

# Материаловедение

УДК 546.171.8: 541.16

*А.П. Амосов, Ю.М. Марков, С.М. Ахметсагиров, Г.В. Бичуров*

## **О ВОЗМОЖНОСТИ ПОЛУЧЕНИЯ НАНОУГЛЕРОДА ПРИ ХИМИКО – КОНДЕНСАЦИОННОМ ГОРЕНИИ ПОРОШКОВЫХ СМЕСЕЙ**

*Изложены результаты исследования процесса получения порошка нанокластера углерода с использованием органических соединений, азидов натрия и металлов в режиме самораспространяющегося высокотемпературного синтеза (СВС). На основе термодинамического анализа предложены рецептуры составов для синтеза нанокластера углерода. Экспериментальные исследования позволили выбрать из них основные системы и выявить некоторые закономерности горения и синтеза нанокластера углерода, а также провести исследование свойств синтезированного и выделенного нанокластера углерода.*

Предпосылками для проведения исследования процесса получения нанокластера углерода при химико-конденсационном горении различных составов явилось то, что нанокластер углерода обладает уникальными свойствами, необходимыми как для создания новых композиционных материалов, так и для других применений в новой технике [1].

Известно, что при переходе от макроструктур к наноструктурам, размер которых лежит в диапазоне от 1 до 100 нм, свойства вещества существенно изменяются. Так, нанокластеры в конденсированном состоянии имеют иные параметры кристаллической решетки, теплоемкость, температуру плавления и электропроводность, чем соответствующие макрокристаллы.

Кроме того, у них появляются новые оптические, магнитные и электронные характеристики, изменяются реакционные и каталитические свойства. При этом свойства наноструктур определяются не только размером кластеров, но и способами их организации или самоорганизации в нанокластерную структуру, в которой кластеры выступают в роли отдельных атомов. Наноструктуры, в свою очередь, могут образовывать надмолекулярные структуры.

Способы организации нанокластеров в наноструктуры зависят не только от свойств изолированных нанокластеров и межкластерных взаимодействий, но и от методов получения нанокластеров. В связи с этим можно выделить несколько основных направлений в изучении нанокластеров и кластерных наносистем:

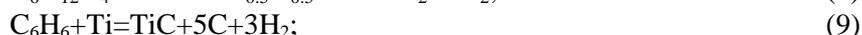
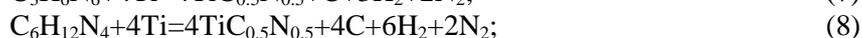
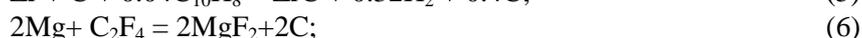
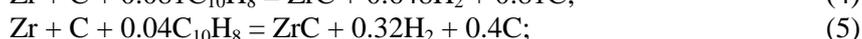
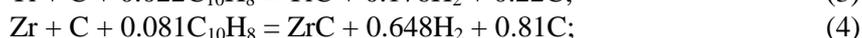
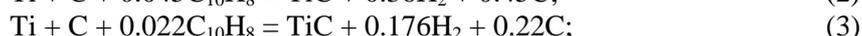
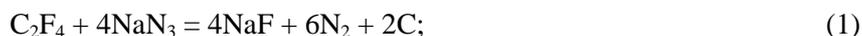
- методы получения и классификации нанокластеров;
- свойства изолированных нанокластеров;
- способы организации (самоорганизации) кластерных наносистем;
- свойства нанокластерных систем.

За последнее десятилетие в изучении нанокластеров и наноструктур произошел гигантский скачок. Появилось огромное количество публикаций, посвященных как фундаментальной науке о нанокластерах и наноструктурах, так и возможностям их применения в нанотехнологиях (создание устройств с магнитной записью, нанодиодов, нанопроволок; устройств одноэлектронного переноса, перестраиваемых за счет изменения размера нанолазера; получение новых наноматериалов с особыми механическими, тепловыми, электронными, оптическими и магнитными свойствами) [4, 7, 8].

Нанопорошок углерода в виду своеобразной морфологии и развитой поверхности обладает физико-химическими свойствами, несколько отличающимися от свойств обычного стандартного порошка углерода. Кроме всего прочего, условия получения нанопорошка углерода в режиме СВС (инертная атмосфера, высокие температуры, исходное сырье и т.д.) отличаются от промышленных условий производства порошкообразного углерода, в связи с чем появляется возможность получения иной по сравнению с аморфным углеродом модификации этого элемента.

### **Термодинамический анализ реакций для получения нанокластера углерода**

Для оценки возможности синтеза нанокластеров углерода по технологии СВС проводился термодинамический анализ с целью определения максимальной адиабатической температуры горения исследуемых систем по следующим стехиометрическим уравнениям химических реакций:



Термодинамический анализ проводился с применением компьютерной программы "Thermo", разработанной в Институте структурной макрокинетики и проблем материаловедения РАН.

При расчетах рассматривались следующие условия: давление в 0,1 МПа и стехиометрическое соотношение компонентов в системах.

Результаты термодинамических расчетов приведены в табл. 1.

