

PACS numbers: 61.46.Df, 61.48.De, 62.23.Pq, 68.37.Hk, 68.37.Lp, 81.05.Je, 81.05.ub

Углерод и углеродные кластеры в керамиках металл–бор–углерод, полученных твердофазным синтезом

И. Ф. Казо, В. А. Покровский*, Л. М. Капитанчук**

*Киевский национальный университет имени Тараса Шевченко,
просп. Акад. Глушкова, 2,
03187 Киев, Украина*

**Институт химии поверхности им. А. А. Чуйко НАН Украины,
ул. Генерала Наумова, 17,
03164 Киев, Украина*

***Институт электросварки им. Е. О. Патона НАН Украины,
ул. Боженко, 11,
03680, ГСП, Киев-150, Украина*

Показано, что в керамиках TiB_2-C , HfB_2-C , которые получены методом высокотемпературного твердофазного синтеза, углерод в виде графита и карбона сосредоточен в основном между зёрнами диборида металла; незначительная часть углерода находится в аморфном состоянии. Возникающие при синтезе фуллерены и полиэдрические кластеры преимущественно находятся в нанопорах, распределённых по объёму борида металла.

Показано, що у кераміках TiB_2-C , HfB_2-C , яких одержано методою високо-температурної фазової синтези, вуглець у вигляді графіту та карбону скупчений в основному між зернами дібориду металу; незначна частина вуглецю знаходиться в аморфному стані. Виниклі при синтезі фуллерени і поліедричні кластери переважно знаходяться в нанопорах, розподілених по об'єму бориду металу.

As shown, in the TiB_2-C , HfB_2-C ceramics, which are fabricated by high-temperature solid-phase synthesis, a carbon in the form of graphite and carbon is concentrated mainly between the metal-diboride grains; an insignificant fraction of carbon is in the amorphous state. Fullerenes and polyhedral clusters arising during the synthesis are mainly located in the nanopores distributed over the bulk of a metal boride.

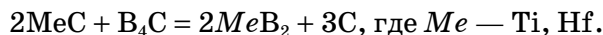
Ключевые слова: твёрдофазный синтез, керамика, фуллерены.

(Получено 11 мая 2011 г.)

1. ВВЕДЕНИЕ

Нами выполнены исследования структурного состояния углерода, который образуется в керамике при твердофазном высокотемпературном синтезе борида металла из карбида переходного металла и карбида бора. Данная реакция хорошо известна как способ получения прочного, химически и термически стойкого материала [1, 2].

Формально химический процесс синтеза можно записать в виде уравнения:



Кинетика степени превращения карбида металла в борид, во время реакции, определяется температурой, внешним давлением и зависит от подготовки реагентов, в частности, от степени дисперсности исходных порошков [3].

В работе [4, 5] методом времяпролетной масс-спектрометрии показано, что выделяющийся во время реакции углерод может образовывать полиэдрические кластеры, в том числе и фуллерены. Детальная картина формирования фаз углерода и углеродных полиэдрических кластеров недостаточно ясна.

2. МЕТОДИКА ИССЛЕДОВАНИЯ И ПОДГОТОВКА ОБРАЗЦОВ

Изготовление исходных образцов керамики, содержащей углерод, выполняли аналогично способу, описанному в работе [3]. Изготовление образцов производили методами горячего прессования (ГП) на установке с резистивным нагревом без защитной атмосферы с температурными режимами от 1100°C до 2250°C, внешнем давлении от 0 до 30 МПа и временами выдержки от 60 до 2400 с в графитовых пресс-формах. После выполнения процесса горячего прессования и последующей механической обработки образцы подвергались исследованию. Фазовый анализ изготовленных образцов, а также смесей исходных порошков производился при помощи дифрактометра ДРОН-3М (медное излучение), рентгенограммы снимали в шаговом режиме. Данные обрабатывались методом сравнения полученных рентгенограмм со стандартными наборами рентгеновских линий исходных фаз.

