**Девятая Международная конференция**
**«Углерод: фундаментальные проблемы науки,**
**материаловедение, технология»**

# СБОРНИК ТЕЗИСОВ ДОКЛАДОВ

**Москва, г. Троицк, Октябрьский проспект, д. 12**

## ОРГАНИЗАТОРЫ И СПОНСОРЫ

Министерство образования и науки Российской Федерации

Российский фонд фундаментальных исследований

Общероссийская общественная организация специалистов
в области углерода и углеродных материалов
«Углеродное общество»

ФГБНУ «Технологический институт сверхтвердых
и новых углеродных материалов»
(ФГБНУ ТИСНУМ)

ЗАО «УНИХИМТЕК»

ОАО «Научно-исследовательский институт
конструкционных материалов на основе графита»
(ОАО «НИИграфит»)

ОАО «Научно-исследовательский институт природных,
синтетических алмазов и инструмента»
(ВНИИАЛМАЗ)

Закрытое акционерное общество
«ЭНЕРГОПРОМ МЕНЕДЖМЕНТ»

# СОСТАВ
## Организационного комитета по проведению 9-й Международной конференции «Углерод: фундаментальные проблемы науки, материаловедение, технология»

Сопредседатели Оргкомитета:

| | | |
|---|---|---|
| БЛАНК Владимир Давыдович | – | д.ф.-м.н., Президент Общероссийской общественной организации специалистов в области углерода и углеродных материалов «Углеродное общество», ФГБНУ ТИСНУМ, г. Москва |
| АВДЕЕВ Виктор Васильевич | – | д.х.н., Генеральный секретарь Общероссийской общественной организации специалистов в области углерода и углеродных материалов «Углеродное общество», ЗАО «Унихимтек», г. Москва |

Члены Оргкомитета:

| | | |
|---|---|---|
| АНЦИФЕРОВ Владимир Никитович | – | академик РАН, Руководитель Пермского регионального отделения Углеродного общества и член Правления Общероссийской общественной организации специалистов в области углерода и углеродных материалов «Углеродное общество», НЦ «Порошковая металлургия», г. Пермь |
| ВИТЯЗЬ Пётр Александрович | – | академик НАН Беларуси, г. Минск |
| ВОЛОДИН Алексей Михайлович | – | ген. директор ОАО «Тяжпрессмаш», г. Рязань |
| ГОЛУБЕВ Александр Александрович | – | к.т.н., член Правления Общероссийской общественной организации специалистов в области углерода и углеродных материалов «Углеродное общество», ФГБНУ ТИСНУМ, г. Москва |
| ДУДАКОВ Валерий Борисович | – | ген. директор ОАО «ВНИИАЛМАЗ», г. Москва |

| | | |
|---|---|---|
| ДУДОЧКИН<br>Владимир Евгеньевич | – | Глава городского округа Троицк в г. Москве |
| КОМИССАР<br>Олег Николаевич | – | к.т.н., Генеральный директор ОАО «ОНПП «Технология», г. Обнинск |
| КОСТИКОВ<br>Валерий Иванович | – | чл.-корр. РАН, член Правления Общероссийской общественной организации специалистов в области углерода и углеродных материалов «Углеродное общество», МИСиС, г. Москва |
| ЛУНИН<br>Валерий Васильевич | – | академик РАН, член Правления Общероссийской общественной организации специалистов в области углерода и углеродных материалов «Углеродное общество», Химический факультет МГУ им. М.В. Ломоносова, г. Москва |
| НОВИКОВ<br>Николай Васильевич | – | академик НАН Украины, Научно-технологический алмазный концерн «АЛКОН», г. Киев |
| ОРЫЩЕНКО<br>Алексей Сергеевич | – | д.т.н., ген. директор ФГУП «ЦНИИ КМ «Прометей», г. Санкт-Петербург |
| ПАРХОМЕНКО<br>Юрий Николаевич | – | д.ф.-м.н., проф., научный руководитель ОАО «Гиредмет», г. Москва |
| САЛИХОВ<br>Сергей Владимирович | – | к.т.н. директор Департамента науки и технологий Минобрнауки России, г. Москва |
| ЧОБАНЯН<br>Владимир Аршалуйсович | – | академик РАРАН, Петровский научный центр, г. Москва |

# СОСТАВ
## Программного комитета по проведению 9-й Международной конференции «Углерод: фундаментальные проблемы науки, материаловедение, технология»

Сопредседатели:

| | | |
|---|---|---|
| ПРОХОРОВ Вячеслав Михайлович | – | к.ф.-м.н., ФГБНУ ТИСНУМ, г. Москва |
| БЕЙЛИНА Наталия Юрьевна | – | д.т.н., зам. руководителя Московского регионального отделения Общероссийской общественной организации специалистов в области углерода и углеродных материалов «Углеродное общество», ОАО «НИИграфит», г. Москва |

Члены Программного комитета:

| | | |
|---|---|---|
| БУЛЫЧЕВ Борис Михайлович | – | д.х.н., Химический факультет МГУ им. М.В. Ломоносова, г. Москва |
| ИОНОВ Сергей Геннадьевич | – | к.ф.-м.н., ЗАО «Унихимтек», г. Москва |
| КОТОСОНОВ Алексей Степанович | – | д.ф.-м.н., ОАО «НИИграфит», г. Москва |
| НОЖКИНА Алла Викторовна | – | д.т.н., ОАО «ВНИИАЛМАЗ», г. Москва |

# СОДЕРЖАНИЕ

Абрамов О.Н., Стороженко П.А., Сидоров Д.В., Апухтина Т.Л., Храмкова В.А.
**ПОЛУЧЕНИЕ ПЕКОВОГО УГЛЕРОДНОГО ВОЛОКНА НА ОСНОВЕ НЕФТЯНОГО СЫРЬЯ** ..... 20

Агхамохаммадигалехджуги М.
**ПРИМЕНЕНИЕ АТОМНО-АБСОРБЦИОННОЙ СПЕКТРОСКОПИИ ДЛЯ КОЛИЧЕСТВЕННОГО ОПРЕДЕЛЕНИЯ МЕТАЛЛОВ В НЕФТИ И НЕФТЕПРОДУКТАХ** ..... 22

Алексеев М.В., Попов М.Ю., Кириченко А.Н., Кульницкий Б.А., Тюкалова Е.В., Бланк В.Д.
**ФАЗОВЫЕ ПЕРЕХОДЫ В ФУЛЛЕРЕНЕ, ИНИЦИИРОВАННЫЕ СЕРОУГЛЕРОДОМ** ..... 26

Андрейков Е.И., Сафаров Л.Ф., Москалев И.В.
**ВЛИЯНИЕ МОДИФИКАЦИИ КАМЕННОУГОЛЬНОГО ПЕКА ТЕРМООБРАБОТКОЙ С ПОЛИКАРБОНАТОМ НА МИКРОСТРУКТУРУ КОКСОВ** ..... 29

Антипина Л.Ю., Сорокина Т.П., Сорокин П.Б.
**ПРЕВРАЩЕНИЕ МНОГОСЛОЙНОГО ГРАФЕНА В АЛМАЗНУЮ ПЛЕНКУ ПОД ДЕЙСТВИЕМ ХИМИЧЕСКОЙ ФУНКЦИОНАЛИЗАЦИИ: ТЕОРЕТИЧЕСКОЕ ИЗУЧЕНИЕ** ..... 32

Арефьева И.В., Шешин Е.П.
**ИССЛЕДОВАНИЯ СПЕКТРАЛЬНЫХ И ЭНЕРГЕТИЧЕСКИХ ХАРАКТЕРИСТИК УЛЬТРАФИОЛЕТОВЫХ ЛЮМИНОФОРОВ С ЦЕЛЬЮ СОЗДАНИЯ АВТОЭМИССИОННОЙ ЛАМПЫ УФ ИЗЛУЧЕНИЯ** ..... 35

Архангельский И.В., Макаренко И.В.
**КИНЕТИЧЕСКИЕ АСПЕКТЫ ПРОЦЕССОВ ОКИСЛИТЕЛЬНОЙ СТАБИЛИЗАЦИИ И КАРБОНИЗАЦИИ ПРИ ПОЛУЧЕНИИ УГЛЕРОДНЫХ ВОЛОКОН** ..... 36

Аскаров Р.Т., Солдатов А.И.
**ИССЛЕДОВАНИЕ АДСОРБЦИИ СУЛЬФИД-ИОНОВ НА УГЛЕРОДНОЙ ПОВЕРХНОСТИ** ..... 38

Ашкинази Е.Е., Шульженко А.А., Стасюк Л.Ф., Соколов А.Н., Александрова Л.И., Гаргин В.Г., Ральченко В.Г., Конов В.И., Богданов Р.К., Закора А.П., Супрун М.В., Ткач В.Н., Мельнийчук Ю.А.
**ИССЛЕДОВАНИЕ ФИЗИКО-МЕХАНИЧЕСКИХ СВОЙСТВ ГИБРИДНЫХ АЛМАЗНО-ТВЕРДОСПЛАВНЫХ ПЛАСТИН, СПЕЧЕННЫХ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ МИКРОПОРОШКОВ АЛМАЗА ПОПИГАЙСКОГО МЕСТОРОЖДЕНИЯ** ..... 42

Баньковская И.Б., Коловертнов Д.В.
**РЕАКЦИОННОСФОРМИРОВАННЫЕ ПОКРЫТИЯ НА УГЛЕРОДНЫЕ МАТЕРИАЛЫ** ..... 48

Бейлина Н.Ю.
**ОСОБЕННОСТИ ПРИМЕНЕНИЯ УГЛЕРОДНЫХ НАНОСТРУКТУР В МАТРИЦАХ КОМПОЗИЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ** ..... 53

Бервено А.В., Бервено В.П., Гаврилюк А.О.
**УГЛЕРОДНЫЕ МОЛЕКУЛЯРНО-СИТОВЫЕ СОРБЕНТЫ ДЛЯ РЕШЕНИЯ ЭКОЛОГИЧЕСКИХ ПРОБЛЕМ ПРОМЫШЛЕННЫХ ПРЕДПРИЯТИЙ И ОЧИСТКИ ГАЗОВ** ..... 58

Бобринецкий И.И.
**УГЛЕРОДНЫЕ НАНОТРУБКИ – ИНТЕРФЕЙС МЕЖДУ БИОЛОГИЧЕСКИМИ ОБЪЕКТАМИ И ЭЛЕКТРОНИКОЙ** ..... 60

Бубненков И.А., Кошелев Ю.И., Орехов Т.В., Степарева Н.Н., Швецов А.А., Чеблакова Е.Г., Трофимова Н.Н., Северов А.Н.
**ВЛИЯНИЕ ТЕМПЕРАТУРЫ ОБРАБОТКИ КАРБОНИЗОВАННОЙ СРЕДНЕЗЕРНИСТОЙ КОКСО-ПЕКОВОЙ КОМПОЗИЦИИ НА ЕЁ ХАРАКТЕРИСТИКИ** ..... 66

Бубненков И.А., Кошелев Ю.И., Орехов Т.В., Степарева Н.Н., Сорокин О.Ю., Швецов А.А., Чеблакова Е.Г., Малинина Ю.А.
**ЗАВИСИМОСТЬ ПРОЦЕССА СИЛИЦИРОВАНИЯ СРЕДНЕЗЕРНИСТОГО УГЛЕРОДНОГО МАТЕРИАЛА ОТ СТРУКТУРНЫХ ХАРАКТЕРИСТИК** ..... 69

Бубненков И.А., Кошелев Ю.И., Орехов Т.В., Чеблакова Е.Г.
**ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ СРЕДНЕГО РАЗМЕРА ЧАСТИЦ ГРАФИТИРОВАННОГО НАПОЛНИТЕЛЯ НА СВОЙСТВА УГЛЕРОД-КАРБИДОКРЕМНИЕВОГО МАТЕРИАЛА** ..... 71

Бубненков И.А., Кошелев Ю.И., Орехов Т.В., Гаврилова Н.В.
**ВЛИЯНИЕ СТРУКТУРЫ УГЛЕРОДНОГО НАПОЛНИТЕЛЯ И ПОРИСТОСТИ НА ГЛУБИНУ ПРОПИТКИ ЗАГОТОВОК ПРИ СИЛИЦИРОВАНИИ** ..... 74

Булушева Л.Г., Куреня А.Г., Окотруб А.В.
**СИНТЕЗ МАССИВОВ ОРИЕНТИРОВАННЫХ $CN_x$ НАНОТРУБОК И ИХ ТЕСТИРОВАНИЕ В КАЧЕСТВЕ ЭЛЕКТРОДОВ ПОЛЕВЫХ ЭМИТТЕРОВ И ХИМИЧЕСКИХ ИСТОЧНИКОВ ТОКА** ..... 77

Булычев Б.М., Кульбачинский В.А., Лунин Р.Г.
**МЕТОД «НАЕЗДНИКА» ДЛЯ ПОЛУЧЕНИЯ СВЕРХПРОВОДЯЩИХ ГЕТЕРОФУЛЛЕРИДОВ** ..... 82

Валинурова Э.Р., Кудашева Ф.Х.
**СТРУКТУРНО-ГРУППОВОЙ СОСТАВ ВОЛОКНООБРАЗУЮЩИХ НЕФТЯНЫХ ПЕКОВ** ..... 84

Варламова Т.В., Лясова А.Е., Захаров Е.С., Галимов Д.М.
**ВЛИЯНИЕ СПОСОБА ПОЛУЧЕНИЯ КАТАЛИЗАТОРА НА СТРУКТУРНЫЕ ОСОБЕННОСТИ УГЛЕРОДНЫХ НАНОТРУБОК** ..... 86

Вербец Д.Б., Бучнев Л.М., Смыслов А.И., Эйсмонт З.В., Сергеев Д.В.
**ИЗУЧЕНИЕ СТАДИИ ОКИСЛЕНИЯ ПРИ ПЕРЕРАБОТКЕ ПАН-ВОЛОКОН В УГЛЕРОДНЫЕ ВОЛОКНА** ..... 92

Вербец Д.Б., Бучнев Л.М., Смыслов А.И., Эйсмонт З.В., Сергеев Д.В.
**ИЗУЧЕНИЕ ВЛИЯНИЯ ОРИЕНТАЦИОННОЙ ВЫТЯЖКИ (НАГРУЗКИ) НА СТАДИИ ГРАФИТАЦИИ НА ПРОЧНОСТНЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ УГЛЕРОДНЫХ ВОЛОКОН НА ОСНОВЕ ПАН-ВОЛОКОН** ..... 94

Вербец Д.Б., Бучнев Л.М., Данилов Е.А., Смыслов А.И.,
Эйсмонт З.В., Сергеев Д.В.
**ИЗУЧЕНИЕ МОРФОЛОГИЧЕСКИХ ИЗМЕНЕНИЙ ПАН-ВОЛОКОН ПРИ ПЕРЕРАБОТКЕ В УГЛЕРОДНЫЕ ВОЛОКНА, ВЛИЯНИЯ ТЕМПЕРАТУРЫ ТЕРМООБРАБОТКИ НА МОРФОЛОГИЧЕСКИЕ ИЗМЕНЕНИЯ УГЛЕРОДНЫХ ВОЛОКОН. ПОИСК ВЗАИМОСВЯЗИ МОРФОЛОГИЧЕСКИХ ИЗМЕНЕНИЙ С ПРОЧНОСТНЫМИ ХАРАКТЕРИСТИКАМИ** ..... 95

Вершкова Е.А., Солдатов А.И.
**ИССЛЕДОВАНИЕ АДСОРБЦИИ ТИОФЕНА НА УГЛЕРОДНОЙ ПОВЕРХНОСТИ ИЗ БЕНЗОЛА** ..... 97

Витязь П.А., Ильющенко А.Ф., Петюшик Е.Е.
**ПОЛУЧЕНИЕ КОМПОЗИЦИОННЫХ И СВЕРХТВЕРДЫХ МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ УГЛЕРОДА, МЕТАЛЛОВ И КАРБИДНОЙ КЕРАМИКИ В ГНПО ПОРОШКОВОЙ МЕТАЛЛУРГИИ** ..... 99

Витязь П.А., Сенють В.Т., Маркова Л.В., Гамзелева Т.В., Хейфец М.Л.
**СТРУКТУРНЫЕ ОСОБЕННОСТИ УГЛЕРОДНЫХ КОМПОЗИТОВ НА ОСНОВЕ СПЕЧЕННЫХ МОДИФИЦИРОВАННЫХ НАНОАЛМАЗОВ** ..... 107

Галкина М.Е., Колпаков А.Я., Чепенко А.И., Поплавский А.И.,
Чалых А.С., Шонгалова А.К.
**ВЛИЯНИЕ ОТЖИГА НА ОПТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА АЛМАЗОПОДОБНЫХ УГЛЕРОДНЫХ ПОКРЫТИЙ, ПОЛУЧЕННЫХ ИМПУЛЬСНЫМ ВАКУУМНО-ДУГОВЫМ МЕТОДОМ** ..... 114

Гатитулин М.Н.
**ТЕХНОЛОГИЯ РОТАЦИОННОЙ ОБРАБОТКИ, ОСОБЕННОСТИ И ПЕРСПЕКТИВЫ** ..... 116

Герасимов В.Ф., Бланк В.Д., Журавлёв В.В., Иванов Л.А.,
Кириченко А.Н., Пивоваров Г.И., Чернобай А.П.
**О ВОЗМОЖНОСТИ МОДИФИКАЦИИ ПОВЕРХНОСТИ АЛМАЗОВ В ТВЁРДОСПЛАВНОЙ МАТРИЦЕ ДЛЯ УВЕЛИЧЕНИЯ ИЗНОСОСТОЙКОСТИ ТВЁРДОСПЛАВНО-АЛМАЗНОГО КОМПОЗИЦИОННОГО МАТЕРИАЛА** ..... 118

Гилязова И.Р., Негуторов Н.В., Пыхова Н.В.
**АДСОРБЦИЯ ВЕЩЕСТВ НА ПОВЕРХНОСТИ РАСШИРЕННОГО ГРАФИТА** ..... 124

Голованов А.В., Бормашов В.С., Волков А.П.,
Тарелкин С.А., Буга С.Г., Бланк В.Д.
**АНАЛИЗ СПЕКТРАЛЬНОЙ ПЛОТНОСТИ МОЩНОСТИ ШЕРОХОВАТОСТИ ОТПОЛИРОВАННОЙ АЛМАЗНОЙ ПОВЕРХНОСТИ** ..... 129

Гусельников А.В., Окотруб А.В., Асанов И.П., Булушева Л.Г., Квашнин А.Г.
**ПРИМЕНЕНИЕ ЭМИССИОННЫХ КАТОДОВ НА ОСНОВЕ УГЛЕРОДНЫХ НАНОТРУБ В СИСТЕМЕ ИОНИЗАЦИИ ВОЗДУХА С ОБРАЗОВАНИЕМ ОТРИЦАТЕЛЬНЫХ ИОНОВ КИСЛОРОДА** ..... 131

Дмитриев А.В., Морданов С.В.
**МОДЕЛИРОВАНИЕ ПРОЦЕССА ОКИСЛЕНИЯ АНТРАЦЕНОВОЙ ФРАКЦИИ МЕТОДОМ КОНЕЧНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ** ..... 133

Дмитриев А.В.
**МИКРОСТРУКТУРА УГЛЕРОДНЫХ МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ КАМЕННОУГОЛЬНОГО ПЕКА, ОКИСЛЕННОГО НА ПОВЕРХНОСТИ ЛИСТОЧКОВ ТРГ** ..... 138

Дыскина Б.Ш., Лесюк В.С., Кабанова Т.В.
**ОПТИМИЗАЦИЯ СОСТАВА ЗАЩИТНОГО ПОКРЫТИЯ ОТ ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНОГО ОКИСЛЕНИЯ ГРАФИТИРОВАННЫХ ЭЛЕКТРОДОВ** .....143

Ерохин С.В., Сорокин П.Б.
**ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ ИССЛЕДОВАНИЯ УЛЬТРАТВЁРДОГО НАНОПОЛИКРИСТАЛЛИЧЕСКОГО АЛМАЗА** .....146

Ерошенко В.Д., Львова Е.С., Смирнова Н.В.
**ПЕРСПЕКТИВЫ ЛЕГИРОВАНИЯ МЕТАЛЛОГРАФИТОВЫХ МАТЕРИАЛОВ БРОНЗАМИ И КАРБИДАМИ МЕТАЛЛОВ** ..... 147

Ерошенко В.Д., Хайдаров Б.Б., Смирнова Н.В.
**О ВОЗМОЖНОСТИ ИСПОЛЬЗОВАНИЯ ПОЛИВИНИЛАЦЕТАТА В КАЧЕСТВЕ ПЛАСТИФИКАТОРА ЕСТЕСТВЕННОГО ГРАФИТА ПРИ ПРОИЗВОДСТВЕ ТОКОСЪЕМНЫХ УГЛЕРОДНО-МЕДНЫХ МАТЕРИАЛОВ** .... 152

Ерошкин П.А., Шешин Е.П.
**РЕНТГЕНОВСКАЯ ТРУБКА С АВТОКАТОДОМ ИЗ ПОЛИАКРИЛОНИТРИЛЬНЫХ УГЛЕРОДНЫХ ВОЛОКОН** ..... 154

Ефименко Л.П., Сазонова М.В., Пугачев К.Э.
**ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНЫЕ СТЕКЛОКРИСТАЛЛИЧЕСКИЕ ПОКРЫТИЯ ДЛЯ ЗАЩИТЫ УГЛЕРОДНЫХ МАТЕРИАЛОВ В ЭКСТРЕМАЛЬНЫХ УСЛОВИЯХ ЭКСПЛУАТАЦИИ** ..... 159

Жедаева В.Г., Трофимова Н.Н., Данилов Е.А., Николаева А.В., Чеблакова Е.Г., Самойлов В.М.
**ПОЛУЧЕНИЕ ВОДНЫХ СУСПЕНЗИЙ ГРАФЕНА ИЗ ПРИРОДНОГО ГРАФИТА В ПРИСУТСТВИИ РАЗЛИЧНЫХ ПАВ И ОРГАНИЧЕСКИХ ВЕЩЕСТВ** ..... 163

Жмуриков Е.И.
**О ПЕРКОЛЯЦИОННОМ ХАРАКТЕРЕ ПРОВОДИМОСТИ ИСКУССТВЕННЫХ ПОЛИКРИСТАЛЛИЧЕСКИХ ГРАФИТОВ** ..... 166

Забудьков С.Л., Медведева М.В., Финаенов А.И., Рачковский А.С.
**ВЛИЯНИЕ СОСТАВА АЗОТНОКИСЛЫХ ЭЛЕКТРОЛИТОВ НА КИНЕТИКУ АНОДНОГО ОБРАЗОВАНИЯ И СВОЙСТВА ТЕРМОРАСШИРЯЮЩИХСЯ СОЕДИНЕНИЙ ГРАФИТА** ..... 167

Закревская Л.В., Прохоров С.В., Петрунин С.Ю., Ваганов В.Е.
**ИССЛЕДОВАНИЕ ЭЛЕКТРОПРОВОДЯЩИХ СВОЙСТВ ЦЕМЕНТНЫХ КОМПОЗИТОВ МОДИФИЦИРОВАННЫХ УНТ** ..... 169

Земскова Л.А., Войт А.В., Диденко Н.А., Николенко Ю.М.
**ВЛИЯНИЕ МОДИФИКАЦИИ ХИТОЗАНОМ НА ПОВЕРХНОСТНЫЕ СВОЙСТВА И ТЕРМООКИСЛИТЕЛЬНУЮ СТАБИЛЬНОСТЬ УГЛЕРОДНЫХ ВОЛОКОН** ..... 170

Зиатдинов А.М.
**КРАЕВЫЕ π-ЭЛЕКТРОННЫЕ СОСТОЯНИЯ: ТЕОРИЯ, ЭКСПЕРИМЕНТ И ПРИЛОЖЕНИЯ** ..... 172

Иванов А.В., Максимова Н.В., Малахо А.П.
**ПОЛУЧЕНИЕ ПЕНОГРАФИТА С ФЕРРИМАГНИТНЫМИ ЧАСТИЦАМИ МАГНЕТИТА** ..... 179

Иванов В.А., Самодурова М.Н., Барков Л.А., Яров Б.А.
**ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ ИССЛЕДОВАНИЯ ВЫСОКОСКОРОСТНОГО КОМПАКТИРОВАНИЯ ПОРОШКОВЫХ КОМПОЗИЦИЙ НА ОСНОВЕ УГЛЕРОДА** ..... 181

Иким М.И., Корнейчук С.А., Потапова Г.Ф., Смолянский А.С.
**ИССЛЕДОВАНИЕ ПОВЕРХНОСТНОГО ОКИСЛЕНИЯ И ГИДРОЛИТИЧЕСКОЙ ДЕСТРУКЦИИ УГЛЕВОЛОКНИСТЫХ КАТОДНЫХ МАТЕРИАЛОВ В ПРОЦЕССЕ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОГО СИНТЕЗА ОЗОНА** ..... 187

Ильющенко А.Ф., Петюшик Е.Е., Звонарев Е.В., Осипов В.А.
**ПОЛУЧЕНИЕ КЕРАМИКИ СОСТАВА $SiC$-$Al_2O_3$ МЕТОДОМ РЕАКЦИОННОГО СПЕКАНИЯ** ..... 190

Ильющенко А.Ф., Корженевский А.П., Коморный А.А., Мурашко В.И., Петров И.В., Русский В.С., Смирнов Г.В., Судник Л.В.
**ОПЫТ РАССНАРЯЖЕНИЯ ОБЫЧНЫХ БОЕПРИПАСОВ ДЛЯ ПРИМЕНЕНИЯ В ПРОЦЕССАХ ДЕТОНАЦИОННОГО СИНТЕЗА НАНОАЛМАЗОВ** ..... 196

Ионов С.Г., Авдеев В.В.
**СТРУКТУРНЫЕ ФАЗОВЫЕ ПЕРЕХОДЫ У ИНТЕРКАЛИРОВАННЫХ СОЕДИНЕНИЙ ГРАФИТА ДОНОРНОГО И АКЦЕПТОРНОГО ТИПА ПОД ДЕЙСТВИЕМ ДАВЛЕНИЯ** ..... 206

Казённов Н.В., Караева А.Р., Митберг Э.Б., Мордкович В.З.
**ВЛИЯНИЕ СВЕРХВЫСОКОЧАСТОТНОГО ИЗЛУЧЕНИЯ НА ВОЛОКНИСТЫЙ ДЕПОЗИТ НА ОСНОВЕ УГЛЕРОДНЫХ НАНОТРУБОК** ..... 211

Кашкина Л.В., Чичикова Т.О., Стебелева О.П., Петраковская Э.А., Емельянова Т.Ю.
**ИССЛЕДОВАНИЕ ВОДО-УГОЛЬНЫХ ДИСПЕРСНЫХ СИСТЕМ МЕТОДОМ $H^1$ ЯМР-ТОМОГРАФИИ** ..... 214

Квашнин А.Г., Сорокин П.Б., Billups W.E.
**ОБРАЗОВАНИЕ НАНОАЛМАЗОВ В АМОРФНОМ УГЛЕРОДЕ ПОД ДЕЙСТВИЕМ ИОНИЗИРУЮЩЕГО ИЗЛУЧЕНИЯ** ..... 216

Квашнина Ю.А., Квашнин А.Г., Сорокин П.Б.
**МОДЕЛЬ УЛЬТРАТВЕРДОГО ФУЛЛЕРИТА. ТЕОРЕТИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ** ..... 219

Кодолов В.И., Тринеева В.В.
**К ВОПРОСУ О ТЕОРИИ МОДИФИЦИРОВАНИЯ ПОЛИМЕРНЫХ МАТЕРИАЛОВ СВЕРХ МАЛЫМИ КОЛИЧЕСТВАМИ МЕТАЛЛ/УГЛЕРОДНЫХ НАНОКОМПОЗИТОВ** ..... 220

Колесников С.А.
**СОПРОТИВЛЕНИЕ ОКИСЛЕНИЮ УГЛЕРОД-УГЛЕРОДНЫХ КОМПОЗИЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ В ДИАПАЗОНЕ ТЕМПЕРАТУР ДИФФУЗИОННОГО ТОРМОЖЕНИЯ** ..... 222

Колодяжный А.Ю., Шешин Е.П.
**АВТОЭЛЕКТРОННАЯ ЭМИССИЯ НЕКОТОРЫХ ВИДОВ ПОЛИАКРИЛОНИТРИЛЬНЫХ УГЛЕРОДНЫХ ВОЛОКОН** ..... 229

Кондрашов С.В., Колесов В.В., Фионов А.С., Юрков Г.Ю., Соловьянчик Л.В.
**ГИБРИДНЫЕ СТЕКЛОПЛАСТИКИ ДЛЯ ЭКРАНИРОВАНИЯ ЭЛЕКТРОМАГНИТНОГО ИЗЛУЧЕНИЯ** ..... 232

Корниенко Н.Е., Рудь А.Д., Кириченко А.Н.
**СПЕКТРОСКОПИЯ ОБРАЗОВАНИЯ НАНОАЛМАЗОВ И АЛМАЗОПОДОБНЫХ ФАЗ В ЛУКООБРАЗНОМ УГЛЕРОДЕ И РАЗУПОРЯДОЧЕННОМ ГРАФИТЕ** ..... 238

Корниенко Н.Е., Брусенцов В.А., Момот А.И., Павленко Е.Л.
**РЕЗОНАНСНЫЕ КОЛЕБАТЕЛЬНО-ЭЛЕКТРОННЫЕ НЕУСТОЙЧИВОСТИ, РАСЩЕПЛЕНИЕ КОЛЕБАНИЙ И ВОЗРАСТАНИЕ ИНТЕНСИВНОСТЕЙ ПОЛОС В КОЛЕБАТЕЛЬНЫХ СПЕКТРАХ РАЗЛИЧНЫХ ФУЛЛЕРЕНОВ** ..... 245

Кочаков В.Д., Кокшина А.В., Смирнов А.В., Краснова А.Г.
**ОСОБЕННОСТИ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ УГЛЕРОДА В СОСТОЯНИИ Sp1 С КАДМИЕМ** ..... 255

Кошина Н.А., Калашник А.В., Архангельский И.В., Ионов С.Г.
**ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА НИЗКОПЛОТНЫХ УГЛЕРОДНЫХ МАТЕРИАЛОВ ПОЛУЧЕННЫХ ТЕРМООБРАБОТКОЙ ПРОПИТАННЫХ ВОДОЙ ГРАФИТОВЫХ ФОЛЬГ** ..... 259

Кряжев Ю.Г., Солодовниченко В.С., Мартыненко Е.С., Арбузов А.Б., Протасова О.В., Дроздов В.А., Лихолобов В.А.
**НИЗКОТЕМПЕРАТУРНОЕ ФОРМИРОВАНИЕ УГЛЕРОДНЫХ СТРУКТУР ИЗ РЕАКЦИОННОСПОСОБНЫХ ПОЛИМЕРОВ С СИСТЕМОЙ СОПРЯЖЕНИЯ** ..... 261

Кульницкий Б.А., Пережогин И.А., Бланк В.Д.
**ПОЛИТИПЫ И ДВОЙНИКИ В СИСТЕМЕ АЛМАЗ-ЛОНСДЕЙЛИТ** ..... 265

Куреня А.Г., Абрамов П.А., Окотруб А.В., Булушева Л.Г.
**ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ КАРБОНИЛОВ МОЛИБДЕНА, ХРОМА И ВОЛЬФРАМА НА РОСТ МАССИВОВ ОРИЕНТИРОВАННЫХ УГЛЕРОДНЫХ НАНОТРУБОК** ..... 268

Львова Н.А., Ананьина О.Ю.
**КВАНТОВО-ХИМИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ ФТОРОГРАФЕНОВ** ..... 270

Макарова О.Э., Шешин Е.П.
**ЛЕЗВИЙНЫЕ АВТОКАТОДЫ ИЗ ТРГ** ..... 272

Максимова Н.В., Авдеев В.В., Сорокина Н.Е.
**ТЕРМОЛИЗ ГРАФИТА, ИНТЕРКАЛИРОВАННОГО АЗОТНОЙ КИСЛОТОЙ, В РАЗЛИЧНЫХ ГАЗОВЫХ СРЕДАХ** ..... 274

Маликов И.Н., Кураков Ю.И.
**МАТЕМАТИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ ПРОЦЕССОВ КАРБОНИЗАЦИИ И АКТИВАЦИИ УГЛЕРОДОСОДЕРЖАЩИХ МАТЕРИАЛОВ** ..... 275

Маликов И.Н., Кураков Ю.И.
**МОЛЕКУЛЯРНЫЕ СИТА НА ОСНОВЕ АНТРАЦИТОВ ДОНБАССА** ..... 277

Мараховский П.С., Большаков В.А., Шведкова А.К., Валевин Е.О., Кондрашов С.В., Меркулова Ю.И., Юрков Г.Ю.
**ВЛИЯНИЕ ТЕПЛОВЛАЖНОСТНОГО СТАРЕНИЯ НА СВОЙСТВА ЭПОКСИНАНОКОМПОЗИТА С УГЛЕРОДНЫМИ НАНОТРУБКАМИ** ..... 279

Маслеников И.И., Решетов В.Н., Усеинов А.С.
**ИЗМЕРЕНИЕ ТВЕРДОСТИ МАТЕРИАЛОВ В ПРОЦЕССЕ КОНТАКТНОГО СКАНИРОВАНИЯ** ..... 283

Маслов А.Л., Полушин Н.И., Овчинникова М.С., Кучина И.Ю.
**ИССЛЕДОВАНИЕ НАНОАЛМАЗНОГО ПОРОШКА И КОМПОЗИЦИОННЫХ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИХ ПОКРЫТИЙ, УПРОЧНЕННЫХ НАНОДИСПЕРСНЫМИ АЛМАЗАМИ** ..... 285

Матвеев А.В., Дунаев А.В., Фокин В.П.
**НАУЧНО-ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЙ ЦЕНТР ГРУППЫ «ЭНЕРГОПРОМ», НОВЫЕ ИДЕИ ДЛЯ УГЛЕРОДНОЙ ПРОМЫШЛЕННОСТИ** ..... 290

Мизитов Е.Л., Бейлина Н.Ю.
**ПСЕВДОИЗОТРОПНЫЕ КОКСЫ РАЗНОЙ ПРИРОДЫ ИСХОДНОГО СЫРЬЯ: СТРУКТУРНЫЕ ОСОБЕННОСТИ И ИХ ВЛИЯНИЕ НА ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ С КАМЕННОУГОЛЬНЫМ ПЕКОМ, ЕГО КОМПОНЕНТАМИ И ИНЫМИ АГЕНТАМИ** ..... 294

Михайлина А.А., Рожкова Н.Н.
**ВЛИЯНИЕ ПРИРОДЫ РАСТВОРИТЕЛЯ НА РАЗМЕР И ФОРМУ АГРЕГАТОВ НАНОЧАСТИЦ ШУНГИТОВОГО УГЛЕРОДА** ..... 298

Мордкович В.З., Караева А.Р., Митберг Э.Б., Казённов Н.В., Жукова Е.А.
**МИКРОВОЛНОВОЕ ВОЗДЕЙСТВИЕ НА УГЛЕРОДНЫЕ НАНОТРУБКИ В УСЛОВИЯХ ПЕРЕМЕННОЙ ЧАСТОТЫ В ДИАПАЗОНЕ ОТ 5,85 ДО 7,0 ГГц** ..... 302

Москалев И.В., Кисельков Д.М., Петровых А.П.
**ИССЛЕДОВАНИЕ ВОЗМОЖНОСТИ ПОЛУЧЕНИЯ ИЗОТРОПНЫХ КОКСОВ НА ОСНОВЕ КАМЕННОУГОЛЬНЫХ ПЕКОВ** ..... 307

Негуторов Н.В., Пыхова Н.В.
**РАСПРОСТРАНЕНИЕ УЛЬТРАЗВУКОВЫХ ВОЛН В КОКСАХ** ..... 312

Нечаев Ю.С., Филиппова В.П.
**ХАРАКТЕРИСТИКИ И МЕХАНИЗМЫ ТЕРМОСТАБИЛЬНОСТИ ГИДРИРОВАННЫХ МОНО- И ПОЛИСЛОЙНЫХ ГРАФЕНОВЫХ НАНОСТРУКТУР, В СВЯЗИ С ПРОБЛЕМОЙ ХРАНЕНИЯ ВОДОРОДА В ЭКОАВТОМОБИЛЯХ С ТОПЛИВНЫМИ ЭЛЕМЕНТАМИ** ..... 316

Нидеккер Л.Г.
**КАТОДНО-МОДУЛЯТОРНЫЙ УЗЕЛ С АВТОКАТОДОМ ИЗ УГЛЕРОДНЫХ МАТЕРИАЛОВ ДЛЯ АТМОСФЕРНОГО ИНЖЕКТОРА ЭЛЕКТРОНОВ** ..... 324

Николенко Ю.М., Зиатдинов А.М.
**НАНОГРАФИТЫ И ИХ ПЛЕНОЧНЫЕ СТРУКТУРЫ** ..... 327

