

05

## Некоторые особенности прочности углеродных усов при растяжении

© В.А. Городцов, В.А. Готлиб, Д.С. Лисовенко, Р.Л. Салганик

Институт проблем механики РАН, Москва, Россия  
Холонский академический институт технологии,  
58102, Холон, Израиль  
E-mail: lisoventk@ipmnet.ru

Поступило в Редакцию 17 апреля 2006 г.

Дается краткий анализ прочностных свойств нитевидных кристаллов графитоподобных материалов, отличающихся слоистым строением и большой анизотропией механического поведения. Для модельного примера тонких стержней (микро- и наномасштабов) из такого материала выявлены особенности статического прочностного поведения при растяжении стержней, обусловленные конкуренцией расслаивания и относительного сдвига соседних графеновых слоев.

PACS: 62.25.+g

Все большее внимание исследователей привлекают различные аллотропные состояния и геометрические формы слоистых материалов типа графита. Нитевидные волокна из таких материалов обладают важными для приложений механическими и другими свойствами. Основу структуры многих микро- и наномасштабных графитовых усов, как и графита, составляют прочные графеновые слои, относительно слабо связанные между собой ван-дер-ваальсовыми силами. В различных условиях могут образовываться круговые цилиндрические, торообразные и конические трубки, свитко- и лентообразные, спиральные и жгутообразные пластинчатые стержни. Общность графитоподобного слоистого атомного строения роднит их и в отношении упругих и прочностных свойств. Вместе с тем механические характеристики сильно меняются с изменением ориентации структуры и геометрической формы нано- и микрообразцов. Ограничимся здесь обсуждением механических свойств простейшего типа усов однородного пластинчатого строения, которые можно представлять как тонкие графитовые стержни, вырезанные из монокристаллов гексагонального графита.

Хорошо известно, что анизотропия монокристаллов гексагонального графита сильно отражается на их упругих свойствах (согласно работе [1], имеются следующие различия в пяти коэффициентах жесткости  $c_{11} = 1060$  GPa,  $c_{12} = 180$  GPa,  $c_{33} = 36.5$  GPa,  $c_{13} = 15$  GPa,  $c_{44} \approx 0.18-0.35$  GPa). Сильно сказывается она также на прочности и других свойствах.

Прочностные характеристики углеродных стержней меняются при изменении ориентации кристаллографической системы координат монокристаллического графита относительно оси стержня (направления его вырезки, направления его растяжения). В случае однородного продольного растяжения тонкого стержня вдоль оси  $z$  отлична от нуля лишь одна компонента напряжений  $\sigma_{zz} = p$ . Предположим, что среди осей лабораторной системы координат  $x, y, z$  и кристаллографических осей  $x^1, x^2, x^3$  совпадают оси  $y$  и  $x^2$ . Тогда отклонение оси стержня  $z$  от кристаллографической  $c$ -оси кристалла, ортогональной графеновым плоскостям, можно характеризовать одним углом поворота  $\theta$  вокруг оси  $y = x^2$ . Такой поворот от кристаллографических осей к лабораторным осям описывается матрицей поворота вида

$$\begin{pmatrix} \cos \theta & 0 & -\sin \theta \\ 0 & 1 & 0 \\ \sin \theta & 0 & \cos \theta \end{pmatrix}.$$

Она задает преобразование всех тензорных характеристик и определяющих уравнений от кристаллографической к лабораторной системе координат.

В отношении упругих свойств отметим, что если стержень из гексагонального кристалла вырезан вдоль кристаллографической  $c$ -оси ( $\theta = 0$ ), то модуль Юнга  $E$  оказывается равным  $c_{33} \approx 36$  GPa. Если же стержень вырезается вдоль базисных плоскостей (тогда  $c$ -ось ортогональна оси растягиваемого стержня, так что  $\theta = \pi/2$ ), то получаем модуль Юнга равным  $c_{11} \approx 1$  GPa. Таким образом, имеем почти тридцатикратное различие. Деформация при таких ориентациях имеет бессдвиговой характер (при других это не так).

Сильная анизотропия атомарного строения графитоподобных стержней находит отражение и в прочностных свойствах. Благодаря высокой величине силы ковалентной связи между углеродными атомами в

графеновых плоскостях и гораздо меньшим ван-дер-ваальсовым силам взаимодействия между плоскостями наибольшей прочностью при растяжении будут обладать стержни, вырезанные вдоль графеновых плоскостей. Оценка ее по одной десятой доле от модуля Юнга в соответствии с так называемой „теоретической (идеальной) прочностью“, определяемой в рамках крайне упрощенных атомных представлений,

$$\sigma_0 \sim \frac{1}{10} E \left( \theta = \frac{\pi}{2} \right) = \frac{c_{11}}{10} \approx 100 \text{ GPa}$$

оказывается достаточно реалистичной. Эта величина гораздо выше прочности обычных материалов, для которых типичной является величина в 10 МПа–1 GPa. Несколько выше она и значения прочности при растяжении 20 GPa для углеродных усов микронных диаметров [2], но близка к экспериментально найденным в [3–5] величинам прочности при растяжении углеродных нанотрубок. Отраженный здесь масштабный эффект демонстрирует также увеличение роли дефектов структуры с ростом размеров образцов. Расчеты прочности свободных от дефектов нанотрубок подтверждают наибольшую из обсуждаемых оценок.