Структуру и морфологию порошков и шлифов исследовали с помощью растровой и просвечивающей электронной микроскопии (JUEL Superprobe 733 Philips EM 400).

Охлажденные образцы, после горячего прессования, измельчали до среднего размера зерен 1 мкм. Затем выполняли экстракцию углеродных кластеров выдержкой порошка в толуоле марки ч.д.а. в течение 7–14 суток при комнатной температуре. Раствор наносили

на подложку из монокристаллического кремния КДБ-40 ориентации (100). Толуол отгоняли под вакуумом при давлении 10^{-1} мм рт. ст. Активирование подложки монокристаллического кремния органическими поверхностными активаторами приводит к значительному загрязнению спектра, что существенно затрудняет его дальнейшую идентификацию. Также в качестве подложки был использован пористый кремний, что привело к загрязнению спектра ионами H_2O , N_2 , CO_2 и т.д.

Масс-спектроскопические исследования сухого остатка после испарения экстракта выполняли на масс-спектрометре фирмы Bruker Daltonics (Германия) Autoflex II, MALDI TOF mass-spectrometer с времяпролётным анализатором и с использованием ультрафиолетового лазера ($\lambda = 337$ нм) и рефлектора (20 кэВ), в качестве внутреннего калибранта был использован C_{60} . Основные технические характеристики этого прибора следующие: рабочее давление после замены образца — $(3,2-6,7) \cdot 10^{-7}$ мбар, разделительная способность — $m/\Delta m > 20000$, точность измерения массы — > 5000 , чувствительность на 1 фмоль Signal/Noise — $> 10:1$, граница выявления — 1–3000 Да для времени задержки (время в бесполовом пространстве) в 20–110 нс. Диапазон изменения интенсивности лазерного излучения (далее «интенсивность») был определен в пределах 10–75% от максимальной интенсивности излучения, поскольку при больших значениях происходило насыщение детектора масс-спектрометра, который делает невозможным получение достоверных данных. Масс-спектры фиксировались в массовом диапазоне от 0 до 1400 Да, что обеспечивало регистрацию всех молекулярных, ассоциативных и фрагментарных ионов как положительно, так и отрицательно заряженных.

3. РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Реакция синтеза считается прошедшей полностью, если в образцах на основе двойной смеси $2MeC + B_4C$ после горячего прессования по данным рентгеновского анализа не обнаружено фаз карбида металла и карбида бора, но присутствуют фазы MeB_2 и графита. На некоторых рентгенограммах образцов (рис. 1), кроме графита и бориды металла присутствует рентгеноаморфная составляющая.

Наличие гало и его интенсивность на рентгенограммах зависит от условий синтеза керамики. В случае реакционного спекания образцов без приложенного внешнего давления или с малым давлением (менее 5 МПа), когда не происходит значительного уплотнения смеси, гало ярко выражено и связано с рентгеноаморфной мелкозернистой составляющей керамики.

Электронно-микроскопические исследования показали, что структура такой керамики представляет собой спеченные конгломераты из чешуек MeB_2 и чешуйчатого углерода (рис. 2).