Т а б л и ц а 1

**Расчетная максимальная температура и энтальпия горения**

Система	Максимальная температура горения, К	Энтальпия, Дж/К
$\text{C}_2\text{F}_4 - \text{NaN}_3$	1916.5	-744.1
$\text{Ti} - \text{C} - \text{C}_{10}\text{H}_8$ (10% масс.)	2782.8	-353.6
$\text{Ti} - \text{C} - \text{C}_{10}\text{H}_8$ (5% масс.)	2782.8	-353.9
$\text{Zr} - \text{C} - \text{C}_{10}\text{H}_8$ (10% масс.)	2574.4	-636.8
$\text{Zr} - \text{C} - \text{C}_{10}\text{H}_8$ (5% масс.)	2987.4	-315.1
$\text{Mg} - \text{C}_2\text{F}_4$	3148,8	-210.1
$\text{C}_3\text{H}_6\text{N}_6 - \text{Ti}$	2295.9	-108.6
$\text{C}_6\text{H}_{12}\text{N}_4 - \text{Ti}$	2084.2	-99.7
$\text{C}_6\text{H}_6 - \text{Ti}$	1438.3	-82.9
$\text{Al} - \text{C}_2\text{F}_4$	4061.6	-630.1

Найденная температура горения является максимальной, не учитывающей каких-либо теплопотерь, что обязательно должно приниматься во внимание при проведении эксперимента.

Как показал термодинамический расчет, почти все предложенные системы для синтеза наноуглерода имеют достаточно высокие адиабатические температуры и энтальпию для проведения СВС-процесса, поэтому могут быть использованы для экспериментальной реализации процесса.

По уравнению (1), где используется система «фторопласт – азид натрия», фторопласт в химическом отношении удобен для синтеза углерода. Использование этого материала обеспечивает безопасность процесса, и есть вероятность получения нанокластеров углерода при взаимодействии фтора, содержащегося в  $\text{C}_2\text{F}_4$ , с натрием азид натрия, когда происходит освобождение атомов углерода. Выбор азид натрия характеризуется тем, что он является невзрывчатым веществом и в отличие от других азидов безопасен в применении. Известно, что выделяющийся в процессе термического разложения азид натрия очень активен и интенсивно взаимодействует с электроотрицательными элементами, например с фтором, с образованием нейтральной соли, которая растворима в воде и впоследствии хорошо отмывается от целевого продукта. Порошок фторопласта абсолютно не взрывоопасен и не ядовит, а также имеет относительно большое количество углерода в своем составе, что является необходимым для синтеза наноуглерода.

СВС-системы «титан – графит – нафталин (10% масс.)» и «титан – графит – нафталин (5% масс.)» отличаются процентным содержанием нафталина. Использование нафталина для синтеза углерода объясняется тем, что его молекула состоит из двух бензольных колец, в узлах которых находятся атомы углерода. Такое строение молекулы нафталина дает возможность получения одной из ценных модификаций углерода – фуллерена, молекула которого похожа на футбольный мяч, состоящий из 12 правильных пятиугольников и 20 шестиугольников.

Можно надеяться, что при изменении условий СВС найдутся такие, когда несколько молекул нафталина, а именно шесть, перестроились бы в одну молекулу фуллерена  $\text{C}_{60}$ .

Использование титана и графита в СВС-системах целесообразно ввиду того, что они дают высокую температуру горения, которая необходима для перестройки молекул нафталина и получения фуллереносодержащей сажи. Их использование дает также возможность получения вторичного полезного продукта - карбида титана.

Замена в шихте порошка титана на цирконий практически не дает значительных изменений в СВС углерода.

Использование СВС-систем с такими органическими соединениями, как меламина, уротропин, бензол, неудобно тем, что в продуктах синтеза содержится много карбонитрида титана, и доля нанопорошка углерода в целевом порошке уменьшается.

Кроме того, использование бензола для получения нанопорошка углерода с технологической точки зрения неудобно тем, что бензол представляет собой легко испаряющуюся пожароопасную жидкость, и это затрудняет равномерное распределение компонентов в шихте.

Меламина подходит для получения нанопорошка углерода, но это вещество является достаточно дефицитным и дорогим компонентом.

Использование для восстановления фторопласта порошка алюминия (АСД-4) является перспективным направлением.

Таким образом, анализ целесообразности применения СВС-систем для синтеза нанопорошка углерода показывает, что в практическом плане наиболее перспективными системами являются «фторопласт – азид натрия» и «фторопласт – алюминий».

### Подготовка экспериментальной установки и отработка методики синтеза нанопорошка в выбранных системах

Изучение процесса синтеза в режиме СВС, измерение линейных скоростей и максимальных температур горения проводились в лабораторном реакторе СВС-Аз постоянного давления с рабочим объемом 4,5 литра [12].

В экспериментах с использованием системы «фторопласт – азид натрия» полученную сажу после синтеза собирали алюминиевой ложечкой и помещали в фарфоровую ступку.

В опытах с использованием других СВС-систем помимо сажи могли получаться карбиды и карбонитриды металлов. Синтезированные образцы разрушали до сыпучего порошкообразного состояния в фарфоровой ступке. Часть ультрадисперсной сажи, находящаяся в образце, отмывалась от побочного продукта, которым являлись карбид титана и карбид циркония, методом декантации. Декантирование проводилось дистиллированной водой при комнатной температуре в течение 5-10 минут. Затем сажу фильтровали на вакуум-воронке и просушивали в вакуум-сушильном шкафу до постоянного веса. Побочный высушенный продукт подвергался при необходимости рассеву на вибростите типа LE-203/1 через сито №0080 и при необходимости подвергался соответствующим методам анализа.

Химический и фазовый состав ультрадисперсной сажи и полезного побочного продукта устанавливался с помощью методов аналитической химии и рентгенофазового анализа.

Максимальная загрузка исходной шихтой лабораторного реактора при синтезе ультрадисперсной сажи составляла 0,1 кг. Максимальная температура и средняя линейная скорость горения смеси измерялись с помощью двух вольфрам-рениевых термопар. Электрический сигнал от термопары регистрировался с помощью аналого-цифрового преобразователя (АЦП) и компьютера. Результаты измерений температуры и скорости горения исследованных систем для синтеза нанопорошка углерода при постоянном давлении (0,01 МПа) приведены в табл. 2.