Ножкина А.В., Костиков В.И., Лаптев А.И., Ральченко В.Г., Хомич А.М., Панфилова М.Н.
**АЛЛОТРОПНЫЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ НА ПОВЕРХНОСТИ АЛМАЗА ПОД ДЕЙСТВИЕМ КАТАЛИЗАТОРОВ** ..... 332

Нонишнева Н.П.
**ВЛИЯНИЕ РАЗЛИЧНЫХ ДОБАВОК НА ФОРМИРОВАНИЕ ПОРИСТОСТИ УГЛЕГРАФИТОВЫХ МАТЕРИАЛОВ** ..... 337

Овсянников Д.А., Попов М.Ю., Перфилов С.А., Бланк В.Д., Мордкович В.З., Поздняков А.А., Прохоров В.М.
**КОМПОЗИЦИОННЫЙ МАТЕРИАЛ НА ОСНОВЕ УГЛЕРОДА И КАРБИДА ИЛИ НИТРИДА БОРА** ..... 340

Овчинникова М.С., Маслов А.Л., Полушин Н.И.
**ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЧНОСТНЫХ ХАРАКТЕРИСТИК КОМПОЗИЦИОННЫХ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИХ НИКЕЛЕВЫХ ПОКРЫТИЙ С НАНОАЛМАЗАМИ** ..... 341

Окотруб А.В., Булушева Л.Г., Асанов И.П., Макарова Т.Л., Пинаков Д.В., Тур В.А., Чехова Г.Н.
**СТРОЕНИЕ И СВОЙСТВА ФТОРИДОВ ГРАФИТА И ГРАФЕНА** ..... 343

Онуфриев С.В., Кондратьев А.М., Мубояджян С.А., Савватимский А.И.
**ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ КАРБИДА ЦИРКОНИЯ ПРИ ВЫСОКИХ ТЕМПЕРАТУРАХ** ..... 348

Орехов Н.Д., Стегайлов В.В.
**АТОМИСТИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ ПЛАВЛЕНИЯ ГРАФИТА** ..... 353

Панин С.В., Корниенко Л.А., Нгуен Суан Т.,
Полтаранин М.А., Иванова Л.Р.
**ИЗНОСОСТОЙКОСТЬ КОМПОЗИТОВ НА ОСНОВЕ СВЕРХВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНОГО ПОЛИЭТИЛЕНА, АРМИРОВАННОГО ГРАФИТОМ РАЗЛИЧНОЙ ПРИРОДЫ** ..... 357

Пенцак Е.О., Анаников В.П.
**НАНЕСЕНИЕ НАНОЧАСТИЦ ПАЛЛАДИЯ НА ГРАФИТ ДЛЯ СОЗДАНИЯ ЭФФЕКТИВНОГО КАТАЛИЗАТОРА РЕАКЦИЙ КРОСС-СОЧЕТАНИЯ** ..... 363

Петюшик Е.Е., Евтухова Т.Е., Клевченя Д.И.,
Романенков В.Е., Афанасьева Н.А., Пинчук Т.И.
**ПОРИСТЫЙ КОМПОЗИТ НА ОСНОВЕ ПОРОШКА АЛЮМИНИЯ АСД-4 И УГЛЕРОДНОГО ВОЛОКНА** ..... 365

Поплавский А.И., Колпаков А.Я., Галкина М.Е.,
Манохин С.С., Герус Ж.В., Манкусова А.
**СТРУКТУРНЫЕ ИЗМЕНЕНИЯ В АМОРФНОМ УГЛЕРОДНОМ ПОКРЫТИИ ПРИ ВАКУУМНОМ ОТЖИГЕ** ..... 367

Попов М.Ю., Мордкович В.З., Перфилов С.А.,
Алексеев М.В., Евдокимов Д., Кириченко А.Н.,
Кульницкий Б.А., Пережогин И.А., Бланк В.Д.
**КАТАЛИТИЧЕСКИЙ СИНТЕЗ УЛЬТРАТВЕРДОГО ФУЛЛЕРИТА** ..... 373

Попов М.Ю., Гаязов Р., Хаджийский Ф., Медведев В.,
Кривцун В., Кириченко А.Н., Кульницкий Б.А.,
Пережогин И.А., Тюкалова Е.В., Бланк В.Д.
**3D ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ $C_{60}$ ПРИ ИМПУЛЬСНОМ НАГРЕВЕ** ..... 374

Пучков С.В., Навольский П.В., Сидорова С.В.
**РАЗРАБОТКА АНОДНОГО МАТЕРИАЛА ДЛЯ ЛИТИЙ-ИОННЫХ АККУМУЛЯТОРОВ НА ОСНОВЕ СМЕСИ ПРИРОДНОГО И ИСКУССТВЕННОГО ГРАФИТОВ** ..... 375

Рудь А.Д., Кирьян И.М.
**ЛОКАЛЬНАЯ АТОМНАЯ СТРУКТУРА РАЗУПОРЯДОЧЕННЫХ УГЛЕРОДНЫХ МАТЕРИАЛОВ** ..... 376

Саенко Н.С., Зиатдинов А.М.
**МНОГОСЛОЙНЫЕ УГЛЕРОДНЫЕ НАНОТРУБКИ, СИНТЕЗИРОВАННЫЕ КАТАЛИТИЧЕСКИМ ПИРОЛИЗОМ МЕТАНА: СОСТАВ, СТРОЕНИЕ И МАГНИТНЫЕ СВОЙСТВА** ..... 382

Самодурова М.Н., Барков Л.А., Жуков Л.А.
**ИННОВАЦИИ В КОНСТРУКЦИЯХ, СПОСОБАХ И УСТРОЙСТВАХ ДЛЯ ПОЛУЧЕНИЯ ЭЛЕКТРОУГОЛЬНЫХ ИЗДЕЛИЙ** ..... 386

Седловец Д.М., Редькин А.Н., Корепанов В.И.
**ОПРЕДЕЛЕНИЕ РАЗЛИЧНЫХ ГАЗОВ С ПОМОЩЬЮ ДВУМЕРНЫХ УГЛЕРОДСОДЕРЖАЩИХ ПЛЕНОК** ..... 388

Смирнова Н.С., Шляпин Д.А., Аношкина Е.А.,
Тренихин М.В., Кочубей Д.И., Цырульников П.Г.
**МОДИФИЦИРОВАННЫЕ ГАЛЛИЕМ И ИНДИЕМ Pd/СИБУНИТ КАТАЛИЗАТОРЫ ЖИДКОФАЗНОГО ГИДРИРОВАНИЯ АЦЕТИЛЕНА** ..... 392

Смолякова К.Р., Жеребцов Д.А., Галимов Д.М.
**СИНТЕЗ И СВОЙСТВА СТЕКЛОУГЛЕРОДНЫХ КОМПОЗИТОВ С НАНОЧАСТИЦАМИ МЕТАЛЛОВ** ..... 397

Солдатов А.И.
**ИЗУЧЕНИЕ ПРОЦЕССОВ АДСОРБЦИИ И ДЕСОРБЦИИ ФЕНОЛА НА УГЛЕРОДНОЙ ПОВЕРХНОСТИ** ..... 403

Ставрев С.Я.
**СТАНДАРТЫ ПРОИЗВОДСТВА ДЕТОНАЦИОННЫХ АЛМАЗОВ – МЕТОД ИХ БЫСТРОЙ ИНТЕГРАЦИИ** ..... 406

Тананаев И.Г., Сарычев Г.А.
**УГЛЕРОДНЫЕ МАТЕРИАЛЫ В АТОМНОЙ ПРОМЫШЛЕННОСТИ** ..... 407

Тимофеева Н.В., Краснов В.В, Финаенов А.И., Медведева М.В.
**АНОДНОЕ ПЕРЕОКИСЛЕНИЕ БИСУЛЬФАТА ГРАФИТА** ..... 409

Торощина Н.В., Кузнецов В.П., Новичков В.Ю.,
Мирзоев В.Р., Качанова А.В., Смирнов Г.О.
**ПАРАМЕТРЫ И ХАРАКТЕРИСТИКИ УГЛЕРОДНЫХ МАТЕРИАЛОВ ДЛЯ АНОДОВ ТВЁРДОТЕЛЬНЫХ ИОНИСТОРОВ ($^{+}$C/RbAg$_4$I$_5$/Ag$^{-}$)** ..... 411

Тренихин М.В., Иващенко О.В., Кряжев Ю.Г., Толочко Б.П.,
Елисеев В.С., Арбузов А.Б., Дроздов В.А., Лихолобов В.А.
**СТРУКТУРНЫЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ ТЕХНИЧЕСКОГО УГЛЕРОДА ПРИ ВЫСОКОЭНЕРГЕТИЧЕСКОМ ВОЗДЕЙСТВИИ** ..... 413

Тюкалова Е.В., Пережогин И.А., Кульницкий Б.А.,
Бланк В.Д., Попов М.Ю., Кириченко А.Н., Алексеев М.В.
**ИССЛЕДОВАНИЯ ПОЛИМЕРИЗОВАННОГО $C_{60}$ МЕТОДАМИ ПРОСВЕЧИВАЮЩЕЙ ЭЛЕКТРОННОЙ МИКРОСКОПИИ** ..... 417

Тюменцев В.А., Фазлитдинова А.Г., Подкопаев С.А.
**ОСОБЕННОСТИ ИЗМЕНЕНИЯ ТОНКОЙ СТРУКТУРЫ УГЛЕРОДНОГО ВОЛОКНА В ПРОЦЕССЕ ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНОЙ ОБРАБОТКИ** ..... 419

Уракаев Ф.Х.
**АБРАЗИВНО-РЕАКЦИОННЫЙ ИЗНОС: ПЕРСПЕКТИВЫ ДЛЯ СОЗДАНИЯ НОВЫХ ТЕХНОЛОГИЙ ПОЛУЧЕНИЯ ФУНКЦИОНАЛЬНЫХ МАТЕРИАЛОВ, ПЕРЕРАБОТКИ МИНЕРАЛЬНОГО И ТЕХНОГЕННОГО СЫРЬЯ** ..... 424

Урванов С.А., Жукова Е.А., Казённов Н.В., Караева А.Р., Мордкович В.З.
**АРМИРОВАННЫЕ КОМПОЗИЦИОННЫЕ МАТЕРИАЛЫ НА ОСНОВЕ УГЛЕРОДНОГО ВОЛОКНА И ЭЛАСТОМЕРОВ** ..... 430

Усеинов А.С., Кравчук К.С., Маслеников И.И.
**МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ ПРОСТРАНСТВЕННОЙ НЕОДНОРОДНОСТИ МЕХАНИЧЕСКИХ СВОЙСТВ НАНОСТРУКТУРИРОВАННЫХ МАТЕРИАЛОВ** ..... 434

Филоненко В.П., Зибров И.П., Сидоров В.А., Тренихин М.В.
**ФАЗООБРАЗОВАНИЕ В СИСТЕМЕ B-C-N ПРИ ВЫСОКИХ ДАВЛЕНИЯХ: СТРУКТУРА И ХАРАКТЕРИСТИКИ ГЕТЕРО-ГРАФЕНОВЫХ И ГЕТЕРО-АЛМАЗНЫХ ЧАСТИЦ** ..... 439

Финаенов А.И., Кузнецова Н.Ю., Забудьков С.Л., Рачковский А.С.
**КОАКСИАЛЬНЫЕ ЭЛЕКТРОЛИЗЕРЫ ДЛЯ НЕПРЕРЫВНОГО ИНТЕРКАЛИРОВАНИЯ ДИСПЕРСНОГО ГРАФИТА** ..... 445

Хасков М.А.
**ВЛИЯНИЕ УГЛЕРОДНЫХ НАНОТРУБОК НА КИНЕТИЧЕСКИЕ АСПЕКТЫ ОТВЕРЖДЕНИЯ ТЕРМОРЕАКТИВНЫХ СВЯЗУЮЩИХ НА ПРИМЕРЕ ЭПОКСИДНЫХ СМОЛ** ..... 447

Хмельницкий Р.А., Евлашин С.А., Мартовицкий В.П.
**ГЕТЕРОЭПИТАКСИЯ МЕТАЛЛОВ И СПЛАВОВ НА АЛМАЗЕ** ..... 454

Хмельницкий Р.А.
**КАК ВЫРАСТИТЬ МОНОКРИСТАЛЛИЧЕСКИЙ АЛМАЗ БОЛЬШОГО РАЗМЕРА (Обзор методов изготовления пластин монокристаллического алмаза большой площади)** ..... 460

Хмельницкий Р.А., Дравин В.А., Амосов В.Н., Родионов Н.Б., Мещанинов С.А., Родионов Р.Н., Немцев Г.Е., Евлашин С.А., Сарайкин В.В., Заведеев Е.В.
**АЛМАЗНЫЕ ДЕТЕКТОРЫ С КОНВЕРТОРАМИ ТЕПЛОВЫХ НЕЙТРОНОВ НА ОСНОВЕ ИМПЛАНТИРОВАННОГО $^{6}$Li** ..... 466

Целуйкин В.Н., Корешкова А.А., Неверная О.Г., Целуйкина Г.В.
**ЭЛЕКТРООСАЖДЕНИЕ КОМПОЗИЦИОННЫХ ПОКРЫТИЙ ЦИНК-УГЛЕРОДНЫЕ НАНОТРУБКИ В РЕВЕРСИВНОМ РЕЖИМЕ** ..... 468

Черногорова О.П., Дроздова Е.И., Потапова И.Н.,
Сиротинкин В.П., Екимов Е.А., Солдатов А.В., Агафонов С.С.
**ВЛИЯНИЕ МЕХАНОАКТИВАЦИИ ФУЛЛЕРИТОВ $C_{60}$ НА СТРУКТУРУ И СВОЙСТВА ПРОДУКТОВ ИХ ПРЕВРАЩЕНИЯ ПРИ НАГРЕВЕ ПОД ДАВЛЕНИЕМ** ..... 470

Чичкань А.С., Чесноков В.В., Лучихина В.С.
**ПРИМЕНЕНИЕ УГЛЕРОДНЫХ НАНОТРУБОК В МЕМБРАННО-КАТАЛИТИЧЕСКИХ ПРОЦЕССАХ** ..... 475

Шавалеев М.Р., Барбин Н.М., Терентьев Д.И., Алексеев С.Г.
**ТЕРМОДИНАМИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ ПОВЕДЕНИЯ УРАНА И УГЛЕРОДА ПРИ НАГРЕВАНИИ РАДИОАКТИВНОГО ГРАФИТА В АТМОСФЕРЕ АЗОТА** ..... 478

Шавелкина М.Б., Амиров Р.Х., Исакаев Э.Х.,
Шаталова Т.Б., Словоохотов Ю.Л.
**СИНТЕЗ УГЛЕРОДНЫХ НАНОТРУБОК С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ПЛАЗМОТРОНА ПОСТОЯННОГО ТОКА** ..... 481

Шешин Е.П., Рауфов А.С., Колодяжный А.Ю.
**ИСТОЧНИКИ ОБЩЕГО ОСВЕЩЕНИЯ С АВТОКАТОДАМИ ИЗ УГЛЕРОДНЫХ МАТЕРИАЛОВ** ..... 487

Шорникова А.Л., Шешин Е.П.
**СОЗДАНИЕ ПЛАНАРНОГО АВТОЭМИССИОННОГО КАТОДА НА ОСНОВЕ БУМАГИ ИЗ НАНОТРУБОК** ..... 496

Шорникова О.Н., Авдеев В.В., Сорокина Н.Е.
**ПОЛУЧЕНИЕ МАГНИТНОГО УГЛЕРОДНОГО СОРБЕНТА ДЛЯ НЕФТЕПРОДУКТОВ** ..... 498

Шумилова Т.Г., Гончаров А.В., Раппенглюк М.А.
**УГЛЕРОД В ЭКСТРЕМАЛЬНЫХ УСЛОВИЯХ. УГЛЕРОДНЫЕ ЗВЕЗДЫ** ..... 499

Яковлев А.В., Забудьков С.Л., Яковлева Е.В., Финаенова Э.В.
**УГЛЕРОДНЫЕ КОМПОЗИТЫ ДЛЯ ВОДОПОДГОТОВКИ И ОЧИСТКИ ВОДЫ** ..... 505

# ПОЛУЧЕНИЕ ПЕКОВОГО УГЛЕРОДНОГО ВОЛОКНА НА ОСНОВЕ НЕФТЯНОГО СЫРЬЯ

**Абрамов О.Н., Стороженко П.А., Сидоров Д.В., Апухтина Т.Л., Храмкова В.А.**
(ГНЦ РФ Государственный научно-исследовательский институт химии и технологии элементоорганических соединений, г. Москва, Россия)
e-mail: eos4lab@gmail.com

Углеродные волокна благодаря высоким удельным показателям упруго-прочностных свойств, а также технологичности в изготовлении и переработке, занимают особое место среди армирующих волокон конструкционного назначения. Наиболее перспективными для производства углеродных волокон по совокупности технологических и экономических параметров являются пековые (из нефтяного и каменноугольного сырья), полиакрилонитрильные и гидратцеллюлозные волокна.

В ГНЦ РФ ГНИИХТЭОС в качестве сырья для получения углеродного волокна была использована тяжелая смола пиролиза нефти, обладающая всем комплексом свойств, необходимых при получении высококачественного углеродного волокна. Она содержит достаточное количество углерода как в виде веществ алифатической структуры, способных к ароматизации (алканы, циклоалканы), так и ароматических соединений, являющихся зародышем образования высоко конденсированных ароматических структур с семью и более ядрами. Тяжелая смола пиролиза нефти также выделяется стабильным составом и отсутствием в нем посторонних элементов (таких как сера и ионы металлов), которые оказывают отрицательное влияние на качество готового волокна. Элементный состав тяжелой смолы пиролиза представлен в таблице.

***Таблица***

**Элементный состав тяжелой смолы пиролиза**

| № | Наименование элемента | Содержание, % масс. |
|---|---|---|
| 1 | Углерод | 90,0 |
| 2 | Водород | 8,2 |
| 3 | Азот | 0,13 |
| 4 | Сера | 0,05 |
| 5 | Кислород (по разнице) | 1,22 |
| 6 | Натрий | 0,002 |
| 7 | Никель | 0,3 |
| 8 | Палладий | отсутствует |
| 9 | Ионы калия | 0,0003 |
| 10 | Ионы натрия | 0,003 |
| 11 | Ионы ванадия | отсутствует |
| 12 | Алюминий | отсутствует |

Кроме того тяжелая смола пиролиза нефти является дешевым продуктом переработки нефти, что с экономической точки зрения делает ее использование в качестве сырья крайне выгодным.

На основе тяжелой смолы пиролиза в результате реакции поликонденсации в инертной среде и вакууме при 380–420°С синтезированы волокнообразующие нефтяные пеки изотропной и анизотропной структуры, пригодные для получения углеродного волокна. Полученные нефтяные пеки исследованы современными методами (ИК-спектроскопия, элементный анализ, термогравиметрический анализ, анализ молекулярно-массового распределения, анализ характеристических температур размягчения, начала нитеобразования и каплепадения). Характерный ИК-спектр волокнообразующего нефтяного пека дает представление о пеке как о продукте, представляющим собой сложную смесь веществ как алифатической, так и ароматической структуры различной

степени конденсации. Также на ИК-спектрах пеков возможно отслеживание наличия гидроксильных и карбонильных групп, присутствие которых в пеке крайне нежелательно вследствие порчи волокна при отрыве кислородсодержащих групп на дальнейших стадиях процесса. В результате синтеза волокнообразующего пека происходит удаление низкомолекулярных летучих соединений, и элементный состав меняется в сторону увеличения содержания углерода и уменьшения содержания водорода. В зависимости от структуры получаемого пека соотношение углерода к водороду менялось в небольших пределах, но в среднем составляло 95% углерода к 5% водорода. Термогравиметрический анализ и определение характеристических температур получаемых пеков необходимы для составления режимов дальнейших стадий получения углеродного волокна. В частности, процесс расплавного формования волокнообразующих пеков проводился при температуре, превышающей температуру размягчения на 30–70°С. Термограмма пека в инертной среде дает представление о максимальной температуре формования, превышение которой приводит к деструкции нефтяного пека. Некоторые пеки показали устойчивость в инертной среде до температуры 450°С. Термогравиметрическая кривая пека в среде воздуха является основой для формирования режима термического окисления свежесформованного пекового волокна.

С помощью капиллярного вискозиметра определены реологические характеристики изотропных пеков, и выявлено, что пеки являются псевдопластическими жидкостями, обладающими высокой волокнообразующей способностью. Методом расплавного формования из волокнообразующих пеков изотропной структуры сформовано непрерывное пековое волокно.

Далее для перевода пекового волокна в неплавкое состояние и увеличения прочности волокно было подвергнуто термическому окислению в воздушной среде, а также проведена высокотемпературная обработка полученного окисленного волокна. В результате получено углеродное волокно изотропной структуры с приемлемыми свойствами: диаметр – 30–80 мкм, прочность – 300–900 МПа, модуль упругости – 20–70 ГПа, термоокислительная стойкость – до 530°С. Фотографии поверхности углеродного волокна представлены на рисунке.

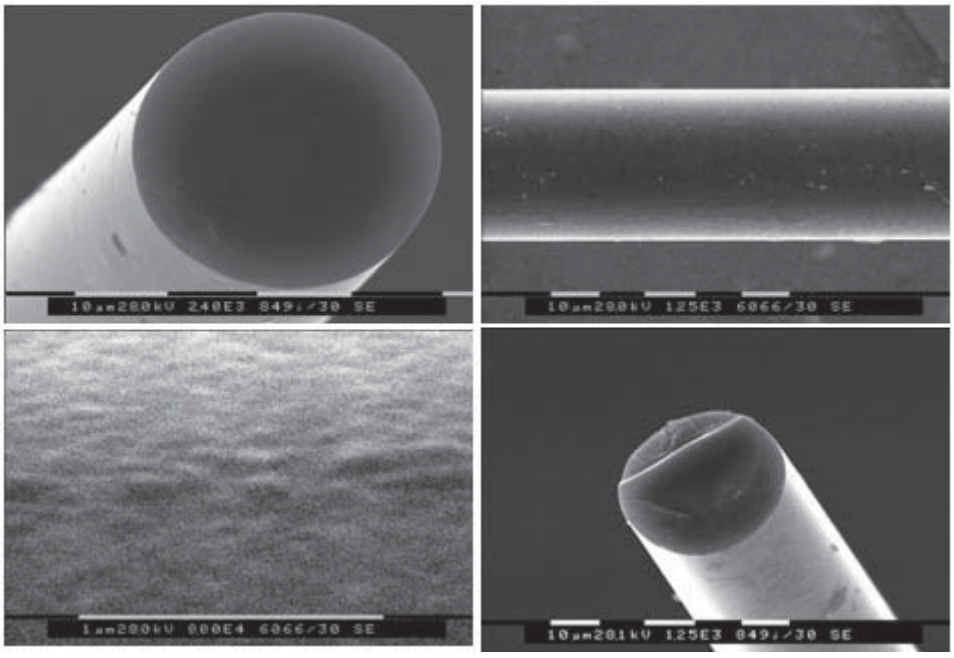


Рис. Фотографии поверхности углеродного волокна

# ПРИМЕНЕНИЕ АТОМНО-АБСОРБЦИОННОЙ СПЕКТРОСКОПИИ ДЛЯ КОЛИЧЕСТВЕННОГО ОПРЕДЕЛЕНИЯ МЕТАЛЛОВ В НЕФТИ И НЕФТЕПРОДУКТАХ

**Агхамохаммадигалехджуги М.**
(ФГБОУ ВПО «Российский университет дружбы народов», г. Москва, Россия)
e-mail: mahdi_079@yahoo.com

## ВЕДЕНИЕ

Атомно-абсорбционная спектрометрия (ААС) – сравнительно молодой аналитический метод. Она впервые была описана Уолшем в 1955 г., однако, уже в настоящее время ААС широко применяется в самых различных отраслях хозяйства, главным образом для количественного определения металлов. Атомно-абсорбционная спектрометрия – высокочувствительный аналитический метод, основанный на поглощении атомами в основном состоянии излучения, испускаемого первичным источником. Целью аналитического обзора по данной теме является знакомство с методом, изучение его возможностей, а также определение перспектив его дальнейшего применения и совершенствования, в том числе и в фармацевтическом анализе [1].

### *Атомно-абсорбционная спектроскопия*

Атомно-абсорбционная спектроскопия широко применяется для количественного определения металлов в нефти и нефтепродуктах. Принцип метода заключается в следующем. При пропускании электромагнитного излучения (в ультрафиолетовом диапазоне) через среду, содержащую свободные атомы какого-либо металла, происходит возбуждение атомов и переход их из низкого в более высокое энергетическое состояние; при этом происходит поглощение (абсорбция) определенных лучей, что отражается на спектре в виде линий поглощения.

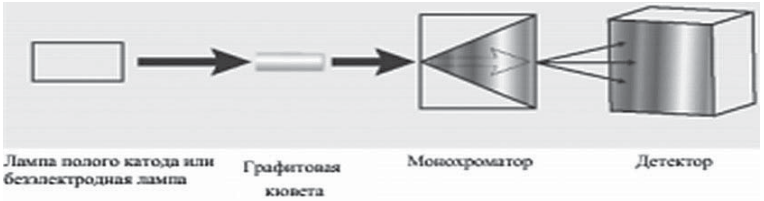



Рис. 1. Упрощенная схема электротермической ААС системы

В качестве источника излучения в атомно-абсорбционной спектроскопии используют специальные лампы с полым катодом. Лампа представляет собой стеклянный или кварцевый баллон, в котором имеется два электрода: катод чашкообразной формы из определенного металла и анод (из любого материала). Лампа заполнена инертным газом с низким давлением. В начале под напряжением 100–200 В происходит разогрев лампы, а затем тлеющий разряд, под действием которого образуются положительные ионы из инертного газа. Последние, бомбардируя катод, выбивают из него атомы металла, происходит как бы распыление катода. Атомы металла поглощают энергию, возбуждаются, а затем, переходя в исходное состояние, испускают характеристическое излучение, состоящее из нескольких дискретных линий. Так, для никеля в пределах 4 нм наблюдается четыре основных линии, из которых главной является линия при 232 нм. Излучение этой волны и проходит через атомизированный образец (остальные лучи отсекаются монохроматором).

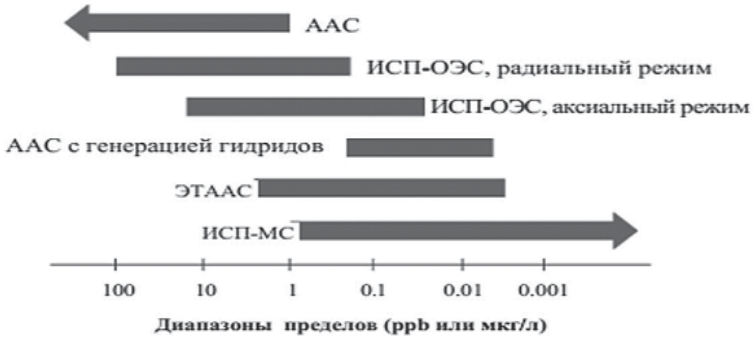



Рис. 2. Характерные диапазоны пределов обнаружения для основных атомно-спектральных методов

Чтобы атомизировать исследуемый образец (какое-либо соединение металла), его необходимо подвергнуть действию высокой температуры за счет тепла высокотемпературного пламени или за счет электрического нагрева. В качестве пламенного источника высокой температуры используют чаще всего ацетиленовое пламя (2200°С), которое образуется в виде тонкой полосы в специальной горелке, в смесительную камеру которой поступают под давлением ацетилен, воздух и впрыскивается форсункой образец. В современных приборах чаще используют непламенные источники высокой температуры, в частности графитовую трубку (так называемую графитовую кювету), нагреваемую током большой силы (до 500 А) при низком напряжении (диаметр трубки несколько миллиметров, а длина – около сантиметра). Образец помещают в графитовую кювету и нагревают по специальной программе: вначале его нагревают в течение минуты примерно до 300°С для испарения растворителя, затем еще примерно в течение минуты до 1700°С для сгорания органических веществ и, наконец, до 2500–3000°С для разложения неорганического соединения на атомы. Программа подбирается опытным путем для каждого металла. В процесс анализа измеряют высоту пика на ленте самописца, появляющегося при температуре в кювете 2500–3000°С.

По высоте пика с помощью градуировочного графика определяют содержание металла в образце (в мкг/мл или в миллионных долях). Для построения калибровочного графика для данного металла готовят так называемые стандартные растворы. Это ряд растворов какой-нибудь соли этого металла в подходящем растворителе с различной известной концентрацией метала. Каждый раствор анализируют, измеряют высоту соответствующего ему пика и строят калибровочный график в координатах высота пика – содержание металла.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Атомно-абсорбционный спектральный анализ получил широкое распространение в практике вследствие многих своих достоинств. Важным достоинством ААС является наличие менее жестких требований, чем в эмиссионной спектроскопии, поскольку в ААС аналитический сигнал зависит от числа невозбужденных атомов, которое сравнительно мало меняется при колебании температуры. Так, например, при 2500K при изменении на 20K, число невозбужденных атомов изменится всего на 0,02%, в то время как число возбужденных – на 8%. Важным достоинством является высокая избирательность, т. к. число линий в атомно-абсорбционном анализе невелико, поэтому наложения аналитических линий практически не происходит. Предел обнаружения для некоторых элементов при помощи ААС $10^{-5}$–$10^{-7}$%, а абсолютный предел – $10^{-11}$–$10^{-14}$ г [1, 6, 11].

Однако, несмотря на многие достоинства, методу ААС присущ и ряд недостатков: данным методом невозможно определить элементы, резонансные линии которых лежат в далеком ультрафиолете, например, углерод, фосфор, галогены и др., (в настоящее время

эта проблема практически решена благодаря использованию электротермической ААС) необходимость растворения пробы также можно рассматривать как недостаток, поскольку эта операция удлиняет анализ. Следует отметить, что такая проблема, как невозможность одновременного определения нескольких элементов, в настоящее время также успешно решена и это существенно расширило применение метода ААС [1, 8].

ААС с пламенем используют главным образом из-за простоты работы, дешевизны и надежности. Метод хорошо описан, не сильно подвержен мешающим влияниям и обеспечивает относительно неплохие пределы обнаружения. ГП-ААС следует использовать для очень низких концентраций элементов, для вязких жидкостей, которые трудно распылить в пламени, для твердых веществ в виде порошков без перевода их в раствор. ААС, несомненно, самый распространенный метод элементного анализа. Доказательством этого служит число компаний, выпускающих соответствующие приборы, и число ежегодно продаваемых приборов (порядка 5000) [2, 9].

***Таблица***

**Выбор метода**

| | ААС | ЭТААС | ИСП-ОЭС | ИСП-МС |
|---|---|---|---|---|
| Какое количество элементов? | | | | |
| Один | ● | | | |
| Несколько | | ● | | |
| Много | | | ● | ● |
| Какие уровни концентрации? | | | | |
| Многие мкг/л | ● | | ● | |
| Доли мкг/л | | ● | ● | ● |
| Доли мкг/л – мг/л | | | | ● |
| Доли нг/л | | | | ● |
| Какое количество образцов? | | | | |
| Очень немного | ● | ● | | |
| Немного | ● | ● | ● | ● |
| Много | | | ● | ● |
| Каков объем образца? | | | | |
| >5 мл | ● | ● | ● | ● |
| <1–2 мл | | ● | | |

Существует тенденция развивать многоэлементное определение с помощью многоканального детектирования. Первый атомно-абсорбционный спектрометр для одновременного определения большого (до 12) числа элементов был разработан в Институте геохимии и аналитической химии им. В.И. Вернадского АН СССР в 1970-х годах. Дальнейшее развитие предполагает уменьшение длительности электротермической программы ГП до минуты. Для анализа некоторых типов проб описаны так называемые быстрые программы без стадий золения и без добавления модификатора.

Разработан также прямой ГП-ААС анализ твердых проб. По ряду причин, таких, как отсутствие подходящих стандартных материалов, от этого метода постепенно отказались. Интересной альтернативой является использование суспензий (взвесей). Пробу вводят в ГП в виде взвеси. Электротермическая программа и модификаторы те же, что для анализа растворов. Процедура градуировки может быть проведена с использованием простых водных стандартных растворов с той же производительностью, как при анализе растворов. Поскольку анализируют очень малое количество пробы, существуют очень большие проблемы, связанные с однородностью исходной пробы. Тем не менее, так как нет необходимости растворять пробу, анализ твердых проб применяют для широкого

круга объектов, таких, как металлы и сплавы, биологические материалы, полимеры, уголь, волосы, природные образцы и многие другие [3, 7, 9]. Таким образом, метод ААС является перспективным для количественного определения ряда элементов, главным образом металлов, и существуют все предпосылки для расширения его возможностей.

## ЛИТЕРАТУРА


1. Аналитическая химия / под ред. Р. Кельнера, Ж.-М. Мерме, М. Отто. Т. 2. Атомно-абсорбционная спектроскопия / под ред. Л.Г. Борзенко; пер. с англ. М.: Мир. 2004. 726 с.
2. Химическая энциклопедия. Т. 1. АБЛ-ДАР / под ред. И.Х. Клунянца. М.: Советская энциклопедия. 1988. 625 с.
3. Atomic Absorption Spectrometry: Theory, Design and Applications / ed. S.J. Haswel. Amsterdam: Elsevier. 1991. 472 p.
4. **Robinson J.W.** Atomic Absorption Spectrometry: Theory. New York: Marcel Dekker. 1975. 318 p.
5. **Нагулин К.Ю.** // Журн. аналит. хим. 2004. Т. 59. № 11. С. 1155–1162.
6. **Чмиленко Ф.А.** // Журн. аналит. хим. 1997. Т. 52. № 11. С. 1206–1212.
7. **Федосеев К.Г. и др.** // Хим.-фарм. журн. 2004г. Т. 2004. № 5. С. 42–44.
8. Основы аналитической химии. Т. 2. Методы химического анализа / под ред. Ю.А. Золотова. М.: Высшая школа. 1996. 463 с.
9. **Львов Б.В.** Атомно-абсорбционный спектральный анализ. М.: Наука. 1966. 274 с.
10. **Lajunen L.H.J.** Flame Spectrometry in Environmental Chemical Analysis: a Practical Guide / Cambridge: The Royal Society of Chemistry. 1992. 184 p.

# ФАЗОВЫЕ ПЕРЕХОДЫ В ФУЛЛЕРЕНЕ, ИНИЦИИРОВАННЫЕ СЕРОУГЛЕРОДОМ

**Алексеев М.В., Попов М.Ю., Кириченко А.Н., Кульницкий Б.А., Тюкалова Е.В., Бланк В.Д.**
(ФГБНУ «Технологический институт сверхтвердых и новых углеродных материалов», г. Москва, г. Троицк, Россия;
ФГАОУ ВПО «Московский физико-технический институт (государственный университет»), г. Долгопрудный, Московская обл., Россия)
e-mail: alekseev.mikhail.92@mail.ru

Фазовые переходы в фуллеренах были рассмотрены во многих работах [1–4]. Переход фуллерена в ультратвердый фуллерит (модуль объемного сжатия существенно превышает алмаз) инициировался либо при приложении сдвиговых деформаций (от 20 ГПа), либо при высокой температуре (от 600K) и давлении выше 13 ГПа. В данной работе 3D-полимеризация $C_{60}$ происходила в условиях большой пластической деформации при давлениях 6–7 ГПа и комнатной температуре с добавлением сероуглерода, используемого в качестве катализатора. Фаза 3D-полимеризованного фуллерена идентична ультратвердому фуллериту, полученному из чистого фуллерена при 18 ГПа при сдвиге. В обоих случаях образцы оставляли след на поверхности алмазных наковален при вращении в сдвиговых камерах высокого давления. Роль сероуглерода в фазовом переходе также обсуждается в работе.

Работа проводилась в алмазной сдвиговой камере высокого давления. Образец нагружался в металлической гаскетке. Для изучения структуры образца после воздействия давления использовалось оборудование Центра коллективного пользования (ЦКП ФГБНУ ТИСНУМ): спектрометр комбинационного рассеяния света с микроскопической приставкой на базе спектрометра TRIAX 552 (Jobin Yvon) и детектора CCD Spec-10, 2KBUV (2048×512) (Princetin Instruments), микроскоп Olympus, СКАН, просвечивающий электронный микроскоп JEM-2010 с приставкой GIF Quantum для EELS. В опыте были использованы алмазные наковальни диаметром 350 микрон, между которыми помещался образец в гаскете. Размеры отверстия для образца не превышали одной трети диаметра наковален. Отверстия были получены при помощи прожигания металла электроискровым методом. Образец представляет собой смесь порошка фуллеренов и сероуглерода в соотношении 10:1. В данной пропорции фуллерен частично растворяется в сероуглероде, о чем свидетельствует изменение цвета смеси. Смесь готовится в агатовой ступке, таким образом, достигается равномерное смешение. Влияние пластической деформации можно контролировать, прикладывая сдвиговую деформацию под нагрузкой. В таких случаях можно получить однородную фазу, так как уменьшается гистерезис структурных фазовых переходов. В результате приложения сдвиговой деформации наблюдается эффект самомультипликации давления, связанный со скачком упругих модулей. Для проверки обратимости фазового перехода в ряде экспериментов постепенно уменьшалось давление на образец с одновременным приложением сдвиговых деформаций.

