

PACS numbers: 61.48.De, 62.20.Qr, 68.37.Hk, 81.05.ub, 81.30.Bx, 81.65.Lr, 82.30.Lr

## Нанесение слоя углеродных нанотрубок на поверхность реакторных сплавов

С. С. Чупров, К. А. Мелешевич, В. А. Боголепов, В. М. Адеев,  
Д. В. Щур, Н. Д. Рудык

*Институт проблем материаловедения им. И. Н. Францевича НАН Украины,  
ул. Кржижановского, 3,  
03680, ГСП, Киев-142, Украина*

Структура и свойства углеродных наноматериалов, в том числе и нанотрубок (УНТ), в значительной степени зависят от характера каталитических частиц, на которых происходит образование и рост УНТ. В работе были выполнены исследования по модифицированию поверхности образцов реакторных сплавов с целью придания ей каталитических свойств для формирования плотной и равномерной плёнки из УНТ. Методом химического восстановления металлов в водных растворах на подложки осаждалось островковое покрытие из частиц никеля. Равномерность распределения УНТ по площади подложки зависит от чистоты её поверхности. Значения микротвёрдости поверхности модифицированных образцов возрастают в зависимости от толщины покрытия из УНТ и достигают максимальных значений при температуре пиролиза 700°C и отжига при 900°C.

Структура і властивості вуглецевих наноматеріалів, у тому числі і нанорурок (ВНР), у значній мірі залежать від характеру каталітичних частинок, на яких відбувається утворення і зростання ВНР. У роботі було виконано дослідження з модифікації поверхні зразків реакторних стопів з метою надання їй каталітичних властивостей для формування щільної та рівномірної плівки з ВНР. Методом хемічного відновлення металів у водних розчинах на підложці осаджувалося острівцеве покриття з частинок ніклю. Рівномірність розподілення ВНР за площиною підложжя залежить від чистоти його поверхні. Значення мікротвердості поверхні модифікованих зразків зростають залежно від товщини покриття з ВНР і досягають максимальних значень при температурі піролізу 700°C та відпалі при 900°C.

The structure and properties of carbon nanomaterials including the carbon nanotubes (CNT) depend largely on the character of catalytic particles, on which the CNT formation and growth occur. A fundamental investigation on the surface modification of reactor-alloys' samples is carried out in the work

for the goal to provide catalytic properties to the surface for the formation of a dense and uniform CNT film. The island coating of nickel particles is deposited on the substrates by the method of chemical reduction of metals in aqueous solutions. The uniformity of CNT distribution over the substrates' area depends of their surface purity. The values of surface microhardness of the modified samples increase, depending on the thickness of CNT coating, and reach the maximum values at the temperature of pyrolysis (700°C) and after annealing at 900°C.

**Ключевые слова:** углеродные нанотрубки, реакторные сплавы, модификация поверхности, микротвёрдость.

*(Получено 18 января 2012 г.)*

## 1. ВВЕДЕНИЕ

При решении металлургических задач, связанных с конструированием и эксплуатацией атомных реакторов, необходимо учитывать особенности работы конструкционных материалов в радиационных условиях и при повышенных температурах. В данных условиях максимально проявляется радиационно-усиленная диффузия примесей в объеме металла, что приводит к значительной сегрегации элементов и, как следствие, нестабильности физико-механических свойств материалов. Поэтому поиск технологических решений, направленных на повышение надежности и долговечности оболочек теплоделяющих элементов (ТВЭЛов), является особенно актуальной задачей.

Одним из методов решения данной проблемы, по мнению авторов, является нанесение углеродсодержащих покрытий на поверхность ТВЭЛов, что позволит при последующей термообработке получить защитный слой с равномерно убывающей концентрацией углерода и, как следствие, изделие с высокими механическими характеристиками.

Во многих случаях при нанесении слоя из углеродных нанотрубок (УНТ) на разного рода подложки возникает необходимость регулирования равномерности распределения УНТ по площади поверхности и оптимизации их количественного состава. Катализаторами роста УНТ могут быть металлы группы железа или пленки из углеродных материалов, таких как фуллерены.

