

30–40% в порівнянні з мікротвердістю чистого срібла, різко знижується пористість покриттів (з 65 до 2 пір на 1 см²), їх зносостійкість підвищується в 5 разів.

Ключові слова: електрохімічне осадження, детонаційні наноалмази, срібні покриття.

The influence of additives on the detonation of diamond quality silver coating. It is shown that the presence of additives in the electrolyte conductivity increases, the microhardness of coatings is increased by 30-40% compared to the microhardness of pure silver, the coating porosity decreases sharply (from 65 to 2 then to 1 cm²), their durability is increased by 5 times.

Key words: electrochemical deposition, detonation nanodiamond, silver coating.

Литература

1. Буркат Г. К. Электроосаждение драгоценных металлов. - СПб.: Политехника, 2009. – 188 с.
2. Буркат Г. К. Серебрение, золочение, палладирование и родирование.–Л.: Машиностроение, 1984. – 86 с.
3. Долматов В. Ю. Ультрадисперсные алмазы детонационного синтеза. – СПб.: Изд-во СПбГПУ, 2003. – 344 с.
4. Долматов В. Ю., Буркат Г. К. Ультрадисперсные алмазы детонационного синтеза как основа нового класса композиционных металл-алмазных гальванических покрытий // Сверхтвердые матер. – 2000. – № 1. – С. 84–95.
5. Получение и свойства электрохимических композиционных покрытий благородными и цветными металлами с ультрадисперсными алмазами детонационного синтеза / В. Ю. Долматов, Г. К. Буркат, В. Ю. Сабурбаев и др. // Сверхтвердые материалы. – 2002. – № 2. – С. 52–57
6. Вячеславов П. М., Шмелева Н. М. Методы испытаний электролитических покрытий. – Л.: Машиностроение, 1977. – 88 с.

Поступила 29.03.2011

УДК 57.08

А. П. Возняковский, д-р хим. наук

*Федеральное унитарное государственное предприятие «НИИ синтетического каучука
им. акад. С. В. Лебедева», г. Санкт-Петербург, Россия*

ДЕТОНАЦИОННЫЙ УГЛЕРОД В ПОЛИМЕРАХ. МОДЕЛЬ УСИЛЕНИЯ

Обсуждаются проблемы использования в полимерном материаловедении мелкодисперсных веществ на примере детонационного наноуглерода. Было показано, что модифицирование полимеров с наноуглеродом привести к росту упруго-прочностных параметров, которые не предсказывается классической теорией усиления. Эти особенности наночастиц должны быть приняты во внимание при использовании в практике нанокомпозитных полимеров.

Ключевые слова: детонационные наноалмазы, усиление модели, полимерные нанокомпозиты, полимерные пленки.

Перед современным материаловедением жестко стоит проблема создания материалов нового поколения. В частном случае полимерного материаловедения, исчерпание мономерной и каталитической базы, приводит к необходимости создания композиционных материалов. При этом наиболее перспективными считаются исследования по созданию полимерных нанокомпозитов [1].

Следует отметить, что реальные композиционные эластомерные материалы, находящие промышленное применение, по большей части представляют собой многокомпонентные системы (от 5–6 до 20 компонентов). Выбор ингредиентов, оптимизация состава и режима формирования вулканизационной сетки требуют значительных временных и материальных затрат. В этой связи, наиболее целесообразна работа по выведению на новый уровень свойств материалов уже применяемых на практике, а не создание полностью оригинальных компаундов. В настоящее время превалирует мнение, что основным фактором, определяющим эффективность усиления полимеров

дисперсными наполнителями, является их удельная поверхность. Количественно эти предсказания опираются на известное соотношение термодинамики Гиббса:

$$dG = -SdT + VdP + \sigma ds.$$

Уравнение предсказывает линейную связь приращения энергии Гиббса с поверхностной энергией (σ) и площадью поверхности вещества (s). В настоящее время экспериментально продемонстрировано, что уравнение справедливо до некоторого порогового значения удельной поверхности, превышение которого приводит к нелинейным изменениям свойств материала. Проведенные расчеты предсказывают, что использование наполнителей, дисперсность частиц которых лежит в области наноразмеров (10-100)нм, позволит реализовать значительный эффект усиления и, соответственно, надеяться на получение материалов нового поколения. Расчетное количество наноразмерных частиц, обеспечивающих необходимый уровень прочностных параметров, должно быть в пределах от 0.01 до единиц массовых процентов.