Т а б л и ц а 2

Экспериментальные температуры и скорости горения

Система	Температура горения, К	Средняя скорость горения, см/с
$C_2F_4 - NaN_3$	2120	0,80
Ti – C – $C_{10}H_8$ (10% масс.)	1940	0,30
Ti – C – $C_{10}H_8$ (5% масс.)	2210	0,30
Zr – C – $C_{10}H_8$ (10% масс.)	1160	0,30
Zr – C – $C_{10}H_8$ (5% масс.)	1530	0,45
Mg- $C_2F_4$	1920	1,01
$C_3H_6N_6 - Ti$	2230	0,66
$C_6H_{12}N_4 - Ti$	2130	0,56
$C_6H_6 - Ti$	1950	0,78
Al- $C_2F_4$	2210	1,20

Экспериментальные исследования предложенных СВС-систем на качественном уровне подтвердили результаты термодинамических расчетов: все системы горят, и относительное расположение по температурам горения такое же. Наиболее удобными для синтеза нанопорошка углерода представляют собой СВС-

шихты «C<sub>2</sub>F<sub>4</sub>– NaN<sub>3</sub>» и «Al-C<sub>2</sub>F<sub>4</sub>», у которых среди продуктов горения нет карбидов и более высокий выход углерода.

### Экстракция ультрадисперсной сажи в неполярном растворителе (бензоле)

Для выделения из синтезированного углерода нанопорошков и фуллеренов, особенностью которых является хорошая растворимость в органических растворителях, продукт горения необходимо обработать неполярным растворителем – бензолом в течение 3-5 часов.

Установка, на которой производили экстракцию наноуглерода, состоит из вертикального обратного холодильника, колбы, в которую помещают бензол и СВС-углерод, водяной бани для предотвращения перегрева бензола при кипячении и электрической плитки.

Полученную ультрадисперсную сажу взвешивают и засыпают в колбу так, чтобы она заняла примерно четверть объема. В эту колбу на две трети объема доливают бензол. Колба крепится на штативе и опускается в водяную баню, которая стоит на нагревательной электрической плитке.

К колбе прикрепляют стеклянный вертикальный обратный холодильник, который также поддерживается штативом. Кипячение следует вести не менее 5 часов, при этом наноуглерод и фуллерены, обладающие значительной растворимостью в бензоле, отделяются от нерастворимой фракции.

По окончании кипячения остывшее содержимое колбы подвергают сепарации на вакуум-фильтровальной установке для отделения сажи от маточного раствора. Фильтрацию проводят 2-3 раза до полного исчезновения нерастворенной сажи в растворе. После этого маточный раствор, содержащий нанокластеры углерода, подвергается перегонке на лабораторной установке, состоящей из электроплитки, водяной бани, в которой находится колба с маточным раствором и термометром для контроля температуры, нисходящего водяного холодильника, соединенного с накопительной колбой и колбой кипячения, системы алонджей.

Нисходящий водяной холодильник обеспечивает конденсацию паров бензола и попаданию жидкого бензола в накопительную колбу, где растворитель собирается и будет в дальнейшем использован для других опытов. Нанопорошок углерода, оставшийся в колбе после перегонки, собирают и помещают в специальную посуду для дальнейших анализов.

### Исследование влияния давления азота в лабораторном реакторе постоянного давления на температуру и скорость горения в системе «азид натрия – фторопласт»

Известно, что давление внешнего газа при горении систем, содержащих твердые газифицирующие реагенты, сильно влияет на температуру, скорость горения и качество целевого продукта [2, 3, 11]. Для синтеза нанопорошка углерода необходима высокая температура горения, так как при такой температуре должен происходить интенсивный пиролиз продуктов реакции с разложением соединений углерода.

Результаты измерения температуры и скорости горения при синтезе наноуглерода с использованием СВС-системы «азид натрия – фторопласт» при разных давлениях азота приведены в табл. 3.

Т а б л и ц а 3

Результаты измерений температуры и скорости горения системы «C<sub>2</sub>F<sub>4</sub> – NaN<sub>3</sub>»

Давление азота P, МПа.	Температура горения T, К	Скорость горения U, см/с
0,01	2120	0,80
0,1	2080	0,90
1,0	1690	2,0
2,0	1340	5,0
3,0	1110	10,0
4,0	1000	17,0

Как видно из табл. 3, температура горения системы «азид натрия – фторопласт» с увеличением давления азота в реакторе снижается. В классических СВС-системах при повышении давления температура возрастает. Аномальная зависимость температуры в нашем случае объясняется тем, что фронт горения, проходя по образцу, не оставляет за собой спеченного вещества, так как целевой продукт (синтезированный углерод) разлетается по всему объему СВС-реактора. При этом с увеличением давления скорость разброса увеличивается. Поэтому термпары не успевают прогреться до истинной температуры горения. Для скорости горения наблюдается нормальная зависимость: при увеличении давления азота в реакторе скорость горения увеличивается, как и во многих классических СВС-системах.

Таким образом, синтез наноуглерода необходимо проводить при пониженных давлениях, где наблюдается наиболее высокая температура, которая необходима для полного разложения соединений углерода, что соответствует современному представлению по синтезу наноматериалов [9, 10].

### Исследование влияния давления азота в лабораторном реакторе постоянного давления на температуру и скорость горения в системе «алюминий – фторопласт»

В процессе предварительных исследований предложенных СВС-систем (табл. 1) было показано, что наиболее интенсивно идет реакция образования углерода не в системе «фторопласт – азид натрия», а в системе «фторопласт – алюминий», где температура и скорость горения значительно больше. Поэтому представляет интерес исследование влияния давления азота на температуру и скорость горения с использованием системы «алюминий– фторопласт».

