

І. Ф. Казо, О. Д. Мавланова

Вуглецеві кластери в кераміках TiB_2-C^*

*Київський національний університет імені Тараса Шевченка, 64, вул.Володимирська, 01033, м.Київ, Україна,
т.(044)5262326, Anaskor@i.ua, kazo@ukr.net*

Досліджено кластери вуглецю, що виникають при твердофазному високотемпературному синтезі керамік $TiB_2 - C$. Використано метод часопрольотної мас-спектрометрії щодо продуктів реакції з подальшим моделюванням реакційних процесів. Показано, що вуглець, який виділяється в ході реакції, зосереджений переважно як у вигляді фази графіту, так і у вигляді частково аморфної фази. Вуглецева фаза містить також вуглецеві поліедричні кластери. Вивчалися також залежності формування вуглецевих кластерів від режимів синтезу керамік.

Ключові слова: поліедричні кластери, кераміка, вуглець.

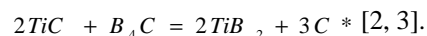
Стаття поступила до редакції 05.12.2009; прийнята до друку 15.03.2010.

Вступ

У процесі кристалізації, залежно від умов охолодження, можуть реалізовуватися різні механізми формування структури сплавів. Традиційні уявлення про процеси кристалізації розглядаються в роботах М. В. Білоуса, М. А. Васильєва, В. Т. Черенина й інші [1]. Однак, останні досягнення в області вуглецевих сполук дозволяють припустити, що в залізювуглецевих сплавах можливе утворення вільного вуглецю у вигляді фулеренів, бакитюбів і глобул. Виявлено фулерени в чавуні, надлишковий вуглець при охолодженні розплаву залізо-вуглець виділяється у вигляді включень, у яких присутні поліедричні кластери. Відомо, що вуглецеві поліедричні кластери й фулерени можна виділити зі сконденсованої пари графіту, із сажі, отриманої після спалювання ароматичних вуглеводнів. Великий інтерес викликають роботи, у яких описуються структури вуглецю, які дуже нагадують фулерени. До них належать кільця вуглецевих атомів або ланцюжки з'єднаних атомів вуглецю, зв'язаних ковалентно (карбін). Їх розглядають як "передграфіт", "передцементит", "передалмаз" Важливо, що в процесі кристалізації може відбуватися як взаємне перетворення цих модифікацій одна в іншу, так і утворення фаз із вуглецем у вигляді: у фериті - іонів C^{n+} ; в аустеніті - C^{n+} і сполук у вигляді ланцюжків (незамкнутих циклів); у цементиті - замкнутих кілець вуглецевих атомів.

Згадані результати дозволяють припустити, що утворення вуглецевих кластерів і фулеренів може відбуватися в багатьох процесах, при яких раніше

зв'язаний вуглець виділяється в окрему тверду фазу. Нами були проведені дослідження фаз вуглецю, які виділяються в кераміці при твердофазному синтезі бориду титану з карбиду титану й карбиду бора в очікуванні виявити поліедричні вуглецеві кластери. Дана реакція добре відома як спосіб одержання міцного, хімічно - й термостійкого матеріалу. Формула хімічної реакції цього процесу синтезу може бути записана так:



І. Методика дослідження й підготовки зразків

Виготовлення вихідних зразків кераміки, що містять вуглець проводили аналогічно способу, описаному в роботі [4]. Шихта це – суміш порошків Ti , B_4C у мольному співвідношенні 2:1. Виготовлення зразків робили методами спікання й гарячого пресування на установці з резистивним нагріванням без захисної атмосфери з температурними режимами від $1100^\circ C$ до $1800^\circ C$, зовнішньому тиску від 0 до 30 МПа й часом витримки від 60 до 2400 с у графітових прес-формах.