Давления, при которых фуллерен с сероуглеродом переходят в ультратвердую фазу (6–7 ГПа), ниже, чем когда воздействию давления подвергается чистый фуллерен (14–17 ГПа). О фазовом переходе свидетельствуют спектры комбинационного рассеяния, на которых наблюдается два разных типа спектров: IV фаза с двумя пиками, находящимися на частотах 1488 и 1597 $см^{-1}$, и V фаза с одним, находящимся на частоте 1548 $см^{-1}$ [6]. Моды IV фазы начинают размягчаться при давлении 6 ГПа, и при 7 ГПа появляется мода V фазы (рис. 1).

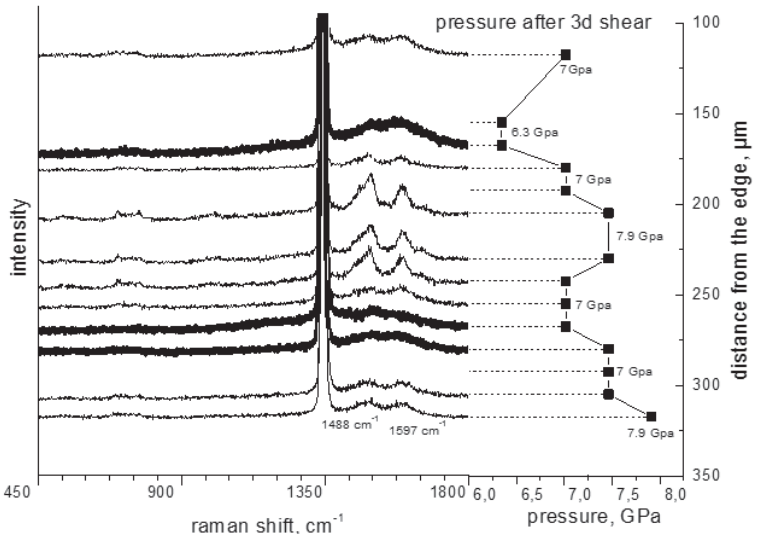



Рис. 1. Значения давления (справа) в различных точках образца (распределение давления) и соответствующие спектры КРС (слева) для этих точек. «Жирным» выделена V фаза

В области давлений 7–10 ГПа фазовый переход еще не завершен, и это состояние, скорее всего, является смесью IV и V фазы. После снятия давления IV и V фазу удается сохранить (рис. 2).

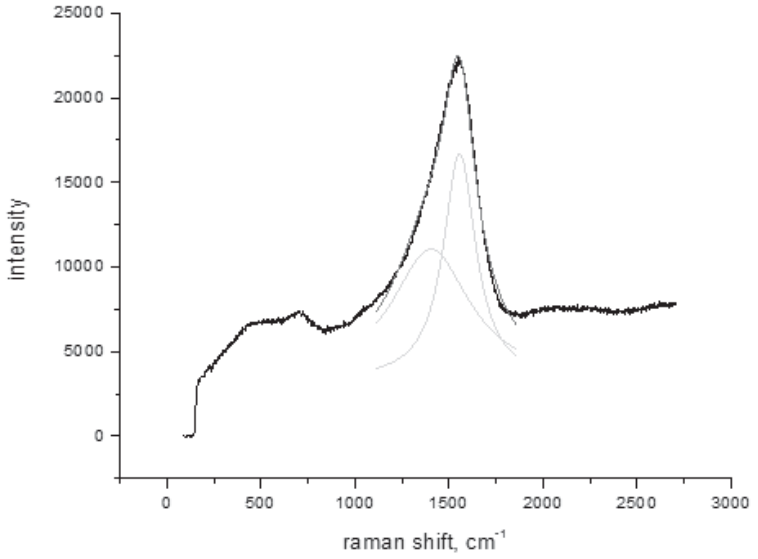



Рис. 2 (Вкладка: стр. I, рис. 1). Спектр КРС образца фуллерена с сероуглеродом после снятия давления. Разложение пика на лоренцианы. Пик представляет собой суперпозицию двух линий на частотах 1490 и 1600 $см^{-1}$, что свидетельствует о соответствии этого спектра IV фазе. В области 800 $см^{-1}$ наблюдаются промежуточные моды

Использование сероуглерода в качестве инициирующего агента было вызвано предположением о том, что сера может значительно облегчить процесс полимеризации фуллерена, т. к. сера формирует ковалентные C-S связи и делает молекулу фуллерена более активной для связывания с соседними. Такое воздействие способно уменьшить давление, при котором происходит полимеризация. Сероуглерод диссоциирует при высоких давлениях и умеренных температурах, освобождая молекулу серы. Полимеризация инициируется в равномерно расположенных центрах, что способствует быстрой каталитической полимеризации, ведущей к изотропности получаемого образца. Однако обнаружена обратимость перехода: при снятии давления образец представляет собой смесь фуллеренов и 2D-полимеров фуллерена [1, 2]. Об этом свидетельствуют спектры КРС (рис. 3 и 4) и снимки с ПЭМ.

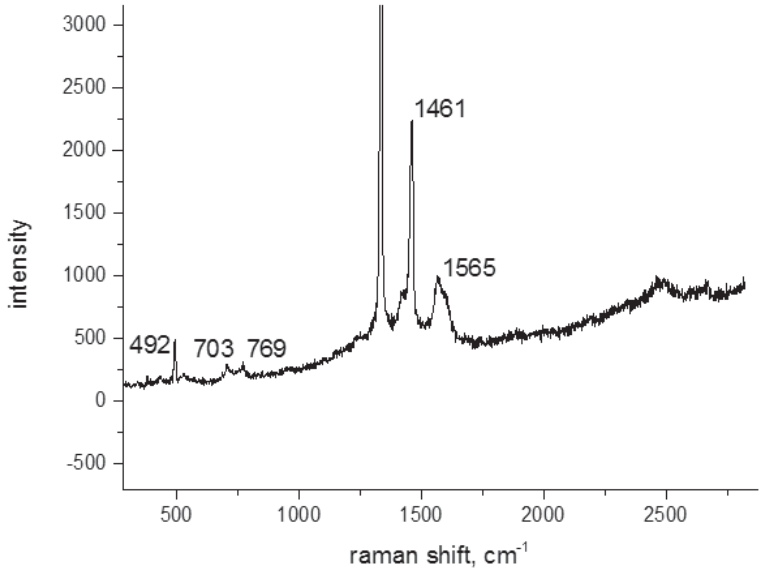



Рис. 3. Спектр КРС образца после снятия давления. Пик фуллерена при частоте 1461 см$^{-1}$

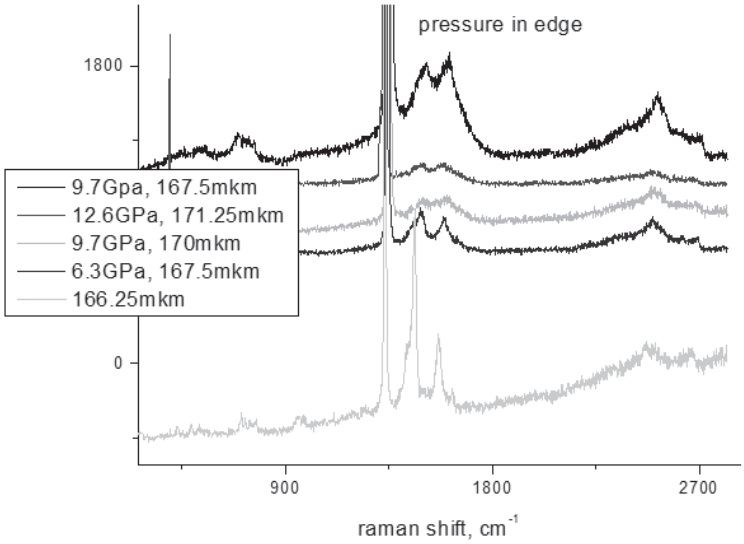



Рис. 4. Спектры КРС образца на краю (расстояния от края гаскеты указаны на графике) при различных давлениях. Нижний график соответствует образцу после снятия давления и содержит фуллереновый пик на частоте 1461 см$^{-1}$

В результате проведенных исследований было установлено, что каталитическая реакция 3D-полимеризации фуллерена при наличии сероуглерода происходит при давлениях в 6–7 ГПа и сдвиге при комнатных температурах. Давление, при котором смесь сероуглерода и фуллерена переходит в V фазу, меньше, чем в случае чистого фуллерена.

## ЛИТЕРАТУРА


1. **Rao A.M., Eklund P.C. et al.** // Appl. Phys. A. 1997. V. 64. P. 231–239.
2. **Rao A.M., Eklund P.C. et al.** // Physical review B. 1997. V. 55. N 7.
3. **Blank V.D., Buga S.G., Serebryanaya N.R. et al.** // Carbon. 1998. V. 36. P. 665–670.
4. **Mingguang Yao, Wen Cui, Junping Xiao et al.** // Appl. Phys. Lett. 2013. V. 103. P. 071913.
5. **Dresselhaus M.S., Dresselhaus G., Eklund P.C.** // Science of Fullerenes and Carbon Nanotubes. 1997. Academic. New York. Chap. 11.
6. **Blank V., Popov M., Buga S. et al.** // IPhysics Letters A. 1994. V. 188. P. 281–286.
7. **Blank V.D., Zerr A.J.** // High Pressure Research. 1992. V. 8(4). P. 567–571.

# ВЛИЯНИЕ МОДИФИКАЦИИ КАМЕННОУГОЛЬНОГО ПЕКА ТЕРМООБРАБОТКОЙ С ПОЛИКАРБОНАТОМ НА МИКРОСТРУКТУРУ КОКСОВ

**Андрейков Е.И.**[1, 2], **Сафаров Л.Ф.**[1, 2], **Москалев И.В.**[3]
([1]ФГБУН Институт органического синтеза им. И.Я. Постовского УрО РАН,
г. Екатеринбург, Россия;
[2]ОАО «Восточный научно-исследовательский углехимический институт»,
г. Екатеринбург, Россия, г. Екатеринбург, Россия;
[3]ФГБУН Институт технической химии УрО РАН, г. Пермь, Россия)
e-mail: cc@ios.uran.ru

Коксы на основе каменноугольного пека находят применение в промышленности графитированных материалов [1]. В зависимости от структуры кокса материалы на их основе имеют различные области применения. Игольчатые коксы с хорошо выраженной анизотропией физических свойств используются для изготовления графитированных электродов. Для производства конструкционных материалов с высокими прочностными свойствами предпочтительны изотропные коксы.

В промышленности пековый кокс производят из каменноугольного пека с повышенной температурой размягчения, который получают барботированием воздуха при температурах до 380°С через жидкий пек, поступающий со стадии дистилляцией каменноугольной смолы. В процессе термоокислительной термообработки температура размягчения каменноугольного пека и отношение С/Н возрастают как за счет реакций поликонденсации соединений пека, инициируемых кислородом, так и удаления низкомолекулярных соединений с отработанным воздухом.

Температуру размягчения каменноугольного пека можно повысить также за счет химических реакций, протекающих при пиролизе в нем высокомолекулярных соединений. При пиролизе поликарбоната в среде каменноугольного пека имеет место перенос водорода от пека к продуктам термической деструкции поликарбоната. За счет этого процесса увеличивается температура размягчения каменноугольного пека, уменьшается выход летучих веществ, растет содержание нерастворимых в хинолине и толуоле веществ [2]. Наиболее глубокое изменение свойств пека наблюдается в условиях, при которых практически весь поликарбонат превращается в дистиллятные продукты и не входит в состав остатка в реакторе.

В работе выполнено сравнение микроструктуры коксов из высокотемпературных пеков, полученных окислением воздухом (ВТП1, ВТП2) и термообработкой с поликарбонатом (ВТП3, ВТП4) каменноугольного пека. Пиролиз поликарбоната в каменноугольном пеке проводили при температуре 380°С в течение 60 минут при соотношениях 3/10 (ВТП3) и 5/10 (ВТП4). Характеристики исходного каменноугольного пека (КП) и высокотемпературных пеков приведены в таблице.

***Таблица***

**Характеристики пеков**

| Образец | Тр, °С | α, % | $\alpha_1$, % | $V^{daf}$ |
|---|---|---|---|---|
| КП | 72 | 27,8 | 7,5 | 59,3 |
| ВТП1 | 136 | 46 | 20 | 46 |
| ВТП2 | 240 | 67,7 | 58,2 | 35,6 |
| ВТП3 | 161 | 54,5 | 30,7 | 42 |
| ВТП4 | 250 | 61,5 | 34,1 | 37,3 |

Примечание: Тр – температура размягчения по «кольцу и стержню»; α – содержание нерастворимых в толуоле веществ; $\alpha_1$ – содержание нерастворимых в хинолине веществ; $V^{daf}$ – выход летучих веществ при 850°С

Коксование пеков проводили в течение 2 ч при 570°С со скоростью подъема температуры 0,5°С/мин.

На рис. 1–4 приведены гистограммы структурных составляющих и микрофотографии полученных коксов. Кокс из ВТП1 однородный с содержанием структурных составляющих с баллом 4 – 78,7%. Из фотографии микроструктуры отчетливо видно большое количество микропор. Кокс из ВТП2 менее однородный, имеет бимодальную структуру с преобладанием изотропных структурных составляющих с баллом 2 – 58%.

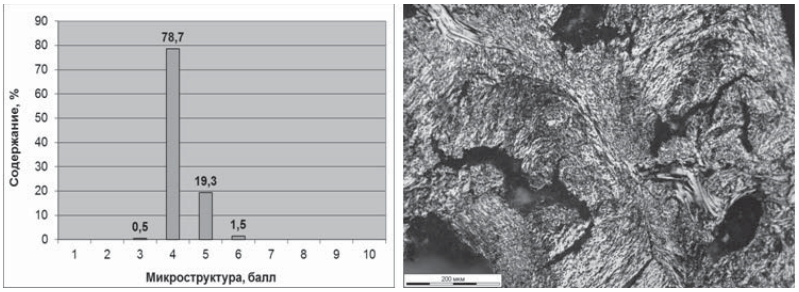



Рис. 1. Кокс из ВТП1

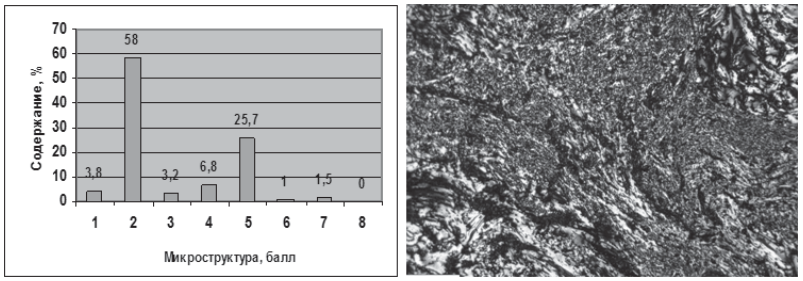



Рис. 2. Кокс из ВТП2

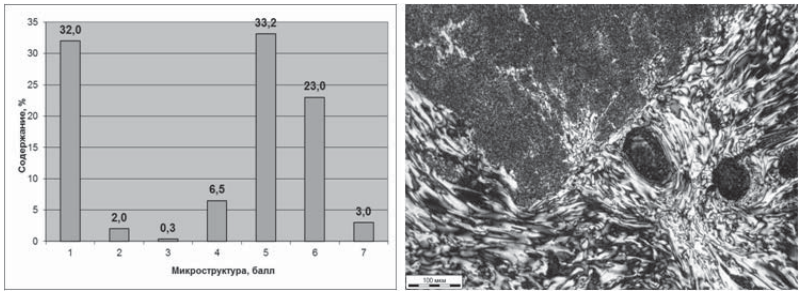



Рис. 3. Кокс из ВТП3

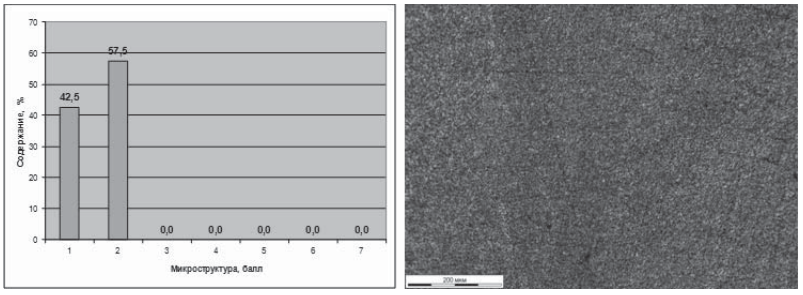



Рис. 4. Кокс из ВТП4

Коксы, полученные из высокотемпературных пеков ВТП3 и ВТП4, отличаются по структуре от коксов, полученных из окисленного каменноугольного пека. Кокс из ВТП3 имеет бимодальное распределение структурных составляющих и содержит: анизотропные

составляющие с баллами 5 и 6, изотропную составляющую с баллом 2 и изотропную составляющую с баллом 1. Кокс из ВТП4 более однородный и содержит изотропные составляющие с баллами 1 и 2.

Таким образом, модифицированные термообработкой с поликарбонатом каменноугольные пеки могут быть исходным сырьем для получения углеродных материалов различной структуры, отличающихся от углеродных материалов, полученных из окисленного каменноугольного пека.

## ЛИТЕРАТУРА


1. **Бейлина Н.Ю.** // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 2010. Т. 53. Вып. 10. С. 107–115; **Beylina N.Yu.** // Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol. 2010. V. 53. N 10. P. 107–115 (in Russian).
2. **Андрейков Е.И., Сафаров Л.Ф.** // Сб. статей III междунар. конф. «Техническая химия. От теории к практике». Пермь. 2012. С. 279–283;
   **Andrejkov E.I., Safarov L.F.** // Sb. statej III mezhdunar. konf. «Tehnicheskaja himija. Ot teorii k praktike». Perm. 2012. P. 279–283 (in Russian).

# ПРЕВРАЩЕНИЕ МНОГОСЛОЙНОГО ГРАФЕНА В АЛМАЗНУЮ ПЛЕНКУ ПОД ДЕЙСТВИЕМ ХИМИЧЕСКОЙ ФУНКЦИОНАЛИЗАЦИИ: ТЕОРЕТИЧЕСКОЕ ИЗУЧЕНИЕ

**Антипина Л.Ю.**[1], **Сорокина Т.П.**[1], **Сорокин П.Б.**[1, 2]
([1]ФГБНУ «Технологический институт сверхтвердых и новых углеродных материалов», г. Москва, г. Троицк, Россия;
[2]ФГАОУ ВПО «Московский физико-технический институт (государственный университет»), г. Долгопрудный, Московская обл., Россия)
e-mail: lyuantipina@tisnum.ru

Получение графена [1] положило начало новой области исследований – 2D материалы и их свойства. Потенциальное применение графена в наноэлектронике осложнено его металлической природой. Одним из способов изменения его свойств (электронные, механические, оптические) является процесс функционализации его поверхности различными адатомами и молекулярными группами, например водородом, фтором, азотом, кислородом и пр. Тип, концентрация и расположение адатомов на поверхности графена могут существенно повлиять на электронные свойства материала.

Полностью функционализованный графен можно рассматривать в качестве первого члена в серии $sp^3$-гибридизированных углеродных пленок, конформеры которых принадлежат к семейству алмазных пленок с различной поверхностью. Было установлено [2–4], что адсорбция адатомов на поверхности многослойного графена приводит к связыванию верхних углеродных слоев с нижними и, в дальнейшем, к формированию алмазной пленки без какого-либо активационного барьера (по крайней мере, для пленок, содержащих 2–6 слоев). В работе [3] этот эффект был назван химически-индуцированным фазовым переходом.

В то время как бензол можно назвать элементарной единицей графена, молекула циклогексана может быть названа элементарной единицей функционализированного графена. При этом различные конформеры циклогексана определяют конформеры функционализированного графена. Наиболее энергетически выгодный изомер циклогексана «кресло» соответствует двум конформерам графана (гидрированного графена): «кресло1» и «кресло2», тогда как конформер «лодка» соответствует двум другим конформерам графана: «лодка1» и «лодка2» [5] (рис. 1).

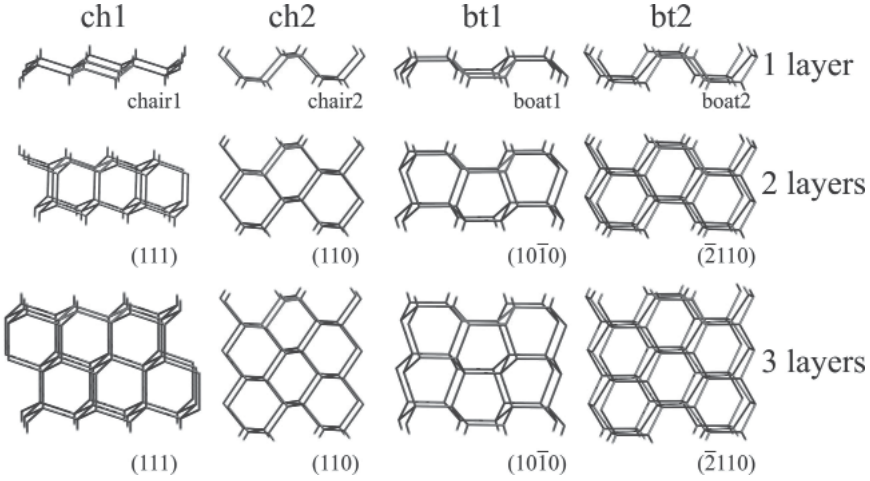



Рис. 1 (Вкладка: стр. I, рис. 2). Схема и название функционализированных конформеров одно-, двух- и трехслойного графена, рассматриваемых в данной работе. Циклогексановая структурная единица выделена красным. Однослойный функционализированный графен назван в соответствии в названием конформеров, в то время как $sp^3$-гибридизованные пленки названы в соответствии с ориентацией образованной поверхности

Все эти конфигурации можно рассматривать как первые члены семейства $sp^3$-гибридизированных пленок с различной кристаллографической ориентацией поверхности. Функционализированный графен из «кресло1» и «кресло2» конформаций относится к группе алмазных пленок с (111) и (110) поверхностями с кристаллом алмаза в предельном случае, в то время как «лодка1» и «лодка2» конформации являются первыми членами пленок с $(10\bar{1}0)$ и $(\bar{2}110)$ поверхностями с кристаллом лонсдейлита (гексагонального алмаза) в предельном случае [3].

Различные конформеры имеют разную энергетическую стабильность, таким образом, мы можем говорить о важной связи между структурной химии изомеров и химии твердых поверхностей и наноматериалов. В связи с этим, проведение экспериментально-контролируемой функционализации графена является важной задачей для дальнейших технологических применений данного материала.

В данной работе мы подробно изучили формирование алмазных пленок из графена, функционализованного различными адатомами и молекулярными группами, и оценили внешние условия для формирования различных конформеров функционализированного графена. Все расчеты атомной и электронной структуры графена и его конформеров проводились с использованием теории функционала плотности [6, 7] в PBE-PAW приближении [8] с периодическими граничными условиями с использованием пакета VASP (Vienna Ab-initio Simulation Package) [9].

Мы изучали одно-, двух- и трехслойный функционализированный графен, и установили связь структуры и ориентации поверхности пленок от типа поверхности функционализации и внешних условий (T, P). Было показано, например, что, в случае функционализации графена водородом или фтором можно получить только две конформации: «кресло1» и «кресло2» (рис. 2), остальные конформации энергетически менее стабильны. В случае же функционализации водой или аммиаком образование пленок термодинамически не выгодно, однако, если мы сможем преодолеть барьер, то в дальнейшем можно получить пленки не только с алмазной, но и лонсдейлитовой структурой (рис. 3).

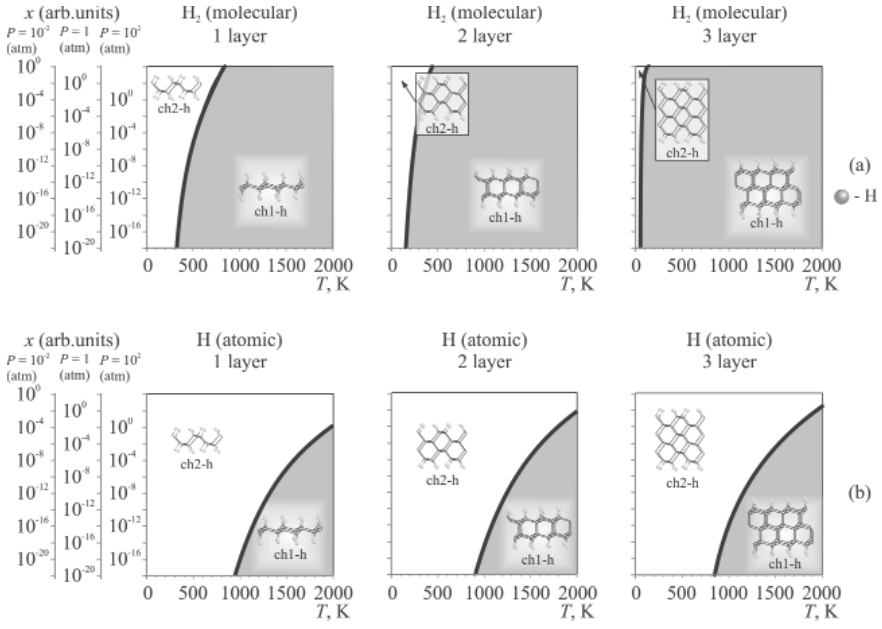



Рис. 2 (Вкладка: стр. I, рис. 3). Фазовая диаграмма (x, T) (при внешнем давлении 0,01; 1 и 100 атм) образования одно-, двух- и трехслойных конформеров при функционализации графена: молекулярным водородом (a), атомарным водородом (b)

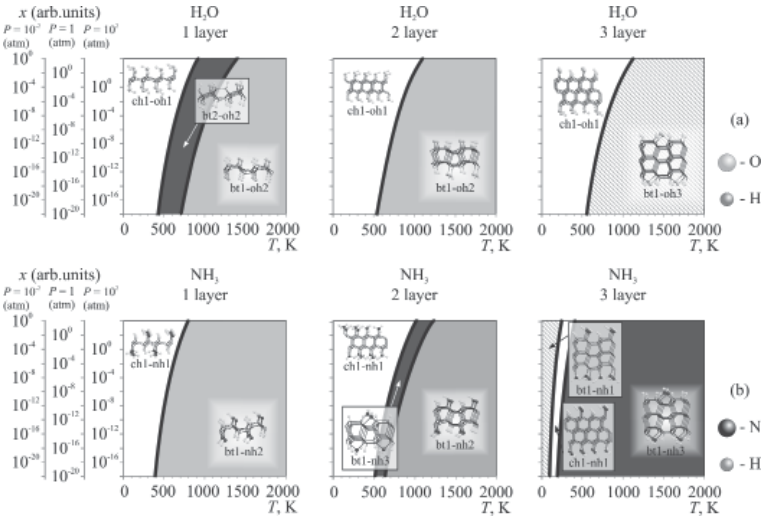



Рис. 3 (Вкладка: стр. I, рис. 4). Фазовая диаграмма (x, T) (при внешнем давлении 0,01; 1 и 100 атм) образования одно-, двух- и трехслойных конформеров при функционализации графена: водой (a), аммиаком (b)

Также, мы изучили электронные свойства пленок. Было показано, что зонная структура и поведение запрещенной зоны зависит от функционализации поверхности и толщины пленки. Пленки, функционализированные водородом, аммиаком и водой показываю в большинстве прямую запрещенную зону, и значение энергии запрещенной зоны уменьшается с увеличением толщины пленки, что хорошо согласуется с экспериментальными данными. В случае фторированных пленок наблюдается переход от прямой к непрямой запрещенной зоне при увеличении до трех слоев. Также, в противоположность предыдущим случаям, фторированные пленки показывают увеличение ширины запрещенной зоны с увеличением толщины пленки.

Таким образом, можно сделать вывод, что при различных внешних условиях (T, P, тип и концентрация функциональных групп) при функционализации n-слойного графена можно получить тонкие алмазные пленки с различной ориентацией поверхности и, следовательно, различными свойствами. Данные пленки могут быть весьма перспективным материалом в наноэлектронике и технике.

## ЛИТЕРАТУРА


1. **Novoselov K.S., Jiang D., Schedin F. et al.** // Proc. Natl. Acad. Sci. USA. 2005. V. 102. N 30. P. 10451–10453.
2. **Zhu L., Hu H., Chen Q. et al.** // Nanotechnology. 2011. V. 22. N 18. P. 185202.
3. **Kvashnin A.G., Chernozatonskii L.A., Yakobson B.I., Sorokin P.B.** // Nano Lett.. 2014. V. 14. N 2. P. 676–681.
4. **Leenaerts O., Partoens B., Peeters F.M.** // Phys. Rev. B. 2009. V. 80. N 24. P. 245422(6).
5. **Wen X.D., Hand L., Labet V. et al.** // Proc. Natl. Acad. Sci. USA. 2011. V. 108. N 17. P. 6833–6837.
6. **Hohenberg P., Kohn W.** // Phys. Rev. 1964. V. 136. N 3B. P. 864–871.
7. **Kohn W., Sham L.J.** // Phys. Rev. 1965. V. 140. N 4A. P. 1133–1138.
8. **Perdew J.P., Burke K., Ernzerhof M.** // Phys. Rev. Lett. 1996. V. 77. N 18. P. 3865–3868.
9. **Kresse G., Hafner J.** // Phys. Rev. B. 1993. V. 47. N 1. P. 558–561.

# ИССЛЕДОВАНИЯ СПЕКТРАЛЬНЫХ И ЭНЕРГЕТИЧЕСКИХ ХАРАКТЕРИСТИК УЛЬТРАФИОЛЕТОВЫХ ЛЮМИНОФОРОВ С ЦЕЛЬЮ СОЗДАНИЯ АВТОЭМИССИОННОЙ ЛАМПЫ УФ ИЗЛУЧЕНИЯ

**Арефьева И.В., Шешин Е.П.**
(ФГАОУ ВПО «Московский физико-технический институт (государственный университет»), г. Долгопрудный, Московская обл., Россия)
e-mail: ehmenina@mail.ru

В настоящее время повсеместно для обеззараживания воды и воздуха используются ртутные лампы. Однако такие источники ультрафиолетового излучения имеют ряд существенных недостатков: низкая эффективность в ультрафиолетовой области спектра, громоздкость конструкции, дороговизна, и главное – наличие экологически вредных веществ (ртути). Если говорить о набирающих популярность светодиодах, то в данный момент на рынке не представлено широко выпускаемых светодиодов с длиной волны излучения менее 300 нм, тогда как оптимальная длина волны для обеззараживания – 264 нм.

Таким образом, чрезвычайно важной задачей является разработка принципиально нового источника ультрафиолетового излучения свободного от указанных выше недостатков и не требующего специальных мер предосторожности как при производстве и эксплуатации, так и при утилизации.

Таким источником ультрафиолета может стать автоэмиссионная лампа [1].

Автоэмиссионная лампа представляет собой вакуумную лампу с электронной пушкой [2] и экраном, на который нанесен люминофор. Под действием электронов катодолюминофор начинает светиться, спектр излучения подобной лампы зависит от химического состава люминофора.

Основной проблемой при создании автоэмиссионного ультрафиолетового источника до настоящего времени являлось отсутствие известных широкозонных полупроводников, способных излучать под действием электронного пучка в диапазоне длин волн 200–300 нм.

Благодаря исследованиям, проведенным в нашей лаборатории, удалось не только найти необходимый материал, но и оптимизировать его.

Мною были проведены исследования спектральных и энергетических характеристик ультрафиолетовых катодолюминофоров, в результате которых удалось получить стабильные спектры излучения оптимальные для обеззараживания вод и воздуха (максимум излучения на длине волны 254 нм) и УФ-отверждения лакокрасочных покрытий (максимум излучения на длине волны 315 нм). На рис. представлены спектры наиболее перспективных УФ-катодолюминофоров, исследуемых в нашей лаборатории.

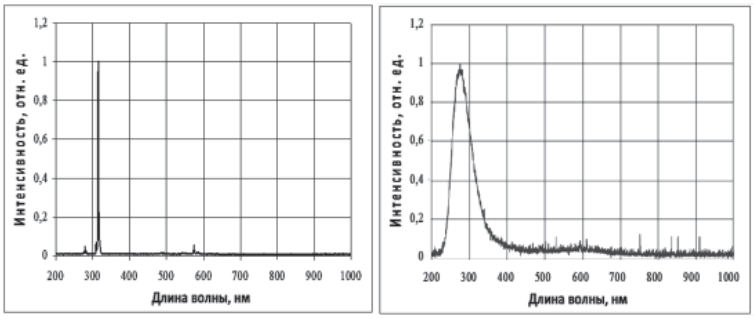



Рис. Спектры наиболее перспективных УФ-катодолюминофоров

Также, варьируя размер зерен исследуемых катодолюминофоров, удалось повысить их эффекти-вность в три раза.

ЛИТЕРАТУРА

1. **Itoh S., Tanaka M.** // Proc. of IEEE. April 2002. V. 90. N 4. P. 514.
2. **Sheshin E.P., Suvorov A.L., Bobkov A.F., Dolin D.E.** Light source on the basis of multitip field emission cathode from carbon materials // Abst. Of 7th Int. Vac. Microelectron. Conf. Grenoble, France. 1994. P. 423–426.

# КИНЕТИЧЕСКИЕ АСПЕКТЫ ПРОЦЕССОВ ОКИСЛИТЕЛЬНОЙ СТАБИЛИЗАЦИИ И КАРБОНИЗАЦИИ ПРИ ПОЛУЧЕНИИ УГЛЕРОДНЫХ ВОЛОКОН

**Архангельский И.В., Макаренко И.В.**
(ФГОУ ВПО «Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова»,
г. Москва, Россия)
e-mail: arkhang@highp.chem.msu.ru

В настоящее время углеродные волокна (УВ) являются одними из наиболее востребованных углеродных материалов. Наиболее значимым прекурсором для получения высокопрочных и среднемодульных УВ являются полимерные волокна на основе полиакрилонитрила (ПАН волокна).

В настоящей работе исследуются процессы окислительной стабилизации (ОС) и карбонизации, как этапов образования углеродных структур, в ходе термической обработки полиакрилонитрильного волокна.

Исследование тепловых эффектов, наблюдаемых при нагревании образцов ПАН волокон, проводилось на дифференциальном сканирующем калориметре DSC 204 «Phoenix» фирмы Netzsch. В рамках данной работы проводили съемки и в инертной атмосфере (аргон) и в атмосфере осушенного воздуха при скорости потока 50 мл/мин в температурном интервале 40–450°С с различной скоростью нагрева (от 1 до 15 К/мин). Совмещенный термический анализ (ТГ-ДСК) проводили на приборе фирмы Netzsch STA Jupiter 449 C. Исследования проводили в потоке воздуха или аргона (100 мл/мин), в интервале температур 40–1400°С при различной скоростью нагрева (от 5 до 40 К/мин). В качестве держателя образца, использовалась катушка. Эта катушка специально предназначена для съемки образцов волокон ввиду удобства наматывания их на корпус держателя. Но кроме этого данный тип держателя призван устранить ряд недостатков возникающих при съемке в стандартных тиглях рекомендуемых производителем. При проведении экспериментов на воздухе до температуры 600°С, применялись металлические катушки. При исследовании высокотемпературных процессов карбонизации в инертной атмосфере использовались графитовые катушки.

Установлено, что процесс ОС, при нагреве ПАН волокна до температуры 400–450°С в воздушной атмосфере, протекает в три стадии. Температурные интервалы стадий соответствуют температурными интервалами удаления циановодорода и аммиака, что свидетельствует о протекании процессов внутри- и межмолекулярных сшивок, образования полисопряженной структуры (ПСС).

Формально–кинетический анализ процессов, протекающих на стадии окислительной стабилизации и карбонизации, проводился при помощи комплекса программ Netzsch Thermokinetics, который основан на работах Опферманна [1, 2]. Процедура проведения анализа состоит из нескольких этапов, детально представленных в работе [3].

Используя формально-кинетический подход, определена стадийность процессов, найдены подходящие кинетические модели и их параметры. Созданы температурные программы термической обработки исходного полиакрилонитрильного волокна, оптимизирующие процесс формирования ПСС, с целью получения окисленного волокна с заданной степенью стабилизации. Получены образцы окисленных волокон согласно предложенным температурным программам.