Результаты измерения температуры и скорости горения при синтезе наноуглерода с использованием СВС-системы «фторопласт – алюминий» при разных давлениях азота приведены в табл. 4.

Т а б л и ц а 4

**Результаты измерений температуры и скорости горения системы «Al-C<sub>2</sub>F<sub>4</sub>»**

Давление азота, МПа	Температура горения, К	Скорость горения, см/с
0,01	2310	1,20
0,1	2100	2,3
1,0	2150	14
2,0	2050	18
3,0	1950	22
4,0	1850	27

Как и в СВС-системе «азид натрия – фторопласт», температура горения при использовании системы «фторопласт – алюминий» с увеличением давления азота в реакторе снижается, а скорость увеличивается. Но при горении порошков алюминия и фторопласта наблюдается очень сильное повышение скорости распространения фронта реакции, что делает небезопасным проведение процесса синтеза нанопорошка углерода в больших объемах. Поэтому представляет интерес исследование влияния диаметра образца на температуру и скорость горения в системе «алюминий – фторопласт» при повышенном давлении азота.

### Исследование влияния диаметра образца на температуру и скорость горения в системе «алюминий – фторопласт»

Изучение влияния диаметра образца на температуру и скорость горения проводилось в интервале диаметров образцов 10-40 мм. Результаты представлены в табл. 5.

Т а б л и ц а 5

**Зависимость температуры и скорости горения от диаметра образца системы «Al-C<sub>2</sub>F<sub>4</sub>»**

Диаметр образца, мм	Температура горения, К	Скорость горения, мм/сек
10	2180	14
15	1970	16
20	1900	18
30	1850	27
40	1720	32

Как видно из табл. 5, температура горения рассматриваемой системы с уменьшением диаметра образца возрастает, приобретая максимальные значения при диаметре образца 10 мм (температура  $T = 2180\text{K}$ ).

В процессах горения важную роль играет теплоотвод из зоны реакции, который в сильной степени зависит от поверхности теплообмена, а следовательно, и от начальной относительной плотности загрузки реактора (начального диаметра образцов) исходной смесью. При уменьшении диаметра образца увеличивается теплоотвод, уменьшается глубина превращения, и при достижении критического диаметра горение становится вообще невозможным из-за сильного теплоотвода. При увеличении диаметра существует критический (минимальный) диаметр, при котором горение переходит в стационарный режим, где глубина превращения и скорость химической реакции перестают зависеть от диаметра образца.

Но в рассматриваемом случае наблюдается обратная зависимость. Это объясняется тем, что при меньшем диаметре уменьшается разлет целевого продукта за счет более свободного выхода газов, и часть продукта остается в образце, что и фиксируется термопарой. При больших диаметрах практически весь продукт разлетается по реактору, и истинная температура горения не фиксируется.

Линейная скорость горения при больших образцах достигает таких значений (32 см/с), что в процессе синтеза становится невозможным удерживать давление постоянным (4,0 МПа), вследствие чего происходит скачок давления в реакторе на несколько десятков атмосфер. Таким образом, при повышенном давлении и больших диаметрах образца необходимо учитывать этот опасный фактор.

## Рентгенофазовый анализ ультрадисперсной сажи, синтезированной в режиме СВС-Аз

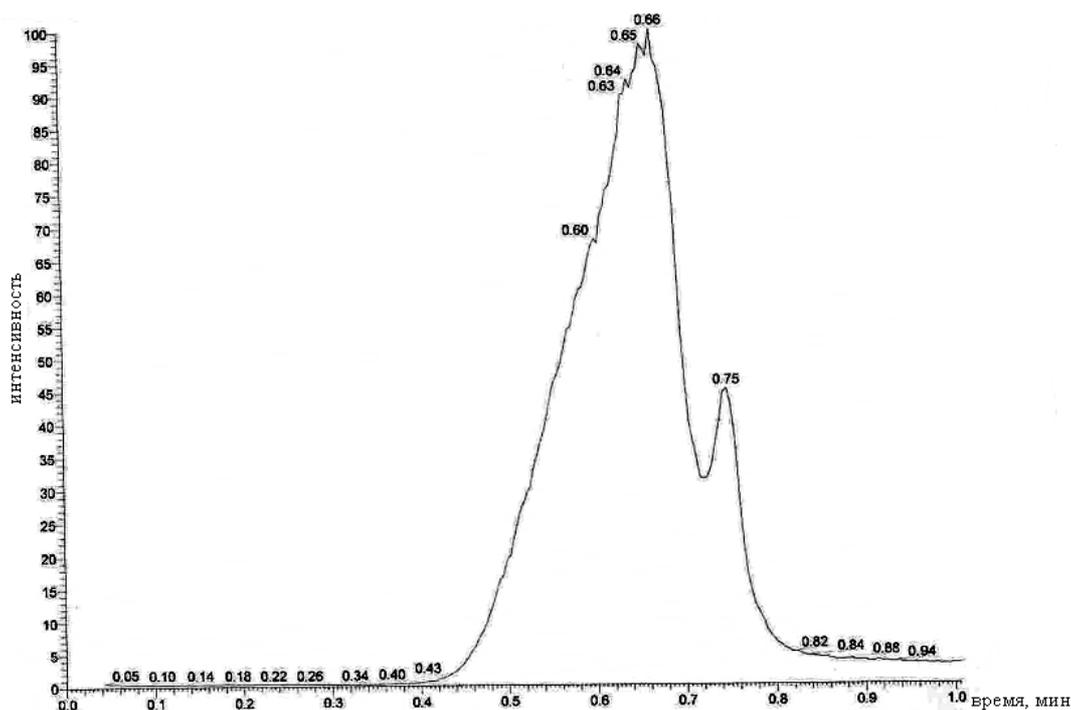
Рентгенофазовый анализ синтезированного СВС-углерода проводили на рентгеновском дифрактометре "Дрон-3,0" с использованием  $Cu_{K\alpha}$  излучения медного анода. Образцы снимались в интегральном режиме со скоростью 1 град/мин в интервале углов  $2\Theta$  с 20 до 80 градусов. Режим съемки: напряжение 28 кВт, сила тока 8 мА, щели Соллера с углом расходимости  $1^\circ 30'$ , щели на трубке 2\*8 мм, щели на детекторе 0,25 мм. Съемка проводилась с вращением при наличии  $\beta$ -фильтра. Расшифровка рентгенограмм осуществлялась с помощью компьютерной программы «X-RAY» и картотеки Американского Общества Испытания Материалов (ASTM).