Після спікання та гарячого пресування були отримані два типи зразків: масивні (циліндричні зразки діаметром 13 мм і висотою 5-10 мм), які піддавали алмазній обробці для видалення поверхневого шару товщиною 0,5 мм, і порошкоподібні. Після цього зразки досліджували. Фазовий аналіз виготовлених зразків, а також сумішей вихідних порошків здійснювали за допомогою дифрактометра ДРОН-3М (мідне

випромінювання), рентгенограми знімали в кроковому режимі. Дані оброблялися методом порівняння отриманих рентгенограм зі стандартними наборами рентгенівських ліній вихідних фаз. На деяких рентгенограмах зразків (рис. 1) крім графіту був виявлений рентгеноаморфний вуглець (C*).

попередніх робіт [11] відомо, що утворення гало на даних кутах відповідає теоретично розрахованим спектрам поліедричних фулеренів C₂₈. Крім того аморфність даного виду утворень та їх різноманітність засвідчує наявність гало на кутах 2 θ \approx 17-25°.

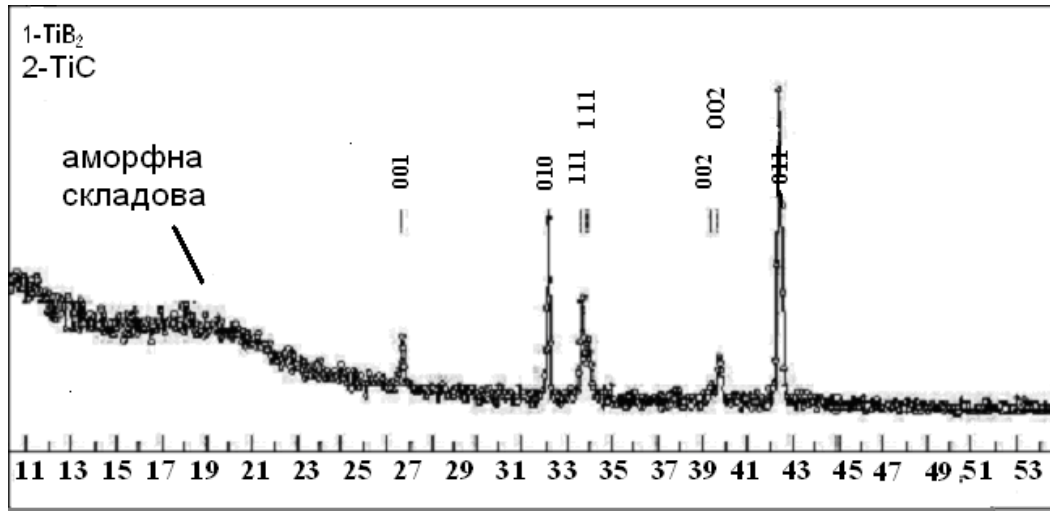


Рис. 1. Рентгенограма зразка 2TiB₂ + 3C*.