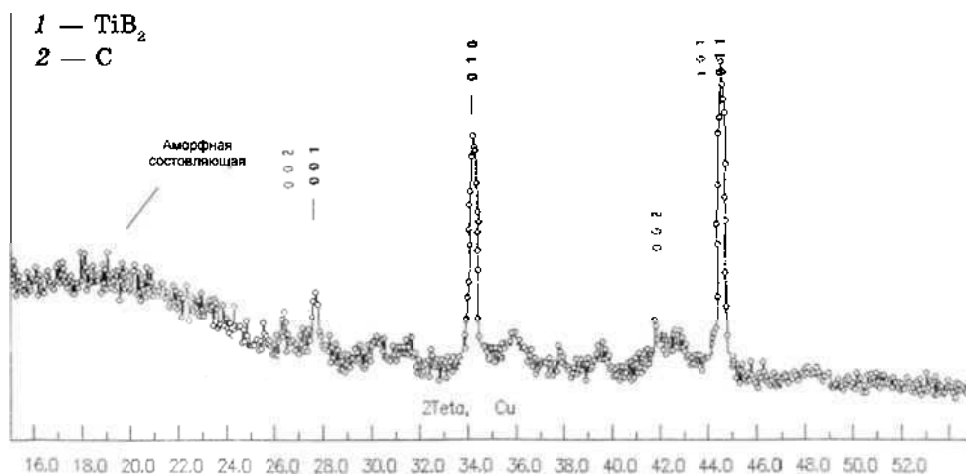


Рис. 1. Рентгенограмма образца; гало обусловлено рентгеноаморфной составляющей.

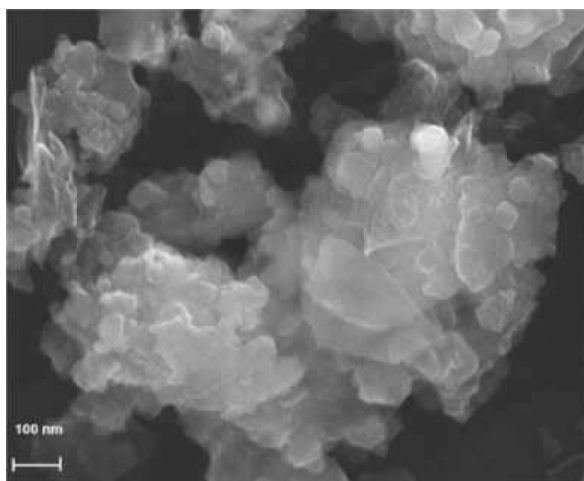


Рис. 2. Форма чешуйчатой структуры синтезированной керамики при малых внешних давлениях.

Графитовая фаза углерода имеет вид чешуек размерами от 10 до 1000 нм (рис. 3). Фиксируются фазы графита (Graphite $a = 2,47 \text{ \AA}$, $c = 6,80 \text{ \AA}$, $P63/mmc$) и карбона (Carbon $a = 2,490 \text{ \AA}$, $c = 4,144 \text{ \AA}$, $P63mc$). Помимо графита на чешуйках наблюдаются участки неструктурированного аморфного углерода (рис. 4).

Для рассмотрения особенности распределения углеродных кластеров в керамике исследуемые образцы, в которых практически прошла реакция синтеза, были подвергнуты химической обработке

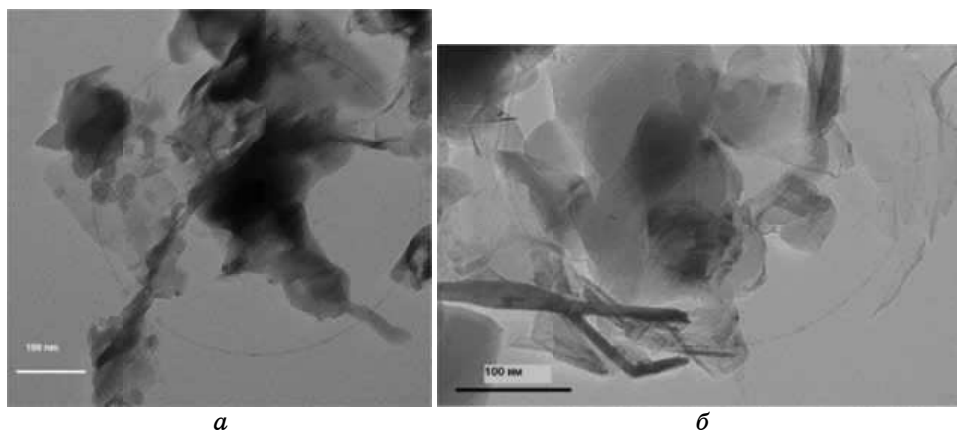


Рис. 3. Чешуйки углерода в синтезированной керамике MeB_2-C (*a* — при внешнем давлении менее 5 МПа; *б* — при давлении около 30 МПа).