Результаты рентгенофазового анализа показывают, что в предложенных СВС-системах синтезируется чистый углерод, т.е. органические соединения вступают в СВС-процессы с полным восстановлением углерода из его соединений.

## Хромато-масс-спектроскопия

Хромато-масс-спектроскопия проводилась на установке, состоящей из двух частей: хроматографа и ионизационной камеры. Хроматограф использовался для разделения анализируемого вещества на простейшие компоненты, когда исходный порошок отделялся от примесей, содержащихся в нем. Анализ ультрадисперсной сажи после обработки неполярным растворителем – бензолом проводился без хроматографа, так как рентгенофазовый анализ показал, что полученная сажа в режиме самораспространяющегося синтеза не имеет примесей.

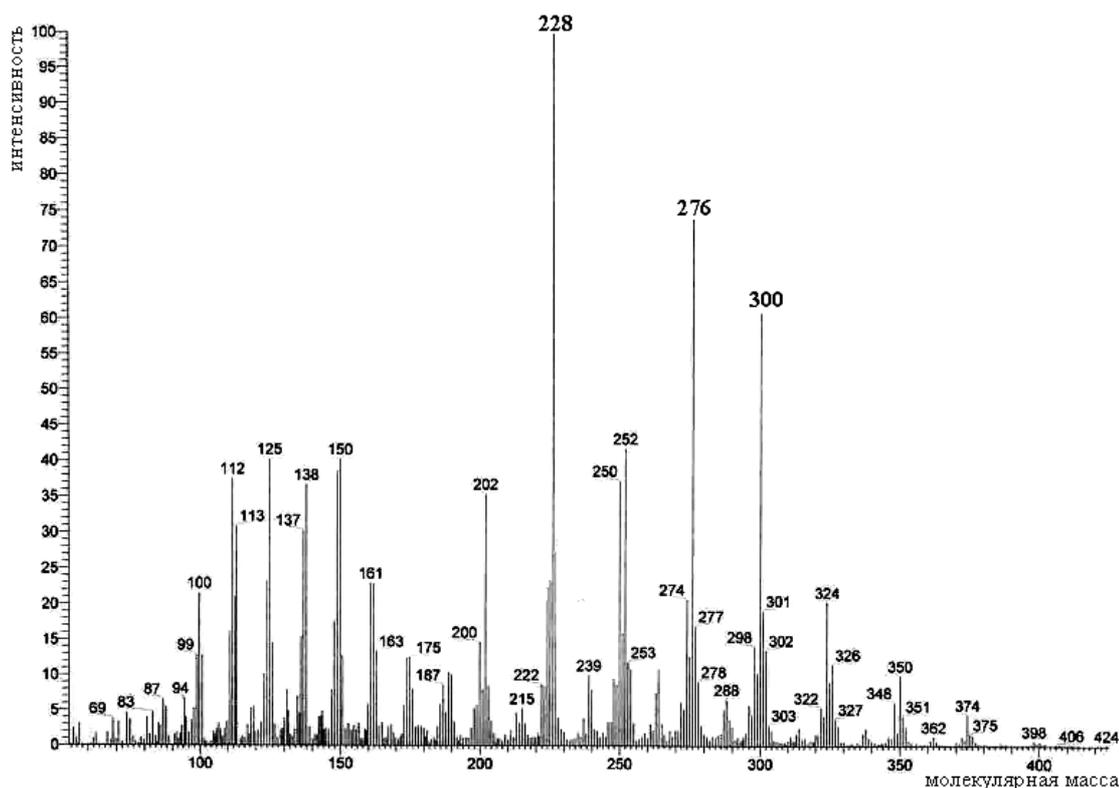
Для перехода ко второму этапу анализа нанопорошок углерода растворялся в хлороформе. Потом этот раствор наносился на платиновую проволочку и помещался в ионизационную камеру, в которой создавался вакуум до  $10^{-4}$  Па, после чего происходил быстрый нагрев платиновой проволочки, что обеспечивало быстрое испарение нанесенного раствора сажи в хлороформе (рис. 1).



Р и с. 1. Интенсивность испарения раствора

Когда весь раствор испарялся, происходила электронная ионизация с энергией электронов 70 эВ, когда атомы испарившегося вещества бомбардируются электронами и приобретают какой-то заряд. Потом они вытягиваются из ионизационной камеры системой линз и впоследствии разделяются по молекулярным весам. После этого строится диаграмма распределения масс-спектров. На рис. 2 построена диаграмма масс-спектра для максимума интенсивности испарения в 0,66 минут.