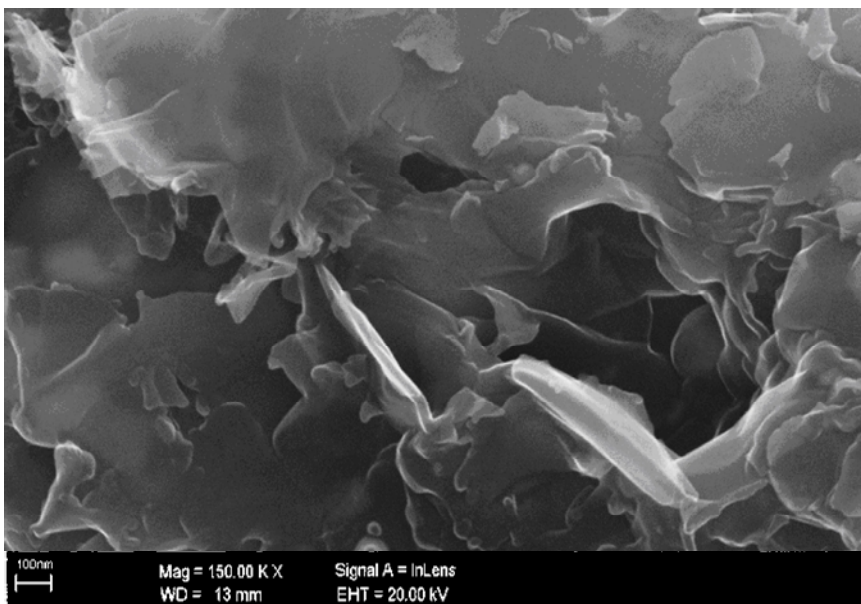


Рис. 2. Графітова фаза вуглецю у вигляді лусочок розмірами від 10 до 1000 нм в масивних зразках 2TiB₂ + 3C*, після хімічного травлення поверхні в розчині 2HNO₃+H₂SO₄.

Охолоджені зразки після гарячого пресування подрібнювали до середнього розміру зерен 1 мкм. Потім проводили екстракцію вуглецевих кластерів витримкою порошку в толуолі марки ч. д. а. протягом 7-14 діб при кімнатній температурі. Розчин наносили на підкладку з монокристалічного кремнію КДБ-40

орієнтації (100). Толуол відганяли під вакуумом при тиску 10⁻¹ мм. рт. ст. Активування підкладки монокристалічного кремнію органічними поверхневими активаторами приводить до значного забруднення спектра, що істотно ускладнює його подальшу ідентифікацію. Також у якості підкладки

був використаний пористий кремній, що привело до забруднення потоку іонів зразка іонами H₂O, N₂, CO₂ тощо.

Мас-спектроскопічні дослідження сухого залишку після випаровування тололу проводили на мас-спектрометрі фірми Bruker Daltonics (Німеччина) Autoflex II, MALDI TOF mass-spectrometer із часопрольотним аналізатором і з використанням ультрафіолетового лазера ($\lambda=337$ нм) і рефлектора (20 кеВ). У якості внутрішнього калібранта був використаний C₆₀. Основні технічні характеристики цього приладу наступні: робочий тиск після заміни зразка (3,2-6,7) * 10⁻⁷ мбар, роздільна здатність $m/\Delta m > 20000$, точність виміру маси > 5000 , чутливість на 1 фмоль: Signal / Noise $> 10:1$, границя виявлення 1-3000 а. о. м. для часу затримки (час у безпольовому просторі) 20 – 110 нс. Діапазон зміни інтенсивності лазерного випромінювання був визначений у межах 10-75 % від максимальної інтенсивності випромінювання, оскільки при більших значеннях відбувалося насичення детектора мас-спектрометра, що унеможливило одержання достовірних даних. Мас-спектри фіксувалися в масовому діапазоні від 0 до 1400 а. о. м., що забезпечувало реєстрацію всіх молекулярних, асоціативних і фрагментарних іонів, як позитивно, так і негативно заряджених.

II. Результати експерименту та їх обговорення

За даними рентгенівського аналізу після гарячого пресування в зразках на основі подвійної суміші 2TiC + B₄C виявлена наявність тільки фази TiB₂ і графіту. Вуглець у вигляді графітної й рентгеноаморфної фаз в отриманих зразках перебуває в суміші із кристалічною фазою TiB₂. Під час гарячого пресування суміші, у якій присутні сполуки Ti і B₄C, відбувається реакція високотемпературного твердофазного синтезу бориди титану з виділенням вуглецю. Як показали дослідження за допомогою растрового електронного мікроскопу ULNRA Plus (Carl Zeiss SMT/NTS), графітова фаза вуглецю має вигляд лусочок розмірами від 10 до 1000 нм (рис.2) на поверхні кристалітів.

У попередніх дослідженнях авторами було показано, що в ході реакції формуються вуглецеві кластери [5]. У ході даної роботи мас-спектри зразків були проаналізовані на наявність гомо- і гетерогенних кластерів, серед яких були виявлені як гомогенні: чистовуглецеві, чистоборні так і гетерогенні: боранні, карборанні, металовмісні кластери. У результаті аналізу експериментальних даних був складений вибірковий мас-спектр всіх чистовуглецевих кластерів (кількістю вуглецевих атомів від $n=4$ до $n=107$).