Структура и свойства углеродных наноматериалов (углеродных нановолокон и нанотрубок), получаемых при пиролизе углеводородов, существенным образом зависят от характера частиц катализатора (размер, химический и фазовый составы, структура) [1, 2].

Для нанесения каталитического материала на какие-либо поверхности чаще всего используют электрохимический метод, но для изделий сложной формы, диэлектриков или внутренних поверхностей протяженных трубок наиболее оптимальным является химический метод.

## 2. МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Задача экспериментальных работ заключалась в получении на поверхности образцов реакторных сплавов, в качестве основы для роста УНТ, не сплошной пленки из каталитически активного никеля, а так называемого островкового покрытия. Такие пленки формируются по островковому механизму, а именно по механизму Фольмера–Вебера. Согласно этому механизму в начальный период процесса образуются отдельные изолированные островки металлической фазы, которые в дальнейшем разрастаются, т.е. формируется островковая пленка. Лишь по достижении определенной средней толщины (так называемой критической толщины), зависящей от кинетики процесса осаждения, происходит переход к формированию сплошной пленки [3].

В случае островкового покрытия каждая частица нанесенного металла является активным центром для образования и роста УНТ. Для получения на подложке островкового покрытия с заданными размерами частиц никеля использовалась специальная методика плакирования.

Отработку режимов осаждения никеля, синтез УНТ и исследования механических свойств (микротвердости) выполняли на образцах опытных партий твэлов, произведенных из реакторных сплавов марок КТЦ-110 и Э-110 с химическим составом: Zr — 99 масс.%, Nb — 1 масс.%.

Микротвердость поверхности образцов в исходном и отожженном состояниях исследовалась на приборе ПМТ-3 с пирамидой Виккерса.

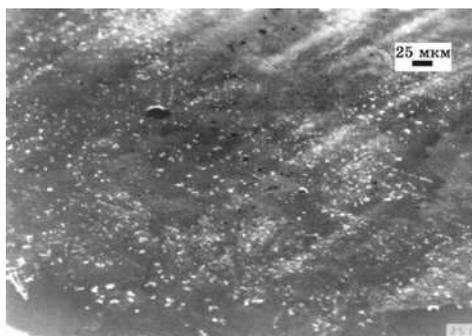
В качестве раствора для осаждения катализатора использовали состав, содержащий хлорид никеля и ацетатный буфер, восстановителем являлся гипофосфит натрия [4]. Температура при выполнении процесса составляла 90°C, а время выдержки образцов в растворе изменялось в пределах 1–10 мин.

На поверхности исходных образцов имелись многочисленные дефекты, имеющие явно выраженную ориентацию вдоль продольной оси подложек, поэтому их предварительно шлифовали и затем полировали электрохимическим способом. Затем образцы, непосредственно перед осаждением никеля, обезжиривались этанолом.

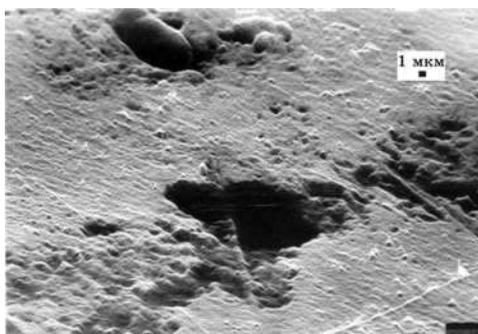
Углеродные нанотрубки на образцах синтезировали методом пиролиза ацетилена. Структуру полученных покрытий и исходной поверхности подложек изучали методом электронной микроскопии на растровом микроскопе JSMT-20.