Установлено, что при низких температурах окислительной стабилизации, процессы формирования полисопряженных систем имеют автокаталитический характер, описываются уравнением Праута – Томпкинса и протекают преимущественно вдоль оси

волокна, а при высоких – уравнением *n*-го порядка и распространением реакционной зоны по всему объему волокна.

$$CD = (1 - \frac{\Delta H_{ox}}{\Delta H_o}) \cdot 100\%,$$

Найдено, что индекс циклизации (CD) [3]:

где $\Delta H_{ox}$ – наблюдаемое при термообработке изменение энтальпии исследуемого окисленного волокна в инертной атмосфере;

$\Delta H_o$ – наблюдаемое изменение энтальпии при термообработке исходного ПАН волокна в инертной атмосфере,

предложенный для экспрессной характеристики степени циклизации нитрильных групп в ПАН волокне, может быть применен для количественной характеристики общей степени окисления волокна, что подтверждается совпадениями значений CD и степени превращения (α), полученных расчетами на основании кинетического анализа.

Исследован процесс карбонизации термостабилизированных волокон в инертной атмосфере. Изучена кинетика протекающих процессов, определена их стадийность, найдены подходящие модели и их кинетические параметры. Созданы температурные программы карбонизации стабилизированных волокон и получены образцы углеродных волокон, согласно предложенным температурным программам. Изучено влияние тех или иных критических параметров процесса на структурные изменения, протекающие в исследуемых волокнах при карбонизации.

В работе установлено, что процесс карбонизации (до 1400°С) протекает в четыре стадии. Формально–кинетический анализ этих стадий показал, что они описываются уравнениями зародышеобразования (Аврами – Ерофеева) и уравнением *n*-го порядка. В процессе карбонизации происходят изменения, связанные с ростом и совершенствованием слоистых структур, сформировавшихся на стадии термостабилизации. Впервые предложена модель структурных превращений, протекающих на стадии карбонизации.

Проведение процессов термостабилизации и карбонизации в условиях нагрева, базирующихся на рассчитанных температурных программах, с ограничением величины удельного тепловыделения или скорости потери массы, позволяет экспериментально выделять стадии процессов, протекающих в материале, что было показано на модельных экспериментах по окислению и карбонизации методами термического анализа. Эти факты наглядно подтвердили предположения о количестве стадий в процессах ОС и карбонизации, что в свою очередь позволяет управлять протекающими процессами изменением условий термообработки.

## ЛИТЕРАТУРА


1. **Opfermann J.** // J. Therm. Anal. Calorim. 2000. V. 60. P. 641–658.
2. **Opfermann J., Kaisersberger E., Flammersheim H.J.** // Thermochim. Acta. 2002. V. 391. P. 119–127.
3. **Arkhangel'skii I., Dunaev A., Makarenko I. et al.** Non-Isothermal Kinetic Methods. Berlin: Edition Open Access. 2013. 76 p.
4. **Tsai J.S., Hsu H.N.** // J. Mater. Sci. Lett. 1992. V. 11. N 21. P. 1403–1405.

# ИССЛЕДОВАНИЕ АДСОРБЦИИ СУЛЬФИД-ИОНОВ НА УГЛЕРОДНОЙ ПОВЕРХНОСТИ

**Аскаров Р.Т., Солдатов А.И.**
(ФГБОУ ВПО «Южно-Уральский государственный университет» (национальный исследовательский университет), г. Челябинск, Россия)
e-mail: ghad_87@mail.ru

## ВВЕДЕНИЕ

В настоящее время наблюдается высокий уровень загрязнения окружающей среды, представляющий опасность для экосистем и здоровья населения. В частности, существует проблема выбросов в атмосферу и гидросферу сероводорода и его производных – сульфидов. Такое неблагоприятное экологическое положение складывается в подавляющем большинстве регионов, в которых располагаются крупные предприятия: целлюлозно-бумажные комбинаты, предприятия нефтедобывающей и нефтеперерабатывающей промышленности, битумное и коксохимическое производство, крупные предприятия агропромышленного комплекса.

Различные медицинские исследования говорят о неблагоприятном воздействии выбросов этих веществ на функциональное состояние организма человека. Их действие приводит к нарушениям в работе дыхательной, нервной и сердечнососудистой систем [1, 2].

Кроме того, контакт сероводорода с металлическими конструкциями и оборудованием ведет к их коррозии.

Среди разнообразия методов удаления сероводорода различают такие процессы, как адсорбция, каталитическое окисление и биологическое разложение. Существуют работы, в которых исследуется удаление газообразного сероводорода с использованием различных адсорбентов, таких как активированный уголь, глинозем, кремнезем и цеолит. В процессах, использующих каталитическое окисление сероводорода воздухом, предложено использовать различные катализаторы, например ванадий, и хлориды железа. Также предложены различные биологические процессы удаления сероводорода, например биофильтры и микроорганизмы, поддерживаемые на активированном угле или иле.

Также существуют методы удаления сульфидов из водной среды, такие как: осаждение, адсорбция и электрохимические процессы [3].

Несмотря на большое разнообразие методов очистки, проблема сероводородных загрязнений полностью не решена. Это связано с неприменимостью или малой эффективности методов в конкретных производственных условиях и процессах. Так, например, каталитические методы требуют дорогостоящей регенерации катализатора, а адсорбционная очистка на цеолитах обладает низкой скоростью процесса. Для выхода из сложившейся неблагоприятной ситуации необходим поиск новых методов очистки, либо усовершенствование уже существующих. Одним из таких усовершенствований может стать адсорбционная очистка с использованием углеродных материалов.

Адсорбция многих веществ, в том числе и сульфидов, на активированных углях и других углеродных материалах в той или иной степени зависит от химической структуры поверхности. Так же следует отметить и влияние факторов среды, таких как тип растворителя или кислотность [4–5]. Однако характер этих зависимостей для различных соединений существенно отличается, а для серосодержащих веществ и вовсе малоизучен.

Таким образом, изучение адсорбции сульфид-ионов, с целью повышения по отношению к ним адсорбционной емкости углеродных материалов является в настоящий момент актуальной проблемой.

Целью настоящего исследования является изучение кинетики адсорбции сульфидов

на различных углеродных материалах из водной среды, а также поиск зависимости величины показателя адсорбции от химической структуры поверхности.

## ОБЪЕКТЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

В работе были использованы углеродные материалы различной природы, отличающиеся также и степенью предварительной обработки: графит Тайгинского месторождения (ТГ), активированный уголь марки АГ-3 ГОСТ 20464-75, березовый древесный уголь по ГОСТ 7657-84 марка А (ДУ), активированный уголь БАУ-А ГОСТ 6217-74 и активный осветляющий древесный порошкообразный уголь ОУ-А ГОСТ 4453-74.

Все материалы были измельчены и высушены при температуре 105°С; для работы отобрана фракция от −0,63 до +0,063 мм.

Химическая структура поверхности углеродных материалов была оценена по следующим показателям: удельная поверхность, содержание кислотных, основ́ных и восстанавливающих групп на единичном фрагменте поверхности.

Удельная поверхность была определена на приборе дисперсионного анализа ПСХ-10А. Содержание кислотных и основ́ных групп определялось титрованием Боема с использованием гидроксида натрия и соляной кислоты соответственно. Восстанавливающая способность определялась взаимодействием материалов с раствором йода и дальнейшим фотометрическим определением его остаточной концентрации [6–7].

Для определения времени установления адсорбционного равновесия были построены кинетические кривые адсорбции для всех материалов.

Для адсорбции был взят раствор сульфид-ионов с концентрацией 0,5 мг/л. Адсорбция проводилась в стационарных условиях при комнатной температуре и давлении 102,5 кПа. Навеску материала заливали точным объемом раствора сульфид-ионов и выдерживали в течение 5, 10, 15, 30, 60, 120 и 180 мин. Для графита были взяты также точки 300 и 1000 мин. Затем пробы фильтровали и в них были определены остаточные концентрации сульфид-ионов.

Измерения концентрации проводились флуориметрическим методом на приборе «Флюорат 02-2М»; метод основан на реакции взаимодействия сульфид-ионов с ртутьацетатфлуоресцеином, в результате которой происходит уменьшение интенсивности флуоресценции последнего.

Расчет показателя адсорбции проводился по разности мольных концентраций раствора до и после опыта:

$$A = \frac{(C_0 - C_i)V_a}{mS},$$

где $A$ – показатель адсорбции, мкмоль/м$^2$;

$C_0$ – исходная концентрация сульфидов в растворе, мкмоль/л;

$C_i$ – конечная концентрация сульфидов в растворе мкмоль/л;

$V_a$ – объем раствора сульфид-ионов, взятый для адсорбции, л;

$m$ – масса навески углеродного материала, г;

$S$ – удельная поверхность, м$^2$/г.

По графику кинетики адсорбции рассчитаны скорость адсорбции до наступления адсорбционного равновесия и скорость адсорбции на начальном этапе. Скорость адсорбции на начальном этапе рассчитывалась по линейному участку графика (от значения 0 до линии изгиба), скорость до наступления равновесия – по участку графика от значения 0 до выхода кривой на равновесную линию. Для расчета по графику определялись соответствующие точки, и в каждой из точек определялось отношение показателя адсорбции к времени, выраженного в секундах. Полученный результат соответствовал скорости адсорбции, выраженный в мкмоль/с на один квадратный метр поверхности углеродных материалов.

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Результаты, характеризующие химическую структуру поверхности углеродных материалов, представлены в табл. 1.

***Таблица 1***

**Характеристика поверхности углеродных материалов**

| Наименование углеродного материала | Удельная поверхность, $S$, м$^2$/г | Восстанавливающая способность, ммоль/м$^2$ | Содержание кислотных групп, ммоль/м$^2$ | Содержание оснóвных групп, ммоль/м$^2$ |
|---|---|---|---|---|
| БАУ-А | 0,86 | 0,110 | 10,2 | 15,1 |
| ОУ-А | 1,77 | 0,070 | 11,1 | 7,9 |
| ДУ | 0,88 | 0,117 | 61,5 | 17,8 |
| АГ-3 | 0,33 | 0,220 | 60,8 | 61,0 |
| ТГ | 0,34 | 0,035 | 0,7 | 27,2 |

Из анализа данных табл. 1 следует, что представленные материалы существенно отличаются по химической структуре. Так графит обнаруживает наименьшее содержание кислотных и восстанавливающих групп, при этом количество оснóвных групп на единицу поверхности всего вдвое меньше, чем у АГ-3 и в 1,5–3 раза больше, чем у остальных. В свою очередь, АГ-3 содержит наибольшее количество как кислотных и оснóвных, так и восстанавливающих групп.

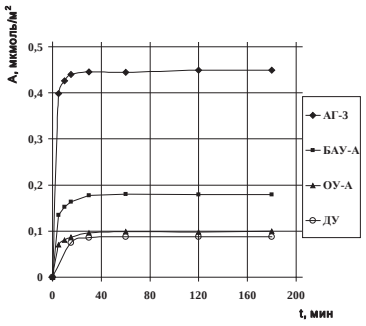



Рис 1. Зависимость показателя адсорбции сульфид-ионов на поверхности углей от времени

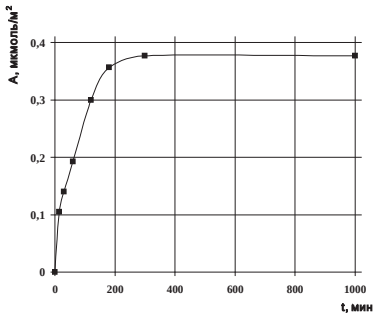



Рис. 2. Зависимость показателя адсорбции сульфид-ионов на поверхности графита от времени

Кинетические кривые адсорбции сульфид-ионов на всех исследуемых материалах, кроме графита представлены на рис. 1. Кинетическая кривая адсорбции сульфид-ионов на графите представлена на рис. 2.

Из анализа данных графиков можно установить, что равновесная адсорбция на всех углях наступает спустя 60 мин после начала адсорбции. Однако на графите равновесие наступает гораздо позже – спустя 300 мин. Это, вероятно, связано с меньшей доступностью адсорбционных центров на поверхности графита по сравнению с углями. Также следует отметить, что максимальный показатель адсорбции наблюдается на материале АГ-3, что, по-видимому, объясняется наличием на его поверхности большого количества кислородсодержащих функциональных групп как кислотного, так и оснóвного характера. Однако, у древесного угля, с большим, по сравнению с материалами БАУ-А и ОУ-А, содержанием вышеуказанных групп, показатель адсорбции наименьший, что говорит о возможном влиянии иных факторов.

Значение скоростей адсорбции, рассчитанные по данным графиков, представлены в табл. 2.

*Таблица 2*

**Скорости адсорбции сульфид-ионов на углеродных материалах, рассчитанные на один квадратный метр поверхности**

| Наименование углеродного материала | Скорость адсорбции на начальном этапе, $10^{-4}$ мкмоль/с | Скорость адсорбции до наступления равновесной адсорбции, $10^{-4}$ мкмоль/с |
|---|---|---|
| БАУ-А | 4,50 | 1,00 |
| ОУ-А | 2,33 | 0,53 |
| ДУ | 0,83 | 0,50 |
| АГ-3 | 13,33 | 4,89 |
| ТГ | 1,00 | 0,21 |

Различия в скоростях адсорбции на разных материалах также подтверждают предположение о меньшей доступности пор графита. Также следует отметить, что, несмотря на высокий относительно углей показатель адсорбции сульфид-ионов на поверхности графита, скорость адсорбции, особенно до наступления равновесной адсорбции, существенно меньше.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Экспериментальные данные, полученные в работе, позволяют сделать вывод, что на адсорбцию сульфид ионов на углеродных материалах в какой-то степени влияет содержание кислородсодержащих групп на поверхности сорбента, которые выполняют роль адсорбционных центров. Кроме того, для обеспечения высокой скорости процесса адсорбции необходимо, чтобы эти адсорбционные центры были доступны.

Также показано, что вышеуказанные зависимости имеют неоднозначный характер, и, по всей вероятности, существует ряд еще неизученных факторов, которые вносят вклад в процесс адсорбции.

## ЛИТЕРАТУРА


1. **Солонин Ю.Г., Бойко Е.Р., Вахнина Н.А.** // Известия Самарского научного центра Российской академии наук. 2009. Т. 11. № 1–5. С. 925–929.
2. **Ефимова Н.В., Журавлева А.Д., Пыжьянов А.И., Минько Л.А.** // Гигиена и санитария. 1992. № 3. С. 65–66.
3. **Lemos B.R.S., Teixeira I. F., de Mesquita J.P. et al.** // Carbon. 2012. V. 50. N 3. P. 1386–1393.
4. **Montoya A., Mondragon F., Truong T.N.** // Carbon. 2002. V. 40. P. 1863–1872.
5. **Солдатов А.И.** Регулирование селективности углеродного сорбента при адсорбции ПАУ // Наука ЮУрГУ. Секции технических наук: материалы 62-й научн. конф. Челябинск: Издат. центр ЮУрГУ. 2010. С. 106–109.
6. Практическое руководство по методам контроля качества сырья для производства углеграфитовых материалов. М.: МЦМ. 1982. 144 с.
7. **Boehm H.P.** // Carbon. 2002. V. 40. N 2. P. 145–149.

# ИССЛЕДОВАНИЕ ФИЗИКО-МЕХАНИЧЕСКИХ СВОЙСТВ ГИБРИДНЫХ АЛМАЗНО-ТВЕРДОСПЛАВНЫХ ПЛАСТИН, СПЕЧЕННЫХ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ МИКРОПОРОШКОВ АЛМАЗА ПОПИГАЙСКОГО МЕСТОРОЖДЕНИЯ

**Ашкинази Е.Е.[1], Шульженко А.А.[2], Стасюк Л.Ф.[2], Соколов А.Н.[2], Александрова Л.И.[2], Гаргин В.Г.[2], Ральченко В.Г.[1], Конов В.И.[1], Богданов Р.К.[2], Закора А.П.[2], Супрун М.В.[2], Ткач В.Н.[2], Мельнийчук Ю.А.[2]**

([1]ФГБУН Институт общей физики им. А.М. Прохорова РАН, г. Москва, Россия;
[2]Институт сверхтвердых материалов им. В.Н. Бакуля НАН Украины, г. Киев, Украина)
e-mail: ashkinazi@nsc.gpi.ru

Алмазно-твердосплавная пластина (АТП) представляет собой неразъемное соединение алмазного поликристаллического слоя с твердым сплавом группы ВК (рис. 1), полученное спеканием алмазных зерен синтетических или природных микропорошков на вольфрамокобальтовой подложке в аппарате высокого давления (АВД) при температуре 1800–2000°С и давлении 7,7 ГПа [1].

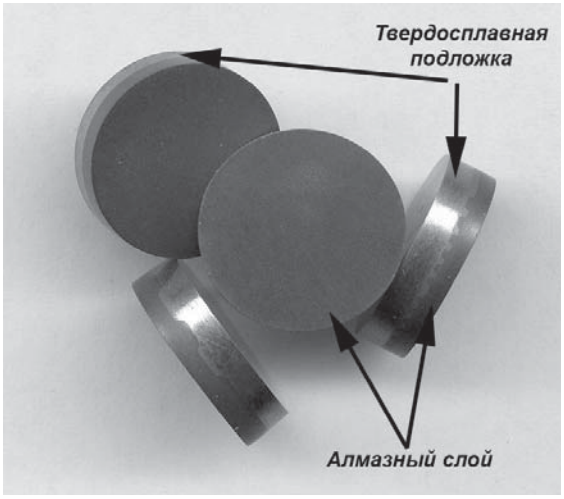



Рис. 1. Алмазно-твердосплавная пластина (АТП)

АТП используют для оснащения долот для бурения скважин на нефть и газ для бурения шпуров в угольной промышленности, коронок геологоразведочного бурения и т. п. Отличительной особенностью работы АТП в инструменте по сравнению с другими поликристаллическими материалами является то, что по мере износа алмазного слоя его кромка остается острой за счет опережающего износа твердосплавной подложки (пластины) у резцов АТП. В этом случае резец длительное время сохраняет остроту за счет выступающей острой кромки поликристаллической алмазной пластины, износ которой отстает от износа твердосплавной подложки. В результате улучшается породоразрушающая эффективность пластины и увеличивается скорость бурения долота, коронки и т. п. Особенно эффективно применение АТП в долотах при бурении скважин в породах с упруго-пластичными свойствами (IV–VII категорий буримости). По сравнению с твердосплавным инструментом при использовании АТП скорость бурения возрастает в 1,5 раза, а стойкость в 5–15 раз.

В работе [2], посвященной созданию гибридной АТП, установлено, что армирование алмазного слоя пластинами CVD алмаза способствует повышению износостойкости АТП, благодаря тому, что твердость пластины CVD алмаза не менее чем вдвое превышает твердость алмазного поликристаллического слоя АТП.

Ранее [3] было также показано, что свойства (степень изометричности, морфология, геометрическая и кристаллографическая неоднородность, чистота) микропорошков,

формирующих алмазный слой, оказывают существенное влияние на качество спекаемых АТП.

Целью настоящей работы является исследование возможности использования при изготовлении гибридных АТП микропорошков импактного алмаза Попигайского месторождения, об уникальности физических свойств которого свидетельствуют многочисленные экспериментальные исследования [4].

Отличительной чертой зерен микропорошка попигайского алмаза является их более уплощенная форма (коэффициент уплощения зерен $К_{упл}$ на 22% больше по сравнению с микропорошками синтетического алмаза и природного алмаза из кимберлитовых и лампроитовых трубок). В зернах алмаза Попигайского месторождения прослеживается слоистая структура, т. е. имеет место наследование слоистой структуры исходного графита, указывающее на мартенситный тип перестройки решетки.

Средний размер зерен микропорошка Попигайского месторождения, используемого нами для изготовления гибридных АТП, составляет ~37 мкм. По данным рентгенофазового анализа, основными фазами, из которых состоит зерно попигайского алмаза, являются кубический алмаз с размером кристаллической ячейки а = 0,35543(72) нм и лонсдейлит (а = 0,24893(0) нм; с = 0,41147(0) нм). Величина абразивной способности данного микропорошка составляла 7,8 усл. ед. против 4,7 усл. ед. для микропорошка синтетического алмаза [5]. Абразивную способность микропорошков определяли на приборе УАС-2М при обработке пластин корунда. Ее численное значение определялось как отношение массы сошлифованного корунда к массе затраченного алмазного микропорошка.

Для армирования поликристаллического алмазного слоя АТП использовали пластины CVD алмаза, изготовленные в ЦЕНИ ИОФ им. А.М. Прохорова РАН, размером 0,5×0,5×4,0 мм.

Твердосплавная подложка была изготовлена из твердого сплава марки ВК20.

Спекание гибридных АТП проводили в аппарате высокого давления типа «Тороид-30» при давлении 7,7 ГПа и температуре 1800°С, продолжительность изотермической выдержки 60 с. Была разработана специальная ячейка высокого давления, обеспечивающая однородное тепловое поле в радиальном направлении.

При использовании общепринятой технологии спекания алмазно-твердосплавных пластин при формировании поликристаллического алмазного слоя происходит пропитка последнего кобальтом в результате его диффузии из твердосплавной подложки [1]. Предварительными экспериментами нами было установлено, что при использовании алмазов Попигайского месторождения пропитка последних кобальтом за счет материала подложки (WC-Co) сильно затруднена вследствие дробления большинства зерен под воздействием высокого давления (рис. 2).

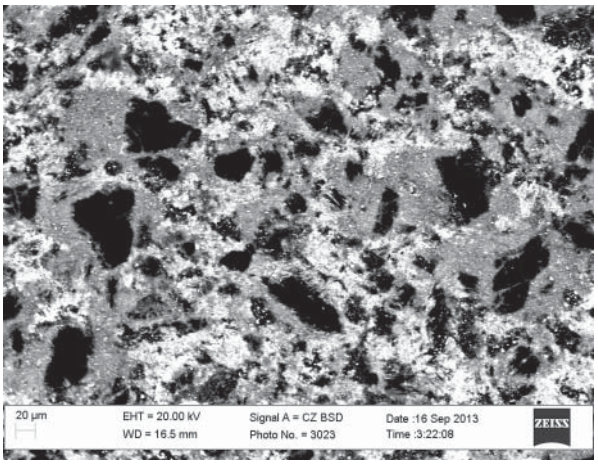



Рис. 2. Электронно-микроскопическое изображение микроструктуры поликристаллического алмазного слоя гибридной АТП (увеличение ×500)

В этой связи исходная шихта для формирования алмазного слоя состояла из смеси микропорошка импактного алмаза с 15% (по массе) порошка кобальта, что позволило улучшить качество пропитки алмазного микропорошка кобальтом и обеспечить в конечном итоге более прочное соединение поликристаллического алмазного слоя с твердосплавной подложкой.

Сборку ячейки высокого давления проводили согласно схеме, описанной в [2]. Пластинки CVD алмаза в алмазоносном слое размещали с помощью специально разработанного приспособления.

Внешний вид изготовленных пластин приведен на рис. 3.

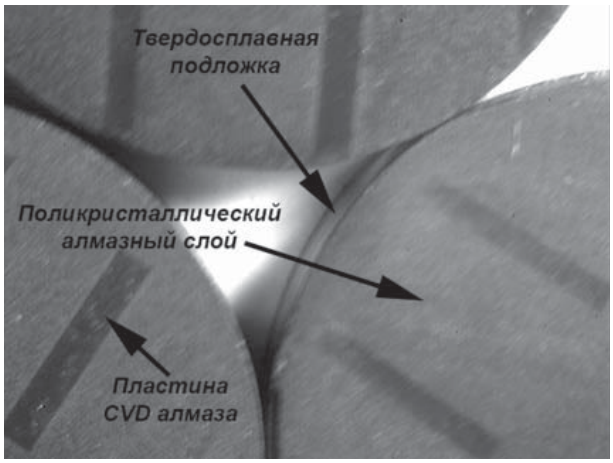



Рис. 3. Гибридные АТП с алмазным слоем, спеченным из микропорошка алмаза Попигайского месторождения, армированным пластинами CVD алмаза

После спекания заготовки АТП подвергались механической обработке, после которой АТП имела диаметр 13,5 мм и высоту – 3,5 мм.

На рис. 4 показано электронно-микроскопическое изображение микроструктуры поликристаллического алмазного слоя гибридной АТП, полученное с использованием растрового электронного микроскопа (РЭМ) EVO 50XVP, ULTRA Plus (Zeiss), а в табл. 1 приведены результаты элементного анализа областей алмазного слоя, указанных на рис. 4.

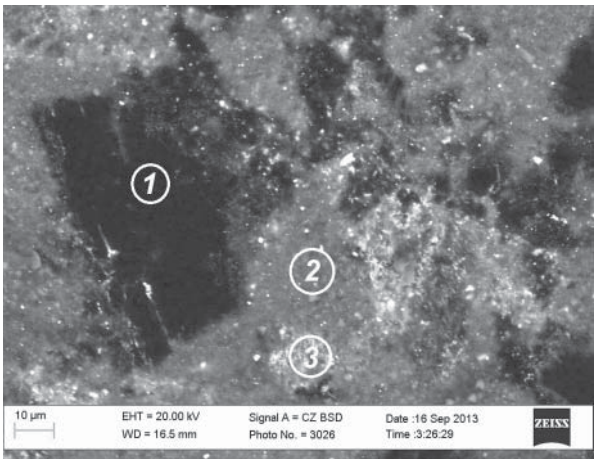



Рис. 4. Электронно-микроскопическое изображение микроструктуры поликристаллического алмазного слоя гибридной АТП с указанием областей, в которых проводился элементный анализ (увеличение ×2000)

*Таблица 1*

**Элементный анализ участков поликристаллического алмазного слоя гибридной АТП, указанных на рис. 4**

| Участок | Содержание элемента, % (по массе) | | |
|---|---|---|---|
| | C | Co | W |
| 1 | 99,31 | 0,40 | 0,29 |
| 2 | 81,89 | 14,17 | 3,95 |
| 3 | 68,08 | 26,83 | 5,09 |

Как следует из рис. 4, микроструктура поликристаллического алмазного слоя гибридной АТП неоднородна, отличается большим разбросом по размеру составляющих его частиц. Этот результат согласуется с ранее полученным нами результатом морфометрической аттестации микропорошка попигайского алмаза [5].

Неоднородность дисперсного состава поликристаллического слоя сказывается в конечном итоге на его физико-механических свойствах, а именно, на твердости.

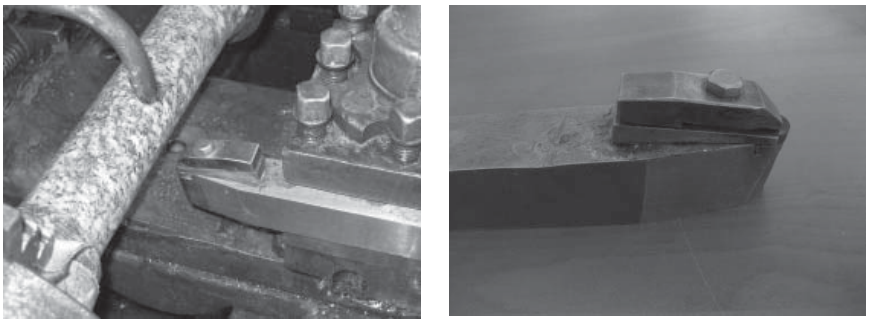
Твердость полученного поликристаллического слоя определяли на микротвердомере ПМТ-3 с использованием в качестве индентора алмазной пирамиды Виккерса. Замеры твердости производили при нагрузке на индентор 4,9 Н. Размер диагоналей отпечатка измеряли с помощью оптического микроскопа «Неофот» при увеличении ×800. Анализ полученных результатов, показал, что твердость отдельных крупных зерен алмаза (участок 1 на рис. 4) в поликристаллическом слое составляет 130–140 ГПа, а твердость мелкокристаллических образований составляет в зависимости от содержания кобальта (табл. 1) от 55–60 ГПа (участок 2) до 30–35 ГПа (участок 3).

Эти данные коррелируют с ранее полученным результатом измерения твердости HV, спеченных при высоком давлении поликристаллов из микропорошков попигайского алмаза с добавкой кремния, в которых твердость на зернах более крупного размера (около 40 мкм) составляла 140–145 ГПа, а твердость мелкокристаллических агломератов, составляет 73–77 ГПа [5].

Неоднородность физико-механических свойств (твердости) сказывается на такой важной эксплуатационной характеристике АТП, как износостойкость.

Исследования износостойкости породоразрушающих элементов из гибридных АТП проводились при точении Коростышевского гранита XI категории по буримости на специальном стенде (рис. 5*а*), созданном на базе токарно-винторезного станка модели ДИП-200.

Коростышевский гранит характеризуется стабильными свойствами, высокой твердостью и абразивностью. При испытаниях использовалось специальная оснастка для закрепления керна горной породы в виде разрезного цилиндра и стакана, а также специальный резец для закрепления исследуемого образца режущего АТП (рис. 5*б*).



*а* *б*

Рис. 5 (Вкладка: стр. I, рис. 6). Специальный стенд исследования износостойкости АТП (*а*) и специальная оправка для закрепления исследуемого образца (*б*)

Интенсивность изнашивания $I$ (мг/м) определяется как отношение износа по массе породоразрушающего элемента $\Delta m = m_н - m_к$ к величине проходки на породоразрушающий элемент $L$, где $m_н$ и $m_к$ (мг) – массы образца, соответственно до и после тестирования:

$$I = \frac{\Delta m}{L}, \quad (1)$$

$$I = \frac{\pi D n}{60} t, \quad (2)$$

где $D$ – диаметр керна, м;

$n$ – частота вращения шпинделя станка, мин$^{-1}$;

$t$ – время резания, мин.

Сравнительные испытания образцов АТП проводили при следующих параметрах: скорости резания – 1,12 м/с, путь точения – 1120 м, время точения – 1000 с.

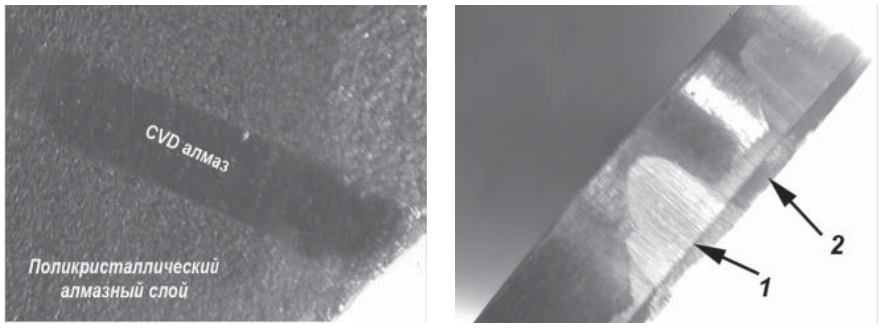
Результат сравнительных испытаний при точении коростышевского гранита XI категории секторов рабочего торца (участка с пластиной CVD алмаза и без нее) гибридной АТП с поликристаллическим слоем из алмазов Попигайского месторождения приведены в табл. 2, а характер износа иллюстрирует рис. 6.

***Таблица 2***

**Сравнительные испытания секторов рабочего торца АТП при точении коростышевского гранита XI категории**

| Исследуемый участок пластины | Масса вставки, мг | | Износ по массе, мг | Интенсивность изнашивания по массе, $I$, мг/км |
|---|---|---|---|---|
| | начальная | конечная | | |
| Алмазный поликристаллический слой | 5959,0 | 5930,0 | 29,0 | 30,67 |
| Алмазный поликристаллический слой, содержащий CVD алмаз | 5930,0 | 5920,0 | 10,0 | 10,58 |

Примечание: Глубина реза составляла 0,5 мм




*а* *б*

Рис. 6. Характер износа различных секторов рабочего торца АТП:
*а* – вид сверху; *б* – вид сбоку (*1* – алмазный поликристаллический слой; *2* – алмазный поликристаллический слой, содержащий CVD алмаз)

Для сравнения нами была исследована износостойкость АТП с алмазного поликристаллическим слоем из микропорошка синтетического алмаза марки АСМ со средним размером зерен ~35 мкм. Следует отметить, что в этом случае пропитка алмазного микропорошка в процессе спекания АТП осуществлялась исключительно за счет кобальта из твердосплавной подложки.

Было установлено, что в этом случае износостойкость алмазного слоя (не содержащего CVD алмаз) составляет ~15 мг/км, т. е. практически в два раза превышает износостойкость

поликристаллического слоя из микропорошка алмаза Попигайского месторождения (табл. 2).

Причина более низкой износостойкости поликристаллического алмазного слоя из попигайских алмазов является неравномерная пропитка кобальтом поликристаллического алмазного слоя вследствие большой неоднородности зернового состава микропорошка попигайского алмаза, возникающей в результате дробления при высоком давлении его зерен (в особенности уплощенного габитуса, преобладающих в порошке).

Преодоление влияния этого негативного фактора возможно путем предварительной подготовки исходного микропорошка алмаза Попигайского месторождения, обеспечивающей однородность его зернового состава, физико-механических свойств (прочности), что позволит максимально сохранить исходные зерна в условиях высокого давления.

## ЛИТЕРАТУРА


1. **Шульженко А.А., Гаргин В.Г., Шишкин В.А., Бочечка А.А.** Поликристаллические материалы на основе алмаза. К.: Наук. Думка. 1989. 192 с.
2. **Новіков М.В., Шульженко О.О., Гаргін В.Г. та ін.** // Патент на корисну модель № 83326 Україна. МПК B22F 7/04 (2006.01), B22F 3/15 (2006.01). – Опубл. 10.09.13, Бюл. № 17.
3. **Никитин Ю.И., Богатырева Г.П., Гаргин В.Г. и др.** // Породоразрушающий и металлообрабатывающий инструмент – техника, технология его изготовления и применения. К.: ИСМ им. В.Н. Бакуля НАН Украины. 2010. Вып. 13. С. 86–91.
4. **Афанасьев В.П., Похиленко Н.П.** // Инноватика и экспертиза. М.: ФГБНУ НИИ РИНКЦЭ. 2013. Вып. 1(10). С. 9–15.
5. **Шульженко А.А., Ашкинази Е.Е., Соколов А.Н. и др.** // Сверхтвердые материалы. 2014. В печати.

# РЕАКЦИОННОСФОРМИРОВАННЫЕ ПОКРЫТИЯ НА УГЛЕРОДНЫЕ МАТЕРИАЛЫ

**Баньковская И.Б., Коловертнов Д.В.**
(ФГБУН Институт химии силикатов им. И.В. Гребенщикова РАН,
г. Санкт-Петербург, Россия)
e-mail: inbankov@isc1.nw.ru

Проблема создания и внедрения в практику высокотемпературных покрытий для углеродных материалов продолжает оставаться актуальной в связи с имеющейся потребностью ряда отраслей промышленности в материалах, способных работать в экстремальных условиях (высокие температуры, агрессивные среды).

У нас и за рубежом ведётся поиск эффективных способов защиты рабочей поверхности углеродных материалов от воздействия разрушающих факторов при высоких температурах. Данные о высокотемпературных покрытиях, как правило, изложены в патентах или имеют рекламный характер. Для получения покрытий широко используются разные вещества: элементы, простые и сложные оксиды, бескислородные тугоплавкие соединения разных классов. Наиболее перспективными для защиты углеродных материалов являются многослойные покрытия. Часто эти покрытия представляют собой сочетание слоёв разной природы. При получении многослойного покрытия используются разные способы формирования отдельных слоёв (пропитка, осаждение из газовой фазы, плазменное напыление и другие) [1].

Для защиты графита и углеграфитовых материалов от окисления при температурах до 1700°С были получены гетерогенные жаростойкие покрытия, содержащие стекловидную фазу с распределёнными в ней кристаллическими частицами [2]. При этом производилась предварительная варка стекла.

В результате была достигнута высокая эффективность защитного действия гетерогенных стеклокерамических покрытий на различных углеродсодержащих материалах. При синтезе покрытий, как правило, стоят две задачи – снижение температуры их формирования и повышение температуры и времени службы. Температура формирования покрытия существенно зависит от температурного интервала плавления стёкол. Для снижения температуры синтеза покрытий предложено получать легкоплавкий стеклорасплав непосредственно в покрытии из исходных компонентов, например, за счёт бора и борсодержащих соединений, минуя трудоёмкую операцию синтеза тугоплавкого стекла или использовать механическую смесь из порошков тугоплавких и легкоплавких стёкол [3].

В композиции $MoSi_2$-Si-Cr-B стеклорасплав образуется уже при 416°С за счёт окисления элементарного бора кислородом воздуха и плавления борного ангидрида. С повышением температуры боратный стеклорасплав становится более тугоплавким за счёт растворения в нём продуктов окисления компонентов покрытия. Покрытия этого типа получены на боридных сплавах и углеродных материалах и имеют высокую жаростойкость и термостойкость.

В композиции $SiO_2$-$B_2O_3$-Si-Al стеклорасплав образуется при плавлении введенного борного ангидрида. С повышением температуры борный ангидрид взаимодействует с $SiO_2$ с образованием борокремнезёмного расплава, в котором растворяются продукты окисления кремния и алюминия. Тугоплавкость стеклорасплава с повышением температуры самопроизвольно повышается. При высоких температурах в результате физико-химического взаимодействия между компонентами и продуктами их окисления образуются $SiB_4$ и $B_6O$. Этот тип покрытия эффективно защищает от окисления

графитсодержащий огнеупор, а также теплозащитный высокопористый материал из нитевидных кристаллов $Si_3N_4$ при температурах до 1500°С.