Отриманий мас-спектр має ряд особливостей. Зокрема, у мас-спектрах спостерігалися кластери, відсутні у вихідних порошках TiC і B₄C, (наприклад, усі з $n \geq 30$), а інтенсивність малих кластерів ($n=7, 14,$

15) значно збільшилася. Утворення таких кластерів можна пояснити виходячи з явлень про структуру реагентів: карбідів бора й титану. Як відомо [6], карбід титану - це речовина, що має просту кубічну ґратку типу NaCl із широкою областю нестехіометричних розчинів (зменшення концентрації C); карбід бора - має ромбічну елементарну комірку, але структурно - це складна речовина, що містить борні ікосаедри, з'єднані між собою триатомними вуглецевими ланцюжками (причому розташування в просторі таких елементів не є однозначно встановленим, рис.3) [7, 8].

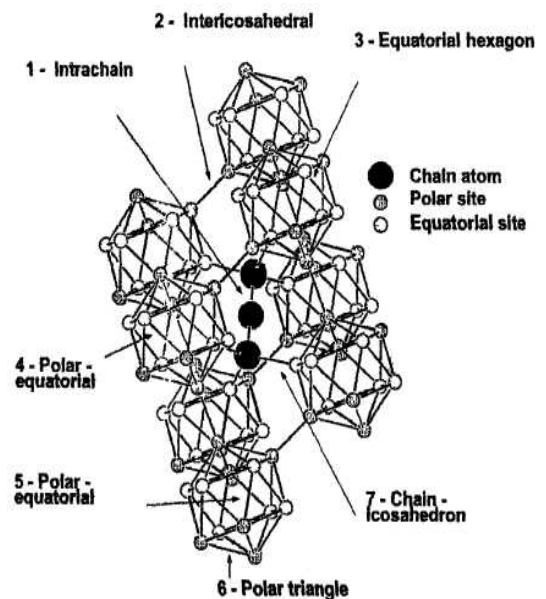


Рис. 3. Просторове розташування атомів карбиду бору.

Якщо в системі порошоків карбідів бора й титану піднімати температуру, то це приводить до порушення стехіометрії TiC [9], а саме до збіднення структури вуглецем, що, дифундуючи, буде насичувати B₄C, тому що в даній структурі можливе заміщення бора вуглецем зі збереженням структури [7]. Такий процес буде йти з витісненням бору, що, реагуючи з титаном, утворює TiB₂. Вуглець при даному процесі потрапляє в структуру по одному атому. Можна припустити, що таке розростання кластера може привести до утворення кластерів як малих розмірів до 12 атомів, так і більших – до 39 атомів. Найпростішою реалізацією такого механізму є кластероутворення з таких елементарних операцій як сполучення двох атомів з утворенням одинарного зв'язку, а потім послідовне додавання до кластера одного атома або двох, з'єднаних таким чином, щоб не руйнувалися зв'язки в даній структурі (рис.3). За допомогою такого механізму, можливо, перейти від кластера з 2 атомами до 33; особливістю даного процесу є те, що всі створювані кластери мають високий ступінь симетрії, у цьому ряді містяться ікосаедр (12 атомів), додекаедр (20 атомів).

У результаті експерименту бачимо, що при збільшенні кількості атомів від одного типу кластера,

що має структуру Платонового тіла [10] до іншого, розподіл потоку інтенсивності іонів, як для позитивних, так і для негативних іонів має вигляд

областей з порівняно високою інтенсивністю, розділених областями з порівняно низькою інтенсивністю.