Интуитивно невозможно предсказать какие параметры материала изменятся наиболее значимо. Как правило, основные ожидания связывают с ростом комплекса упруго-прочностных параметров. В качестве феноменологических моделей часто используют концепцию континуальной структуры дисперсно-наполненных материалов. Модели связывают достижение эффекта усиления при наполнении полимера с межфазными явлениями. При этом исходят из естественного предположения, что с ростом дисперсность частиц растет и удельная поверхность и, соответственно, возрастает вклад межфазных явлений в суммарную энергию Гиббса. Косвенным доказательством этого предположения служат экспериментальные наблюдения, демонстрирующие, что при наполнении полимеров частицами фрактальной организации возможен рост прочностных параметров значительно большей степени, чем при наполнении частицами такой же дисперсности, но другой внутренней организацией.

Однако большой экспериментальный материал, накопленный к настоящему времени демонстрирует внутренние противоречия принятых моделей. Так нами экспериментально показано, что при использовании высокодисперсного детонационного углерода (ДУ)¹ в качестве модификатора рост прочностных параметров не сопровождается падением эластичности [2]. Наоборот, эластичность может сохраниться на уровне ненаполненных полимеров. Такой характер изменения комплекса упруго-прочностных параметров композиционного материала указывает на то, что нет прямой корреляции между удельной поверхностью наполнителя и эксплуатационными параметрами материала.

Цель настоящей работы – получение экспериментальных данных по влиянию модифицирующих добавок высокодисперсных веществ на комплекс упруго-прочностных параметров полимерных материалов, необходимых для уточнения рабочих моделей усиления.

Материалы и методы исследования

Полимер. В качестве полимерной матрицы использовали полиблочный полисилоксановый сополимер лестничного фенилсилсесквиоксана и полидиметилсилоксана. Выбор полимера обусловлен тем, что он является удобной моделью микрогетерогенных систем.

ДНА. Для исследования использовали детонационный углерод, синтезированные фирмой «Электрохимприбор» (г.Лесное, Россия);

Получение фракций ДНА. Для получения фракций ДНА с различной дисперсностью использовали прием разрушения агрегатов сухих порошков ДНА заменой поверхностных функциональных групп с лабильным протоном на диметилсилоксановые реакцией силилирования. Для этого исходный порошок ДНА сушили при высоком вакууме 350 °С в течении 4 часов. Затем ДНА обрабатывали эквимольной смесью Me_3SiCl : $(Me_3Si)_2NH$, где $Me = -CH_3$. [3]. Модифицированные ДНА распределяли в толуоле и выдерживали в поле УЗ 10 минут. Полученную суспензию центрифугировали (6000 об/мин; 2 часа). Полученный осадок декантировали (ДНА-1) от устойчивой суспензии (ДНА-2). В результате описанной процедуры получали две фракции: условно, «низкодисперсную», ДНА-1, и «высокодисперсную», ДНА-2.

Определение дисперсности частиц ДНА. Методом динамического светорассеяния было установлено, что низкодисперсная фракция (ДНА-1) содержит частицы в интервале размеров (200–600) нм. В свою очередь высокодисперсная фракция (ДНА-2) включает частицы в интервале размеров (10–100) нм.

¹ Детонационный углерод – продукт подрыва смесевых взрывчатых веществ при отрицательном кислородном балансе. Наиболее часто употребляемый синоним – алмазная шихта.