Покрытия получали по порошково-обжиговой технологии в аргоне и на воздухе. Они имели гетерогенную структуру и состояли из матричной фазы и дисперсных кристаллических частиц разной природы (оксидов, силицидов, карбидов, боридов, нитридов). В качестве матричной фазы применяли высоковязкие бесщелочные алюмоборосиликатные стёкла (АС) с содержанием кремнезёма более 80 мас.%, борного ангидрида от 3 до 18 мас.%. Использование стеклорасплавов разных составов, содержащих различные по природе и количеству твёрдые частицы, открывает большие возможности для регулирования свойств покрытий, а также для управления процессом формирования покрытий путём изменения вязкости стекла и реологических свойств пиросуспензии покрытия.

Для повышения эффективности защитного действия получены двухслойные покрытия путём последовательного нанесения на углеродный материал слоёв разной природы. Как правило, слой, прилегающий к подложке, состоял либо из карбида кремния, либо из карбида кремния и карбида бора. Для получения второго слоя использовали следующие базовые системы: АС – дисилицид молибдена, АС – карбид кремния, АС – дисилицид молибдена – карбид кремния, АС – кремний – карбид кремния, АС – нитрид кремния, АС – борид циркония.

Содержание стеклофазы варьировали от 5 до 80 мас.%. Для регулирования свойств в состав покрытия вводили добавки разных веществ в количестве до 10 мас.%.

Покрытия, полученные на основе этих составов, имеют прочное сцепление с подложкой (графитом, углерод-углеродным материалом, стеклоуглеродом) и характеризуются высокой жаростойкостью на воздухе до 1600°С.

Покрытие, содержащее 40 мас.% дисилицида молибдена и 60 мас.% АС (включающего 18 мас.% $B_2O_3$), является оптимальным в системе дисилицид молибдена-стекло. Отличительная особенность этого покрытия – достаточно высокая термостабильность фазового состава, микроструктуры и жаростойкость. В процессе формирования в покрытии образуются в небольшом количестве новые кристаллические фазы – бориды молибдена: MoB, $MoB_2$, $Mo_2B_5$. При этом стеклофаза становится более тугоплавкой и вязкой за счёт обеднения её оксидом бора и обогащения оксидом кремния. Найдено, что после 1000-часовой термообработки на воздухе при температуре 1400°С содержание дисилицида молибдена уменьшается лишь на 3 об.%, а бориды молибдена в небольшом количестве сохраняются. Жаростойкость образцов с покрытием до и после длительной термообработки практически не изменяется, гетерогенная структура сохраняется.

Для повышения температуры службы стеклосилицидного покрытия использовали более тугоплавкие стёкла с малым содержанием борного ангидрида, а также безборное стекло с высоким содержанием кремнезёма – до 95 мас.%. Кроме того, было увеличено содержание дисилицида молибдена. В результате жаростойкость защищаемых покрытием образцов из углеродного материала сохранялась до 1700°С. Однако достигнутый эффект оказался кратковременным – через один час после термообработки на острых кромках образца с покрытием появлялись дефекты. Стеклорасплав при этой температуре, имел недостаточную вязкость и в процессе эксплуатации, покрытие стекало с подложки. Таким образом, покрытия, содержащие даже самую вязкую кремнезёмную стеклообразную фазу, принципиально не могут служить длительное время при температуре свыше 1700°С, т. е. возникает необходимость создания покрытий, не содержащих стеклообразной фазы. Очевидно, что высокотемпературные керамические антиокислительные покрытия на углероде, в конечном счёте, всегда должны состоять из оксидных кристаллических фаз, не способных к дальнейшему окислению.

Настоятельная потребность в более высоких температурах службы привела к созданию нового типа жаростойких покрытий, почти не содержащих стеклофазы, т. к. стеклорасплав при температуре выше 1650–1700°С вследствие понижения вязкости стекал с подложки.

Для повышения температуры службы был осуществлён переход от стеклокерамических покрытий, содержащих стеклообразную размягчённую при высоких температурах фазу, к чисто кристаллическим покрытиям без стеклофазы или содержащим её в незначительном количестве [4]. Наличие стеклофазы ограничивает температуру службы покрытия до 1600–1700°С. Использование же чисто кристаллических фаз, в принципе, допускает создание покрытий, которые могли бы служить вплоть до температуры возгонки графита (3700°С), однако оксидных материалов со столь высокими температурами плавления не существует, наивысшей температурой плавления обладают $HfO_2$ (2780°С), $ZrO_2$ (2550°С).

Опробованы следующие многослойные системы: металл-оксид, оксид-оксид, $MoSi_2$-металл-оксид, SiC-металл-оксид, Mo+Si+Al-металл-оксид, металл-$ZrB_2$, $MoSi_2$-$ZrB_2$. Кроме высоких температур плавления, для получения покрытий необходимо достаточно хорошее соответствие термического коэффициента линейного расширения (ТКЛР) покрытия и подложки. Это достигается многослойностью покрытия, чередованием слоёв с близкими ТКЛР. Одновременно должна быть решена и задача прочного сцепления покрытия с подложкой. Многослойность обеспечивает также необходимую сплошность покрытия, отсутствие сквозных пор.

Полученные образцы обжигали в шахтной высокотемпературной печи сопротивления в молибденовых контейнерах при температуре 1900°С в течение 15 мин в среде аргона. Для предотвращения взаимодействия образцов с молибденовыми контейнерами использовали подсыпку из нитрида бора, оксида гафния, оксида циркония, борида циркония. Проводили последовательное нанесение слоёв и одноразовый обжиг. После оценки качества покрытий, подвергнутых термообработке, было выбрано 30 образцов, которые имели оплавленную и практически беспористую поверхность, либо представляли собой малопористый спёк. Все покрытия имели удовлетворительное сцепление с подложкой из углеродного материала.

Обследование образцов после испытаний на воздухе при 1400°С в течение 2 ч показало, что целостность и сцепление с подложкой сохраняются у образцов со следующими покрытиями: Zr-$ZrO_2$, Zr-$ZrB_2$, $MoSi_2$-$ZrB_2$, Mo-Si-Al, Mo-Si-Al-$ZrO_2$, Mo-Si-Al-$ZrB_2$, $La_2O_3$, Zr-$La_2O_3$. Эти покрытия в указанных условиях предотвращали заметное выгорание углерода.

После выдержки образцов с покрытиями на воздухе при 1400°С в течение 20 ч, при 1700°С – 3 мин и при 1800°С – 3 мин на поверхности, кроме $MoSi_2$, α-$Al_2O_3$, $Mo_5Si_3$, фиксируется муллит. После выдержки в течение 1 ч при 1700°С на поверхности фиксируется только муллит, который и оказывает защитное действие на воздухе.

По данным РФА, на поверхности покрытий на основе борида циркония с добавками после термообработки при 1900°С в течение 15 мин присутствует $ZrB_2$, после дополнительной термообработки на воздухе при 1400°С – 1 ч и 20 ч, при 1700°С – 1 ч и при 2000°С – 4 мин фиксируется $ZrO_2$. Таким образом, при высокотемпературной термообработке на воздухе на поверхности покрытий образуются слои муллита или диоксида циркония, что позволяет повысить рабочую температуру покрытий на 100–300°С.

Таким образом, на основе металлов, оксидов и бескислородных тугоплавких соединений получены покрытия для углерод-углеродного материала, не содержащие кремнезёмной стеклообразной фазы. Такие покрытия обладают защитным действием при более высоких температурах, чем ранее известные.

Покрытия на основе $MoSi_2$+(Mo-Si-Al) защищают углерод-углеродный материал

от выгорания на воздухе при температурах до 1800°С, а покрытия, содержащие борид циркония – до 2000°С. При термообработке выше 1400°С на воздухе поверхностный слой состоит из муллита и диоксида циркония, соответственно.

Далее для упрощения технологии получения защитных покрытий на графите был проведён цикл работ, посвящённых реакционному формированию стеклокерамических материалов исходя из бинарных кремний- и борсодержащих тугоплавких соединений. Покрытия формируются на воздухе. При термообработке происходит окисление исходных компонентов и взаимодействие продуктов реакции друг с другом и с графитом. В результате этого во всех случаях может быть получена высококремнезёмная матрица, в которой распределены кристаллические фазы, как исходных, так и вновь образовавшихся соединений.

В зависимости от режима термообработки могут быть получены покрытия, представляющие собой плотный, беспористый спёк с промежуточным слоем между графитом и покрытием или покрытия, состоящие из поверхностного беспористого слоя толщиной 70–80 мкм, под которым находится пористый спёк, плотно прилегающий к графиту. Наличие пористого подслоя обеспечивает хорошую стойкость покрытий к термоудару. В случае образования дефектов в наружной оболочке кислород, проникая внутрь, окисляет исходные частицы борида циркония, что приводит к залечиванию покрытия.

Все образцы графита с покрытиями, независимо от того, в виде какого соединения вводился кремний в состав покрытия, показали хорошую жаростойкость при 1400°С. После 50-часовых испытаний покрытия были беспористыми и имели прочное сцепление с графитом [5, 6].

На рис. 1 представлена фотография внешнего вида образцов графита с покрытиями составов 1 и 2 после термообработки при 1350°С по разным режимам – изотермическому (*и*) (нагрев при данной температуре в течение 15 мин) и неизотермическому (*н*) (нагрев со скоростью 7°С/мин от комнатной температуры до 1350°С). Видна хорошо остеклованная поверхность чёрного цвета (состав 1*и*) и белого цвета (состав 2*и*). В случае неизотермического режима поверхность шероховатая с незначительным блеском.

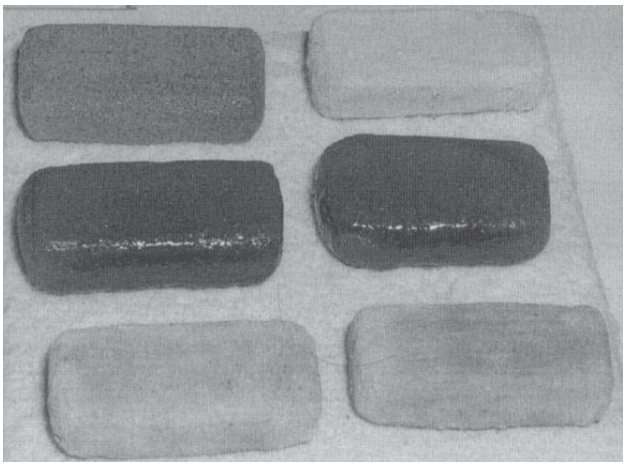
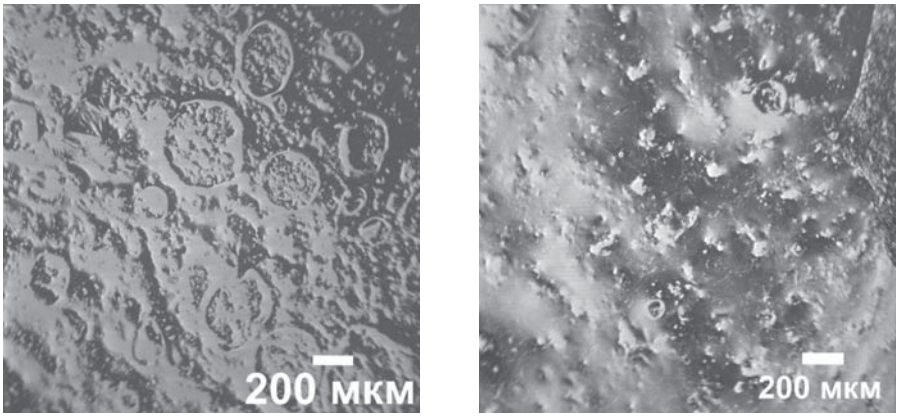


Рис. 1. Внешний вид образцов графита с покрытиями составов 1 и 2 после формирования (увел. 3).
Состав 1: $ZrB_2$-SiC, состав 2: $ZrB_2$-$SiO_2$.
Верхний ряд: состав 1*н* слева, состав 2*н* справа; средний ряд: состав 1*и*; нижний ряд: состав 2*и*

При термообработке при 1300°С через 15 мин наблюдается выделение газообразных продуктов реакции, сопровождающееся образованием кратеров. При последующей выдержке кратеры заплавляются образующейся стекломатрицей (рис. 2).




*а* *б*

Рис. 2. Микроструктура поверхности термообработанных покрытий состава $70ZrB_2$-30SiC (мас.%), при 1300°С в течение 15 мин (*а*) и 60 мин (*б*)

Получены компактные образцы, и покрытия на графит шликерно-обжиговым методом на воздухе, с реакционным образованием стеклообразующего расплава на основе системы $ZrB_2$-SiC. Покрытия могут быть использованы для защиты графита от окисления в течение нескольких часов при температурах до 1400°С.

## ЛИТЕРАТУРА

1. **Аппен А.А.** Температуроустойчивые неорганические покрытия. Л.: Химия, Л.О. 1976. 296 с.;
   **Appen A.A.** Temperaturoustoychivye neorganicheskie pokrytiya. L.: Chimiya, L.O. 1976. 296 p. (in Russian).
2. **Филиппович В.Н.** Высокотемпературные порошково-обжиговые покрытия. В книге Физикохимия силикатов и оксидов. СПб.: Наука. 1998. С. 260–276;
   **Filipovich V.N.** Fizikochimiya silikatov i oksidov. SPb.: Nauka. 1998. P. 260-276 (in Russian).
3. **Сазонова М.В., Баньковская И.Б., Горбатова Г.Н. и др.** // Изв. АН СССР. Неорган. Матер. 1995. Т. 31. № 8. С. 1072-1075;
   **Sazonova M.V., Ban'kovskaya I.B., Gorbatova G.N. i dr.** // Izv. AN SSSR. Neorgan. Mater. 1995. V. 31. N 8. P. 1072–1075 (in Russian).
4. **Баньковская И.Б., Горбатова Г.Н., Сазонова М.В. и др.** // ЖПХ. 1997. Т. 70. № 11. С. 1907–1910;
   **Ban'kovskaya I.B., Gorbatova G.N., Sazonova M.V. i dr.** // Zhurnal Prikladnoy Khim. V. 70. N 11. P. 1907–1910 (in Russian).
5. **Баньковская И.Б., Коловертнов Д.В.** // Физика и химия стекла. 2013. Т. 39. № 5. С. 816–828;
   **Ban'kovskaya I.B., Kolovertnov D.V.** // Glass Phys. Chem. 2013. V. 39. N 5. P. 579–588.
6. **Баньковская И.Б., Коловертнов Д.В., Ефименко Л.П.** // Физика и химия стекла. 2011. Т. 37. № 2. С. 250–258;
   **Ban'kovskaya I.B., Kolovertnov D.V., Efimenko L.P.** // Glass Phys. Chem. 2011. V. 37. N 2. P. 188–197.

# ОСОБЕННОСТИ ПРИМЕНЕНИЯ УГЛЕРОДНЫХ НАНОСТРУКТУР В МАТРИЦАХ КОМПОЗИЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ

**Бейлина Н.Ю.**
(ОАО «Научно-исследовательский институт конструкционных материалов на основе графита «НИИграфит», г. Москва, Россия)
e-mail: beilinan@mail.ru

Разработка новых крупногабаритных тонкозернистых конструкционных графитов и углерод-углеродных композиционных материалов нового поколения с повышенными физико-механическими характеристиками требуют применения усовершенствованной коксообразующей матрицы, обладающей улучшенными (по сравнению с немодифицированной) технологическими свойствами, а именно с улучшенной реологией, повышенными спекающими характеристиками, высоким выходом коксового остатка улучшенной структуры. Указанные свойства достигаются модификацией каменноугольных и нефтяных пеков, фенольных и эпоксидных смол при введении в их состав небольших добавок наноуглеродных структур.

Изучены условия введения углеродных нанотрубок, синтетического ультрадисперсного наноглобулярного углерода в каменноугольный пек. Получены данные о температурной зависимости вязкости пеков, модифицированных многослойными углеродными нанотрубками, характеристики смачивания пеками углеродной беспористой подложки.

В настоящее время сырьевая база углеродных материалов в России в части пеков связующих ограничена в основном пеками каменноугольного происхождения, выпускаемыми коксохимическими предприятиями страны. Качество этих пеков часто не соответствует стандартам (например, техническим требованиям к маркам по ГОСТ 10200), разработанным для электродных пеков, применяемых для производства композиционных углеродных материалов, а также требованиям по коксуемости и спекающим характеристикам, определяющим плотность, прочность и, в конечном счете, эксплуатационные характеристики конечной углеродной продукции.

Нефтяные связующие и пропиточные пеки в России и за рубежом в настоящее время обладают повышенным содержанием серы из-за высокого содержания последней в исходной нефти. Этот факт делает проблематичным их применение в производстве конструкционных графитов и композиционных углерод-углеродных материалов, т. к. снижает теплофизические показатели, повышает хрупкость готовой продукции, снижает ее износостойкость в условиях окисления при высоких температурах эксплуатации.

Повышение спекающих характеристик и коксуемости пеков и смол с помощью модификаторов, применяемых в настоящее время в коксохимическом производстве, сопровождается увеличением температуры их размягчения и вязкости. Это не всегда приемлемо для технологии получения конструкционных графитов и композиционных углерод-углеродных материалов, т.к. существенно снижает эффективность использования пеков при переработке в качестве связующего или импрегната на современном оборудовании электродного производства.

Поэтому для технологии углеродных материалов требуются современные высокотехнологичные модификаторы, позволяющие получить повышенное качество за счет высокого выхода кокса и высоких спекающих свойств при термической обработке без существенного увеличения температуры размягчения и вязкости связующего. При этом модификатор вводят, воздействуя на сырьевые материалы либо на стадиях переработки в существующих технологиях (смешивание, спекание-обжиг), либо на стадии предварительной подготовки сырьевых компонентов (разогрев-перемешивание, либо дробление-размол).

В институте «НИИграфит» в течение более чем 20 лет разрабатываются и вводятся в производство серийной углеродной продукции новые карбонизующиеся и коксообразующие связующие на основе малосернистых и низкозольных нефтяных, сланцевых и каменноугольных смол, а так же комплексные связующие на основе синтетических смол. В процессе выполненных исследований предложены новые технические решения, разработаны технические условия на новое сырье и продукцию на его основе, а также технологические процессы на производство материалов.

В настоящее время в связи с бурным развитием нанотехнологий уже разработаны различные способы получения углеродных нанотрубок, в том числе каталитическим пиролизом метана, что делает их достаточно доступным и недорогим сырьем.

Получаемые различными производителями углеродные нанотрубки имеют следующие характеристики:

- средняя длина от 30 до 100 нм;
- количество слоев – от 5 до 10;
- удельная поверхность – от 300 до 800 $м^2/г$;
- пористость – до 80%.

Авторами было проведено комплексное исследование модифицирующего влияния углеродных наноструктур на свойства спекающих и карбонизующихся комплексных связующих, разработанных на основе каменноугольных, нефтяных, сланцевых и синтетических смол, используемых в технологии углеродных и углерод-углеродных композиционных материалов [1, 2].

В процессе работы разработаны способы модификации смол и пеков углеродными нанотрубками и нановолокнами для получения связующих с повышенной коксуемостью и спекающей способностью, и выявлены особенности их взаимодействия с углеродными наполнителями разной природы при создании лабораторных и опытно-промышленных образцов углеродных материалов с повышенным уровнем свойств. Исследованы закономерности формирования спекающих свойств и коксового остатка пеков и смол в присутствии углеродных нанотрубок и нановолокон.

Исследовали модификаторы, представляющие собой малослойные и многослойные углеродные нанотрубки (УНТ), полученные из газовой фазы (метана, пропан-бутановой фракции) с использованием различных катализаторов. В качестве наиболее перспективной модифицирующей добавки использовали нанодисперсный (ультрадисперсный) углерод [3, 4], полученный термическим гидрохлорированием метана. Данные элементного анализа в зависимости от форм исследуемого ультрадисперсного углерода изменяются в узких пределах: содержание водорода 1,0–1,4 масс.%; содержание хлора 0,3–1,36 масс.%; зольность – до 0,11% , возможно следовое количество азота, остальное – углерод. Предположительно, хлор в материале присутствует в составе пента- и гексахлорбензола, азот может присутствовать в виде $NO_2$-групп.

Плотность сырого материала ультрадисперсного углерода составляет 1,53 $г/см^3$, термически обработанного активированного – 1,92–1,97 $г/см^3$, удельная поверхность неактивированного материала, полученного в инертной среде азота – около 300 $м^2/г$, активированного – не менее 600 $м^2/г$, но при необходимости может быть разработана удельная поверхность до 1500–2000 $м^2/г$. Преимущественный размер частиц 67 нм, размер наноструктурных образований частиц 600 нм (рис. 1). Поры материала имеют размеры 20–40 нм (средний размер пор 25 нм).

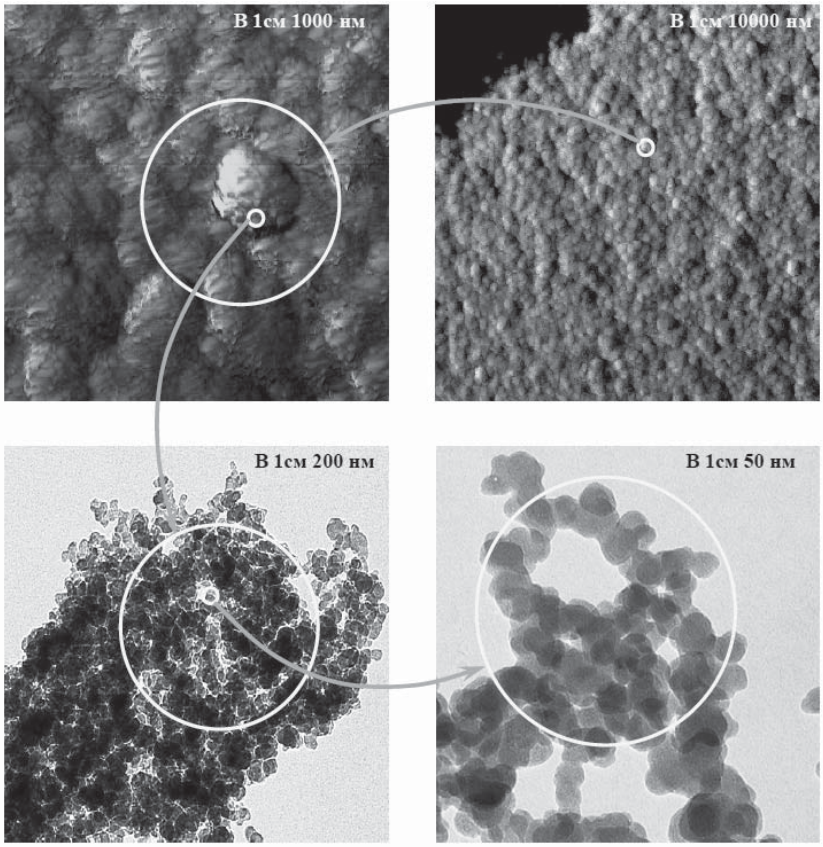
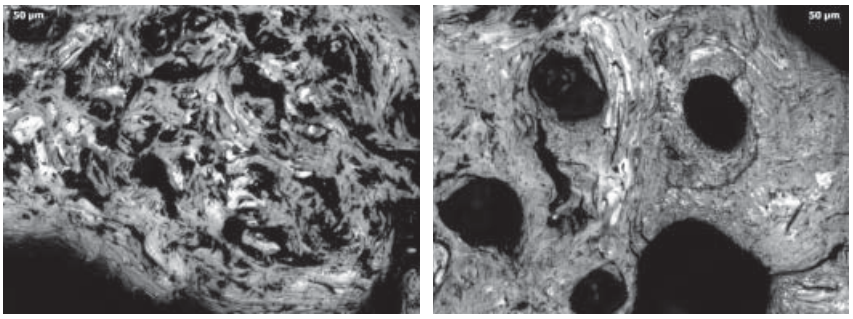



Рис. 1 (Вкладка: стр. I, рис. 5). Образец ультрадисперсного углерода в поле зрения сканирующего электронного микроскопа при различном увеличении

Наноструктурированный каменноугольный пек получили введением в его состав малых добавок ультрадисперсного углерода. Введение добавки проводили совмещением двух способов – смешивание сухих порошков пека и добавки с последующим заплавлением полученной смеси и вторичным размолом для усреднения порошка. Испытывали различные способы дозирования и введения. Исследовали влияние способа введения и концентрации добавки на свойства пеков [4]. Равномерность распределения добавки в пеке и в коксопековой композиции определяли исходя из изменения свойств наноструктурированного пека и композиции, исследуя изменение потери массы по показателям дифференциального термического анализа представительных средних проб пека и коксопековых композиций. Одним из принятых в технологии получения конструкционных графитов показателей равномерности смешивания коксопековых композиций является показатель выхода летучих продуктов при (800±50)°С. Показано, что введение малых добавок наноструктур практически мало влияет на температуру размягчения пека, его реологические свойства (вязкость и краевой угол смачивания), но повышает его спекаемость с наполнителем и выход коксового остатка по сравнению с немодифицированным пеком. После смешивания модифицированного пека с армирующим наполнителем – коксом и в процессе дальнейшей переработки композиции нанодобавка влияет на качество прессованной и обожженной пекоуглеродной композиции и графитированного материала. Нанодобавка с высокой удельной поверхностью способствует повышенной сорбции летучих компонентов пека, выделяющихся в процессе его пиролиза, в порах самой нанодобавки и армирующего компонента – кокса. В дальнейшем в процессе термообработки, адсорбированные в порах компоненты пека карбонизуются с увеличением выхода коксового остатка по сравнению с немодифицированным связующим. Эффект от введения в среднетемпературный пек долей процента (от 0,1% до 0,3% масс.) ультрадисперсного углерода с удельной поверхностью от 300 до 600 $м^2/г$ заключается в увеличении коксового остатка на 15,2 отн. % и спекающих

свойств связующего (критерия спекаемости) на 45,7 отн. %. Мелкозернистый графит, изготовленный по традиционной технологии из модифицированного связующего и непрокаленного кокса из сланцевой смолы, имеет повышенную (в среднем на 22%) электропроводность и повышенную на 39–57% прочность при сжатии, в сравнении с аналогичным графитом на основе не модифицированного пека.

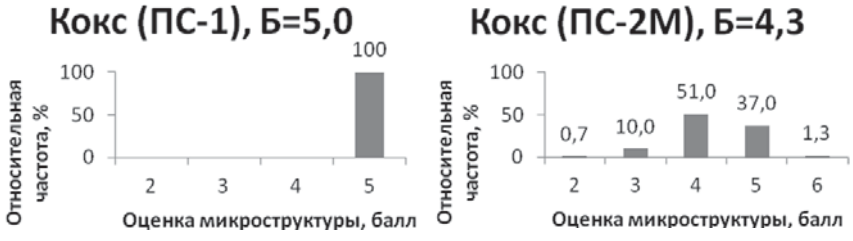
Теоретические и экспериментальные исследования процессов получения и применения наноструктурированных пеков показали влияние наноструктур на степень графитируемости пеков и конструкционного графита. Особенностью применения углеродных нанотрубок различной структуры и способов получения для модификации пеков-связующих [1, 2] является возможность в ряде случаев влиять не только на свойства пека, повышая выход кокса из него и критерий спекаемости, но и изменять морфологию образующегося кокса матрицы (рис. 2).




*а* *б*

Рис. 2. Структура пековых коксов из не модифицированного пека (*а*) и из наноструктурированного пека (*б*)

При этом доля структурных составляющих может изменяться довольно значительно, так, что снижается средний балл показателя микроструктуры по ГОСТ 26132-84 (рис. 3), и видно, что кокс из модифицированного пека имеет утолщенные и более плотные стенки пор.




*а* *б*

Рис. 3. Распределение структурных составляющих в коксах из не модифицированного (*а*) и модифицированного (*б*) пеков

На примере применения наномодифицированных пеков при получении многомерно армированных углерод-углеродных композитов в сравнении со штатной технологией с использованием обычного каменноугольного пека было показано достижение требуемого уровня плотности материалов за более короткий технологический цикл с существенным сокращением времени получения готового материала. Достигнутые показатели пределов прочности при сжатии, изгибе, модуля упругости соответствуют техническим требованиям, предъявляемым к данным материалам.

Кроме того установлено, что степень графитации углерод-углеродных композитов на основе наномодифицированных пеков значительно выше, чем для композитов на основе не модифицированных пеков. Можно считать доказанным, что углеродные нанопродукты – модификаторы пека принимают участие в процессе трёхмерной кристаллизации

углеродного вещества при фактически используемых в технологии штатных композитов температурах (2170°С), относительно низких для промышленных процессов графитации.

## ЛИТЕРАТУРА


1. **Бейлина Н.Ю., Липкина Н.В., Петров А.В. и др.** Получение и применение в производстве углеродных конструкционных материалов наноструктурированного каменноугольного пека // Сб. тез. докл. 7-ой Междунар. конф. «Углерод: фундаментальные проблемы науки, материаловедение, технология. Конструкционные и функциональные материалы (в том числе наноматериалы) и технологии их производства». Владимир: ВлГУ. 2010. С. 37;
   **Bejlina N.Ju., Lipkina N.V., Petrov A.V. i dr.** Poluchenie i primenenie v proizvodstve uglerodnyh konstrukcionnyh materialov nanostrukturirovannogo kamennougol'nogo peka // Sb. tez. dokl. 7-oj Mezhdunar. konf. «Uglerod: fundamental'nye problemy nauki, materialovedenie, tehnologija. Konstrukcionnye i funkcional'nye materialy (v tom chisle nanomaterialy) i tehnologii ih proizvodstva». Vladimir: VlGU. 2010. P. 37 (in Russian).
2. **Бейлина Н.Ю., Липкина Н.В., Черненко Н.М. и др.** Роль нанотехнологий в производстве конструкционных графитов и углерод-углеродных композиционных материалов // Сб. докл. Междунар. конф. «Современное состояние и перспективы развития электродной продукции, конструкционных и композиционных углеродных материалов». Челябинск. 2010. С. 245–247;
   **Bejlina N.Ju., Lipkina N.V., Chernenko N.M. i dr.** Rol' nanotehnologij v proizvodstve konstrukcionnyh grafitov i uglerod-uglerodnyh kompozicionnyh materialov // Sb. dokl. Mezhdunar. konf. «Sovremennoe sostojanie i perspektivy razvitija jelektrodnoj produkcii, konstrukcionnyh i kompozicionnyh uglerodnyh materialov». Cheljabinsk. 2010. P. 245–247 (in Russian).
3. **Алесковский В.Б., Галицейский К.Б.** Патент РФ № 2287543. Способ получения ультрадисперсного углерода. 2008;
   **Aleskovskij V.B., Galicejskij K.B.** Patent RF № 2287543. Sposob poluchenija ul'tradispersnogo ugleroda. 2008 (in Russian).
4. **Бейлина Н.Ю., Липкина Н.В., Петров А.В. и др.** Патент РФ № 2394870. Наноструктурированный каменноугольный пек и способ его получения. 2010;
   **Bejlina N.Ju., Lipkina N.V., Petrov A.V. i dr.** Patent RF № 2394870. Nanostrukturirovannyj kamennougol'nyj pek i sposob ego poluchenija. 2010 (in Russian).

# УГЛЕРОДНЫЕ МОЛЕКУЛЯРНО-СИТОВЫЕ СОРБЕНТЫ ДЛЯ РЕШЕНИЯ ЭКОЛОГИЧЕСКИХ ПРОБЛЕМ ПРОМЫШЛЕННЫХ ПРЕДПРИЯТИЙ И ОЧИСТКИ ГАЗОВ

**Бервено А.В., Бервено В.П., Гаврилюк А.О.**
(ФГБУН Институт химии твёрдого тела и механохимии СО РАН, г. Новосибирск, Россия;
ООО «Сорбенты Кузбасса», г. Кемерово, Россия)
e-mail: sorbkuz@mail.ru

Энергетические, коксохимические, металлургические, нефте- и газоперерабатывающие предприятия являются источниками выбросов в атмосферу парниковых газов (сбросных газов нефтехимии, коксовых и дымовых газов). Ужесточение требований к отходящим газам промышленных предприятий и повышение цен на выбросы в атмосферу приводит к необходимости развития технологий очистки коксового газа и дымовых газов ТЭЦ. Повсеместное использование угля для нужд энергетики сдерживается не столько ценами на уголь, сколько экологическим ущербом от его добычи и применения по сравнению с применением углеводородов. Перспективными методами для очистки коксовых, дымовых и водородсодержащих газов нефте- и углехимии, и последующего выделения нужных компонентов из них являются сорбционные методы с применением активированных углей, сорбентов, цеолитов и силикагелей.

Углеродные сорбенты получают путём карбонизации – высокотемпературной обработке каменноугольного сырья (углеродных волокон, каменноугольных пеков, антрацитов, полимерных материалов, синтетических и природных углей) при температурах от 650°С до 1200°С, и последующей активацией с применением кислот и различных катализаторов для функционализации (модифицирования) поверхности. Получаемые УМС используются в установках короткоцикловой безнагревной адсорбции для выделения и очистки газов: азота из воздуха, водорода из синтез-газа, коксового газа и сбросных газов нефтехимии, концентрирования метана и углекислого газа, очистки воздуха, для анализа газов в адсорбционной хроматографии, а также для изготовления литий-ионных аккумуляторов повышенной емкости и суперконденсаторов. В России отсутствует производство углеродных молекулярных сит для разделения и очистки газов, несмотря на высокую потребность (отечественный рынок сорбентов для широкого применения по данным Freedonia Group Inc. оценивается в 1,5–2 млрд. руб.).

Компанией «Сорбенты Кузбасса»[1] ведутся разработки оборудования и технологии активации каменноугольного сырья с целью получения углеродных молекулярно-ситовых сорбентов для очистки воздуха от углекислого газа, монооксида углерода и метана, а также выделения водорода из синтез-газа, коксового газа, продуктов газификации углей.

Цель работы: исследование эффективности разделения газовых смесей, зависимости сорбционных и кинетических свойств, распределения пор по размерам в полученных нанопористых углеродных сорбентах от степени обгара (убыли массы).

Объект исследования: образцы молекулярно-ситовых сорбентов, полученных термохимической активацией каменноугольного сырья при температурах около 400°С с размером фракции от 0,07 до 0,3 мм и разной степенью обгара (убылью массы).

Методы исследования: Сорбционные свойства углеродных нанопористых сорбентов анализировали по данным исследовательской установки построения изотерм адсорбции по метану и углекислому газу в различных условиях, а также газовой хроматографии водорода, монооксида углерода, гелия, кислорода, азота, метана и углекислого газа. Для анализа распределения пор по размерам в качестве сорбатов использовали азот, углекислый газ и водород. Плотность исходных углеродных материалов и получаемых сорбентов анализировали на гелиевом пикнометре. Испытания полученных образцов УМС в процессах разделения газовых смесей и очистки воздуха проводили на исследовательской установке короткоцикловой

[1] ООО «Сорбенты Кузбасса», www.sorbkuz.ru

безнагревной адсорбции с использованием хромато-масс-спектрометра и анализаторов газов.

Результаты работы: Молекулярно-ситовые свойства полученных образцов УМС оценивали с помощью экспрессной методики – по данным газовой хроматографии метана, водорода, гелия, кислорода, азота, углекислого газа, монооксида углерода и их смесей в УМС.

Образцы УМС помещали в хроматографические колонки длиной 1 м, диаметром 4 мм, затем при температуре около 150°С продували в течение 12 часов газом-носителем. После этого при 30°С регистрировали времена удерживания газов в сорбенте. Для этого в поток входящего в хроматографическую колонку газа-носителя (аргона) вводили 0,1 мл анализируемого газа или смеси газов. Проба газа проходила сквозь метровый слой сорбента, взаимодействуя с его частичками – внешней и внутренней их поверхностью. В зависимости от размера молекулы газа и активности взаимодействия молекул анализируемого газа с поверхностью стенок пор, они «задерживались» в порах в течение времени, характерном для данного газа и изучаемого сорбента. На выходе колонки установлен детектор, реагирующий на выходящий газ. Из хроматограммы определяли удельные удерживаемые сорбентом объемы газов (миллилитр в грамме), и рассчитывали коэффициенты их разделения в анализируемом образце УМС. Пустой (мертвый) объем колонки определяли по времени выхода пика гелия, как не адсорбирующегося углем газа. Это время вычитали из времён выхода анализируемых газов.

При обгаре около 10–15% получено УМС с довольно узким распределением микропор по размерам (0,65 и 0,8 нм): суммарная поверхность сорбента по сорбции водорода – $S_{BET}$ 408,4–460 м$^2$/г, поверхность мезопор $S_{me}$ = 52,3 м$^2$/г, объем микропор $V_{mi}$ 0,154–0,4 см$^3$/г (по БЭТ), УМС с обгаром 7,9% $V_{mi}$ = 0,18 см$^3$/г (по ТОЗМ).

По данным газовой хроматографии определено, что наибольшие удерживаемые объёмы характерны образцам с обгаром от 5% до 9% (удерживаемый объем $CO_2$ до 150 см$^3$/г, метана – до 55 см$^3$/г). Наивысший коэффициент разделения водорода и монооксида углерода ($К_р$ = 22) достигнут в образце с обгаром около 12% и 10,3% ($К_р$ = 30–40), размер фракции 0,1–0,3 мм, а их площадь поверхности составила 460 и 420 м$^2$/г [2].