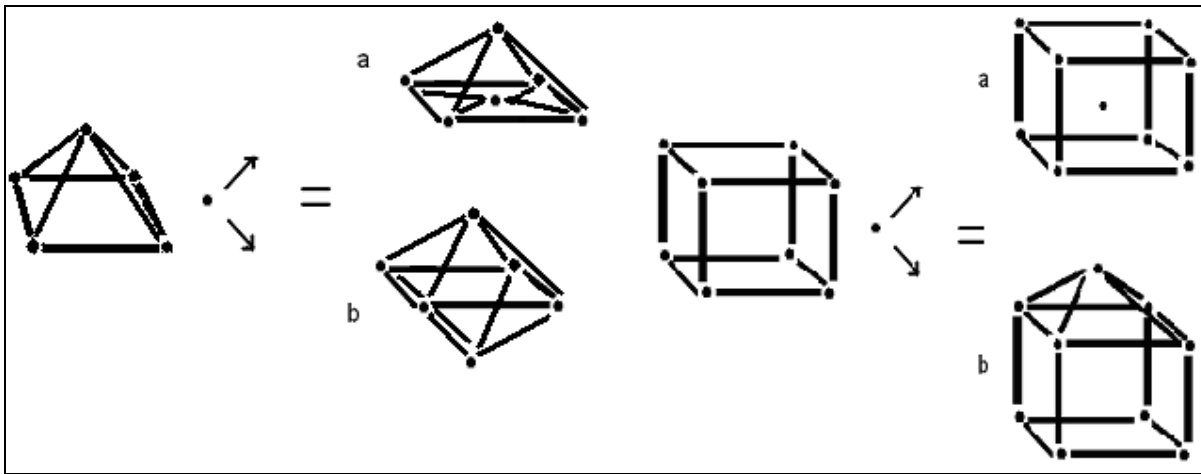


Рис. 4. Моделювання приєднання атома вуглецю до кластерів C_n з $n=8$, $n=5$: а – нестійка й б – стійка структури.