## 3. РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

В начальный период выполнения плакирования время выдержки образцов в растворе никелирования (экспозиция) составляло 1–3 минуты и, как видно на рис. 1, на поверхности фиксируются от-



**Рис. 1.** Поверхность образца после осаждения никеля (экспозиция — 2 мин).



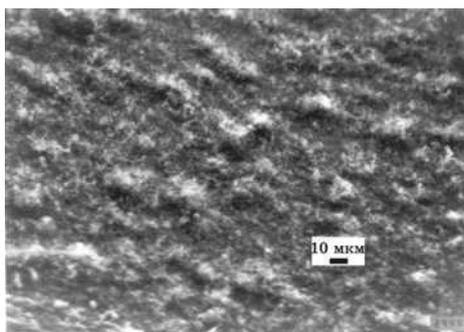
**Рис. 2.** Дефекты поверхности и частицы никеля (экспозиция — 2 мин).

дельные частицы никеля. На рисунке 2 хорошо заметны микродефекты, которые остались после всех предварительных механических операций.

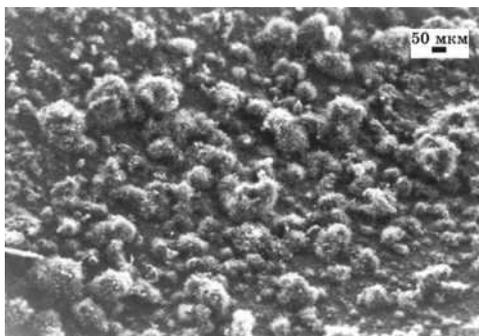
С увеличением времени выдержки в растворе до 5–7 минут количество частиц никеля на подложке увеличивается и становится заметна их направленная ориентация, причем размер частиц практически оставался на прежнем уровне. Микродефекты поверхности являются активными центрами для осаждения никеля, поэтому на этих участках преимущественно и наблюдается рост углеродных нанотрубок.

На модифицированных поверхностях образцов, активированных никелем, при синтезе УНТ методом пиролиза, в зависимости от времени выдержки, становится возможным регулировать в широких пределах их массу.

Так, уже при синтезе в течение 10 минут вся поверхность подложки покрывается слоем УНТ (рис. 3), а при 70 минутах синтеза их количество достигает значительной величины (рис. 4). Причем наблюдается ярко выраженный неравномерный рост УНТ по площади и



**Рис. 3.** Углеродные нанотрубки на модифицированной поверхности (время синтеза — 10 мин).



**Рис. 4.** Углеродные нанотрубки на модифицированной поверхности (время синтеза — 70 мин).

образование скоплений из УНТ в отдельных точках поверхности. Такое распределение нанотрубок, очевидно, связано с неравномерным покрытием поверхности подложки частицами никеля, что, в свою очередь, является следствием наличия микродефектов на поверхности подложек даже после шлифовки и полировки образцов.

После отработки режимов нанесения УНТ были выполнены исследования микротвердости исходных и модифицированных образцов.

Часть опытных партий твэлов были порезаны на электроискровой установке, и образцы для исследований представляли собой полуцилиндры длиной и диаметром 10 мм. Измерения микротвердости выполняли на внешних, внутренних, боковых и торцевых поверхностях образцов при нагрузках  $P = 0,04$  кг, 0,1 кг и 0,2 кг. Значение микротвердости вычисляли по формуле:

$$H_{\mu} = \frac{1,8544P}{d_{\text{cp}}^2} \text{ [кг/мм}^2\text{]},$$

где  $P$  — нагрузка (кг),  $d_{\text{ср.}}$  — среднее значение диагонали отпечатка (мм).

Для каждого замера (не менее 20 отпечатков) строили чистотную зависимость микротвердости для определения среднего значения и интервала разброса значений. Полученные результаты приведены в табл. 1.

Исследования показали, что интервал разброса среднего значения микротвердости практически не изменяется как для сечения образцов (торец, боковой срез), так и для поверхности (внешней, внутренней) полуцилиндров.

Значения микротвердости на поверхности и интервал разброса несколько выше, чем в сечениях образцов, что, очевидно, связано со структурной неоднородностью материала твэла, и что является, вероятно, следствием термомеханической обработки в технологических стадиях производства твэлов.