Формирование пленок. Пленки были получены методом сухого формования. Навеску ПФС – ПДМС растворяли в толуоле. В раствор полимера добавляли суспензию фракции ДНА и сшивающий агент; затем подвергали воздействию поля УЗ в течении 5 мин. В качестве генератора ультразвука использовали источник ванного типа Branson (220 В, 50 Вт.). Полученную композицию переносили на целлофановую подложку и сушили при 40 °С. Окончательно досушивание пленок производилось в термостате при температуре 170°С в течении 3ч.

Определения показателей механических свойств. Подготовка образцов осуществлялась в соответствии с ГОСТ 270-75. Испытания осуществлялись на разрывной машине Н10КТ фирмы «Tinius Olsen». Погрешность измерений – 1%. В ходе выполнения испытаний определялись такие параметры напряжение при удлинении 30%, 100%, 200%, 300%; условная прочность при разрыве, относительное удлинение при разрыве.

Расчет значений поверхностной энергии. Значения γ_L получены методом обращенной газовой хроматографии. Методика эксперимента описана ранее в [4].

Результаты и их обсуждение

На первом этапе мы определили поверхностные характеристики частиц фракций ДНА-1 и ДНА-2. Полученные данные сведены в табл. 1.

Таблица 1. Поверхностное натяжение γ_L , «низко-» (ДНА-1) и «высокодисперсных» (ДНА-2) фракций ДНА

Т°С	γ_L , мН/м	
	ДНА-1	ДНА-2
50,0	40,8	9,9
55,0	44,3	10,1
60,0	44,0	10,9

Анализ данных табл. 1 позволяет сделать вывод, что выделенные фракции ДНА различаются не только по дисперсности, но и по поверхностным характеристикам. Причем рост дисперсности приводит к снижению поверхностной энергии. Следует отметить, что значение поверхностной энергии ДНА-1 совпадает со значениями γ_L высокодисперсной двуокиси кремния, широко используемой в полимерном материаловедении [5]. Полученная нами экспериментально связь дисперсности с поверхностными характеристиками частиц хорошо совпадает с выводами работы [6].

Полученные фракции были использованы для получения пленок соответствующих композиционных материалов. Были получены значения комплекса упруго-прочностных параметров соответствующих нанокompозитов. Для большей наглядности и удобства анализа, исходные данные пересчитаны так, чтобы получить значения абсолютного отклонения параметров композиционных материалов (в процентах) от ненаполненной пленки. Рассчитанные значения сведены в таблицах 2 и 3.

Таблица 2. Отклонение значений прочностных параметров пленок композитов с различным наполнением по ДНА-1 от исходных значений (ненаполненная пленка)

Добавка ДНА-1, % мас	Отклонение параметров от исходных значений, %					
	Напряжение при деформации				Напряжение при разрыве	Относительное удлинение
	30 %	100 %	200%	300%		
0,01	26,0	12,9	4,9	0,8	4,4	15,7
0,05	19,1	12,4	8,3	6,0	9,6	7,9
0,10	4,2	6,7	7,8	8,3	7,0	4,2
0,50	15,0	14,0	12,9	12,6	6,3	-10,9

Проанализируем данные табл. 2. Так отметим, что введение в полимерную матрицу ультрамалой добавки ДНА-1 (0,01 % мас) приводит к росту регистрируемых прочностных параметров. Максимальные значения приходятся на деформации до 100%, то есть на значения деформации наиболее важных с практической точки зрения. Ранее нами показано, что для получения сопоставимого эффекта усиления при использовании высокодисперсных частиц SiO₂ (Аэросил-300) такой же дисперсности необходимо наполнение (30-40)% мас [7]. Также отметим, рост прочностных параметров сопровождается и ростом относительного удлинения (на 15,7%).