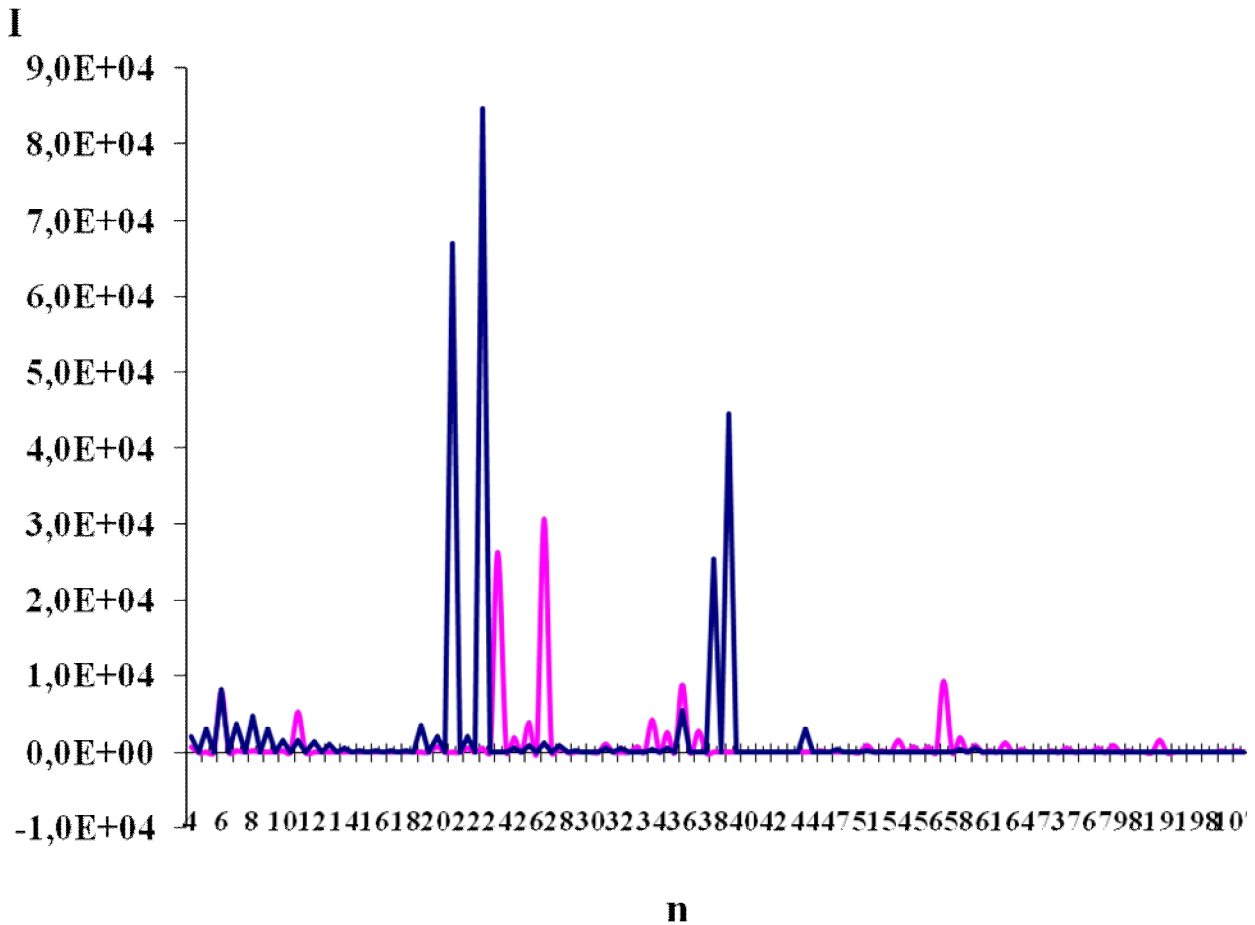


Рис. 5. Узагальнений мас-спектр вуглецевих кластерів, чорна лінія - позитивно, сіра - негативно заряджених кластерів.

Таких груп можна виділити п'ять: з кількістю атомів від 4-12, 19-27, 33-39, 54-62, 79-107; характер розподілу інтенсивності піків успадковується від групи до групи (рис.5).

Особливістю даного виду синтезу є те, що максимальна кількість класичного фулерена C_{60} утвориться у двох різних режимах синтезу: а) температурі $1200^\circ C$, за відсутності зовнішнього тиску й часу витримки 2400 с, б) температурі $1800^\circ C$, тиску 30 МПа й часу витримки 120 с. При цьому, характер залежності кількості атомів у кластері від інтенсивності кластера має істотні розходження: для низькотемпературного режиму спостерігаються три області кластерів – 19-27, 33-39, 54-62, 79-107, з суттєво вищою інтенсивністю; при високотемпературному режимі кластери розміщені відповідно в областях - 19-27, 33-39, 54-62, і в п'ять разів меншою інтенсивністю. Характер піків також неоднаковий: у першому випадку маємо злегка розширені піки, а в другому – з чітким розподілом. Це можна пояснити, аналізуючи механізм реакції [13]. При низьких температурах, $1100-1300^\circ C$ і за відсутності тиску має місце дифузійний механізм транспортування В до поверхні Ті, де відбувається поступове перетворення Ті до TiB_2 , з виділенням вуглецю, що під дією пружних сил, що виникають внаслідок невідповідності між періодами ґраток реагентів і реактанта, дифундує у двох напрямках до поверхні й у середину зерен Ті. Приповерхневі атоми

вуглецю групуються в різні модифікації (графіт, вуглецеві цикли, ланцюжки, кільця), у тому числі й до C_n ($n=4-107$).

Під дією тиску здійснюється більше активне злиття малих кластерів до стійких форм із кількістю атомів $50 \leq n \leq 70$.

Висновки

1. Запропоновано механізм формування вуглецевих кластерів у кераміках типу TiB_2+C^* , що ґрунтується на уявленні про симетрію полідричних вуглецевих кластерів.
2. Показано, що вуглець, який виділяється в ході реакції $2TiC + B_4C = 2TiB_2 + 3C^*$, зосереджений переважно як у вигляді фази графіту, так і у вигляді частково аморфної фази.
3. Доведено, що вуглецева фаза містить також вуглецеві полідричні кластери.
4. Проаналізовано залежності формування вуглецевих кластерів від зовнішніх параметрів (температури, часу ізотермічної витримки, зовнішнього тиску), виділені оптимальні режими формування максимальної кількості фулерена C_{60} ($1800^\circ C$ -60 с-30 МПа, $1200^\circ C$ -2400 с-0 МПа).