Значения микротвердости поверхности образцов исходных твэлов сплавов марок КТЦ-110 и Э-110 отличаются почти в 2 раза. Такое различие в микротвердости, вероятно, вызвано применением разных технологических процессов при производстве данных изделий.

Углеродные нанотрубки на поверхности подложек (в качестве подложки использовали образцы из сплава марки КТЦ-110) синтезировали методом пиролиза ацетилена при температурах 600°C, 650°C и 700°C в течение 12 мин. А затем образцы отжигали в труб-

**ТАБЛИЦА 1.** Чистотная зависимость микротвердости поверхности образца твэла.

Марка сплава	Среднее значение (и интервал разброса) микротвердости поверхности твэла $H_{\text{ц}}$ , кг/мм <sup>2</sup>				Нагрузка, кг
	Внешняя	Внутренняя	Торец	Боковое сечение	
Э-110 труба	165 (153–180)	—	—	—	0,04
Э-110	170 (150–200)	180 (165–200)	—	—	0,04
КТЦ-110 труба	330 (310–370)	—	—	—	0,04
КТЦ-110	335 (300–390)	335 (290–380)	—	—	0,04
КТЦ-110	320 (300–345)	320 (275–345)	—	—	0,1
КТЦ-110	—	—	258 (225–275)	—	0,04
КТЦ-110	—	—	—	265 (235–280)	0,04

чатых печах в среде аргона при температурах 700°C и 900°C в течение 1 часа и измеряли их микротвердость (табл. 2).

С целью уменьшения толщины покрытий из УНТ образцы допол-

**ТАБЛИЦА 2.** Чистотная зависимость микротвердости образца после синтеза и отжига.

Марка сплава и термообработка	Среднее значение (и интервал разброса) микротвердости поверхности образца твэла $H_{\mu}$ , кг/мм <sup>2</sup> (фазовый состав)	Нагрузка, кг
КТЦ-110	330 (310–370)	0,04
КТЦ-110 + пиролиз 600°C	500 (380–670) ( $\alpha$ -Zr)	0,04
КТЦ-110 + пиролиз 650°C	590 (480–670) ( $\alpha$ -Zr)	0,04
КТЦ-110 + пиролиз 700°C	675 (590–780) ( $\alpha + \beta$ )	0,1
КТЦ-110 + пиролиз 600°C + отжиг 700°C 1 час	790 (560–1070) ( $\alpha$ -Zr)	0,2
КТЦ-110 + пиролиз 650°C + отжиг 700°C 1 час	900 (830–1125) ( $\alpha$ -Zr)	0,2
КТЦ-110 + пиролиз 700°C + отжиг 700°C 1 час	1200 (1060–1530) ( $\beta$ -Zr, $\beta$ -Nb)-следы	0,2
КТЦ-110 + пиролиз 600°C + отжиг 900°C 1 час	1000 (820–1300) ( $\alpha$ -Zr)	0,2
КТЦ-110 + пиролиз 650°C + отжиг 900°C 1 час	880 (800–1000) ( $\alpha$ -Zr)	0,2
КТЦ-110 + пиролиз 700°C + отжиг 900°C 1 час	1200 (920–1520) ( $\beta$ -Zr, $\beta$ -Nb)-следы	0,2

**ТАБЛИЦА 3.** Микротвердость поверхности образца твэла после синтеза, отжига и ультразвуковой обработки.

Сплав	Среднее значение (и интервал разброса) микротвердости поверхности твэла $H_{\mu}$ , кг/мм <sup>2</sup> при температуре пиролиза, °C		
	600	650	700
КТЦ-110 + пиролиз	500 (380–70)	590 (480–670)	675 (590–780)
КТЦ-110 + + пиролиз +ультразвук	410 (350–450)	425 (350–520)	625 (525–780)
КТЦ-110 + + пиролиз +отжиг	790 (560–1070)	900 (830–1125)	1200 (1060–1530)

нительно подвергали ультразвуковой обработке. Толщина покрытий из УНТ возрастала от 1 мкм при температуре пиролиза 600°C до 2 мкм при 700°C, что увеличивало микротвердость.