Эксперимент по короткоцикловому измерению проводили, варьируя продолжительность циклов и соотношение времени адсорбции и времени десорбции в циклах. Давление адсорбции принято равным 5 атм, десорбции – атмосферному. Расход газа на выходе из слоя составлял 350 нсм$^3$/мин.

Установлено, что из углей получаются сорбенты, обладающие узким распределением микропор по размерам и позволяющие эффективно выделять водород из синтез-газа ($К_р$ от 10 до 40). Наиболее высокую степень эффективности в разделении водорода и монооксида углерода имеет УМС с обгаром 11,1%. В результате испытаний на установке короткоцикловой безнагревной адсорбции установили, что чистота продуктового водорода, получаемого из синтез-газа составила от 95% до 99,9%, выделяемого из воздуха азота достигла только 95% (технический азот).

Выводы: Изучены сорбционно-кинетические свойства углеродных молекулярно-ситовых сорбентов компании «Сорбенты Кузбасса», полученных методом парогазовой активации каменноугольного сырья и доказана перспективность их использования в установках разделения газов и очистки воздуха методом короткоцикловой безнагревной адсорбции.

## ЛИТЕРАТУРА


1. **Бервено А.В., Бервено В.П.** // Ползуновский вестник. Барнаул: АлтГТУ. 2008. № 3. С. 84–87;
   **Berveno A.V., Berveno V.P.** // Polzunovskij vestnik. Barnaul: AltGTU. 2008. № 3. P. 84–87 (in Russian).
2. **Бервено А.В., Бервено В.П.** // Физикохимия поверхности и защита материалов. 2009. Т. 45. № 4. С. 411–414;
   **Berveno A.V., Berveno V.P.** // Protection of Metals and Physical Chemistry of Surfaces. 2009. V. 45. N 4. P. 440–443 (in Russian).

# УГЛЕРОДНЫЕ НАНОТРУБКИ – ИНТЕРФЕЙС МЕЖДУ БИОЛОГИЧЕСКИМИ ОБЪЕКТАМИ И ЭЛЕКТРОНИКОЙ

**Бобринецкий И.И.**
(Национальный исследовательский университет «МИЭТ», ООО «Наносенсор»,
г. Москва, г. Зеленоград, Россия)
e-mail: ndtnano@gmail.com

Углеродные нанотрубки обладают множеством уникальных свойств, которые позволяют их рассматривать в качестве перспективного материала в различных применениях. Отличительная характеристика нанотрубок, которая на протяжении более 20 лет привлекает интерес исследователей – нанотрубки являются одним из немногих материалов, при моделировании которых применим как подход твердотельной теории, так и молекулярной динамики. В связи с этим нанотрубки можно отнести одновременно как к представителям молекулярного мира, где свойства систем определяются свойствами конкретной молекулы, так и макромира, в котором свойства множества объектов интегрируются в общую функциональную систему. Данное свойство делает нанотрубки уникальным материалом для обеспечения передачи информации от молекул в современные электронные системы обработки информации. В частности, нанотрубки интересны в области создания высокочувствительных химических сенсоров [1], для исследования электропроводящих свойств одиночных молекул [2]. Исследование возможности организации интерфейсов на молекулярном уровне в медико-биологических приложениях является актуальным направлением в области применения углеродных нанотрубок.

В представленной работе проведены исследования по интеграции углеродных нанотрубок в традиционные процессы микроэлектроники при создании проводящих электродов, обеспечивающих передачу энергии от биологических объектов (ДНК, белки, клетки и т. п.) в системы обработки и преобразования энергии.

Принцип работы биологического сенсора на основе углеродных нанотрубок заключается в передачи сигнала, получаемого от чувствительного вещества, расположенного на нанотрубке и специфичного к взаимодействию с определенным видом химического агента. При этом в качестве чувствительного слоя используется биологический материал. Таковым материалом могут являться аптамеры (последовательности нуклеотидов одиночной ДНК), ферменты или антитела. Аптамеры являются более предпочтительными материалом, так как при амплификации, возможно синтезировать с точностью до 95% заданную последовательность нуклеотидов, обладающей специфичной реакцией к заданному агенту (химическому веществу, белку, ферменту). Особенностью биологического сенсора является его функционирование в жидкостной среде. Следовательно, необходимо обеспечение минимизации неспецифичных взаимодействий, в частности с компонентом жидкости, в которой проводится исследование. Нанотрубка покрывается гидрофобным агентом, обеспечивающим электростатическую изоляцию проводящего канала нанотрубок от окружающей среды. Далее последовательно осуществляется посадка специфичного чувствительного слоя. Схема сборки сенсора приведена на рис. 1. Для демонстрации работы нанотроубок в качестве биологического сенсора была проведена иммобилизация и дополнительная доработка пленки углеродных нанотрубок для обеспечения работы в жидкой среде. Иммобилизация проводилась с использованием тромбинового аптамера (15-ТВА, ООО «Апта-фарм», Россия). Для иммобилизации ДНК-аптамера на поверхности был использован частично гидрофобный агент Tween 20. Подобный подход был описан ранее в работе [3].

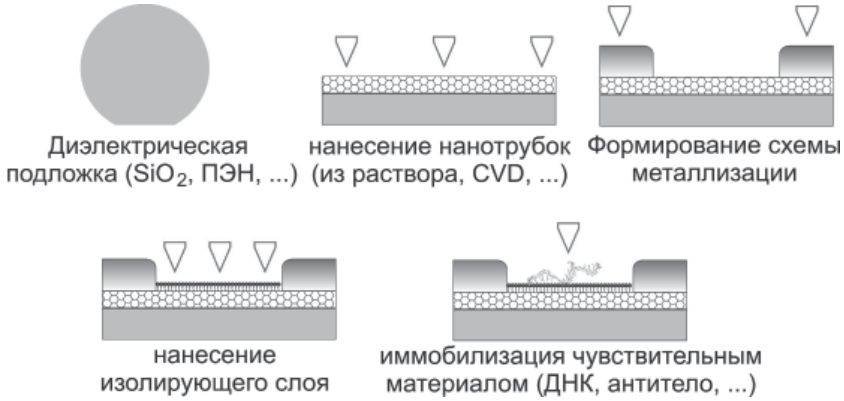



Рис. 1. Схема сборки биологического сенсора на углеродной нанотрубке

Следует отметить, что сборка аптасенсора включает в себя несколько последовательных ковалентных и нековалентных реакций для обеспечения максимальной площади покрытия нанотрубки функциональными группами. В частности, до конца не решен вопрос необходимости функционализации поверхности трубки для обеспечения большего количества центров «посадки» аптамера, а также вопрос выбора способа связи аптамера с нанотрубкой. При этом, так как используемые материалы исполняют роль не только электрического изолятора, но и поверхностно-активного вещества, то во время сборки возможен неравновесный процесс, связанный с изменением положения трубок и их количества на поверхности. Для уменьшения влияния нестационарных процессов требуется значительное количество времени. В частности иммобилизация аптамеров на нанотрубках при комнатной температуре может длиться не менее 8 ч. При этом также следует удалять непрореагировавшие группы, чтобы уменьшить роль неспецифичных взаимодействий.

Взаимодействие нанотрубки и чувствительного материала является сложным процессом и в зависимости от используемой конфигурации применяется два похода: электростатическое экранирование канала ОСНТ-тарнзистора или непосредственное внесение (легирование) заряда с иммобилизованной на поверхности молекулы. Соответственно различие в способе передачи энергии связано с гидрофобным (Ван-дер-ваальсовым) взаимодействием или с наличием ковалентной связи. Так как использование ковалентной связи может значительно повлиять на электронную структуры и на физическую конфигурацию углеродного остова, то основной моделью используемой в создании биологических сенсоров является модель электростатического экранирования за счет внесения дополнительных зарядов в приповерхностной области вокруг нанотрубок со стороны адсорбированных молекул. В частности, падение сопротивления на стадии сборки аптасенсора может быть связано с увеличением электростатического экранирования углеродных нанотрубок со стороны ДНК. Тем не менее, в случае реальной сенсорной структуры следует рассматривать два механизма рассеяния носителей заряда, вносящих свой вклад в сопротивление структуры: сопротивление тела нанотрубки и контактное сопротивление между нанотрубками. В работе [3] превалирующий вклад вносится телом одной нанотрубки, тогда как область контакта с электродами изолирована от действия раствора. В случае предлагаемой конструкции на основе сетки ОСНТ на поверхности изолирующей подложки превалирует контактное сопротивление между самими нанотрубками. Таким образом, уменьшение сопротивления может быть связано с уменьшением потенциального барьера между нанотрубками за счет уменьшения локальной работы выхода в присутствии ДНК.

При этом присутствие специфичного агента (молекул, с которым у чувствительного вещества минимизируется энергия при образовании связи) молекула чувствительного

вещества изменяет свою конфигурацию. Изменение состояние молекулы приводит к уменьшению ее влияния на электронную плотность в нанотрубке. Схема работы аптасенсора приведена на рис. 2.

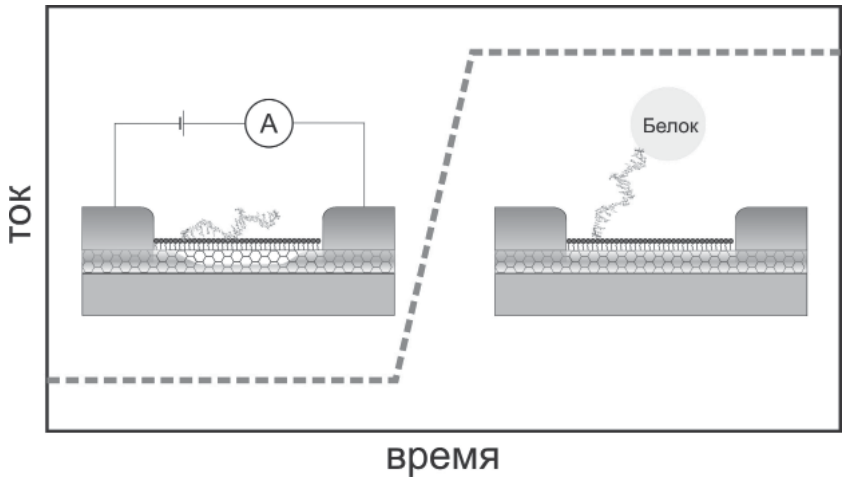


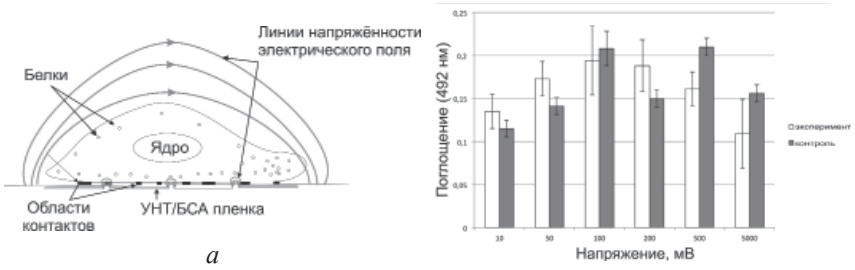

Рис. 2 (Вкладка: стр. II, рис. 7). Схема работы аптасенсора на основе одной нанотрубки

Схема изменения сопротивления в процессе проведения эксперимента приведена на рис. 2. Первоначальный сигнал на добавление тромбина очень сильный и ярко выраженный: сопротивление уменьшается на ~55% [4]. При этом выход на плато происходит за время порядка 50 с. При отмывке аптасенсора (в работе использовался гуанидин) наблюдается большая амплитуда осцилляций сигнала, что может быть связано с неравновесными процессами, происходящими при взаимодействии аптамера с нанотрубкой при разрушении комплекса с белком. Следует отметить противоположный характер изменения сопротивления структуры, в отличие от работ по созданию сенсоров на основе одиночных ОСНТ или висящих сеток ОСНТ [5]. В общем случае влияние белков на проводимость ОСНТ структур обеспечивается за счет комбинирования двух механизмов: электростатического экранирования вдоль тела нанотрубки и изменения барьера Шоттки в области их контакта [6]. Причиной, как и в случае уменьшения сопротивления во время сборки, могут являться контактные явления в области соединения нанотрубок между собой, вклад которых в проводимость структуры на расстояниях превышающих длину нанотрубок является определяющим.

По аналогии с молекулярными биологическими объектами может быть реализовано взаимодействие с более сложными биологическими системами, такими как клетки. Углеродные нанотрубки, в частности, являются одним из перспективных продуктов нанотехнологии, который может быть использован в инженерии тканей биологических объектов в качестве каркасного материала при регенерации тканей [7]. Данное свойство нанотрубок связано с тем, что они имеют геометрически близкую структуру с основным белком соединительной ткани животных – коллагеном. При этом за счет повышенной электропроводности по сравнению с биологическими материалами возможно дополнительное стимулирование роста и передача сигнала при восстановлении тканей.

Увеличение пролиферативной активности клеток при приложении слабого электрического напряжения может быть связано с увеличением синтеза белков и ДНК, и влиянием внешнего электрического поля на внутренние функциональные механизмы, происходящие в клетке. Низкочастотная электрическая стимуляция увеличивает клеточную пролиферацию за счет процессов, определяемых вторичными посредниками. Таким образом, если рассматривать молекулярный механизм клеточной пролиферации, можно ожидать, что электрические сигналы активируют внеклеточные сигнальные молекулы во время приложения импульсов в процессе инкубации. Внеклеточные сигнальные молекулы

могут быть связаны с белками рецепторов на поверхности клеток и далее сигналы могут быть переданы посредствам молекулярных переключателей к внутриклеточным транспортным белкам. За счет стандартного механизма передачи информации внутри клетки обеспечивается передача сигнала к необходимым белкам. Согласно полученным результатам подобный механизм на молекулярном уровне становится наиболее эффективным при приложенных напряжениях в диапазоне величины трансмембранного потенциала [8]. На рис. 3 приведена схема взаимодействия клетки и нанотрубок, а также зависимость пролиферативной активности клеток от приложенного потенциала.



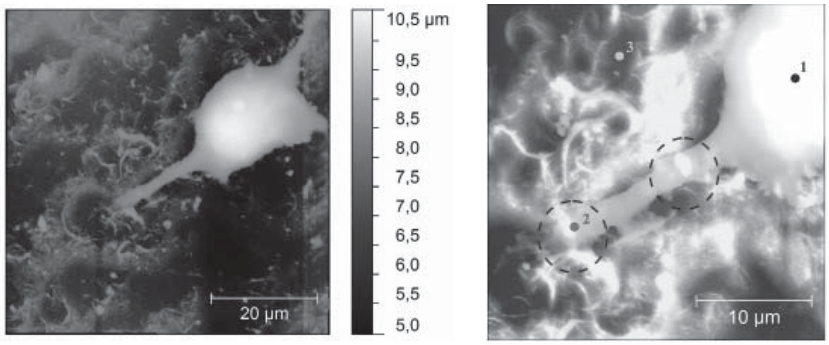

*а* *б*

Рис. 3. Схема распределения напряженности электрического поля в клетке (*а*) и изменение индекса пролиферации клеток линии ФЭЧ (*б*) при приложении разности потенциалов к пленке нанотрубок

Однако эффективность электрического воздействия уменьшается на больших напряжениях что может быть частично связано с повышением температуры среды. При значении разности потенциалов, прикладываемых к электропроводящему слою нанотрубок, наблюдается клеточное ингибирование. Величина в ~100 мВ является характерной для клеток покровных и соединительных тканей и соответствует разности потенциалов на внешней и внутренней поверхности клеточной мембраны при осуществлении работы натрий-калиевого (Na+-K+) насоса [9]. Тем не менее, в малых полях короткие электрические импульсы приводят к увеличению коэффициента пролиферации КП на 20%.

В отличие от ряда работ, где электростимуляция идет дистанционно, за счет приложения внешнего электрического поля, или введения электродов в ростовую среду, использование пленки из углеродных нанотрубок позволяет прикладывать непосредственно электрических сигнал к клеточному носителю на основе нанотрубок. В данном случае необходимо учитывать и импульсные токи, протекающие в системе в процессе эксперимента. Увеличение КП наблюдается на токах менее 10 нА. При силе тока выше 10 нА и вплоть до величин 0,1 мА наблюдается стабилизация ингибирования роста клеток на уровне 80% от индекса пролиферации клеток без приложенного напряжения. Возможная причина данной «независимости от тока» может быть связана с протеканием больших плотностей тока с соответствующей диссипацией энергии в культуральной среде. Так как передаваемая энергия определяется в основном мощностью, потребляемой системой, то при низких приложенных напряжениях передаваемая энергия мала. При увеличении напряжения энергия увеличивается квадратично в зависимости от напряжения. Тем не менее, увеличение температуры среды при низких напряжениях (мВ) находится ниже энергий тепловых колебаний для коротких электрических импульсов. В отсутствие значительного теплового эффекта может быть рассмотрена альтернативная молекулярная теория связи электрического поля и пролиферативной активности клеток. Следует иметь в виду неоднородность используемого проводящего композита, состоящего из множества точечных высокоомных контактов нанотрубок друг с другом. В данных контактах диссипация энергии может быть на порядок выше, чем в целом в теле нанотрубки. Таким образом, эффективная плотность тока через образец будет ниже, с увеличением прикладываемого напряжения.

В работе [10] предложена модель резистивного соединения между нейрональными клетками и ОСНТ, объясняющая механизм передачи сигнала от нейронов по подложке. Также в работе [11] было продемонстрировано усиление генерации внутриклеточного кальция в области дендритных окончаний в присутствии нанотрубок. Таким образом, однозначно известно на данный момент, что нанотрубки (ОСНТ или МСНТ) увеличивают активность нейрональной сети, а, следовательно, электрическая проводимость нанотрубок может отвечать за данный специфический электрофизиологический эффект. Наличие данных эффектов может свидетельствовать о том, что в контакте нанотрубок и клеток происходит как химическая, так и электрическая передача информации. Благодаря образованию таких связей возможно создание устройств сопряжения нервных клеток с элементами электроники через низкоомные биосовместимые наноразмерные волокна. Регистрация клеточных сигналов с большим разрешением, позволит более точно распознавать и анализировать клеточную активность, по сравнению с современными методами традиционной электроники. На рис. 4 приведен пример изображения, полученного в атомно-силовом микроскопе (АСМ-КРС, ООО «Нано-скан-технолоджи») роста нейрональных клеток на поверхности нанотрубной пленки, а также результат измерения карты распределения интенсивности колебании С-С связи в спектре комбинационного рассеяния света (КРС), определяемого ионно-связанным химическим усилением сигнала в области контакта нанотрубок с нейроном. Усиление интенсивности сигнала комбинационного рассеяния света может быть следствием наличия большого количества ионов в области формирования электрического контакта между нанотрубками и отростками нейробластом [12].




*а* *б*

Рис. 4 (Вкладка: стр. II, рис. 8). АСМ изображение клетки линии Neuro-2a на поверхности нанотрубок:
*а* – топография, *б* – комбинированное с картой распределения интенсивности сигнала КРС на частоте 2D-пика нанотрубок

Таким образом, при взаимодействие между клетками и нанотрубками происходят сложные электрохимическим процессы. Понимание данных процессов позволит как расширить знания о функционировании биологических систем, так и создать новые системы передачи информации между биологическими объектам и устройствами обработки информации. В настоящий момент наряду с углеродными нанотрубками активно рассматривается применение другой аллотропной формы углерода – графена – в качестве биоинтерфейсов в сенсорных материалах и биоимплантов. Оба материала сейчас находятся в стадии активных разработок технологий интеграции в массовое производство. Нанотрубки, на данный момент выглядят более перспективным материалом в виду возможности использования методов электрокинетического манипулирования.

## ЛИТЕРАТУРА


1. **Kong J., Franklin N.R., Zhou Ch. et al.** // Science. 2000. V. 287. P. 622–625.
2. **Tsukagoshi K., Yagi I., Aoygi Y.** // Appl. Phys. Lett. 2004. V. 85. N 6. P. 1021–1023.
3. **So H.-M., Won K., Kim Y.H. et al.** // Journal of the American Chemical Society. 2005. V. 127. N 34. P. 11906–11907.
4. **Ahmadishina K.F., Bobrinetskiy I.I., Komarov I.A. et al.** // Nanotechnologies in Russia. 2013. V. 8. N 11–12. P. 721–726.
5. **An T., Kim K.S., Hahn S.K., Lim G.** // Lab Chip. 2010. V. 10. P. 2052–2056.
6. **Heller I., Janssens A.M., Männik J. et al. //** Nano Letters. 2008. V. 8. N 2. P. 591–595.
7. **Charoo N.A., Rahman Z., Repka M.A., Murthy S.N.** // Curr. Drug Delivery. 2010. V. 7. N 2. P. 125–136.
8. **Bobrinetskiy I.I., Seleznev A.S., Morozov R.A. et al.** // Journal of Biomaterials and Nanobiotechnology. 2012. V. 3. N 3. P. 377–384.
9. **Hosoi S., Slayman C.L.** // J. Physiol. 1985. V. 367. P. 267–290.
10. **Mazzatenta A., Giugliano M., Campidelli S. et al.** // Journal of Neuroscience. 2007. V. 27. P. 6931–6936.
11. **Svoboda K., Denk W., Kleinfeld D., Tank D.W.** // Nature 1997. N 385. P. 161–165.
12. **Бобринецкий И.И., Неволин В.К., Ромашкин А.В., Селезнёв А.С.** // Нанотехника. 2012. № 3 (31). С. 63–68;
    **Bobrineckij I.I., Nevolin V.K., Romashkin A.V., Seleznjov A.S.** // Nanotehnika. 2012. N 3 (31). P. 63–68 (in Russian).

# ВЛИЯНИЕ ТЕМПЕРАТУРЫ ОБРАБОТКИ КАРБОНИЗОВАННОЙ СРЕДНЕЗЕРНИСТОЙ КОКСО-ПЕКОВОЙ КОМПОЗИЦИИ НА ЕЁ ХАРАКТЕРИСТИКИ

**Бубненков И.А., Кошелев Ю.И., Орехов Т.В., Степарева Н.Н., Швецов А.А., Чеблакова Е.Г., Трофимова Н.Н., Северов А.Н.**
(ОАО «Научно-исследовательский институт конструкционных материалов на основе графита «НИИграфит», г. Москва, Россия)
e-mail: i.bubnenkov@mail.ru

Среднезернистые графиты достаточно широко используются для получения силицированных графитов марок СГМ и СГП. Для производства среднезернистых конструкционных графитов ранее использовался кокс КНПС, выпуск которого заводами нефтеперерабатывающей промышленности прекращен в 1994 г. Также в 2013 г. остановлено производство квазиизотропного пекового кокса на ОАО «Северсталь».

Поиск альтернативных коксов для производства среднезернистых графитов требует более детального исследования структурных изменений в коксопековых композициях как на основе ранее выпускаемых коксов (для возможности сравнения при переходе на другой вид сырья и выдачи технологических рекомендаций по параметрам отдельных переделов), так и предполагаемых для дальнейшего опробования и использования в промышленном производстве.

В качестве объекта исследования использованы карбонизованные заготовки среднезернистого графита на основе квазиизотропного пекового кокса ОАО «Северсталь» с кажущейся плотностью 1,57–1,59 г/см$^3$, из которых изготовлены образцы диаметром 25 мм и высотой 40–60 мм, которые были термообработаны в высокотемпературной печи Таммана в среде аргона с выдержкой в течение 60 мин при заданной температуре.

Показано, что с ростом температуры обработки наблюдается общая тенденция увеличения высоты областей когерентного рассеяния углеродных материалов (о.к.р.), в то же время при температурах 1600°С и 2000°С происходит скачкообразное уменьшение данного параметра, что свидетельствует о разупорядочении структуры: при 1600°С – перед образованием турбостратной структуры углерода, при 2000°С – непосредственно перед процессом графитации. Ранее с помощью измерения удельного электросопротивления порошков и рентгеноструктурного анализа было экспериментально установлено, что в предкристаллизационный период графитации (1800–2100°С) изотопа $^{13}$С происходит разупорядочение его структуры [1]. Дополнительным подтверждением разупорядочения структуры при 2000°С карбонизованного полуфабриката является появление максимума однородной микродеформации при данной температуре. При этой температуре также наблюдается увеличение межслоевого расстояния (как и в случае изотопа $^{13}$С). При дальнейшем росте температуры обработки до 2800°С происходит уменьшение межплоскостного расстояния. Однако при температуре 2920°С данный параметр возрастает, в случае, если он определен по полуширине рефлекса (002), а не по максимуму. Вероятно, это обусловлено появлением дефектов структуры – вакансий при повышенных температурах. Высокотемпературная область ползучести поликристаллического графита (2500–3000°С) во многом зависит от явления сублимации графита [2]. Авторами сделан вывод о том, что сублимация является источником вакансий в кристаллах, то есть первопричиной вакансионной диффузии, а, следовательно, и диффузионного механизма ползучести при высоких температурах. Установлено, что процесс графитации начинается при температуре 2200°С (появляется трехмерное отражение (101)).

Анализ содержания зольных примесей от температуры обработки также показал,

что при температуре 2000°С наблюдается аномальное общее содержание зольных примесей, серы и железа. Это, по всей видимости, связано с уменьшением возможности диффузионного перемещения примесных элементов в момент интенсивных структурных превращений. Данный эффект отсутствует для газообразных примесей: азота и водорода.

В работе [2] на основании анализа многочисленных экспериментальных данных по графитации углеродных материалов сделан вывод о том, что имеет место три температурных интервала значительного изменения структуры углеродного материала. Первая стадия – карбонизация (до 1600–1700°С) характеризуется ростом атомных слоев ароматического углерода за счет деструкции и дегидрирования боковых радикалов.

Вторая стадия – предкристаллизационная – протекает в интервале температур 1600–2100°С. На этой стадии наряду с дальнейшим ростом слоев и двухмерной упорядоченности за счет продолжающейся деструкции основных радикалов происходит укладка их в пакеты, не имеющие азимутальной ориентации. Возникает промежуточная турбостратная структура.

Третья стадия – кристаллизационная – протекает в интервале температур 2100–2200°С. На этой стадии происходят процессы азимутальной ориентации углеродных плоскостей в турбостратных пакетах и превращение их в трехмерно упорядоченные кристаллы. Эти процессы носят релаксационный характер вследствие значительных температурных напряжений, возникающих благодаря анизотропии турбостратных кристаллов.

Экспериментальные результаты изменения относительного удлинения образцов карбонизованного полуфабриката среднезернистого графита подтверждают вышесказанное. На кривых изменения относительного удлинения от температуры обработки образцов, вырезанных параллельно и перпендикулярно оси прессования, наглядно видны три участка: 1000–1600°С, 1600–2100°С, 2100–2920°С. Формоизменения в температурном диапазоне 1000–1600°С имеют слабовыраженный максимум. Появление данного максимума наблюдается в другой серии экспериментов на кривой относительной усадки карбонизованного полуфабриката среднезернистого графита от температуры обработки при 1400°С. Данные дифференциально-термического анализа (экзотермический пик при 1400°С) также, вероятно, могут свидетельствовать о наличии структурных превращений углерода при данной температуре. Пологая область в интервале 1600–2000°С на кривой изменения удельного электросопротивления от температуры термической обработки также свидетельствует о предкристаллизационной стадии процесса графитации.

Дополнительным подтверждением частичного разупорядочения углеродной структуры в предкристаллизацииооном периоде графитации, отмеченном в работе [1] является аномально резкое увеличение относительного расширения образца при температуре обработки карбонизованного полуфабриката равной 2000°С.

Показано, что с ростом температуры обработки наблюдается общая тенденция уменьшения прочности на сжатие, в то же время при температуре 1800°С имеет место максимум значения данного параметра. По всей видимости, это обусловлено образованием турбостратной структуры углерода, характеризующейся не беспорядочным расположением углеродных слоев, а наличием их определенного чередования с фиксированным трансляционным сдвигом (структурный политип G1) [3]. Начиная с температуры 1800°С, начинается интенсивный эндотермический эффект. Косвенным подтверждением наличия структурных превращений является резкое уменьшение глубины пропитки заготовок этиловым спиртом при температуре обработки 1800°С.

В результате выполненной работы показано, что в результате термической обработки карбонизованного полуфабриката среднезернистого графита, изготовленного на основе квазиизотропного пекового кокса при температурах 1400°С и 2000°С, происходит

разупорядочение структуры, предшествующее ее дальнейшему совершенствованию; при температуре 1800°С, вероятно, образуется турбостратная структура углерода; процесс графитации начинается при температуре 2200°С.

## ЛИТЕРАТУРА


1. **Бубненков И.А., Сорокин А.И., Котосонов А.С. и др.** // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 2010. Т. 53. Вып.10. С. 64–68;
   **Bubnenkov I.A., Sorokin A.I., Kotosonov A.S. i dr.** // Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol. 201. V. 53. N 10. P. 64–68 (in Russian).
2. **Шипков Н.Н., Костиков В.И., Непрошин Е.И., Демин А.В.** Рекристаллизованный графит. М.: Металлургия. 1979. С. 52;
   **Shipkov N.N., Kostikov V.I., Neproshin E.I., Demin A.V.** Rekristallizovannyj grafit. M.: Metallurgija. 1979. P. 52 (in Russian).
3. **Нагорный В.Г.** // Сб. Конструкционные материалы на основе углерода. 1980. № 15. С. 32–45;
   **Nagornyj V.G.** // Sb. Konstrukcionnye materialy na osnove ugleroda. 1980. № 15. P. 32–45 (in Russian).

# ЗАВИСИМОСТЬ ПРОЦЕССА СИЛИЦИРОВАНИЯ СРЕДНЕЗЕРНИСТОГО УГЛЕРОДНОГО МАТЕРИАЛА ОТ СТРУКТУРНЫХ ХАРАКТЕРИСТИК

**Бубненков И.А., Кошелев Ю.И., Орехов Т.В., Степарева Н.Н., Сорокин О.Ю., Швецов А.А., Чеблакова Е.Г., Малинина Ю.А.**
(ОАО «Научно-исследовательский институт конструкционных материалов на основе графита «НИИграфит», г. Москва, Россия)
e-mail: i.bubnenkov@mail.ru

Изменение сырьевой базы изотропных коксов существенно влияет на качество получаемых среднезернистых углеродных материалов, которые используются для получения силицированных графитов марок СГМ и СГП. По этой причине для обеспечения необходимых характеристик графитов для силицирования требуется установить основные структурные параметры углерода, от которых в значительной степени зависит фазовый состав конечного продукта.

Как правило, одними из основных параметров искусственного графита, влияющих на процесс силицирования, являются структурные параметры графита (межслоевое расстояние, высота областей когерентного рассеяния (о.к.р.), диаметр о.к.р.); плотность – кажущаяся и пикнометрическая; пористость – общая и открытая.

В качестве объекта исследования был выбран карбонизованный полуфабрикат среднезернистого графита на основе квазиизотропного пекового кокса ОАО «Северсталь». Заготовки диаметром 25 мм и высотой 40 мм термообрабатывали в диапазоне 1000–2920°С в среде аргона с выдержкой при данной температуре 60 мин, которые затем силицировали при температуре выше 1800°С и времени, не менее 10 мин.

В процессе экспериментов фиксировали привес, плотность силицированных заготовок, фазовый состав силицированного графита, степень пропитки заготовок по отношению площади пропитанной области к общей площади шлифа.

В ходе проведения исследований установлено, что, начиная с температуры обработки 2200°С, происходит полная пропитка заготовок, обусловленная достаточно хорошим смачиванием кремнием поверхности капилляра и отсутствием его перекрытия карбидом кремния.

В табл. приведены некоторые характеристики карбонизованного полуфабриката при различных температурах обработки.

***Таблица***

**Влияние температуры обработки на плотность и пористость карбонизованного полуфабриката среднезернистого графита**

| Температура обработки, °С | Пикнометрическая плотность, г/см$^3$ | Кажущаяся плотность, г/см$^3$ | Пористость, % | | |
|---|---|---|---|---|---|
| | | | общая | открытая | закрытая |
| 1000 | 2,015 | 1,61 | 20,1 | 17,8 | 2,3 |
| 1200 | 2,082 | 1,60 | 23,2 | 21,0 | 2,2 |
| 1400 | 2,097 | 1,61 | 23,2 | 20,0 | 3,2 |
| 1600 | 2,077 | 1,57 | 24,4 | 21,9 | 2,5 |
| 1800 | 2,102 | 1,60 | 23,9 | 21,0 | 2,9 |
| 2000 | 2,070 | 1,58 | 23,7 | 21,2 | 2,5 |
| 2200 | 2,130 | 1,61 | 24,4 | 20,5 | 3,9 |
| 2400 | 2,120 | 1,61 | 24,1 | 20,9 | 3,2 |
| 2600 | 2,101 | 1,60 | 23,8 | 21,5 | 2,3 |
| 2800 | 2,140 | 1,61 | 24,8 | 20,7 | 4,1 |
| 2920 | 2,140 | 1,60 | 25,2 | 20,7 | 3,5 |

Из табл. следует, что максимальное изменение плотности от термообработки составило 0,03 г/см$^3$,открытой пористости – 3,7%. Исходя из малых величин вариации характеристик, можно предположить, что в диапазоне температур обработки 1200–2920°С эти свойства почти не изменяются.

В этом случае на фазовый состав силицированных образцов в значительной степени оказывает влияние величина межслоевого расстояния – с его уменьшением наблюдается общая тенденция увеличения содержания карбида кремния, также на зависимости содержания карбида кремния от межслоевого расстояния отчетливо видны три участка: область 1000–1600°С, 1600–2000°С, 2000–2920°С.

Необходимо особо отметить, что аналогичные области присутствуют на зависимости содержания карбида кремния от размера о.к.р. Это, вероятно, свидетельствует о том, что проникновение кремния в графитовую заготовку происходит как по системе пор, так и через призматические грани о.к.р. вдоль базисных плоскостей. Для доказательства правильности данного предположения был использован квазимонокристалл графита в качестве модели о.к.р. После силицирования квазимонокристалла в виде прямоугольного параллелепипеда его высота увеличилась почти в 3 раза за счет интенсивного проникновения кремния вдоль базисных плоскостей и резкого адсорбционного понижении прочности квазимонокристалла (эффект Ребиндера).

С ростом температуры обработки заготовок карбонизованного полуфабриката имеет место значительное увеличение толщины карбидного слоя и размеров отдельных кристаллов (рис.).

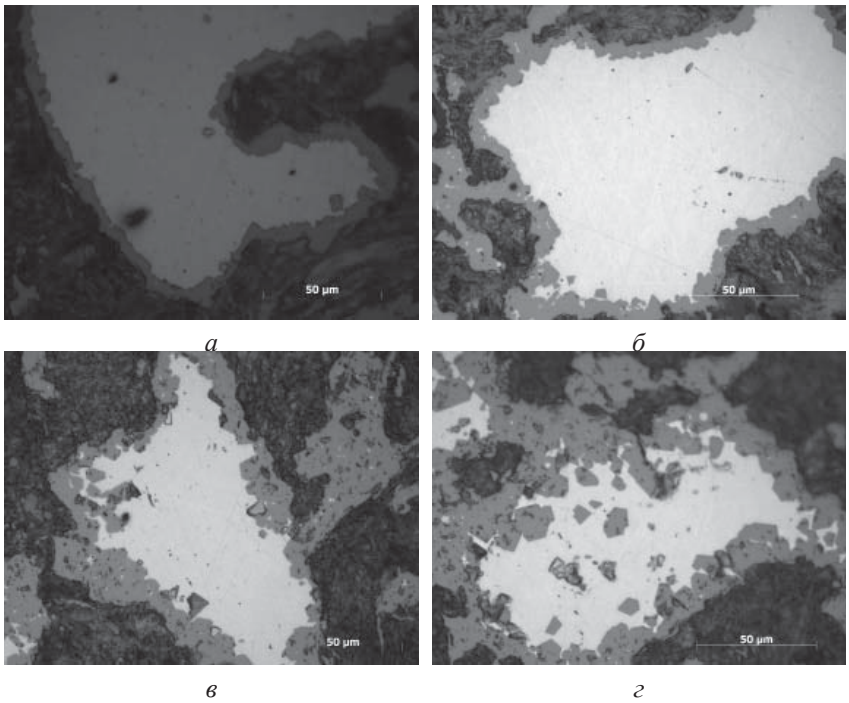



Рис. Влияние температуры обработки на толщину карбидного слоя:
*а* – 1000°С; *б* – 1400°С; *в* – 2400°С; *г* – 2920°С. Белый цвет – кремний, серый – карбид кремния, черный – графит

# ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ СРЕДНЕГО РАЗМЕРА ЧАСТИЦ ГРАФИТИРОВАННОГО НАПОЛНИТЕЛЯ НА СВОЙСТВА УГЛЕРОД-КАРБИДОКРЕМНИЕВОГО МАТЕРИАЛА

**Бубненков И.А., Кошелев Ю.И., Орехов Т.В., Чеблакова Е.Г.**
(ОАО «Научно-исследовательский институт конструкционных материалов на основе графита «НИИграфит», г. Москва, Россия)
e-mail: i.bubnenkov@mail.ru

Одним из важных параметров, оказывающих влияние на процесс силицирования углеродных заготовок, является средний размер зерна наполнителя, используемого для создания пористой углеродной основы.