- [1] А. П. Шпак, Ю. А. Куницкий, В. А. Карбовский. *Кластерные и наноструктурные материалы*. Академперіодика, Киев.(2001).
- [2] В. В. Скороход, І. В. Уварові, А. В. Рагуля. *Фізико-хімічна кінетика в наноструктурних системах*. Академперіодика, Київ. 180 с. (2001)
- [3] А. И. Быков, И. В. Гриднева. Взаимодействие карбида бора с карбидами титана и циркония под давлением.// *Порошковая металлургия*, (1/2), сс.52-55(1998)
- [4] I.F. Kazo, A.Yu. Popov. Mechanical properties of $TiB_2-TiC-C^*$ ceramic materials// *Functional Materials* 10, No.3, 2003, pp. 503-506.
- [5] И.Ф. Казо, В. А. Покровский, С. Н. Снегирь, Л. А. Капитанчук. Образование углеродных кластеров при твердофазном синтезе керамики TiB_2-C . // *Міжнародна конференція «Сучасні проблеми фізики твердого тіла»*-Київ, стор. 219. (2007).
- [6] Ю. Б. Кузько, Н. Ф. Чабан // *Двойные и тройные системы содержащие бор*. М. (1974).
- [7] F Mauri., N. Vast, J. Ch. Pickard. Atomic Structure of Icosahedral B_4C Boron Carbide from a First Principles Analyses of NMR Spectra// *Physical Review Letters*, **87** (8) (2001).
- [8] R. Lassari, N. Vast, J. M. Besson, S. Barroni. and A. Dal Corso. Atomic Structure and Vibrational Properties of Icosahedral B_4C Boron Carbide.// *Physical Review Letters*, **83**, (16), (1999).
- [9] А. И. Гусев. Превращение беспорядок – порядок и фазовое равновесие в сильно не стехиометрических соединениях// *УФН* **170** (1), сс. 3-40 (2000).
- [10] П. Эткинс, Д. Шрайвер. *Современная неорганическая химия*. Наука, М.(2004).
- [11] А. Н. Еняшин, А. Л. Ивановский. Новые автоинтеркалированные гипералмазы C_{28} , $Ti@C_{28}$ и $Zn@C_{28}$: кристаллическая структура, упругие и электронные свойства // *Письма в ЖТФ*, **86**(8) (2007).
- [12] I. F. Kazo, V. A. Makara, O. D. Mavlanova. The Structural status of carbon in solid-state synthesis ceramics.// *Сборник научных трудов Международной научной конференции «ФММН2009»* 21-23 октября, 2009, Харьков, Украина, т.2
- [13] С.В. Чорнобук, А.Ю. Попов., В.А. Макара, П.П. Когутюк, И.Ф. Казо. Закономерности бесконтактного высокотемпературного взаимодействия между TiC и B_4C // *Сборник тезисов, Пятая Международная конференция «Фазовые превращения и прочность кристаллов»*, 17-21 ноября, 2008, Черноголовка, Россия, с. 122

I.F. Kazo , O.D. Mavlanova

Carbon Clusters are in the Ceramics of TiB₂-C*

*National Taras Shevchenko University of Kyiv, 64, Volodymyrska Street,
01033 Kyiv, Ukraine. t.(044)5262326, Anaskor@i.ua*

The Carbon Clusters in ceramics TiB₂-C*.The carbon polyhedral clusters in solid-state high-temperature synthesis ceramics of the system of TiB₂-C have been examined in this work. The time of flight mass-spectrometry method to the reaction products and modeling reaction process have been used. It is shown, that carbon, segregated during reaction process, mostly concentrated as a graphite phase, and as partially amorphous phase. The carbon phase also contains the carbon polyhedral clusters. The character of dependence of carbon clusters formation from ceramics synthesis conditions has been researched.

Key words: polyhedral clusters, ceramic, carbon.