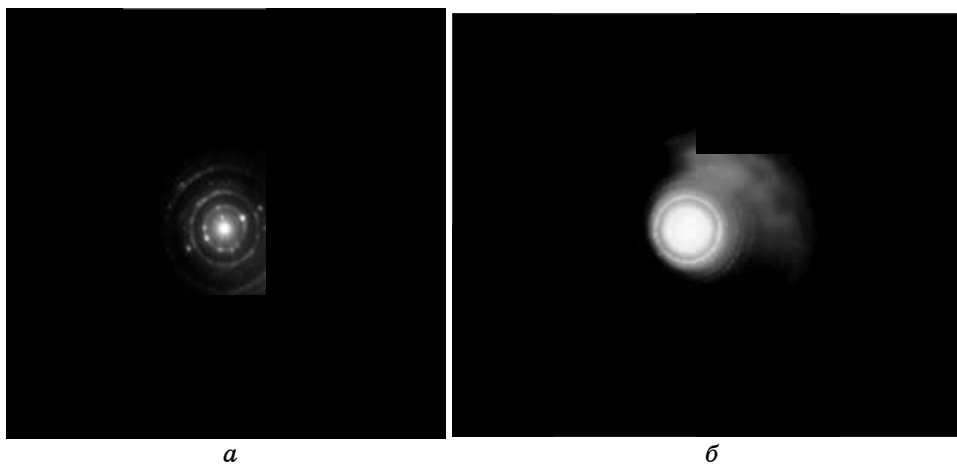


Рис. 4. Электронограмма чешуек графита (*a*) и чешуек графита с аморфной составляющей (*б*).

в смеси азотной и серной кислотах для удаления зерен борида металла. Остаток в виде углеродной сажи промывали в дистиллированной воде и сушили.

В экстракте из сажи обнаружено большое количество углеродных кластеров с достаточно широким диапазоном по массам. Характер распределения кластеров по массам в саже образцов, полученных при одинаковых режимах синтеза, не зависит от вида участвующего в реакции карбида металла. На рисунке 5 представлены характерные масс-спектры кластеров из сажи.

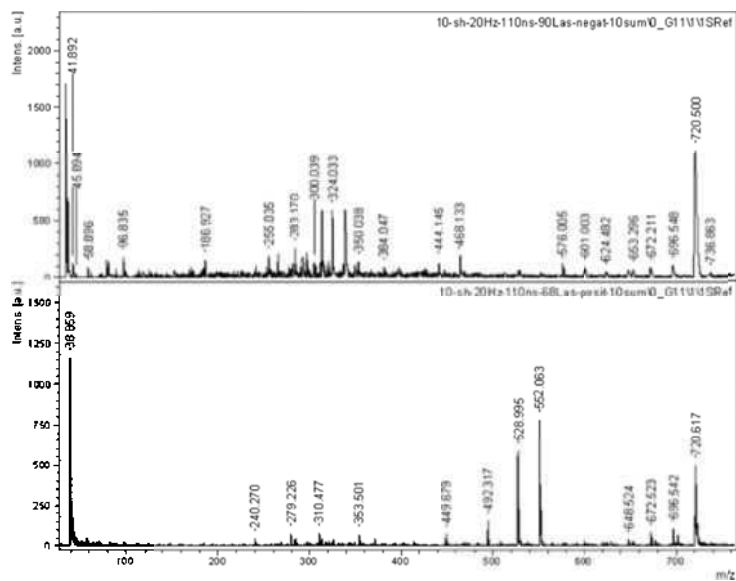
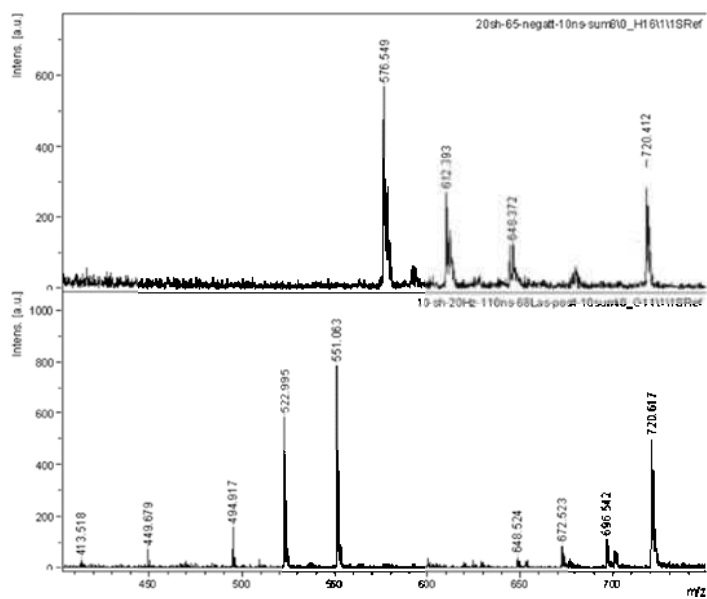


