них относятся прямая взаимосвязь значений $\langle \sin^2 \theta \rangle$ и $\langle \sin^4 \theta \rangle$ с измеряемыми величинами диамагнитной восприимчивости и магнетосопротивления, а также возможность проведения измерений непосредственно на образцах для измерения модуля Юнга. Последнее обстоятельство важно в связи с тем, что текстура образцов ПУ заметно варьирует по толщине, закономерно изменяясь при удалении от подложки, а рентгеновский метод ввиду заметного поглощения в объеме УМ рентгеновских лучей позволяет оценивать текстуру либо приповерхностных слоев образцов (при измерениях на отраженном пучке волн), либо малых объемов материала (при измерениях на проходящем пучке).

Отметим, что для функции ориентационной плотности вида $\cos^n \theta$ [1] моменты второго и четвертого порядков функционально связаны между собой

$$\langle \sin^4 \theta \rangle = \frac{2(\langle \sin^2 \theta \rangle)^2}{1 + \langle \sin^2 \theta \rangle}. \quad (3)$$

Экспериментальное соотношение этих величин, полученное в результате измерений диамагнитной восприимчивости и магнетосопротивления на образцах ПУ, хорошо согласовалось с (3).

Относительная погрешность определения модуля Юнга не превышала 4%, удельного электросопротивления и магнетосопротивления — 3%, диамагнитной восприимчивости — 2%. Погрешность определения текстурного параметра $\langle \sin^2 \theta \rangle$ определяется в основном выбором величин

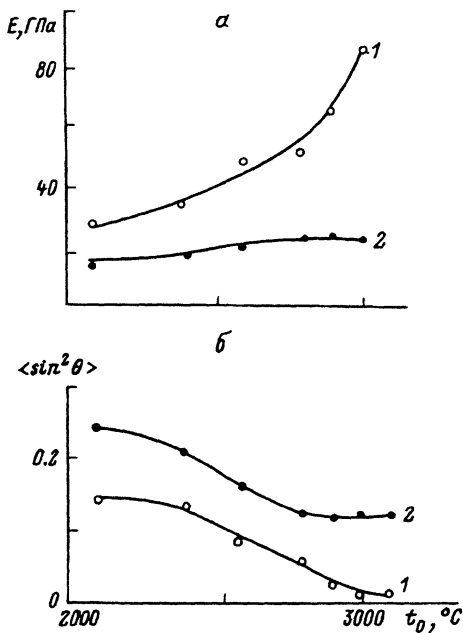


Рис. 1. Зависимость от температуры термической обработки модуля Юнга (а) и текстурного параметра (б) образцов серии I (1) и II (2).

ны χ_1 . Для образцов серии I с высокими температурами обработки $t_0 > 2800^\circ \text{C}$ она достигала $\sim 20\%$. Для всех остальных образцов погрешность не превышала 5%.

2. Результаты эксперимента и обсуждение

Зависимости модуля Юнга и текстурного параметра $\langle \sin^2 \theta \rangle$ от температуры обработки t_0 двух образцов — с максимальным (серия I) и минимальным (серия II) значениями модуля Юнга — представлены на рис. 1. Как видно, при повышении t_0 значение $\langle \sin^2 \theta \rangle$ монотонно снижалось, что обусловлено постепенным распрямлением изогнутых графитоподобных слоев. Согласно модели Росса [4], модуль Юнга вдоль плоскости осаждения можно найти по формуле

$$1/E = s_{11} + 1/2 \cdot (s_{44} + 2s_{13} - 2s_{11}) \langle \sin^2 \theta \rangle - 3/8 \cdot (s_{44} + 2s_{13} - s_{11} - s_{33}) \langle \sin^4 \theta \rangle \quad (4)$$

или, учитывая, что $s_{44} \gg s_{ij}$, из приближенного соотношения

$$1/E = s_{11} + 1/2 s_{44} (\langle \sin^2 \theta \rangle) - 3/4 \langle \sin^4 \theta \rangle, \quad (5)$$

где s_{ij} — податливости решетки, значения которых, кроме s_{44} , взяты из [10].

Податливость	s_{11}	s_{12}	s_{13}	s_{33}
Численное значение, $10^{-3}(\text{ГПа})^{-1}$	0.98	-0.16	-0.033	27.5

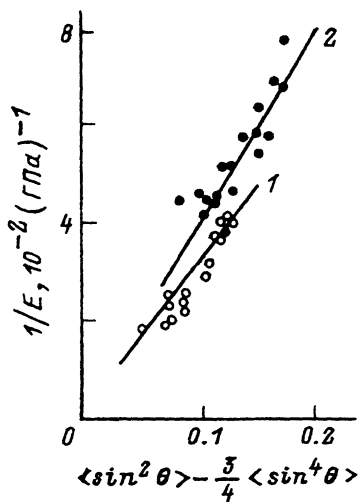


Рис. 2. Взаимосвязь модуля Юнга с текстурными параметрами образцов серий I (1) и II (2) пироуглеродов, исходных и термообработанных в диапазоне температур 2400–2800° С. Линии соответствуют модели Росса при $c_{44} = 1.5$ (1) и 1.25 ГПа (2).