В работе [1] показано, что с уменьшением зернистости наполнителя происходит значительное увеличение содержания карбида кремния и уменьшение содержания карбида с увеличением крупности зерна углеродного материала. Например, для зернистости 0–0,1 мм содержание карбида кремния составило 74,34 масс.%, а для зернистости 0–1 мм содержание карбида кремния составило 57,41 масс.%.

Более подробное исследование было проведено в работе [2]. Показано, что при уменьшении среднего размера частиц мене 18 мкм наблюдается снижение содержания карбида кремния.

Авторы работы [3] указывают, что с уменьшением среднего размера зерна значительно возрастает прочность получаемого изделия, что объясняется исключительно повышением содержания карбида кремния, но одновременно с этим падает глубина пропитки изделия расплавом кремния, так по их данным материал со средним размером зерна 10 мкм пропитывается на глубину порядка 5 мм, тогда как материал со средним значением размера зерна 60 мкм пропитывается уже на глубину 40 мм.

С целью уточнения влияния фракционного состава углеродного наполнителя на содержание карбидной фазы было проведено исследование образцов спрессованных из порошков с достаточно узким диапазоном зернистости. В качестве углеродного материала был выбран среднезернистый графит на основе кокса КНПС. Для получения пресс порошка углеродный материал рассевали для получения различных фракций при помощи лабораторного грохота Analysette 3. Полученные узкие фракции затем анализировали на лазерном дифрактометре Analysette 22 microtec plus. В качестве среднего размера зерна для каждой фракции было принято значение, соответствующее максимуму распределения частиц.

Полученные порошки с узким распределением по размерам были использованы для получения углеродной основы с плотностью 1 г/см$^3$, которую затем силицировали в одних условиях. Впоследствии был проведен анализ содержания карбида кремния в полученных образцах методом аналитической химии. Зависимость содержания карбида кремния от среднего размера зерна углеродного наполнителя приведена на рис. 1.

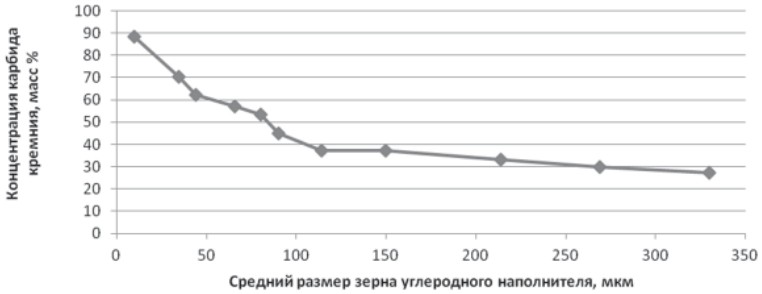



Рис. 1. Зависимость содержания карбида кремния от размера частиц углеродного наполнителя

Как видно из рис. 1, действительно с увеличением размера углеродного наполнителя достаточно монотонно падает концентрация карбида кремния от значения 88,3 масс.%, до значения 27,3 масс.%, что хорошо согласуется с полученными другими исследователями данными. Это обусловлено снижением удельной поверхности, на которой может образовываться каркас из карбида кремния с ростом размера зерна наполнителя.

На рис. 2 представлена зависимость концентрации остаточного углерода, который не перешел в карбид кремния, в зависимости от размера частиц углеродного наполнителя.

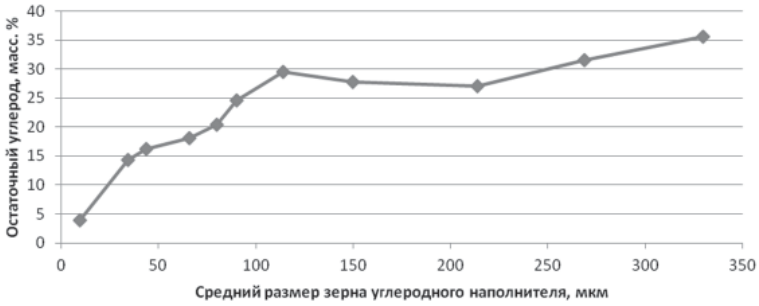
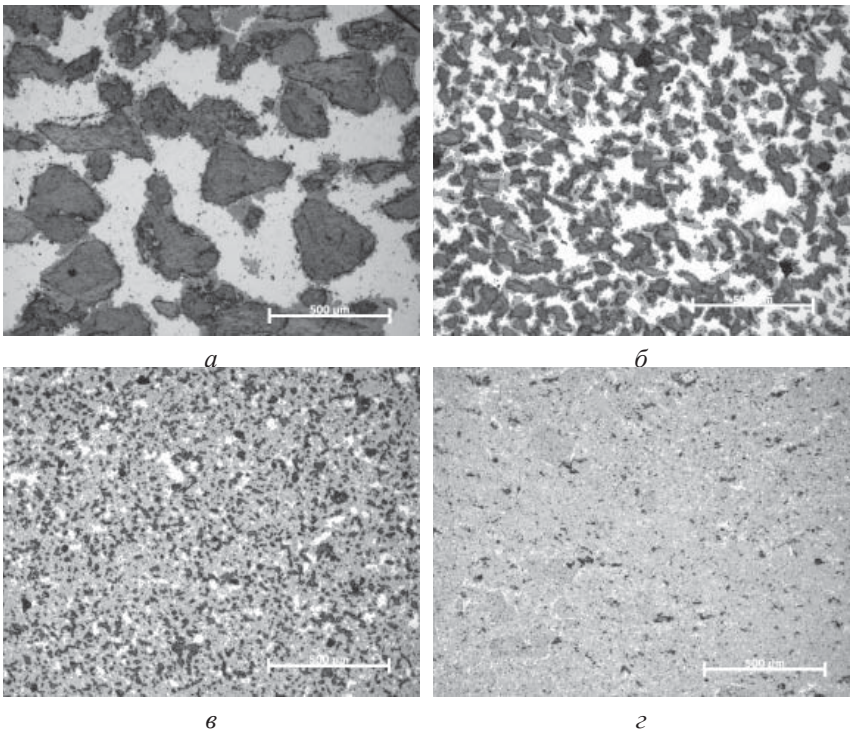



Рис. 2. Зависимость содержания остаточного углерода от размера частиц углеродного наполнителя

Как видно из графика, приведенного на рис. 2 при определенном размере частиц углеродного наполнителя при достаточно малом размере частицы углерода практически полностью переходят в карбид кремния, так как остаточного углерода остается всего 3,9 масс.%, что также подтверждается структурой этого углерод-карбидокремниевого материала представленной на рис. 3*г*.



*а* *б*

*в* *г*

Рис. 3. Микрофотографии шлифов силицированных образцов с размером зерна углеродного наполнителя:
*а* – 329,7 мкм; *б* – 90,3 мкм; *в* – 34,5 мкм; *г* – 9,9 мкм

Как видно из микрофотографий шлифов, действительно, любая частица углеродного наполнителя покрывается слоем карбида кремния, однако, если размер частицы достаточно мал, она может полностью перейти в карбид. Одновременно с этим мелкие частицы

углеродного наполнителя, которые целиком не переходят в карбид, дают достаточно разветвленный карбидокремниевый каркас для композиционного материала (рис. 3*в*), который позволяет получить одновременно достаточно прочный материал, и остаточный углерод для повышения трибологических свойств материала. С увеличением размера частиц (рис. 3*б*) наблюдается значительное уменьшение содержания карбида кремния. При использовании частиц максимального размера наблюдается нарушение целостности карбидного каркаса, что приводит к резкому ухудшению механических свойств (рис. 3*а*).

## ЛИТЕРАТУРА


1. **Тарабанов А.С., Костиков В.И.** Силицированный графит. М.: Металлургия. 1977. С. 169;
   **Tarabanov A.S., Kostikov V.I.** Silicirovannyj grafit. M.: Metallurgija. 1977. P. 169 (in Russian).
2. **Кошелев Ю.И., Костиков В.И., Фирсова Т.Д. и др.** Пути регулирования фазового состава тонкозернистого силицированного графита // Тез. докл. 5-ой междунар. конф. «Углерод фундаментальные проблемы науки, материаловедение, технология». М.: ПРЕСТО-РК. 2006. С. 102;
   **Koshelev Ju.I., Kostikov V.I., Firsova T.D. i dr.** Puti regulirovanija fazovogo sostava tonkozernistogo silicirovannogo grafita // Tez. dokl. 5-oj mezhdunar. konf. «Uglerod fundamental'nye problemy nauki, materialovedenie, tehnologija». M.: PRESTO-RK. 2006. P. 102 (in Russian).
3. **Wolf R.** // Journal of nuclear materials. 1994. V. 212–215. Part B. P. 1174–1177.

# ВЛИЯНИЕ СТРУКТУРЫ УГЛЕРОДНОГО НАПОЛНИТЕЛЯ И ПОРИСТОСТИ НА ГЛУБИНУ ПРОПИТКИ ЗАГОТОВОК ПРИ СИЛИЦИРОВАНИИ

**Бубненков И.А., Кошелев Ю.И., Орехов Т.В., Гаврилова Н.В.**
(ОАО «Научно-исследовательский институт конструкционных материалов
на основе графита «НИИграфит», г. Москва, Россия)
e-mail: i.bubnenkov@mail.ru

Достаточно широкий класс композиционных материалов применяемых в настоящий момент в промышленности получают путем пропитки пористых углеродных заготовок различными карбидообразующими элементами. Материалы такого класса обладают высокими термомеханическими, антифрикционными и эрозионностойкими свойствами. Одними из представителей материалов данного класса являются силицированные графиты.

Силицированный графит получают путем пропитки пористого графита расплавленным кремнием. Пропитка пористой углеродной основы расплавом кремния включает в себя ряд физико-химических процессов – смачивание углеродного материала расплавом кремния с его одновременным растеканием, капиллярную пропитку, взаимодействие углерода с расплавом кремния, образование и рост слоя карбида кремния.

Ранее исследователями отмечалось, что существуют значительные различия в процессе растекания расплава кремния по подложкам из различных углеродных материалов [1], так в работе [2] было показано, что растекание кремния по поверхности пироуглерода происходит интенсивнее, чем по поверхности стеклоуглерода. Аналогично этому, при изучении растекания жидкого кремния по поверхностям графитов различных марок было показано, что скорости растекания отличаются между собой [3, 4], а начальный краевой угол смачивания колеблется от 103° до 112° и достигает нулевого значения за различные промежутки времени.

Стоит отметить, что в случае исследования искусственных графитов сравнение кривых растекания и характеристик пористой структуры показало, что краевой угол смачивания изменяется тем быстрее, чем выше открытая пористость образцов, что при взаимодействии жидкого кремния с пористой подложкой зависит не только от микроструктуры, но и от пористости углеродного материала [4].

Многие исследователи связывают полноту силицирования углеродного материала и конечные свойства получаемого композиционного материала со структурой пористой системы и распределением объема пор по эквивалентным радиусам [5, 6]. Так, чем больше размеры пор в углеродном материале при одинаковом суммарном объеме пор, тем меньше внутренняя поверхность, на которой осаждается карбид кремния и тем меньше карбида кремния образуется в материале, а уменьшение размеров пор при одинаковом суммарном объеме приводит к росту внутренней поверхности углеродного материала и содержания карбида кремния в нем, но одновременно уменьшает глубину пропитки углеродного материала [7].

Исследования влияния структуры углеродного материала и пористости проводились на лабораторных образцах диаметром 50 мм и высотой 25 мм. В качестве углеродных наполнителей, для определения влияния структурных параметров, использовали: пековый анизотропный кокс, кокс фенолформальдегидной смолы и стеклоуглерод как набор неупорядоченных углеродных структур; искусственные графиты со степенью графитации 0,4 и 0,65, природный графит и пироуглерод.

Для определения влияния пористой структуры использовали углеродный наполнитель заданного гранулометрического состава для прессования образцов с различной

плотностью, что позволило варьировать открытую пористость углеродного материала и средний эффективный диаметр капилляра углеродного материала.

Средний диаметр капилляра оценивали микроскопическим методом. Оценку проводили путем измерения диаметра капилляра в нескольких областях образца с общим количеством четыре тысячи измерений для каждого образца. Степень пропитки определяли как отношение пропитанной области образца к общей площади образца.

На рис. приведена зависимость степени пропитки от открытой пористости пропитываемого углеродного образца на основе различных углеродных наполнителей. При детальном рассмотрении графика можно разделить все материалы на 2 группы: имеющие полную пропитку при показателе открытой пористости 40–45% и имеющие полную пропитку при открытой пористости 55–60%.

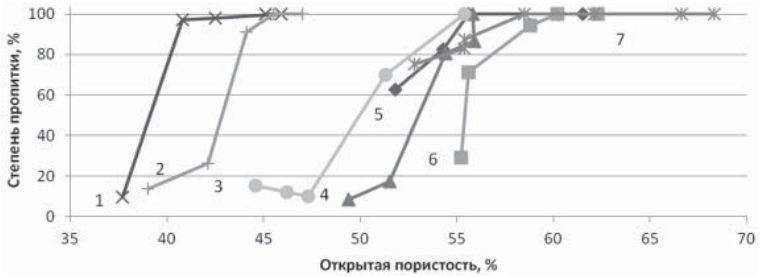



Рис. Зависимость степени пропитки от открытой пористости углеродного образца на основе наполнителя из:
1 – кокса фенолформальдегидной смолы; 2 – стеклоуглерода; 3 – пироуглерода; 4 – пекового кокса; 5 – искусственного графита со степенью графитации 0,65; 6 – искусственного графита со степенью графитации 0,45; 7 – природного графита

Необходимо отметить, что материалы, относящиеся к первой группе, имеют значительно меньшее значение истинной плотности (1,54 г/см$^3$ и 1,59 г/см$^3$ для стеклоуглерода и кокса фенольной смолы соответственно), чем материалы второй группы, для которых значение истинной плотности находится в пределах 1,95–2,20 г/см$^3$.

В табл. приведены значения критического диаметра капилляра для исследованных углеродных материалов. Значение критического диаметра капилляра было определено как среднее значение диаметра капилляра, при котором исследуемые образцы полностью пропитывались.

***Таблица***

**Значение критического диаметра капилляра исследуемых углеродных материалов**

| Название материала | Критический диаметр капилляра, мкм |
|---|---|
| Пироуглерод с температурой получения 2100°С | 1,4 |
| Природный графит | 1,5 |
| Среднезернистый графит со степенью графитации 0,65 | 1,7 |
| Среднезернистый графит со степенью графитации 0,45 | 1,9 |
| Кокс фенолформальдегидной смолы | 2,1 |
| Стеклоуглерод с температурой обработки 2000°С | 2,3 |
| Анизотропный пековый кокс | 2,7 |

Величина критического диаметра капилляра, неупорядоченных углеродных материалов, составляет 2,1 мкм и выше, тогда как для материалов с более высокой степенью совершенства структуры его значения равно 1,9 мкм и менее.

Таким образом, в результате исследований показано, что структурно упорядоченные углеродные материалы имеют критический диаметр капилляра менее 2 мкм, а не графитированные углеродные материалы более 2 мкм, что экспериментально подтверждает влияние структуры углеродного материала на процесс жидкофазной пропитки.

Было показано, что углеродные материалы с истинной плотностью менее 1,6 г/см$^3$ могут полностью пропитываться на глубину до 25 мм при значениях открытой пористости менее 50%, тогда как углеродные материалы с истинной плотностью более 1,9 г/см$^3$ полностью пропитываются при значениях открытой пористости более 55%.

## ЛИТЕРАТУРА


1. **Горюнов Ю.В., Рауд Э.Д., Сумм Б.Д.** // Сб. тр. Адгезия расплавов. Киев: Наукова думка. 1974. С. 11–15.
2. **Костиков В.И., Кошелев Ю.И., Понкратова Р.Н.** // Сб. Разработка и исследование конструкционных материалов. М.: Металлургия. 1988. С. 64–72;
   **Kostikov V.I., Koshelev Ju.I., Ponkratova R.N.** // Sb. Razrabotka i issledovanie konstrukcionnyh materialov. M.: Metallurgija. 1988. P. 64–72 (in Russian).
3. **Кошелев Ю.И.** Определение свободной поверхностной энергии углеродных материалов методом «сравнения» // Тез. докл. 2-ой междунар. конф. по композитам. Москва. 1994. С. 237–238;
   **Koshelev Ju.I.** Opredelenie svobodnoj poverhnostnoj jenergii uglerodnyh materialov metodom «sravnenija» // Tez. dokl. 2-oj mezhdunar. konf. po kompozitam. Moskva. 1994. P. 237–238 (in Russian).
4. **Кошелев Ю.И., Понкратова Р.Н., Филимонов Е.Ф. и др.** // Респ. межведомств. сб. Адгезия расплавов и пайка материалов. Киев: Наукова думка. 1982. № 9.
5. **Тарабанов А.С., Костиков В.И.** Силицированный графит. М.: Металлургия. 1977. 208 с.;
   **Tarabanov A.S., Kostikov V.I.** Silicirovannyj grafit. M.: Metallurgija. 1977. 208 p. (in Russian).
6. **Тарабанов А.С., Поляков В.А., Бобковский В.Н.** // Сб. научн. тр.: Структура и свойства углеродных материалов. М.: Металлургия. 1984. С. 42–44;
   **Tarabanov A.S., Poljakov V.A., Bobkovskij V.N.** // Sb. nauchn. tr.: Struktura i svojstva uglerodnyh materialov. M.: Metallurgija. 1984. P. 42–44 (in Russian).
7. **Железняк А.Ю., Нонишнева Н.П., Бухарова А.А. и др.** // Сб. тр. Производство углеродной продукции. Вып. 3: Обжиг и исследование свойств углеграфитовой продукции. М.: РХТУ им. Д.И. Менделеева. 2006. С. 146–160;
   **Zheleznjak A.Ju., Nonishneva N.P., Buharova A.A. i dr.** // Sb. tr. Proizvodstvo uglerodnoj produkcii. Vyp. 3: Obzhig i issledovanie svojstv uglegrafitovoj produkcii. M.: RHTU im. D.I. Mendeleeva. 2006. S. 146–160 (in Russian).

# СИНТЕЗ МАССИВОВ ОРИЕНТИРОВАННЫХ $CN_x$ НАНОТРУБОК И ИХ ТЕСТИРОВАНИЕ В КАЧЕСТВЕ ЭЛЕКТРОДОВ ПОЛЕВЫХ ЭМИТТЕРОВ И ХИМИЧЕСКИХ ИСТОЧНИКОВ ТОКА

**Булушева Л.Г., Куреня А.Г., Окотруб А.В.**
(ФГБУН Институт неорганической химии им. А.В. Николаева СО РАН,
г. Новосибирск, Россия)
e-mail: bul@niic.nsc.ru

Благодаря близости атомных размеров углерода и азота, азот может замещать атомы углеродной сетки, не внося заметных искажений в ее структуру. Однако даже небольшое количество встроенного азота изменяет физико-химические свойства углеродного материала. В литературе демонстрируется повышение ёмкостных характеристик азотдопированных углеродных материалов в суперконденсаторах [1] и литиевых аккумуляторах [2, 3], увеличение полевой эмиссии $CN_x$ нанотрубок [4], более высокая каталитическая активность наночастиц на поверхности азотсодержащего углеродного носителя [5, 6] и т. д. Основной проблемой практически всех работ является отсутствие однозначной взаимосвязи между исследуемой характеристикой и химическим состоянием азота. Дело в том, что обычно встраивание азота в углеродную сетку реализуется в виде нескольких форм. Различают графитовый, пиридиновый, пиррольный, пиридонный, имидный, аминный, нитрильный атомы азота [7]. Каждый из этих атомов оказывает влияние на свойства углеродного материала. Многие вопросы, касающиеся конфигурации и распределения азотных дефектов, а так же способов их контроля все еще не выяснены. Так же требуются систематические исследования по оптимизации параметров роста $CN_x$ нанотрубок. В недавнем обзоре по азотсодержащим углеродным нанотрубкам (УНТ) отмечены обнадеживающие результаты, которые позволяют надеяться на разработку методов контроля количества и типа инкорпорированного азота [8]. В случае успеха, как говорится в заключении, будет реализовано развитие массового производства $CN_x$ нанотрубок с конкретными функциональными свойствами.

Массивы ориентированных $CN_x$ нанотрубок привлекательны для применений, где важно наличие каналов между сонаправленными нанотрубками и электрическая связанность нанотрубок с подложкой. Среди таких применений – электроды суперконденсаторов, полевые катоды, биосенсоры. Большое значение для данного типа электродных материалов также имеют химическая стойкость, механическая прочность и высокая удельная поверхность нанотрубок. В настоящем сообщении мы приводим результаты исследования автоэмиссионных и электрохимических характеристик $CN_x$ нанотрубок.

Массивы $CN_x$ нанотрубок, ориентированных перпендикулярно кремниевой подложке, выращивались аэрозольным каталитическим CVD (CCVD) методом. Особенностью данного метода является формирование частиц катализатора *in situ* в результате разложения металлорганического соединения, входящего в состав аэрозоля. В качестве источника катализатора был выбран ферроцен $Fe(C_5H_5)_2$, благодаря его доступности, дешевизне, относительно низкой температуре разложения (~470°C) и растворимости в органических жидкостях. Для синтеза использовался горизонтальный трубчатый реактор длиной 800 мм и диаметром 36 мм, рост массивов проводился на подложках (100) Si размером 1×1 $см^2$. Пиролиз паров химических соединений происходил при атмосферном давлении в инертной атмосфере (аргон или азот). Рост $CN_x$ нанотрубок осуществлялся из ацетонитрила $CH_3CN$ или смесей ацетонитрила с толуолом $C_6H_5CH_3$. Концентрация ферроцена в реакционной смеси составляла 2 мас.%. Температура синтеза варьировалась от 750°C до 900°C.

Структура образцов исследовалась методом растровой электронной микроскопии (РЭМ) на приборе Hitachi S-3400N и просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ) с использованием прибора JEM-2010. РЭМ изображение фиксировалось для боковой стороны образца, образованной при сколе, образцы для ПЭМ измерений приготавливались путем ультразвукового диспергирования сажи при кавитационном закипании суспензии на

коллоидную подложку. Спектры комбинационного рассеяния света (КРС) регистрировались на приборе Triplemate при возбуждении $Ar^+$ лазером ($\lambda$ = 488 нм).

Состав полученных образцов и химическое состояние азота были определены из данных рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (РФЭС), полученных с использованием прибора PHOIBOS 150 SPECS при энергии возбуждения Al$K_\alpha$, (h$\nu$ = 1486,6 eV). Съемка спектров производилась в режиме замедляющего потенциала с постоянной энергией пропускания электронов через полусферический анализатор. Для обзорного спектра энергия пропускания составляла 50 эВ с шагом 1 эВ, при съемке узких линий с высоким разрешением энергии пропускания составляли 20 эВ с шагом 0,1 эВ. Калибровка спектрометра осуществлялась по линии Au $4f_{7/2}$ с $E_{св}$ = 84,00 эВ и Cu $2p_{3/2}$ с $E_{св}$ = 932,7 эВ. Содержание азота в образцах определялось вычислением интегральной интенсивности C1s и N1s линий с учетом сечения ионизации фотоэлектронов. Для исследования электронной структуры $CN_x$ нанотрубок использован метод рентгеновской спектроскопии поглощения (NEXAFS). Достоинством этого метода является высокая характеристичность, позволяющая получать информацию об электронном состоянии отдельных элементов образца. NEXAFS спектры вблизи края поглощения азота были получены на оборудовании Российско-германской лаборатории (Берлинский центр синхротронного излучения BESSY). Степень монохроматичности излучения составляла 0,08 эВ. Для определения содержания азота в поверхностных слоях азотсодержащих углеродных материалов, РФЭС спектры регистрировались при энергии возбуждения электронов 800 эВ, соответствующих длине свободного пробега электрона 1,6 нм (5 графитовых слоев).

Измерение автоэмиссионных характеристик образцов CNx нанотрубок проводилось в диодном режиме при вакууме ~$5\cdot10^{-4}$ Па и комнатной температуре. Кремниевая подложка, на которой был выращен массив ориентированных нанотрубок, приклеивалась токопроводящей двухсторонней углеродной лентой к катоду. Расстояние от катода до плоского молибденового анода составляло $d$ = 500±5 мкм. Зависимость величины туннельного тока от электрического поля измерялось при приложении пилообразного напряжения до 1200 В с частотой 0,1 Гц. Для каждого образца измерено и усреднено по 40 сканов.

Для исследования влияния температуры синтеза на структуру массива и состав $CN_x$ нанотрубок проводили пиролиз 2 мас.% раствора ферроцена в ацетонитриле при температурах 750°C, 800°C, 850°C, 900°C. РЭМ исследование образцов показало, что при низкой (750°C) и высокой (900°C) температурах формируются массивы толщиной менее 40 мкм (рис. 1).

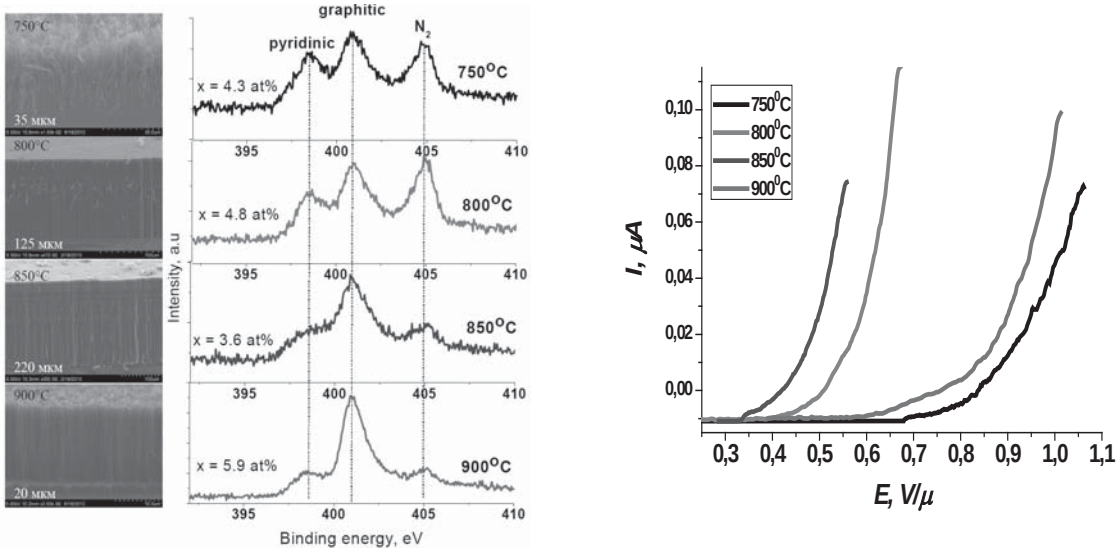



Рис. 1 (Вкладка: стр. II, рис. 9). Слева – РЭМ изображения боковой стороны массива $CN_x$ нанотрубок, полученных пиролизом 2 мас.% раствора ферроцена в ацетонитриле при температурах 750°C, 800°C, 850°C, 900°C в течение часа. В центре – РФЭС N1s спектр $CN_x$ нанотрубок, состоящий из трех компонент, относящихся к пиридиновому, графитовому и молекулярному азоту. X – указывает содержание азота, определенное из обзорного спектра, измеренного при энергии возбуждения 1486,6 eV. Справа – вольтамперные зависимости полевых катодов из массивов $CN_x$ нанотрубок

Температура 850°C является оптимальной и позволяет получить 220-мкм массив. Однако по данным РФЭС спектроскопии данный массив содержит наименьшее содержание азота (~3,6 ат.%). Следовательно, встраивание азота в стенки углеродных нанотрубок подавляет их рост. РФЭС N1s спектры показали наличие трех максимумов во всех образцах, соответствующих пиридиновому азоту, графитовому азоту, и интеркалированным молекулам $N_2$. Если в образце, полученном при 750°C, все три формы азота реализуются примерно с одинаковой вероятностью, то увеличением температуры синтеза возрастает доля графитового азота в стенках $CN_x$ нанотрубок.

Измерения полевой эмиссии образцов показали, что величина порога начала эмиссии зависит как от концентрации азота, так и от длины нанотрубок. Наилучшие характеристики получены для образца, синтезированного при 850°C и имеющего наибольшую длину при наименьшей концентрации азота (3,6 ат.%) в ряду исследованных образцов.

Стабильность катодов из $CN_x$ нанотрубок исследовалась по изменению эмиссионного тока во времени при различных расстояниях катод-анод и по изменению светимости экрана со временем. Измерение тока и фиксирование полученного изображения светящегося экрана проводились при постоянном напряжении. Найдено, что катод из $CN_x$ нанотрубок характеризуется стабильностью эмиссионного тока при 500 мкм и его флуктуациями при увеличении расстояния. Изображения экрана показали, что эмиссионные центры неравномерно расположены на поверхности катода, работает периферия катода и частично его центральная часть. Со временем катод не терял эффективности, т.к. светящаяся площадь экрана практически не менялась. При большом расстоянии катод-анод светимость экрана достигала максимальной яркости. Кроме того, при расстоянии 3000 мкм в течение первых 4 минут работы катода плотность тока повышалась, что указывает на включение дополнительных центров эмиссии. Оценка светимости экрана показывает, что рабочая площадь катода составляет ~85–90%.

С целью исследования влияния азота на процесс литиевой интеркаляции-деинтеркаляции, была синтезирована серия образцов ориентированных нанотрубок из реакционной смеси, состоящей из разного соотношения ацетонитрила к толуолу 3:1, 1:1 и 1:3. Кроме того, были выращены реперные массивы из толуола и из ацетонитрила. Синтез проводился при температуре 800°C в течение часа.

Электрохимическая зарядка образцов проводилось в боксе, заполненном аргоном, с использованием фторопластовых ячеек с литиевым противоэлектродом и литиевым электродом сравнения. Электродная масса, полученная смешиванием углеродного материала со спиртом и водной суспензией фторопласта, наносилась на Ni сетку, просушивалась при 150°C на воздухе, и затем прессовалась. В качестве электролита использовался 1 М раствор $LiClO_4$ в смеси диметоксиметана и пропиленкарбоната, взятых в соотношении 1:1. Вспомогательный электрод и электрод сравнения были выполнены из пластинок металлического лития. Сепаратором являлась полипропиленовая ткань. Рабочая поверхность электрода составляла 1 $см^2$. Заряд и разряд проводили в гальваностатическом режиме при токе 1 мА. Потенциал рабочего электрода измеряли относительно литиевого электрода сравнения.

ПЭМ исследования образцов выявили изменение морфологии нанотрубок, в зависимости от состава реакционной смеси. УНТ, синтезированные из толуола, имели средний внешний диаметр ~48 нм и толстые стенки. Разбавление толуола 25% ацетонитрила инициировала формирование множества дефектов в стенках нанотрубок, что привело к их гофрировке. Большая часть нанотрубок, полученных при соотношении ацетонитрил:толуол 1:1 и 3:1, имела бамбукообразную структуру. Исследование структуры образцов методом КРС спектроскопии выявило сдвиг основных мод спектра в область более высоких частот при увеличении фракции ацетонитрила в реакционной смеси. Увеличение частоты наиболее заметно для D моды, что указывает на появление новых типов дефектов в стенках УНТ при допировании. Положение G и G´мод, которые зависят только от электронной структуры образца, изменилось незначительно. Анализ спектров показал, что добавка ацетонитрила приводит к увеличению отношения $I_D/I_G$ и уменьшению отношения $I_{G'}/I_G$. Когда содержание ацетонитрила превышает 50%, изменения обоих отношений становится незначительным. Таким образом, можно заключить, что число

точечных дефектов в $CN_x$ нанотрубках значительно увеличивается, когда доля ацетонитрила в реакционной смеси меньше доли толуола [9].

Определение химического состояния поверхности синтезированных нанотруб проводилось методом РФЭС. Образцы N 1s спектров, полученных из реакционной смеси, содержащей ацетонитрил, показали три максимума при 398,8; 400,9 и 405 эВ и относящиеся к пиридиновому, графитовому и молекулярному азоту. Для выяснения, как изменение состава реакционной смеси влияет на соотношение различных форм азота, было проведено разложение N 1s спектров, результаты которого представлены в таблице. УНТ, синтезированные из толуола (0% содержание ацетонитрила), содержат 0,3 ат.% азота, источником которого является газообразный азот, используемый в качестве газа-носителя при синтезе. Встраивание азота происходит в графитовой форме, т. е. прямым замещением атомов углерода. Данный результат указывает на энергетическую предпочтительность образования графитоподобных дефектов азота. Добавка каждой 25% порции ацетонитрила в реакционную смесь приводит к увеличению общей концентрации азота на ~0,5 ат.%. Результаты анализа рентгеноспектральных данных показывают, что в первую очередь азот образует графитоподобную форму, затем более резко возрастает содержание пиридинового азота. Общее содержание азотных дефектов в стенках $CN_x$ нанотрубок незначительно превышает 2 ат.%; избыток атомов азота образует молекулы $N_2$. Вероятно, имеется некоторый предел по содержанию атомов азота в стенках углеродных нанотрубках, который может зависеть от диаметра нанотрубки. Более высокая концентрация азота (~6 ат.%), была достигнута нами при повышении температуры синтеза до 850°C, что может быть связано с увеличением растворимости азота в каталитической частице и образованием большего числа молекулярного азота.

***Таблица***

**Содержание азота и различных химических форм азота в образцах нанотрубок, полученных из смеси толуола и ацетонитрила при 0%, 25%, 50%, 75% и 100% содержании ацетонитрила**

| Содержание азота | $CH_3CN$ | | | | |
|---|---|---|---|---|---|
| | 0% | 25% | 50% | 75% | 100% |
| Общее | 0,3 | 1,23 | 1,71 | 2,36 | 2,89 |
| Пиридиновый | – | 0,36 | 0,67 | 0,66 | 0,95 |
| Графитовый | 0,3 | 0,74 | 0,92 | 1,35 | 1,22 |
| Молекулярный | – | 0,13 | 0,12 | 0,35 | 0,72 |

Для исследования электронного состояния азота во всем объеме материала проведено измерение NEXAFS спектров вблизи N K-края образцов. Ниже потенциала ионизации азота спектры показали три хорошо разделенных линии при 398,5; 399,6 и 401 эВ, соответствующие трем формам азота в $CN_x$ нанотрубках. Интенсивность высокоэнергетической линии примерно в 10 раз выше, чем линий при 398,5 и 399,6 эВ, т. е. внутренняя область нанотрубок обогащена молекулярным азотом. Измерение спектров N K-края при различных углах падения поляризованного рентгеновского излучения на образец выявило изменение интенсивности максимума, соответствующего молекулярному азоту. Данный результат указывает на ориентацию молекул $N_2$ вдоль оси нанотрубы, что может быть реализовано только при встраивании молекул $N_2$ между внутренними слоями нанотрубки.

Электрохимическое тестирование образцов показало, что разрядная ёмкость электрода на первом цикле увеличивается с увеличением содержания азота в $CN_x$ нанотрубах. Лучший электрохимический отклик показал образец, полученный при соотношении ацетонитрила к толуолу 1:3. Обратимая ёмкость электрода составила 270 Ач $г^{-1}$ при плотности тока 0,2 мА $см^{-2}$, и это значение почти в 1,5 раза выше, чем для чистых УНТ (рис. 2). Кинетика интеркаляции ионов лития в УНТ и $CN_x$ нанотрубки была определена по данным импедансометрических измерений. Было обнаружено, что образец с низким содержанием азота (~1 ат.%) характеризуется

меньшим значением сопротивления при переносе заряда и большей плотностью тока обмена. Повышение электрохимической активности нанотрубок было связано с вкладом графитовых атомов азота. Измерения зарядно-разрядных характеристик в течение 30 циклов выявили высокую стабильность образцов в процессе литиевой интеркаляции. Таким образом, наши исследования выявили улучшение интеркаляционных свойств УНТ в результате их допирования азотом. $CN_x$ нанотрубки с низким содержанием азота и преобладанием графитовых атомов азота могут быть пригодны для анодных материалов литий-ионных батарей благодаря быстрой кинетики процесса заряда-разряда [10].