Увеличение добавки ДНА-1 приводит к неоднозначным результатам. Непротиворечиво можно утверждать, что изменение концентрации ДНА-1 в матрице полимера приводит к существенному изменению супрамолекулярной организации композита и, соответственно, отражается в значениях комплекса упруго-прочностных параметров. Более четко прослеживается связь величины добавки с значением относительного удлинения. С увеличением добавки относительное удлинение падает. Следует отметить, что при концентрации добавки, равном 0,05 % мас значение относительного удлинения становится ниже значения ненаполненного композита. Однако одновременно возрастают прочностные параметры композита.

В табл. 3 приведены изменения (в процентах от исходных значений) прочностных параметров пленок композитов с различным наполнением по ДНА-2 («высокодисперсных»).

Таблица 3. Отклонение значений прочностных параметров пленок композитов с различным наполнением по ДНА-2 от исходных значений (ненаполненная пленка)

Добавка ДНА-2, % мас	Отклонение параметров от исходных значений, %					
	Напряжение при деформации				Напряжение при разрыве	Относительное удлинение
	30 %	100 %	200 %	300 %		
0,01	0,50	0,10	0,50	0,80	4,4	-0,5
0,10	1,46	2,38	2,29	1,6	4,4	-2,2
0,50	1,68	2,51	3,51	5,6	-9,6	-4,0

Данные таблицы 3, демонстрируют, что модификация полимера ДНА-2 практически не сказывается на физико-механических параметрах пленок.

Сопоставление данных таблиц 2 и 3 позволяет заключить, что при использовании в качестве наполнителей частиц нанодисперсного диапазона нет прямой корреляции прочностных свойств композиционного материала с удельной поверхностью наполнителя. В этом случае определяющим становятся энергетические параметры поверхности. То есть дисперсность вещества не должна быть выше некоторого порогового значения, при котором нивелируется энергетическое различие поверхностных и объемных атомов (в нашем случае ниже 100 нм).

Модель усиления. Выдвинем некоторые феменологические предположения, которые на наш взгляд позволяют объяснить экспериментальные наблюдения. Как на основу, мы опирались структурно-информационную модель, развитую в работах В. Б. Алесковского и его школы [9–13]. В рамках этой модели, макрочастица это твердое тело минимального размера, т.е. надмолекула, которая замыкает ряд нанометровых частиц, и затем, по мере возникновения этих частиц, вбирает их в себя. Таким образом, процесс постепенного роста частиц, является процессом последовательного ассоциирования наночастиц - квантовых частиц, и образования надмолекул – гомологов соответствующего надмолекулярного вещества. Этот процесс приводит к накоплению частицей избыточной информации.

Отметим, что непротиворечиво можно утверждать, что, с точки зрения материаловедения, важна не только дисперсность частицы, но и предыстория ее происхождения. Так, в рамках структурно-информационной модели, достижение высокой дисперсности частиц по технологии «сверху-вниз» приводит к росту энтропии и, соответственно, уменьшению информации системы. И, наоборот, технология «снизу-вверх» приводит к уменьшению энтропии и накоплению информации.

Формирование устойчивой системы при введении ансамбля нанодисперсных частиц в полимерную матрицу (то есть формирование материала) термодинамически выгодно при снижении суммарной энергии Гиббса. В рассматриваемом случае это будет приводить усреднению информации

по объему полимера за счет роста энтропии ансамбля частиц и ее снижению (то есть формирования некоторых надмолекулярных структур) в полимерной дисперсионной среде. Окончательно сформированная супрамолекулярная организация полимерного материала обуславливает рост прочностных параметров, но механизм этого роста не коррелирует с площадью поверхности дисперсной фазы.

Обобщая приведенный материал, отметим. Ясно, что промышленность нанодисперсных веществ только тогда будет иметь перспективы развития, когда будет выпускать вещества, отвечающие потребностям рынка. Это будет возможно, когда будет сформулирована предсказательная модель влияния нанодисперсных частиц на окружающую среду.