Из-за более слабых ван-дер-ваальсовых сил сцепления между графеновыми плоскостями прочности их нормального расслаивания и тангенциального относительного скольжения будут гораздо меньшими. Для стержня, вырезанного так, что кристаллографическая  $c$ -ось направлена вдоль растягиваемого стержня, бездефектный материал характеризуется прочностью расслаивания, гораздо меньшей традиционной оценки теоретической прочности в одну десятую соответствующего модуля Юнга  $\sim E(\theta = 0)/10 = 0.1c_{33} \approx 3.6 \text{ GPa}$  (что уже само по себе в 30 раз меньше предыдущей оценки). Если оценивать прочность нормального расслаивания графеновых плоскостей по максимуму межатомных ван-дер-ваальсовых сил, то находим еще почти на два порядка меньшее значение

$$\sigma_c \approx 50 \text{ МПа.}$$

Что касается сдвиговой прочности графитоподобных структур, то уже в давних исследованиях монокристаллов графита были экспериментально определены низкие значения из диапазона 0.25–0.75 МПа [6] (близкие цифры приводятся и в монографиях по графиту [7,8]). Недавние измерения для гораздо более мелкомасштабных и менее дефектных

углеродных нанотрубок указывают еще несколько меньшие значения сдвиговой прочности 0.08–0.3 МПа [9]. Такие значения гораздо ниже „теоретической сдвиговой прочности“, оцениваемой на основании упрощенных молекулярных представлений (по Френкелю):

$$\sim \frac{G}{10} = \frac{c_{44}}{10} \approx 20\text{--}40 \text{ МПа.}$$

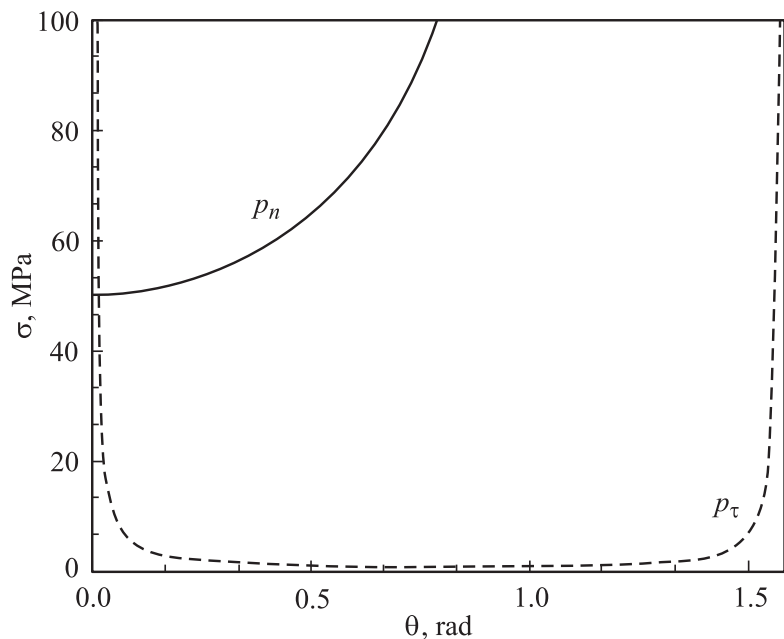
Ввиду больших вышеуказанных значений прочности растяжения графеновых плоскостей далее будем предполагать ковалентные межатомные  $C$ -связи вообще не разрушаемыми (идеально прочными). Тогда характер прочности при растяжении нитевидного кристалла (в виде тонкого стержня, вырезанного из графитового кристалла) будет определяться конкуренцией расслаивания графеновых плоскостей и их относительного соскальзывания, т.е. двумя параметрами прочности расслаивания и соскальзывания графеновых плоскостей  $\sigma_c$ ,  $\tau_c$  и углом их ориентации по отношению к оси растяжения. Если кристаллографическая  $c$ -ось составляет угол  $\theta$  с осью растягиваемого стержня, то расслаивание графеновых плоскостей будет происходить при достижении растягивающей силой на единицу площади сечения основания стержня величины (угловая зависимость здесь определяется тензорным законом преобразования компонент напряжений при повороте системы координат)

$$p_n = \frac{\sigma_c}{\cos^2 \theta}. \quad (1)$$

С другой стороны, аналогично скольжение графеновых плоскостей будет происходить при достижении усилия