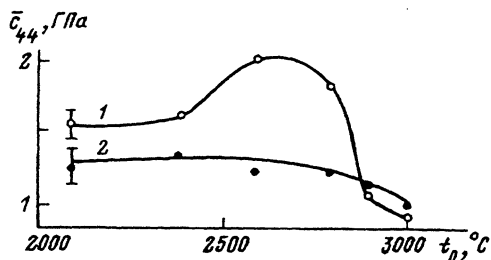


Рис. 3. Зависимость от температуры термической обработки средних расчетных значений параметра c_{44} образцов серий I (1) и II (2). Обозначены среднеквадратические отклонения величин c_{44} по обеим сериям образцов.

Как известно [4,5], величина $c_{44} \approx 1/s_{44}$ в УМ варьируется в широких пределах, отклоняясь от «истинного» решеточного модуля сдвига в сторону меньших значений под влиянием подвижных базисных дислокаций. Как установлено в [11], термическая обработка ПУ не приводила к увеличению подвижности дислокаций вплоть до температур 2800° С. Поэтому следует ожидать, что значение c_{44} при не очень высоких температурах обработки будет слабо меняться. Таким образом, подтверждением модели Росса, согласно (5), может служить линейная зависимость между величинами $1/E$ и $(\langle \sin^2 \theta \rangle - 3/4 \langle \sin^4 \theta \rangle)$, наблюдаемая на образцах с $t_0 \leq 2800^\circ \text{C}$ (рис. 2).

Используя (4), можно оценить c_{44} при всех температурах обработки. Средние значения параметра c_{44} , полученные на образцах обеих серий, представлены на рис. 3 в зависимости от t_0 . Отметим, что для образцов серии II расчетные значения c_{44} занижены из-за неучтенного влияния микроструктуры. Поэтому оценки, полученные из данных по образцам серии I, должны быть ближе к истинным: $c_{44} = 1.5 \div 2.0$ ГПа при $t_0 \leq 2800^\circ \text{C}$. Найденные значения эффективного модуля сдвига c_{44} относительно близки к своей верхней границе, совпадающей с решеточным модулем сдвига $c_{44}^0 = 4.0 \div 4.5$ ГПа, достигаемой у облученных и легированных бором УМ [12,13], что обусловлено относительно высокой концентрацией дефектов, служащих точками закрепления базисных дислокаций. Наблюдаемое при $t_0 = 2900 \div 3000^\circ \text{C}$ снижение c_{44} у образцов серии I, по-видимому, вызвано увеличением подвижности дислокаций. Отметим, что в квазиизотропных УМ не удалось обнаружить уменьшения параметра c_{44} даже после обработки при 3200° С [14]. Как следует из сопоставления кривых на рис. 3, особенности изменения эффективного модуля сдвига c_{44} при

термической обработке образцов ПУ определяются условиями их получения.

Полученные в работе результаты представляют интерес не только для высокотекстурированных УМ с плоскостной текстурой. Как известно [15], графитирующиеся УМ состоят на микроуровне из структурных элементов, аналогичных пироуглероду. Так как микромеханика слоистых фрагментов в таких УМ и в ПУ подобна, формулы Росса лежат в основе расчетов модуля упругости широкого класса УМ независимо от степени их текстурированности и типа текстуры в макрообъемах. Подробности и результаты таких расчетов предполагается обсудить в последующих публикациях.

Список литературы

- [1] Bokros J.C. // Chemistry and Physics of Carbon / Ed. P.L.Walker.N.Y.: M.Dekker, 1969. V. 5. P. 1-118.
- [2] Price R.J. // Phil.Mag. 1965. V. 12. N 117. P. 561-571.
- [3] Khibbs R.H. // Carbon. 1969. V. 7. N 2. P. 225-228.
- [4] Goggin P.R., Reynolds W.N. // Phys. Mag. 1967. V. 16. N 140. P. 317-330.
- [5] Kelly B.T. // Phil. Mag. 1964. V. 9. N 101. P. 721-737.
- [6] Котосонов А.С. // ЖЭТФ. 1984. Т. 86. № 3. С.995-996.
- [7] Котосонов А.С. // ДАН СССР. 1982. Т. 262. № 1. С. 133-135.
- [8] Poquet E. // J.Chem. Phys. 1963. V. 60. N 4. P. 566-585.
- [9] Reynolds W.N. // Carbon. 1968. V. 6. N 3. P. 277-282.
- [10] Blakslee O.L., Proctor D.G., Seldin E.J. et al. // J. Appl. Phys. 1970. V. 41. N. 8. P. 3373-3382.
- [11] Tsuzuku T. // Carbon. 1964. V. 1. N 4. P. 511-514.
- [12] Seldin E.J., Nezbeda C.W. // J.Appl. Phys. 1970. V. 41. N 8. P. 3389-3400.
- [13] Soule D.E., Nezbeda C.W. // J.Appl. Phys. 1968. V. 39. N 11. P. 5122-5139.
- [14] Левинтович И.Я., Котосонов А.С. // Проблемы прочности. 1990. № 1. С. 69-73.
- [15] Oberlin A. // Carbon. 1984. V. 22. N 6. P. 521-541.

НИИГрафит
Москва

Поступило в Редакцию
28 декабря 1992 г.