Рис. 5. Масс-спектры кластеров из сажи.

Рис. 6. Масс-спектры кластеров из керамики TiB_2-C .

В экстрактах из порошков синтезированных керамик MeB_2-C обнаружены целые группы углеродных кластеров с достаточно узким распределением по массам. Например, на рисунке 6 приведены

масс-спектры ионов кластеров содержащихся в керамике TiB_2-C .

Суммарный масс-спектр углеродных кластеров (количеством углеродных атомов от $n = 4$ до $n = 107$) от всех образцов имеет ряд особенностей. При увеличении количества атомов в кластере распределение интенсивности, как для положительных, так и для отрицательных ионов имеет вид областей со сравнительно высокой интенсивностью, разделённых областями со сравнительно низкой интенсивностью.

Таких групп можно выделить пять: с количеством атомов от 4–12, 19–27, 33–39, 54–62, 79–107. Максимальное количество классического фуллерена C_{60} образуется в керамиках при условии практически полного прохождения реакции, т.е. степени превращения карбида металла в борид около 95%. Например, для двух разных режимов синтеза: а) при низкой температуре ($1200^\circ C$ — с участием Ti и $1400^\circ C$ — с участием Hf) при отсутствии внешнего давления и времени выдержки 2400 с, б) при высокой температуре ($1800^\circ C$ — с участием Ti и $2100^\circ C$ — с участием Hf), давлении 30 МПа и времени выдержки $\cong 120$ с.

Полученные результаты позволяют утверждать, что углерод в рассматриваемой керамике в незначительной части находится в форме наноразмерных частиц, которые, скорее всего, локализованы в небольших областях, имеющих субмикронные размеры, эти области рассеяны по всему объёму внутри зерен MeB_2 и частично находятся между чешуйками графита. В состав этих частиц входят, в том числе, углеродные кластеры и фуллерены.

В пользу такого предположения говорят следующие факты. Масс-спектр экстракта из порошка керамики с крупными зёрнами $\cong 20$ мкм содержит только пики, соответствующие C_{48} и пики характерные для кластеров с содержанием атомов углерода до 17. Однако масс-спектр сажи, полученной химическим удалением из керамики зерен MeB_2 , содержит более широкий спектр углеродных кластеров.

Следует отметить, что присутствующие в синтезированной керамике углеродные кластеры не могут быть наследованы из исходных порошков B_4C и MeC , в виду разного характера распределения их масс.

В масс-спектрах наблюдались кластеры, отсутствующие в исходных порошках MeC и B_4C (например, все с $n \geq 30$). Например, на рисунке 7 приведены масс-спектры ионов кластеров, содержащихся в карбиде бора.