$$p_\tau = \frac{2\tau_c}{\sin 2\theta}. \quad (2)$$

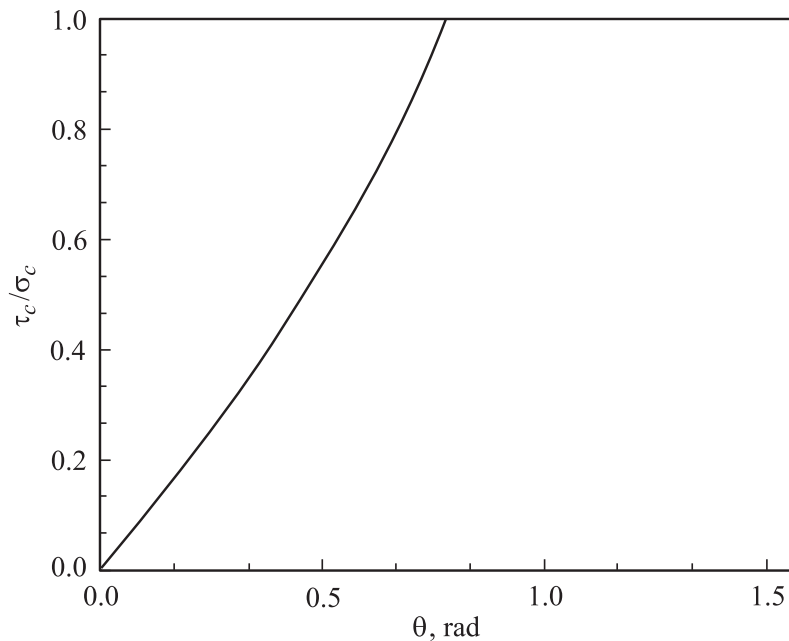
На рис. 1 представлены эти две угловые зависимости при выборе основных параметров  $\sigma_c = 50$  МПа,  $\tau_c = 0.5$  МПа в соответствии с обсуждавшимися выше экспериментальными значениями. Из этого рисунка ясно, что лишь для ориентаций с очень малыми углами можно ожидать преимущества расслаивания перед сдвигом. Таким образом, в большинстве случаев прочность будет связана со скольжением графеновых плоскостей относительно друг друга. Изменение критического угла  $\theta_c$ , характеризующего смену режима, с изменением отношения основных



**Рис. 1.** Угловые зависимости напряжения в стержне при прочности расслаивания ( $p_n$ ) и сдвиговой прочности ( $p_\tau$ ).

прочностных параметров  $\tau_c/\sigma_c$  представлено на рис. 2 (он графически отражает элементарную зависимость  $\tau_c/\sigma_c = \operatorname{tg} \theta_c$ ). Здесь отдельно следует отметить случай стержней, в которых графеновые плоскости располагаются почти параллельно их оси (т.е.  $\theta \approx \pi/2$ ), так что существуют графеновые слои, одновременно входящие в нижний и верхний захваты испытательной машины. В силу большой прочности ковалентных связей в графеновой плоскости прочность растяжения таких стержней будет аномально большой.

Относительный вес нормального расслаивания будет нарастать по мере увеличения степени дефектности материала. С накоплением дефектов характеризующий расслаивание прочностный параметр  $\sigma_c$ , как правило, падает, в то время как параметр сдвиговой прочности  $\tau_c$  быстро растет. Тем самым, сильно растет отношение  $\tau_c/\sigma_c$  и соответ-



**Рис. 2.** Критический угол одновременного нормального расслаивания и скольжения графеновых слоев.

ственно критический угол  $\theta_c$ . Особенно быстрый рост этого отношения можно ожидать при появлении в материале небольшой концентрации дефектов типа поперечных ковалентных сшивок между графеновыми плоскостями. При этом конкуренция между расслаиванием и скольжением графеновых слоев увеличивается.

Следует отметить теоретический характер проведенного анализа конкурирующих механизмов разрушения. Сопоставление с экспериментальными данными пока невозможно из-за отсутствия последних.

Работа выполнена в рамках программы фундаментальных исследований ОЭМПУ РАН № 13 и при частичной поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проект 05-01-00954).

## Список литературы

- [1] *Blakslee O.L., Proctor D.G., Seldin E.J.* et al. // *J. Appl. Phys.* 1970. V. 41. N 8. P. 3373–3382.
- [2] *Bacon R.* // *J. Appl. Phys.* 1960. V. 31. N 2. P. 283–290.
- [3] *Yu. M.-F., Lourie O., Duer M.J.* et al. // *Science.* 2000. V. 267. N 5453. P. 637–640.
- [4] *Yu. M.-F., Files B.S., Arepalli S.* et al. // *Phys. Rev. Lett.* 2000. V. 84. N 24. P. 5552–5555.
- [5] *Demczyk B.G., Wang Y.M., Cummings J.* et al. // *Mater. Sci. Eng. Ser. A.* 2002. V. 334. P. 173–178.
- [6] *Soule D.E., Nezbeda C.W.* // *J. Appl. Phys.* 1968. V. 39. N 11. P. 5122–5139.
- [7] *Reynolds W.N.* Physical properties of graphite. Amsterdam-L.-N.Y.: Elsevier, 1968.
- [8] *Kelly B.T.* Physics of graphite. L.: Applied Science, 1981.
- [9] *Yu. M.-F., Yakobson B.I., Ruoff R.S.* // *J. Phys. Chem. Ser. B.* 2000. V. 104. N 37. P. 8764–8767.