Числа над пиками соответствуют молекулярным весам молекул углерода. Расшифровка этой диаграммы показывает, что в результате синтеза получились нанокластеры углерода с определенным числом атомов. Наиболее устойчивыми оказались нанокластеры с молекулярной массой 228, 276 и 300. Зная, что атомный вес углерода равен 12, мы можем посчитать число атомов углерода в каждой молекуле образовавшихся трех самых устойчивых нанокластеров: они соответственно равны 19, 23 и 25 атомам.



Р и с. 2. Масс-спектр ультрадисперсной сажи

Квантово-механические расчеты молекулярных орбиталей в кластерах углерода свидетельствуют о том, что для кластеров с  $n < 10$  характерна линейная структура. При увеличении числа атомов углерода линейная структура переходит в кольцевую. Среди малых кластеров углерода с  $n < 24$  устойчивыми являются кластеры с нечетным «магическим» числом (3, 7, 11, 19, 23) атомов углерода, при  $n > 24$  появляется возможность получения фуллеренов [5, 6].

Таким образом, анализируя полученный результат, мы можем утверждать, что в результате самораспространяющегося высокотемпературного синтеза получены нанокластеры молекул углерода, в том числе и кольцевой формы с числом атомов 19 и 23, а также фуллерен низшего ряда с числом атомов 25.

#### БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Суздальев И.П., Суздальев П.И. Нанокластеры и нанокластерные системы. Организация, взаимодействие, свойства // Успехи химии, 70, (3), 2001. С. 93.
2. Amosov A.P., Borovinskaya I.P., Merzhanov A.G., Sytshev A.E. Principles and Methods for Regulation of Dispersed Structure of SHS Powders: From Monocrystallites to Nanoparticles // Int. Journal of SHS. 2005. Vol.17, no.3. P.165-186.
3. Amosov A.P., Borovinskaya I.P., Merzhanov A.G., Sytshev A.E. Structure of SHS Powders: from Single Crystals to Nanoparticles // Book of Abstracts: VIII Int.Symp.on SHS, Italy, 21-14 June, 2005.
4. Елецкий А. В., Смирнов Б.М. Фуллерены и структуры углерода // УФН. 1995.Т. 165 (9). С. 977.
5. Золотухин И.В. Фуллерит – новая форма углерода // СОЖ. 1996. №2. С. 51.
6. Мастеров В.Ф. Физические свойства фуллеренов // СОЖ. 1997. №1. С. 92.
7. Петров Ю.И. Кластеры и малые частицы. М.: Наука, 1986.
8. Рампель А.В., Гусев А.И., Мулюков Р.Р. В кн.: Ультрадисперсные порошки, материалы и наноструктуры / Под ред. В.Е.Редькина; Красноярск: КГТУ, 1996. С. 186.
9. Чурилов Г.Н. Обзор методов получения фуллеренов // Ультрадисперсные порошки, наноструктуры, материалы: Матер. 2 меж-регион. конф. с междунар. участием; Красноярск, 5-7 октября 1999 г. Красноярск: КГТУ. С. 77-87.
10. Губин С.П. Химия кластеров. М.: Наука, 1987.
11. Амосов А.П., Бичуров Г.В., Ерин В.М., Марков Ю.М., Макаренко А.Г. Азидные технологии СВС // Самораспространяющийся высокотемпературный синтез: Теория и практика. Черноголовка: ИСМАН, 2001. С. 314-332.
12. Пат. 2196109. Устройство для синтеза порошков нитридов, карбонитридов и композиций на их основе / А.П. Амосов, Г.В. Бичуров, Ю.М. Марков, А.Г. Макаренко, Д.В. Закамов, Д.В. Трусов, Н.В. Космачева, Д.А. Майдан, А.Н. Ксенофонтов. Заявлено 05.10.2000. № 2000125283. Зарегистрировано 10.01.2003.

Статья поступила в редакцию 28 ноября 2006 г.

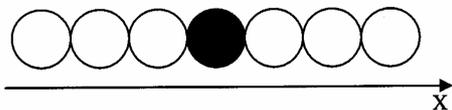
*Е.А. Амосов*

## МОДЕЛИРОВАНИЕ СВОЙСТВ КРИСТАЛЛИЧЕСКИХ СТРУКТУР

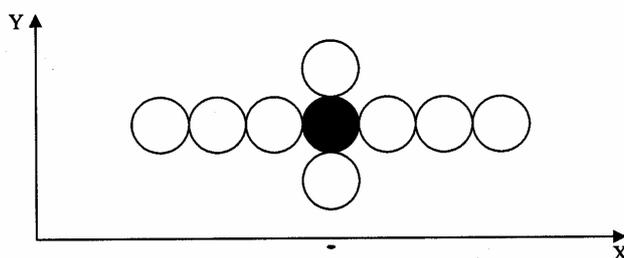
*Рассмотрена связь некоторых свойств кристаллических тел с числом ближайших соседей атома в кристаллической решетке. Показано, что с ростом числа соседей кристалл должен приобретать некоторые характерные черты металлов.*

Определим, как связаны некоторые механические свойства твердых тел с особенностями их кристаллического строения, рассматривая некоторые варианты расположения твердых шаров в пространстве по аналогии с расположением атомов в кристаллической решетке.

Для начала рассмотрим линейную модель твердого тела, а именно цепочку соприкасающихся шаров вдоль некоторого избранного направления  $OX$ , и мысленно выделим один из них (рис. 1). Из рисунка видно, что движение выделенного шара (черного цвета) не может происходить вдоль направления  $OX$  из-за наличия соседних атомов, но может происходить в направлении, перпендикулярном линии  $OX$ .