Выводы

Разработана методика фракционирования ДНА в области субмикронных размеров.

Продемонстрировано, что «высокодисперсная» фракция, в отличие от «низкодисперсной» не позволяет достичь эффекта усиления при использовании в качестве модификаторов полимеров. Следовательно, необходимо формировать не максимальную, а оптимальную дисперсность частиц.

ДНА можно рассматривать как инициатор процессов самоорганизации в дисперсионной среде.

Обговорюються проблеми використання в полімерному матеріалознавстві дрібнодисперсних речовин на прикладі детонаційного нановуглецю. Було показано, що модифікування полімерів нановуглецем може привести до зростання пружно-міцносних параметрів, що не передбачається класичною теорією посилення. Ці особливості наночастинок повинні бути прийняті до уваги при використанні у практиці нанокompозитних полімерів.

Ключові слова: детонаційні наноалмази, посилення моделі, полімерні нанокompозити, полімерні плівки.

The problems of fine dispersed substance utilization in polymeric material science by example of detonation nanocarbon are discussed. It was shown, that the modification of polymers with nanocarbons result in a growth of strain – stress parameters that not predicted by the classical reinforcement theory. These peculiarities of nanoparticles must be taken into account when used in practice of polymer nanocomposite.

Key words: Detonation nanodiamonds, Reinforcement model, Polymer nanocomposites, Polymer films.

Литература

1. Нанотехнология в ближайшем десятилетии./ Под. ред. Рокко М. К., Уильямс Р. С., Аливисатос П. – М.: «Мир», 2002. – 292 с.
2. Возняковский А. П. Детонационный нанокремний как физический модификатор эластомеров. Реологические свойства // Материалы 25 симпозиума по реологии. 5 – 10 сентября 2010г. г.Осташков. – С.77–79.
3. Возняковский А. П., Криворучко Е. М. Сорбционные свойства и супрамолекулярная организация дисперсионной среды полиблочных полисилоксановых сополимеров //Высокомолек. соед., А. – 2003. – 45, № 2. – С. 272–282.
4. Неверовская А. Ю., Возняковский А. П., Долматов В. Ю. Структура дисперсионной среды и седиментационная устойчивость суспензий наноалмазов детонационного синтеза // Физика твердого тела. –2004. –№ 4. – С. 646–648.
5. Возняковский А. П., Качальников А. Ю., Солодкий В. В. Расчет поверхностных характеристик наноразмерных веществ (метод обращенной газовой хроматографии) //Породоразрушающий и металлообрабатывающий инструмент – техника и технология его изготовления и применения: Сб. научн. тр. – Вып. 9. К.: ИСМ им. В.Н.Бакуля НАН Украины, 2006. – С. 237–242.
6. Chang-Wan Won, Bernard Siffert Preparation by sol-gel method of SiO₂ and mullite (3Al₂O₃, 2SiO₂) powders and study of their surface characteristics by inverse gas chromatography and zetametry // Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects. – 1998. – 131, N 1–3 P. 161–172.
7. Магамедов М. Н. О поверхностной энергии нанокристалла // Журн. физ. химии. – 2005. –7 9, № 5. – С. 829–838.
8. Возняковский А.П. Самоорганизация в нанокompозитах на основе наноалмазов детонационного синтеза //ФТТ. – 2004. – № 4. – С. 629–632.
9. Алесковский В. Б. Курс надмолекулярных соединений: Учеб.пособие. –Л.: Изд-во Ленгосуниверситета, 1990. – 284 с.

10. Алесковский В. Б. Стехиометрия и синтез твердых соединений. – Л.: Наука, 1976. – 140 с.
11. Алесковский В. Б. Химия твердых веществ. – М.: Высшая школа, 1978. – 258 с.
12. Кольцов С. И. Химическое конструирование твердых веществ. – Л.: Изд-во ЛТИ им. Ленсовета, 1990. – 48 с.
13. Алесковский В. Б. Химия надмолекулярных соединений: Учеб. пособие. – СПб: Изд-во С.-Петербург. ун-та, 1996. – 256 с.