Для интерпретации (экспликации) широкого разнообразия возникающих углеродных структур в синтезированной керамике целесообразно рассмотреть процесс топохимического взаимодействия более подробно.

Возникновение при повышенной температуре активных атомов бора способных вступать в химическое взаимодействие можно объяснить следующими взаимодополняющими механизмами.

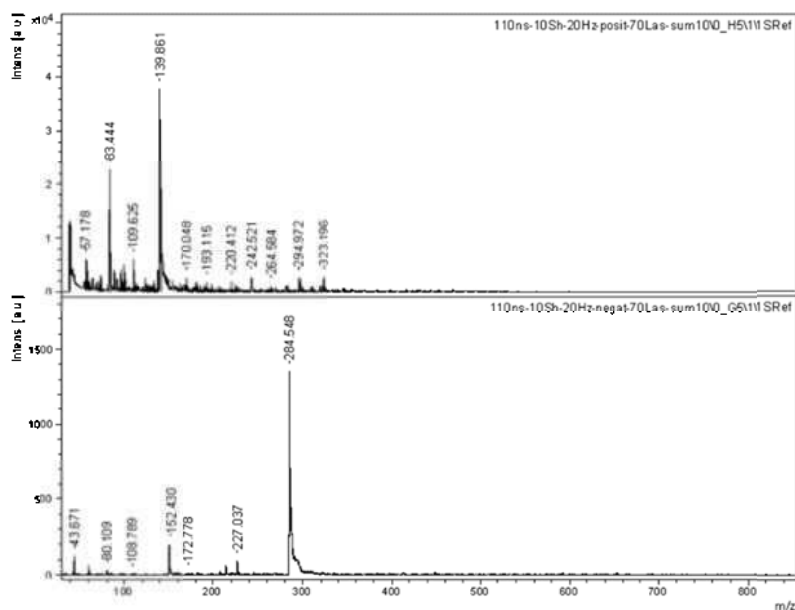


Рис. 7. Масс-спектры кластеров из B_4C .

1. Примесный углерод (присутствует в исходном B_4C в количестве $\cong 5\%$ по массе) способен замещать атомы бора в узлах решетки с сохранением исходной структуры карбида бора [6–8], которая содержит борные икосаэдры. Вытесненный бор диффундирует к поверхности зерен карбида титана.

2. Термический распад, а также неконгруэнтное испарение карбида бора обеспечивают потоки поверхностной диффузии и газофазового переноса атомов бора [9] в зону реакции.

Замещение бора углеродом в борных икосаэдрах на этапе распада B_4C может привести к образованию полиэдрических углеродных и устойчивых боруглеродных кластеров.

Углерод, выделяющийся в результате распада карбида бора, сосредоточен в межзеренном пространстве, его доля составляет приблизительно $1/3$ от всего образованного в результате реакции.

Возникновение устойчиво растущих плоских зародышей MeB_2 происходит на поверхности зерен карбида металла в местах выхода линейных и плоских дефектов. Освобождающийся в результате реакции углерод преимущественно сосредоточен на границе растущих зерен боридов и исчезающих зерен карбида металла. При достижении некоторого критического размера зародышей происходит их отслаивание от материнских зерен под действием упругих внутренних напряжений, вызванных несоответствием параметров кристаллических решеток MeB_2 и MeC . Расслоение приводит к

освобождению графитовых прослоек в виде чешуек размерами 50–200 нм и толщиной $\cong 1$ нм (рис. 3, а). Из-за проскальзывания зерен под действием приложенного напряжения и других внешних факторов углеродные чешуйки способны свертываться, образуя углеродные микросвитки и микротрубки (рис. 3, б). На этом этапе возможно образование графеновых наноразмерных энанций и сборка из них фуллеренов. В дальнейшем происходит аутогезия углеродных чешуек в листы и ленты, этот процесс стимулируют высокая температура, давление и коалесценция зерен MeB_2 .