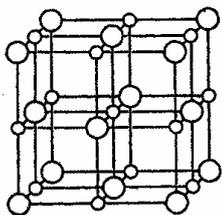
Р и с. 1. Одномерная цепочка твердых шаров



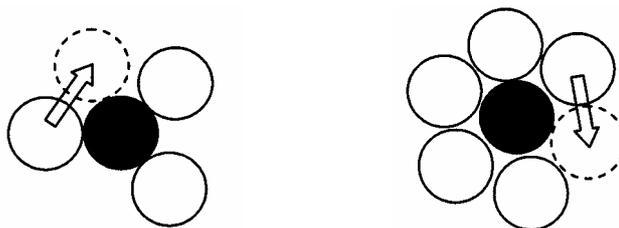
Р и с. 2. Двумерная система соприкасающихся шаров

Перейдем к плоской модели твердого тела (рис. 2). Очевидно, что для предотвращения движения темного шара в направлении, перпендикулярном линии  $OX$ , нужно создать аналогичную цепочку шаров и в этом направлении.

Теперь темный шар может двигаться только в направлении, перпендикулярном плоскости рисунка. Для прекращения движения шара и в этом направлении необходимо, очевидно, окружить его сверху и снизу плоскости рисунка еще одной парой атомов. В результате получится трехмерная система шаров, в которой они будут расположены аналогично атомам в примитивной кубической ячейке кристаллической структуры, в которой каждый атом окружен шестью ближайшими соседями [1] (рис. 3).



Р и с. 3. Примитивная кубическая решетка [1]



Р и с. 4. Различные варианты окружения выделенного атома

Отсюда можно сделать вывод о том, что если окружить атом шестью соседями (т.е. поместить его в примитивную кристаллическую решетку), то даже без учета сил взаимодействия атом не может свободно покинуть кристаллическую решетку, находясь где-то в её внутренней области, из-за наличия соседей, блокирующих его движение.

Определим, как изменится поведение выделенного атома, если будет изменяться число соседей или их расположение. Для начала рассмотрим плоский случай (рис. 4).

Если окружить атом пятью соседями, то, как это видно из рис. 4, в случае неплотной упаковки атомов их расположение может несколько изменяться, но при этом движение выделенного атома будет по-прежнему заблокировано его ближайшим окружением. Действительно, чтобы выделенный атом смог «выскользнуть» из ближайшего окружения, необходимо наличие достаточно широкой щели между соседями:

атомы, между которыми должен «проскользнуть» выделенный атом, должны располагаться друг напротив друга относительно его центра. Известно [1], что атом в плоскости можно окружить не более чем 6 соседями, которые в случае плотнейшей упаковки как раз будут располагаться друг напротив друга. Поэтому, как видно из рис. 4, только в случае наличия четырех и менее соседей при некотором их расположении выделенный атом сможет «выскользнуть». Если же число соседей 5 или 6, то такое «выскальзывание» невозможно.

Иначе говоря, если число соседей больше четырех, то такая система атомов обладает некоторой вариативностью в их взаимном расположении. Поэтому можно ожидать ненаправленной или малонаправленной связи между атомами, так как для предотвращения движения выделенного атома не требуется сохранения определенной конфигурации его соседей.

В противном случае, если число соседей меньше четырех, то, как видно из рис. 4, смещение соседних атомов может привести к «выскальзыванию» выделенного атома из окружения. В этом случае следует ожидать направленной связи между атомами, так как движение выделенного атома будет заблокировано только при определенном расположении его соседей.

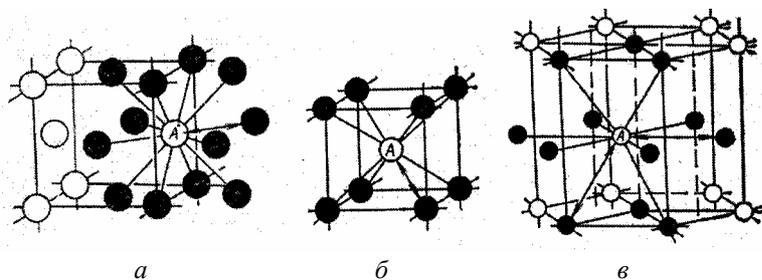
Исходя из вышеизложенного можно сделать предположение о том, что направленность связи между атомами зависит от числа ближайших соседей. Если при плоском расположении атомов число соседей больше четырех, то связь должна быть малонаправленной.

Перейдем от плоского расположения атомов к пространственному. По аналогии с плоским случаем можно предположить, что если число соседей выделенного атома выше 6, то такая система атомов может обладать некоторой вариативностью в расположении атомов, а связь между атомами может быть ненаправленной. Если же число соседей выделенного атома меньше 6, то следует ожидать существования направленной связи между атомами.

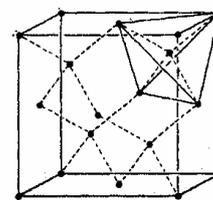
Для проверки справедливости введенных предположений рассмотрим типичные структуры металлов, обладающих, как известно, ненаправленной связью. Согласно [2, 3], типичные металлы образуют ОЦК-, ГПУ- и ГЦК-кристаллические структуры (рис. 5, в скобках указано число ближайших соседей).

В ОЦК-решетке число ближайших соседей выделенного атома (на рис. 5 он обозначен А) равно 8, а в ГЦК- и ГПУ-решетках выделенный атом имеет 12 ближайших соседей. Следовательно, в любом случае число ближайших соседей больше 6, что не отвергает гипотезу о корреляции направленности связи между атомами с числом ближайших соседей выделенного атома.