А вот обработка образцов ультразвуком приводила к существенному снижению микротвердости их поверхности в сравнении с исходными образцами и, особенно, с образцами, прошедшими отжиг (табл. 3).

Полученные данные по значениям микротвердости поверхности образцов из сплава марки КТЦ-110 в исходном состоянии, после нанесения покрытий из УНТ и последующей термообработки при различных температурах, хорошо коррелируют с диаграммой состояния системы Zr–Nb (рис. 5).

В работе [5] отмечается, что микроструктура сплава Zr–Nb образована микропластинами  $\alpha$ -фазы циркония, между которыми расположены прослойки ниобиевой  $\beta$ -фазы, а также прослойками  $\alpha$ -фазы, расположенными по границам  $\beta$ -зерен. Исходные зерна  $\beta$ -фазы очень крупные и имеют весьма большой разброс по размерам; поэтому и наблюдается такой значительный интервал изменений микротвердости.

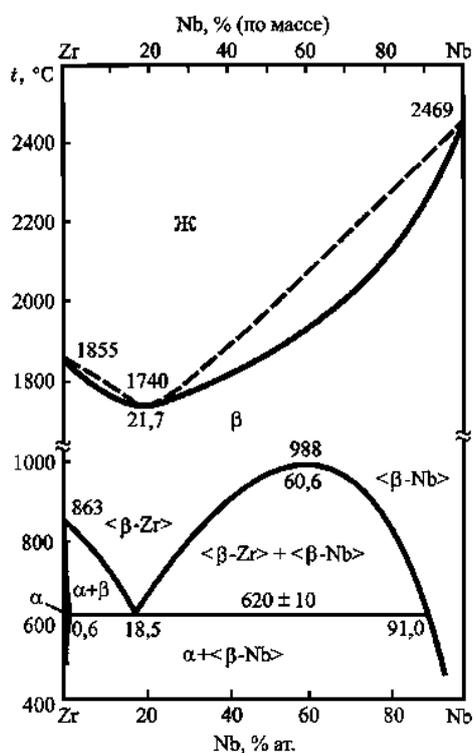


Рис. 5. Диаграмма состояния системы цирконий–ниобий [6].

#### 4. ВЫВОДЫ

1. Химический метод модифицирования поверхности образцов циркония с целью дальнейшего синтеза на ней углеродных нанотрубок позволяет обеспечить их образование и стабильный рост в широком диапазоне концентрации никеля на поверхности подложки.
2. Равномерность распределения частиц никеля и, как следствие, УНТ на поверхности определяется ее чистотой, т.е. отсутствием макро- и микродефектов.
3. Значения микротвердости поверхности модифицированных образцов возрастают в зависимости от времени пиролиза, т.е. от толщины получаемого покрытия из УНТ.
4. Максимальное значение микротвердости ( $675 \text{ кг/мм}^2$ ) получено при температуре пиролиза  $700^\circ\text{C}$ , когда в структуре сплава появляется фаза  $\alpha + \beta$ . Увеличение микротвердости до  $1200 \text{ кг/мм}^2$  после отжига этих образцов при температурах  $700^\circ\text{C}$  и  $900^\circ\text{C}$ , очевидно, связано с взаимодействием слоя УНТ с материалом подложки.

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

1. Э. Г. Раков, *Успехи химии*, **69**, № 1: 41 (2000).
2. В. В. Чесноков, Р. А. Буянов, *Успехи химии*, **69**, № 7: 675 (2000).
3. Н. Т. Гладких, С. В. Дукаров, А. П. Крышталь и др., *Поверхностные явления и фазовые превращения в конденсированных пленках* (Ред. Н. Т. Гладких) (Харьков: ХНУ имени В. Н. Каразина: 2004).
4. Т. Н. Хоперия, *Химическое никелирование неметаллических материалов* (Москва: Металлургия: 1982).
5. В. М. Ажажа, И. Н. Бутенко, Б. В. Борц и др., *Ядерна фізика та енергетика*, **21**, № 3: 67 (2007).