Поступила 29.06.11

УДК 621.921.34:621.921.34

Е. Е. Ашкинази¹, канд. техн. наук; А. А. Шульженко², член-корр. НАН Украины; В. Г. Ральченко¹,
А. П. Большаков¹, кандидаты физико-математических наук; В. И. Конов¹, член-корр. РАН;
А. Н. Соколов², В. Г. Гаргин², кандидаты технических наук

¹Институт общей физики им. А. М. Прохорова РАН, г. Москва

²Институт сверхтвердых материалов им. В. Н. Бакуля НАН Украины, г. Киев

ВЛИЯНИЕ СКОРОСТИ РОСТА CVD-АЛМАЗА ИЗ МЕТАН ВОДОРОДНОЙ СМЕСИ В СВЧ РАЗРЯДЕ НА СВОЙСТВА АРМИРУЮЩЕЙ КОМПОНЕНТЫ ГИБРИДНОГО АЛМАЗНОГО КОМПОЗИЦИОННОГО МАТЕРИАЛА (ГАКТМ)

В настоящей работе представлены результаты по эмиссионно-спектроскопическим исследованиям СВЧ плазмы в процессе газофазового роста CVD алмаза при осаждении поликристаллических алмазных пластин на кремниевых подложках, а также по исследованию морфологических особенностей получаемых из них армирующих вставок ГАКТМ.

Ключевые слова: CVD алмаз, газофазового рост, ростовая поверхность.

Созданный в ИСМ им. В.Н.Бакуля НАНУ совместно с ИОФ РАН новый износостойкий гибридный термостойкий алмазный композит имеет градацию твердости 50/120–140 ГПа [1]. При этом твердость 50 ГПа обеспечивается прочностью связей алмаз–алмаз при консолидации алмазных порошков в термостабильном поликристаллическом алмазном композите АКТМ, содержащем в межзеренном пространстве карбидкремниевую связку. Большие значения твердости принадлежат CVD алмазной армирующей компоненте ГАКТМ, имеющей исходную твердость ~75 ГПа. В процессе баротермического спекания её твердость возрастает более, чем на 20–80%, достигая твердости 105–140 ГПа, как видно верхнее значение выше, чем у твердой грани природного алмаза. Предел твердости 140 ГПа относится к CVD алмазной вставке замедленного роста, так называемого «светлого алмаза оптического качества», а твердость 105–115 ГПа относится к «черному алмазу – black diamond» быстрого роста [2]. Их отличие состоит в степени совершенства выращенного материала, содержания структурных дефектов и определяется скоростью роста CVD-алмаза из метан-водородной смеси в СВЧ разряде.

За последние 10–15 лет, благодаря развитию технологии выращивания алмазных покрытий и пластин из газовой фазы (метод CVD – chemical vapor deposition), этот уникальный материал стал доступным и востребованным для многих областей, где используются экстремальные свойства алмаза. Метод синтеза алмаза из СВЧ плазмы (MPCVD) в смесях углеводородов (метана) и водорода обеспечивает наивысшую чистоту материала среди других известных CVD методов и позволяет получать поли- и монокристаллический алмаз с минимальным содержанием примесей бора и азота (менее 100 ppb) [3] т.е. на 1–2 порядка ниже, чем для лучших природных кристаллов или синтезируемых при высоких давления и температурах (метод HPHT). В современных СВЧ плазмохимических реакторах можно получать пластины CVD алмаза толщиной от нескольких нанометров до нескольких миллиметров, толстые (> 300 мкм) структурно-совершенные CVD слои и отделенные от подложки алмазные пластины. Важным направлением современных исследований в технологии CVD алмаза является получение поликристаллического алмаза инструментального назначения, в частности для получения CVD армирующей компоненты ГАКТМ. Однако широкому