В качестве примера кристалла с числом соседей меньше 6 может быть рассмотрен кристалл со структурой типа структуры алмаза [2] (рис. 6).



Р и с. 5. Типичные структуры металлов [3]:  
а – ГЦК (12), б – ОЦК (8), в – ГПУ (12)



Р и с. 6. Кристаллическая решетка алмаза [2]

В этом случае выделенный атом окружен четырьмя соседями и, согласно выдвинутой гипотезе, связи в структуре алмаза должны быть направленными, что не противоречит экспериментальным данным о наличии строго направленной ковалентной связи между атомами в кристалле алмаза [1].

Таким образом, выдвинутая гипотеза согласуется с некоторыми экспериментальными данными о направленности связей между атомами в них и поэтому является вполне приемлемой.

Выясним, опираясь на наши представления, как связано число ближайших соседей с возникновением и развитием трещин в кристаллической структуре. Будем считать, согласно [4], что в кристаллической структуре возникают трещины, если отсутствуют иные механизмы рассеяния механической энергии, поступающей в систему атомов. Определим с помощью рис. 4, как может происходить рассеяние поступающей энергии в зависимости от числа ближайших соседей выделенного атома.

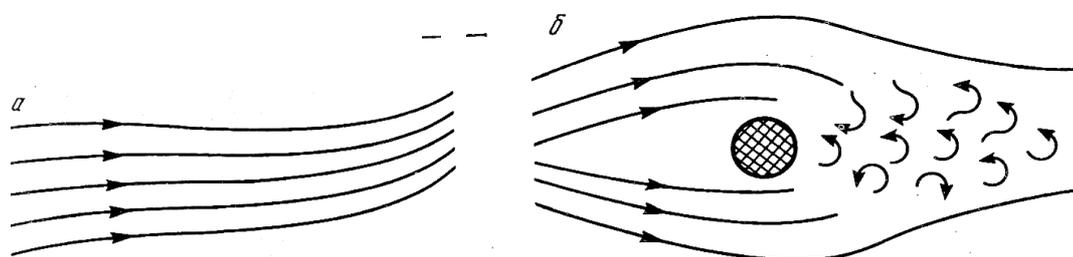
Пусть за счет подведения внешней энергии произошло смещение одного из трех ближайших соседей. Как видно из рис. 4, атом может сместиться на значительное расстояние от исходного положения без взаимодействия с другими соседями. Отсюда можно сделать вывод, что в случае наличия трех соседей энергия, подведенная к одному из атомов, будет слабо передаваться другим соседям, т.е. не будет происходить рассеяния (диссипации) подведенной энергии.

Иная картина будет наблюдаться при наличии пяти соседей. В этом случае небольшое смещение одного из соседей, как видно из рис. 4, затронет и другие атомы. Следовательно, подведенная энергия будет передаваться и другим соседям, а значит, будет происходить процесс рассеяния подводимой к системе атомов энергии.

Из вышеизложенного следует, что с увеличением числа соседей рассеяние энергии должно улучшаться и, следовательно, должна уменьшаться вероятность образования трещин. В случае максимально возможного количества соседей (или в случае плотной упаковки атомов – шести плотно соприкасающихся соседей [1]) рассеивающая способность должна быть максимальной, так как смещение только одного атома затрагивает и всех остальных соседей. Действительно, такие стойкие к развитию трещин материалы, как металлы, часто имеют плотную упаковку атомов в кристаллической решетке [2].

Таким образом, предположение о связи числа ближайших соседей атома с сопротивлением материала зарождению трещин не противоречит экспериментальным данным.

Выясним, как согласуются наши предположения с возможностью зарождения дислокаций в той или иной кристаллической структуре. Будем считать, следуя работам [4, 5], что зарождение дислокаций происходит аналогично зарождению вихрей при переходе жидкости от ламинарного течения к турбулентному, т.е. в том случае, если энергия системы превысит некоторую критическую величину (рис. 7). В рамках подобного представления дислокации можно считать проявлением некоторых коллективных эффектов атомов в достаточно малых объемах материала.



Р и с. 7. Гидродинамическая аналогия зарождения дислокаций в кристалле [4, 5]

Как было рассмотрено выше, чем более плотно упакованы атомы (т.е. чем больше число ближайших соседей выделенного атома), тем заметнее должны быть коллективные эффекты. Следовательно, можно полагать, что зарождение дислокаций (как коллективных эффектов атомов в достаточно малых объемах материала) должно происходить легче в случае наличия большего числа ближайших соседей, т.е. в структурах с ненаправленной (металлической) связью между атомами, что не противоречит действительности.

Таким образом, выдвинутое предположение о наличии корреляции между числом ближайших соседей атома и некоторыми свойствами кристаллической решетки: характером межатомной связи, трещиностойкостью, возможностью зарождения дислокаций не противоречит ряду экспериментальных данных, и поэтому оно вполне может быть использовано при теоретическом анализе кристаллических структур.

#### БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Шаскольская М.П. Кристаллография. М.: Высшая школа, 1984. 375 с.
2. Келли А., Гровс Г. Кристаллография и дефекты в кристаллах. М.: Мир, 1974. 496 с.
3. Лахтин Ю.М. Металловедение и термическая обработка металлов. М.: Металлургия, 1977. 407 с.
4. Иванова В.С. и др. Синергетика и фракталы в материаловедении. М.: Наука, 1994. 383 с.
5. Панин В.Е., Лихачев В.А., Гриняев Ю.В. Структурные уровни деформации твердых тел. Новосибирск: Наука, 1985. 229 с.

Статья поступила в редакцию 15 марта 2007 г.