Незначительная часть углерода, который выделяется во время реакции, сосредоточена в MeB_2 и в пересыщенных углеродом исчезающих зернах MeC . Перестройка одной кристаллической структуры $(Ti,Hf)C$ (тип структуры $NaCl$) в другую $(Ti,Hf)B_2$ (тип структуры AlB_2) в условиях выполнения синтеза приводит к зарождению значительного количества объемных дефектов. Образующиеся скопления вакансий, микро- и нанопоры, микроканалы являются активными местами стока для атомов углерода. Благодаря нуклеации на внутренних поверхностях этих микрополостей появляются неструктурированные включения атомов углерода, и создаются условия для самоформирования углеродных полиэдрических кластеров. Существенное влияние на тип и симметрию формирующегося кластера может оказывать кристаллическая структура материала содержащего нанопору.

Особенность взаимодействия между собой атомов углерода, которые расположены в приповерхностных слоях микро и нанодефектов кристаллической матрицы, способствует также образованию полиэдрических кластеров с более низкой степенью симметрии, чем платоновские тела.

В работе [10] отмечалось, что одним из возможных механизмов образования полиэдрических кластеров из атомов углерода является скольжение и переползание дислокаций в нестехиометрическом карбиде титана, пересыщенного атомами углерода. В этом случае дислокациями выносятся на поверхность зерен достаточное количество атомов углерода. Приповерхностные атомы углерода группируются в различные модификации: графит, углеродные циклы, цепочки, кольца, в том числе и полиэдрические кластеры C_n ($n = 4-107$).

Вполне очевидно, что значимость вклада каждого из четырех рассмотренных механизмов в процесс формирования полиэдрических углеродных кластеров существенно отличается друг от друга. Доминирующая роль того или иного механизма зависит от технологических режимов синтеза керамики.

4. ВЫВОДЫ

Топохимическая реакция образования диборида металла из карбида

бора и карбида металла позволяет формировать керамики, в которых углерод может находиться в наноструктурной форме, в том числе, и в виде полиэдрических углеродных кластеров. Благодаря специфике фазообразования во время процесса твердофазного синтеза, основная масса полиэдрических углеродных кластеров образуется и впоследствии локализована в микро- и нанопорах диборида металла.

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

1. А. П. Шпак, Ю. А. Куницкий, В. А. Карбовский, *Кластерные и наноструктурные материалы* (Киев: Академперіодика: 2001).
2. Л. Н. Сидоров, М. А. Юровская и др., *Фуллерены* (Москва: Издательство «Экзамен»: 2005).
3. І. Ф. Казо, С. В. Чернобук, *Фізика і хімія твердого тіла*, **11**, № 3: 646 (2010).
4. І. Ф. Казо, В. А. Покровский, С. Н. Снегирь, Л. М. Капитанчук, *Міжнародна конференція «Сучасні проблеми фізики твердого тіла»* (Київ: 2007), с. 219.
5. І. Ф. Казо, О. Д. Мавланова, *Фізика і хімія твердого тіла*, **11**, № 2: 453 (2010).
6. Ю. Б. Кузько, Н. Ф. Чабан, *Двойные и тройные системы, содержащие бор* (Москва: Наука: 1974).
7. F. Mauri, N. Vast, and J. Pickard, *Physical Review Letters*, **87**, No. 8: 085506 (2001).
8. R. Lazzari, N. Vast, J. M. Besson, S. Barroni, and A. Dal Corso, *Physical Review Letters*, **83**, No. 16: 3230 (1999).
9. С. В. Чернобук, А. Ю. Попов, П. П. Когутюк, В. А. Макара, І. Ф. Казо, *Материаловедение*, № 5: 45 (2010).
10. В. А. Макара, І. Ф. Казо, О. Д. Мавланова, С. В. Чернобук, В. М. Ткач, *Вісник Київського університету. Серія: фізико-математичні науки*, № 2: 243 (2009).