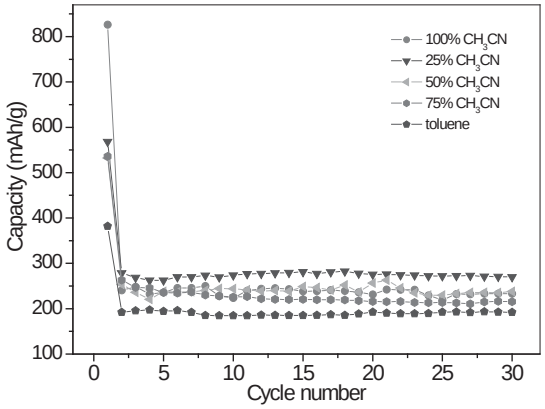



Рис. 2 (Вкладка: стр. II, рис. 10). Зависимость удельной ёмкости образцов $CN_x$ нанотрубок, синтезированных из смеси толуола и ацетонитрила при 0%, 25%, 50%, 75% и 100% содержании ацетонитрила, от числа измерений

## ЛИТЕРАТУРА


1. **Zhang Y., Liu C., Wen X. et al.** // Mater. Lett. 2011. V. 66. P. 49–52.
2. **Li X., Liu J., Zhang Y. et al.** // J. Pow. Sour. 2012. V. 197. P. 238–245.
3. **Shin W.H., Jeong H.M., Kim B.G. et al.** // Nano Lett. 2012. V. 12. P. 2283–2288.
4. **Ghosh K., Kumar M., Maruyama T., Ando Y.** // Carbon. 2010. V. 48. P. 191–200.
5. **Yue B., Ma Y., Tao H. et al.** // J. Mater. Chem. 2008. V. 18. P. 1747–1750.
6. **Sun C.-L., Chen L.-C., Su M.-C. et al.** // Chem. Mater. 2005. V. 17. P. 3749–3753.
7. **Ewels C.P., Glerup M.** // J. Nanocsi. Nanotech. 2005. V. 5. P. 1345–1363.
8. **Ayala P., Arenal R., Rümmeli M. et. al.** // Carbon. 2010. V. 48. P. 575–586.
9. **Bulusheva L.G., Okotrub A.V., Kinloch I.A. et al.** // Phys. Stat. Sol. (b) 2008. V. 245. P. 1971–1974.
10. **Bulusheva L.G., Okotrub A.V., Kurenya A.G. et al.** // Carbon 2011. V. 49. P. 4013–4023.

# МЕТОД «НАЕЗДНИКА» ДЛЯ ПОЛУЧЕНИЯ СВЕРХПРОВОДЯЩИХ ГЕТЕРОФУЛЛЕРИДОВ

**Булычев Б.М., Кульбачинский В.А., Лунин Р.Г.**
(ФГОУ ВПО «Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова», Химический факультет, г. Москва, Россия)
e-mail: b.bulychev@highp.chem.msu.ru, kulb@mig.phys.msu.ru

В химии интеркалированных соединений (ИС) различают самовнедряющиеся интеркалаты и несамовнедряющиеся. Так, в ИС графита донорного типа к первым относят щелочные металлы, а ко вторым, например, ртуть. Ртуть сама по себе не входит в межплоскостное пространство графита, но может быть туда внедрена совместно с щелочным металлом по механизму «наездника», в котором в роли «паровоза» выступает последний. Аналогичный прием использован нами для получения гетероинтеркалированных соединений фуллерена. В качестве подвижного элемента («паровоза») применялись металлические калий, рубидий и цезий, а в качестве «наездника» металлы с низкими температурами плавления ($T_{пл}$) – ртуть, галлий, амальгамы магния, алюминия, галлия, индия и таллия с $T_{пл}$ 15–30°C, сплавы галлия с индием, оловом и висмутом (так называемые «галламы») с $T_{пл}$ 8–22°C, сплав Вуда (Sn – 12,5%; Pb – 25%; Bi – 50%; Cd – 12,5%) с $T_{пл}$ 68,5°C и шестикомпонентный легкоплавкий сплав (Bi – 40,2%; Cd – 8,1%; In – 17,8%, Pb – 22,2%, Sn – 10,7%, Tl – 1%) с $T_{пл}$ 41,5°C. Взаимодействие между компонентами (фуллерит $C_{60}$, щелочной металл, гетерометалл или сплавы) проводили в среде абсолютного толуола или смеси толуол:ТГФ (9:1, 40 мл) в цельнопаянных стеклянных установках в вакууме при 110–120°C в течение 25–30 дней при постоянном перемешивании. Соотношение основных компонентов (щелочной металл:фуллерит) варьировалось в пределах 1:1 и 2:1, предполагающих образование фуллеридов состава $MC_{60}$ и $M_2C_{60}$, т. е. составов, которые в отличие от ГЦК фаз $M_3C_{60}$, не проявляющих сверхпроводящих свойств. Количество ртути, галлия, галлам и сплавов не регламентировалось (обычно 10–15 кратные избытки против вероятных составов $MM'_2C_{60}$ и $M_2M'C_{60}$). Эти компоненты использовались в индивидуальном виде или виде сплавов с рассчитанным количеством щелочного металла. После окончания процесса осадок декантировался, промывался несколько раз растворителем путем перемораживания и сушился при 120–130°C в той же цельнопаянной установке. Операции по разгрузке и подготовке образцов к дальнейшим исследованиям проводились в боксе Braun M, заполненным аргоном, с остаточными количествами кислорода и воды <0,1 ppm.

Взаимодействие в системе $KC_{60}$-Hg не изменяет электрофизических свойств образующегося вещества, которое, как и исходный монофуллерид, остается диэлектриком. Система $K_2C_{60}$-Hg оказалась более интересной. Взаимодействие в ней приводит к получению смеси, состоящей из двух сверхпроводящих фаз: одной с ГЦК решеткой, которой, видимо, отвечает $T_c$ = 22K, что на 4K превышает переход, наблюдаемый в $K_3C_{60}$ (18K), и фазы неизвестной структуры (фаза X) с $T_c$ = 7–8K. Аналогичный результат получен и для системы $Rb_2C_{60}$-Hg: переход для ГЦК фазы происходит при $T_c$ = 25K (в $Rb_3C_{60}$ при 28K), а неизвестной фазы, изоструктурной калиевому фуллериду, при 12K. Таким образом, в обоих случаях структура «высокотемпературной» фазы гетерофуллерида не изменяется по сравнению со структурой гомофуллеридов $M_3C_{60}$, оставаясь кубической гранецентрированной. В то же время фуллериды условных составов $K_3Hg_xC_{60}$ и $Rb_3Hg_xC_{60}$, полученные при взаимодействии истинных сверхпроводников $K_3C_{60}$ и $Rb_3C_{60}$ с ртутью, теряют сверхпроводящие свойства, образуя вместо ГЦК фазы моноклинную фазу с параметрами $a$ = 16,50(1), $b$ = 10,80(1), $c$ = 10,41(1) Å, $\beta$ = 108°. Эти факты однозначно указывают на внедрение ртути в кристаллическую решетку фуллерида.

Практически все реакции дикалиевых и дирубидиевых фуллеридов с амальгамами магния, алюминия и таллия приводят к получению двух сверхпроводящих фаз. Одна из них имеет ГЦК решетку и $T_c$ = 14–16K для калиевых фуллеридов, и 25–28K для дирубидиевых фуллеридов, а вторая фаза X с $T_c$ = 7–8K и 11–13K, соответственно. Реакции этих же амальгам с монофуллеридами, как правило, не приводит к сверхпроводникам. Особняком в этом ряду

стоят амальгамы магния и их реакции с ди- и монофуллеридами. Если в первом случае мы получаем две сверхпроводящие фазы с $T_c$ = 14K и 7,4K, то во втором только фазу X с $T_c$ = 7,5K. Последнее имеет принципиальное значение для подтверждения внедрения гетероатома по механизму «наездника».

Взаимодействие в системе $K_2C_{60}$-Ga также приводит к получению сверхпроводников с ГЦК решеткой и $T_c$ = 13–15K. Но что уж совсем неожиданно сверхпроводник с такой же температурой перехода получен и в системе $KC_{60}$-Ga! В то же время в системах $RbC_{60}$-Ga и $Rb_2C_{60}$-Ga взаимодействие заканчивается образованием диэлектрика с гексагональной решеткой $a$ = 9,091(5), $b$ = 10,130(6), $c$ = 14,25(1) Å (реакция с монофуллеридом) или протекает как реакция диспропорционирования дифуллерида на моно- и трифуллерид (вторая система), но также приводящая, как это ни странно, к смеси с очень слабой сверхпроводимостью.

Реакции $K_2C_{60}$ с Ga/In, Ga/Sn и Ga/Bi галламами протекают однотипно и обычно приводят к сверхпроводникам с $T_c$ = 12–17K, а их реакции с $KC_{60}$ к диэлектрикам. Исключением является реакция $KC_{60}$ с Ga/In, в результате которой получен сверхпроводник с $T_c$ = 14K и ГЦК решеткой. В то же время все попытки получить этим же методом сверхпроводники с рубидием оказались успешными только в случае использования амальгам таллия ($T_c$ = 24–26K).

В заключительной части этого исследования нами в качестве интеркалятов были использованы легкоплавкие многокомпонентные сплавы, содержащие от 4 (сплав Вуда) до 6 атомов непереходных металлов. Сверхпроводники с этими веществами получены только в случае их реакции с $K_2C_{60}$ ($T_c$ = 14–16K). Для рубидиевых систем регистрировалась только остаточная сверхпроводимость, не позволяющая повести точные определения температур перехода в сверхпроводящее состояние.

Таким образом, применение метода «наездника» позволило существенно увеличить ассортимент сверхпроводников на основе фуллеренов. Кинетика их образования в выбранных условиях сильно замедлена и требует не менее 1,5 месяцев отжига. Но даже в этом случае нет полной уверенности в достижении равновесия. Все полученные сверхпроводники кристаллизуются в ГЦК решетках со сравнительно близким параметром $a$, но вхождение гетерометалла в кристаллическую решетку фуллерида не вызывает сомнений. Это следует хотя бы из того, что сверхпроводимость найдена у образцов, содержащих только один атом калия. К сожалению, в настоящее время его количество остается неизвестным, но вполне очевидно, что для сохранения ГЦК решетки оно не может быть больше одного атома в случае использования в качестве исходного соединения $M_2C_{60}$ и двух при использовании $MC_{60}$. Если же учитывать число перенесенных электронов, точнее, возможное их число, то вряд ли оно будет превышать 0,3 (для трехзарядных катионов) и 0,5 (для двухзарядных катионов) атомов на молекулу $C_{60}$. Создается впечатление, что для образования гетерофуллерида не имеет принципиального значения природа непереходного металла (во всяком случае, для исследованного ряда металлов). Важнейшим фактором является его жидкое состояние при температуре синтеза.

Следует также отметить образование при взаимодействии с некоторыми ртутью, амальгамами и галламами двух сверхпроводящих фаз. Одна, отмеченная выше, имеет «обычную» для сверхпроводников, образованных щелочными металлами, кубическую гранецентрированную решетку с параметрами $a \approx$ 14,22–14,35 Å. К этой структуре мы отнесли вещества с наиболее высокими температурами перехода в сверхпроводящее состояние. Структура второй сверхпроводящей фазы с более низкой температурой остается неизвестной.

## ЛИТЕРАТУРА


1. **Кульбачинский В.А., Лунин Р.А., Качан И.П. и др.** // Физика низких температур. 2013. Т. 39. № 1. С. 76–85.
2. **Kulbachinskii V.A., Bulychev B.M., Lunin R.A., Sycheva A.V.** // Journal of Physics: Conference Series. 2014. V. 507. P. 012026.
3. **Bulychev B.M., Kulbachinskii V.A., Lunin R.A. et al.** // Fullerenes, Nanotubes and Carbon Nanostructures. 2010. V. 18, N 4–6. P. 381–385.

# СТРУКТУРНО-ГРУППОВОЙ СОСТАВ ВОЛОКНООБРАЗУЮЩИХ НЕФТЯНЫХ ПЕКОВ

**Валинурова Э.Р., Кудашева Ф.Х.**
(ФГБОУ ВПО «Башкирский государственный университет», г. Уфа, Россия)
e-mail: valinurova_elvira@mail.ru

Нефтяные пеки являются самым доступным и дешевым сырьем для получения углеродных волокон, определение их состава и строения является одной из важнейших задач нефтехимии. По селективной растворимости пеки разделяют на фракции: нейтральные масла и смолы или мальтены, растворимые в насыщенных углеводородах (γ-фракция); асфальтены, нерастворимые в петролейном эфире, но растворимые в горячем бензоле (β-фракция); карбены, нерастворимые в бензоле, но растворимые в пиридине ($\alpha_1$-фракция), карбоиды, практически нерастворимые в известных растворителях ($\alpha_2$-фракция). От соотношения приведенных фракций зависят волокнообразующие свойства пеков.

Цель исследования заключалась в установлении структурно-группового состава нефтяных пеков с различными волокнообразующими свойствами (табл. 1).

***Таблица 1***

**Некоторые характеристики нефтяных пеков**

| Пек | $T_{разм.}$ по КИС, °С | Групповой состав, мас.% | | | | Формуемость |
|---|---|---|---|---|---|---|
| | | γ-фракция | β-фракция | $\alpha_1$-фракция | $\alpha_2$-фракция | |
| А | 194 | 8 | 67 | 26 | следы | Удовл. |
| В | 207 | 5 | 57 | 37 | 0,5 | Неудовл. |

Групповой состав нефтяных пеков определяли методом селективной растворимости в н-гексане, толуоле, α-метилнафталине, выделяя последовательно экстракты мальтенов, асфальтенов и карбенов соответственно. Полученные экстракты подвергали далее тонкому фракционированию с использованием растворителей различной полярности и их смесей: мальтены – на колонке с оксидом алюминия, асфальтены – на колонке с силикагелем, а-фракция была разделена на карбены, растворимые в горячем хлороформе, и горячем α-метилнафталине. Так как наиболее представительной фракцией нефтяных пеков является фракция асфальтенов, их исследование вызвало наибольший интерес. В результате тонкого фракционирования было получено по 13 узких фракций асфальтенов для пеков А и В. В табл. 2 представлены физико-химические характеристики асфальтенов и продуктов их разделения.

***Таблица 2***

**Физико-химические характеристики асфальтенов и продуктов их фракционирования**

| Пек | А | | | | | В | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| Фракции | M | Содержание, мас.% | | | Z | M | Содержание, мас.% | | | Z |
| | | C | H | др. | | | C | H | др. | |
| Исх. асфальт. | 424 | 90,0 | 5,9 | 4,1 | 38,7 | 358 | 88,2 | 5,9 | 5,9 | 31,6 |
| Ар | 398 | 91,7 | 6,0 | 2,3 | 37,1 | 365 | 91,9 | 6,8 | 1,3 | 31,3 |
| Ар-1 | 523 | 89,7 | 7,6 | 2,7 | 38,9 | 445 | 90,0 | 8,3 | 1,7 | 30,2 |
| Ар-2 | 541 | 88,7 | 6,0 | 5,3 | 47,5 | 589 | 87,3 | 8,3 | 4,4 | 37,5 |
| Ар-3 | 486 | 81,4 | 8,5 | 10,5 | 24,8 | 659 | 88,5 | 8,8 | 2,7 | 39,1 |
| Ар-5 | 520 | 82,0 | 10,5 | 7,5 | 16,7 | 788 | 88,5 | 11,4 | 0,2 | 27,1 |
| Ар-6 | 668 | 90,5 | 8,3 | 1,3 | 46,1 | 882 | 88,4 | 10,5 | 7,0 | 30,8 |
| Ан | 512 | 93,8 | 5,8 | 1,2 | 50,6 | 325 | 82,6 | 6,3 | 1,4 | 29,8 |
| Ан-1 | 391 | 93,5 | 6,2 | 5,3 | 37,0 | 394 | 92,3 | 5,7 | 8,8 | 33,8 |

| | | | | | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| Ан-2 | 382 | 87,7 | 5,4 | 6,7 | 35,3 | 701 | 85,5 | 7,7 | 1,8 | 38,2 |
| Ан-3 | 496 | 92,5 | 7,5 | 5,4 | 39,5 | 620 | 78,5 | 8,2 | 6,6 | 37,6 |
| Ан-4 | 533 | 91,2 | 5,8 | 5,7 | 50,3 | 686 | 85,2 | 9,9 | 4,1 | 30,9 |
| Ан-5 | 511 | 84,9 | 6,1 | 9,0 | 41,4 | 691 | 86,0 | 9,4 | 8,1 | 30,6 |
| Ан-6 | 375 | – | – | – | – | – | 82,5 | 5,1 | 6,3 | – |
| Ан-7 | 760 | 89,8 | 5,2 | 4,9 | 74,5 | 676 | 88,6 | 9,1 | 4,4. | 31,3 |
| Ан-8 | – | 87,4 | 5,2 | 7,3 | – | – | 86,5 | – | – | – |

Примечание: M – молекулярная масса, определенная методом криоскопии; Z – протонодефицитность

Узкие фракции асфальтенов изучали методом парамагнитного резонанса при 80 мГц и температуре 50°С. Концентрации растворов асфальтенов в дейтерохлороформе меняли от 1,25 до 10,0 мас.%. По ПМР-спектрам согласно методике [1] были рассчитаны средние структурные параметры для асфальтенов и их узких фракций, некоторые из которых приведены в табл. 3.

***Таблица 3***

**Средние структурные параметры асфальтенов пеков с различной формуемостью**

| Пек | C | $C_a$ | $C_\alpha$ | $C_\beta$ | $C_\gamma$ | R | Ka | $\rho_a$ | $\sigma_a$ |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| A | 31 | 25 | 3 | 3 | 1 | 8 | 7 | 0,6 | 0,2 |
| B | 26 | 22 | 3 | 2 | 1 | 9 | 5 | 0,7 | 0,05 |

Примечание: C – общее количество атомов углерода в средней молекуле асфальтенов; $C_a$ – число атомов углерода в ароматических фрагментах молекулы; $C_\alpha$, $C_\beta$, $C_\gamma$ – число атомов углерода, находящихся в α, β, γ-положениях к ароматическому кольцу; R – общее число колец в молекуле асфальтенов; Ka – число ароматических колец; $\rho_a$ – степень конденсированности колец; $\sigma_a$ – степень замещенности колец

Таким образом, установлено, что в средней молекуле асфальтенов, в зависимости от фракции, может содержаться от 4 до 18 ароматических колец при общем количестве колец в системе 4–19. Слабая степень замещенности ароматических ядер указывает, что значительное количество ароматических колец может находиться внутри изолированных структурных блоков. Алкильные цепи в молекулах асфальтенов слабо выражены и неразветвлены. Их длина достигает, в среднем, 2–3 атомов углерода. Причем, для средней молекулы асфальтенов пека с плохой формуемостью характерна большая степень конденсированности и низкая степень замещенности колец.

## ЛИТЕРАТУРА


1. **Максютин Ю.К., Камьянов В.В., Аксенов В.С.** Структурно-групповой состав нефтяных фракций с использованием данных спектроскопии ПМР. Препринт № 11. Томск: ИХН СО АН СССР.1982. 69 с.;
   **Maksjutin Ju.K., Kam'janov V.V., Aksenov V.S.** Strukturno-gruppovoj sostav neftjanyh frakcij s ispol'zovaniem dannyh spektroskopii PMR. Preprint № 11. Tomsk: IHN SO AN SSSR.1982. 69 p. (in Russian).

# ВЛИЯНИЕ СПОСОБА ПОЛУЧЕНИЯ КАТАЛИЗАТОРА НА СТРУКТУРНЫЕ ОСОБЕННОСТИ УГЛЕРОДНЫХ НАНОТРУБОК

**Варламова Т.В., Лясова А.Е., Захаров Е.С., Галимов Д.М.**
(ФГБОУ ВПО «Южно-Уральский государственный университет» (национальный исследовательский университет), г. Челябинск, Россия)
e-mail: varl2003@mail.ru

Пиролитический способ получения углеродных нанотрубок (УНТ) является в настоящее время более перспективным с точки зрения внедрения в широкое производство по отношению к методам возгонки-десублимации графита, поскольку имеет ряд преимуществ: менее энергоёмок, не требует вакуумирования установки, исключены затраты на графит, имеет более высокий выход целевого продукта, поддается автоматизации и масштабированию и др. [1].

Пиролиз углеводородов с целью получения нанотрубок протекает в присутствии металлических катализаторов (Ni, Co, Fe др.). Способ получения катализаторов определяет размер, форму и взаимную ориентацию каталитических частиц дающих (согласно механизму, описанному П. Харрисом [2]) начало росту углеродных нанотрубок и, как следствие обусловливает их строение и особенности структуры и морфологии.

В работе [3] указано, что варьируя параметры катализатора и условия разложения углеводородного сырья, можно изменять диаметры трубок и их длину при их высоком выходе (весовом содержании) и одновременно при низком содержании или отсутствии аморфного углерода в получаемом на подложке углеродном депозите. В работе [4] указано на малую изученность проблемы влияния состояния катализаторов с наноразмерными частицами на свойства и структуру получаемых с их участием УНТ. В частности, катализаторы для пиролиза с наноразмерными частицами металлов проявляют тенденцию к старению и частичной потере активности при хранении, многие из них требуют активирования перед применением.

В данной работе исследовались продукты пиролиза ацетилена при 700°С, содержащие в себе углеродные нанотрубки и нановолокна различного строения. Для осуществления синтеза ацетилен непрерывным потоком пропускался через трубчатую печь над подложкой, покрытой слоем катализатора.

Способ получения катализаторов, используемый в предлагаемой работе, заключался в послойном нанесении на подложку (предназначенную для осаждения углеродного депозита в процессе синтеза) водных растворов соответствующих солей с последующей сушкой и терморазложением, и образованием в результате этих операций гидратированных оксидно-металлических слоёв (оксида никеля, оксида кобальта и оксида железа). Данные оксидно-металлические слои при восстановлении образуют на поверхности подложки металлическое покрытие более или менее плотное (рыхлое) с различным составом, структурой и морфологией, а также, различной степенью адгезионной прочности. Указанные параметры в свою очередь зависят от таких факторов, как состав и состояние исходного раствора (прекурсора), температура и кинетика терморазложения, количество наносимых для покрытия слоёв и способ восстановления оксидно-металлической плёнки. Строение и, в частности, размер образующихся металлических частиц (на подложке для углеродного депозита), на которых происходит сорбция-десорбция углерода при высокотемпературном пиролизе, в конечном итоге определяет параметры синтезируемых УНТ.

В предлагаемой работе исследовались такие факторы формирования каталитического покрытия, как концентрация растворов солей, предназначенных для последующего

терморазложения, и варьирование материала для подложки для нанесения каталитического покрытия (использовались графит и фаянс). Проводилось также сравнение двух режимов восстановления оксидно-металлического каталитического прекурсора. А именно, изучались углеродные депозиты, для которых оксидно-металлический слой предварительно восстанавливался водородом, а также депозиты, полученные на оксидно-металлических катализаторах, восстановление которых происходило непосредственно в процессе углеводородного пиролиза. Описание катализаторов, подготовленных на фаянсовых и графитовых подложках, на которых в дальнейшем синтезировались УНТ приведено в таблице.

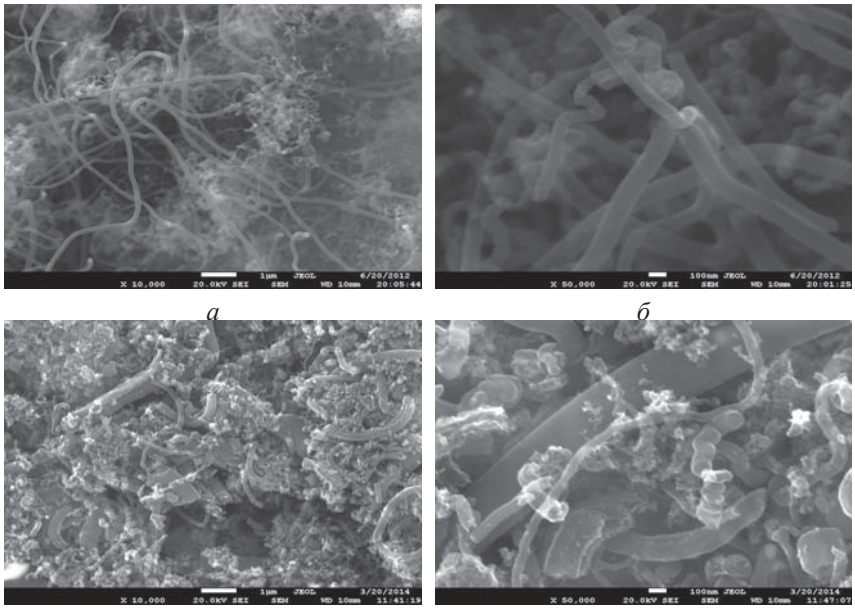
***Таблица***

**Особенности формирования катализаторов для получения УНТ**

| № | Обозначение образца | Исходный раствор для формирования каталитического покрытия | Концентрация раствора соли, мас.% | Восстановление оксидно-металлического слоя водородом | Материал подложки (с катализатором) для углеродного депозита |
|---|---|---|---|---|---|
| 1 | Ni-4-В-Ф | Водный раствор хлорида никеля (II) | 4 | есть | фаянс |
| 2 | Ni-10-В-Ф | | 10 | есть | фаянс |
| 3 | Ni-10-Н/В-Ф | | 10 | нет | фаянс |
| 4 | Ni-10-В-Г | | 10 | есть | графит |
| 5 | Ni-10-Н/В-Г | | 10 | нет | графит |
| 6 | Co-4-В-Ф | Водный раствор хлорида кобальта (II) | 4 | есть | фаянс |
| 7 | Co-10-В-Ф | | 10 | есть | фаянс |
| 8 | Co-10-Н/В-Ф | | 10 | нет | фаянс |
| 9 | Co-10-В-Г | | 10 | есть | графит |
| 10 | Co-10-Н/В-Г | | 10 | нет | графит |
| 11 | Fe-4-В-Ф | Водный раствор сульфата железа (II) | 4 | есть | фаянс |
| 12 | Fe-10-В-Ф | | 10 | есть | фаянс |
| 13 | Fe-10-Н/В-Ф | | 10 | нет | фаянс |
| 14 | Fe-10-В-Г | | 10 | есть | графит |
| 15 | Fe-4-В-Ф | | 10 | нет | графит |

Полученный на указанных выше катализаторах углеродный материал, содержащий УНТ, исследовался методом электронной растровой микроскопии на приборе JEOL JSM-7001F.

Результаты микроскопического исследования углеродного материала, полученного на образце никелевого катализатора № 1, представлены на рис. 1*а, б*. Изучение микрофотографий показало наличие в полученном углеродном материале нитевидных структур и нанотрубок с длиной 20–30 мкм и диаметром трубок до 100 нм. Углеродный депозит на катализаторе № 1 по сравнению с образцом, синтезированном на катализаторе № 2 (рис. 1*в, г*), показывает на снимках более высокое содержание углеродных нанотрубок и более однородную морфологию. Катализатор № 2 получен из более концентрированных растворов (см. таблицу).

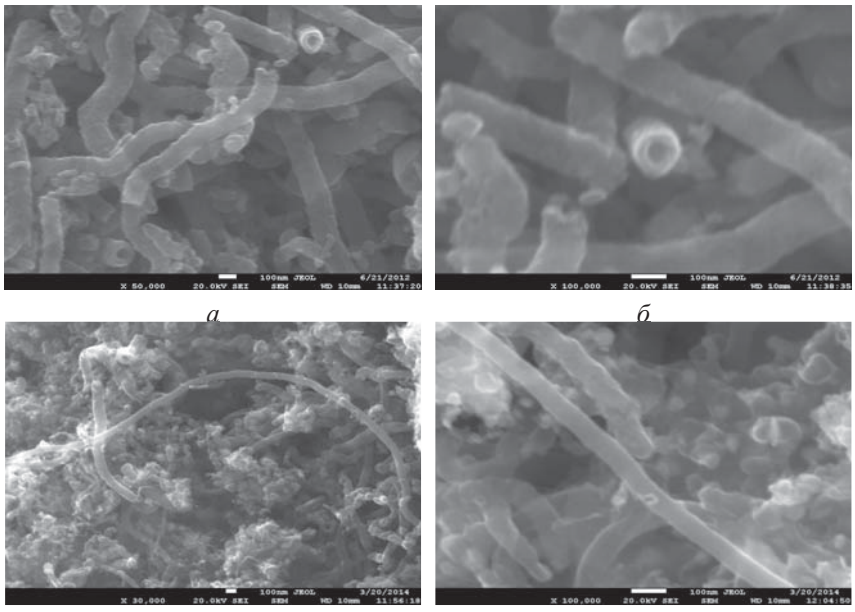


*а* *б*

*в* *г*

Рис. 1. Влияние концентрации раствора хлорида никеля на структуру и морфологию углеродного депозита: образец № 1 – Ni-4-B-Ф (*а* – 10000×, *б* – 50000×); образец № 2 – Ni-10-B-Ф (*в* – 10000×, *г* – 50000×)

Углеродный депозит, полученный на катализаторе № 2 (рис. 2*в*, *г*), неоднороден по составу углеродных структур, содержит большее количество сажи, образует больше побочных продуктов при синтезе, в том числе жидких.



*а* *б*

*в* *г*

Рис. 2. Влияние концентрации раствора хлорида кобальта на структуру и морфологию углеродного депозита: образец № 6 – Co-4-B-Ф (*а* – 50000×, *б* – 100000×); образец № 7 – Co-10-B-Ф (*в* – 30000×, *г* – 100000×)

Сравнение микрофотографий углеродных депозитов, полученных на кобальтовых катализаторах № 6 и № 7 (рис. 2), позволяет прийти к аналогичному заключению – углеродные депозиты, синтезированные на катализаторах, полученных из более разбавленных растворов, содержат большее количество УНТ и морфологически более однородны.

На образцах железных катализаторов № 11 и № 12 получены существенно

различающиеся по составу и морфологии углеродные депозиты (рис. 3). На катализаторах, полученных из 10% растворов солей железа, УНТ практически не образуются.

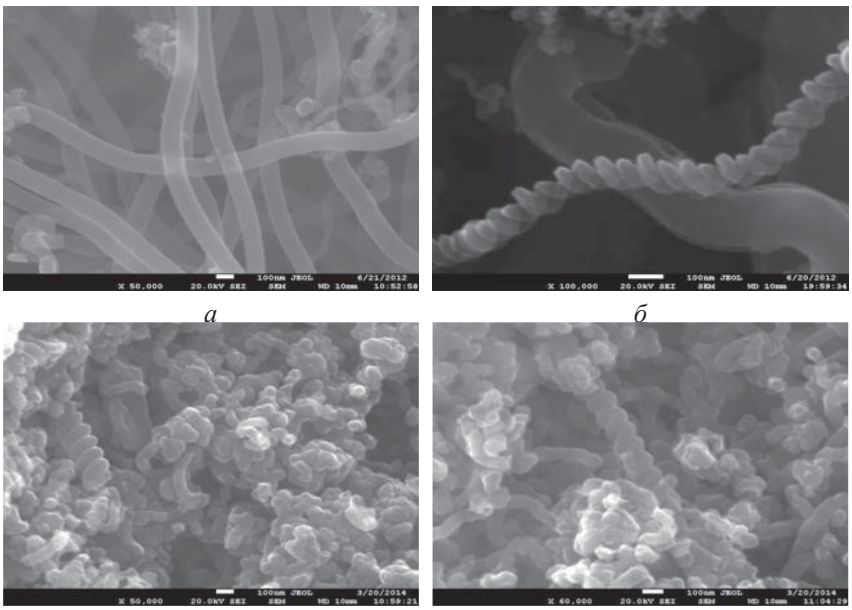
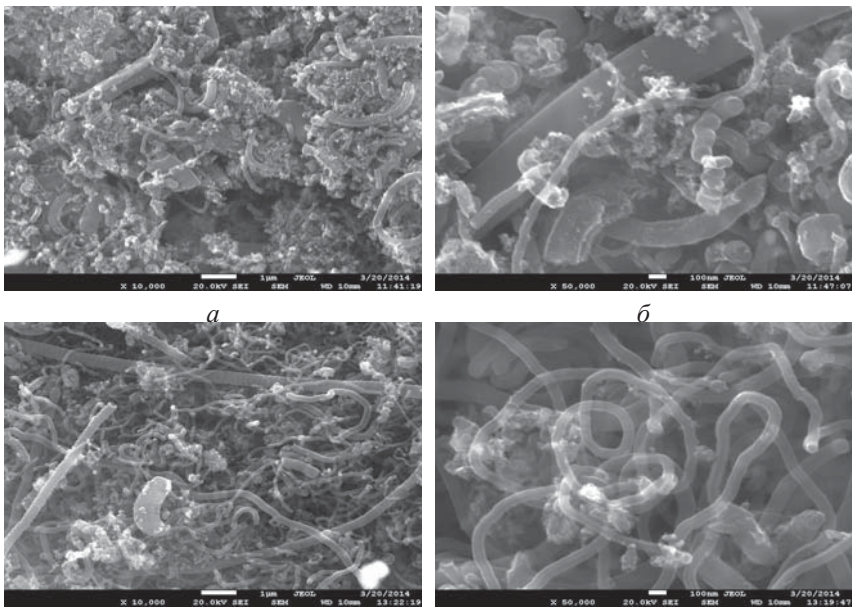


Рис. 3. Влияние концентрации раствора сульфата железа на структуру и морфологию углеродного депозита: образец № 11 – Fe-4-B-Ф (*а* – 50000×, *б* – 100000×; образец № 12 – Fe-10-B-Ф (*в* – 50000×, *г* – 60000×)

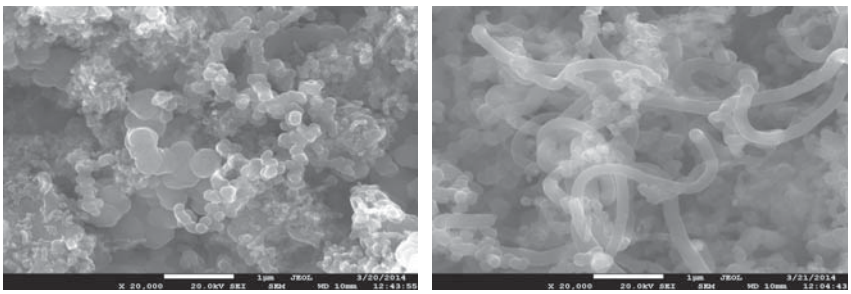
Указанные выше особенности состава углеродных депозитов в зависимости от концентрации раствора, использованного для получения катализаторов, можно объяснить с точки зрения кинетики роста оксидно-металлических кристаллитов в процессе сушки и терморазложения наносимых слоёв солевых растворов. При более высокой концентрации соли рост кристаллических областей происходит с большей скоростью. Следовательно, образующаяся после восстановления каталитическая металлическая частица будет иметь больший размер и, возможно, с большей вероятностью неправильную (неравновесную) форму, что приводит к образованию углеродных структур с большим разбросом в диаметре и различных спиралевидных форм. При критическом увеличении размеров частиц катализатора скорость десорбции углерода становится меньше скорости роста объёмных форм углерода, в частности сажи.

Сравнение микрофотографий углеродных депозитов, полученных на восстановленных предварительно водородом и не восстановленных до начала синтеза образцах катализаторов (рис. 4 и 5), позволяет считать, что для раствора заданной концентрации (10%) данная стадия не является необходимой. Однако, вопрос о необходимости операции восстановления, по-видимому, не может быть решён однозначно вне зависимости от других факторов получения катализаторов и синтеза УНТ.



*а* *б* *в* *г*

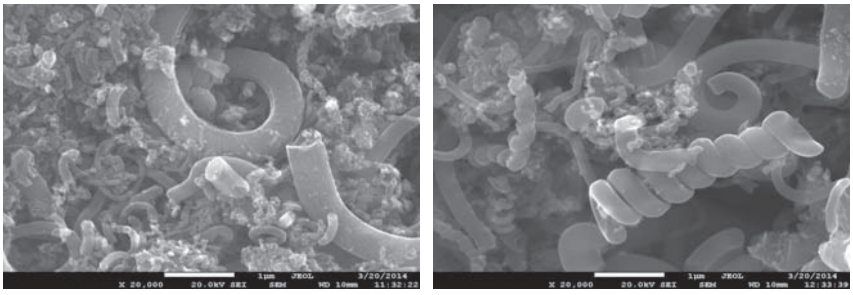
Рис. 4. Влияние операции предварительного восстановления оксидно-металлического покрытия на структуру и морфологию синтезируемого углеродного материала: образец № 4 – Ni-10-В-Ф (*а* – 10000×, *б* – 50000×); образец № 5 – Ni-10-Н/В-Ф (*в* – 10000×, *г* – 50000×)



*а* *б*

Рис. 5. Влияние операции предварительного восстановления оксидно-кобальтового покрытия на структуру и морфологию синтезируемого углеродного материала: *а* – образец № 9 – Co-10-В-Ф, 10000×; *б* – образец № 10 – Co-10-Н/В-Ф, 10000×

На рис. 6 представлены фотографии углеродных депозитов, полученных на никелевых катализаторах, сформированных идентичными методами, но на различных подложках – фаянсе и графите (хорошо смачиваемом и не смачиваемом водными растворами материалах). Аналогичные снимки также получены и для образцов углеродного материала, синтезированных на кобальтовых и железных катализаторах, нанесённых на фаянс и графит.



*а* *Б*

Рис. 6. Продукты пиролиза ацетилена на различных подложках, покрытых никелевым катализатором: *а* – фаянс, *б* – графит

Для графитовых подложек вне зависимости от состава наносимого раствора характерны спиралевидные структуры с большим диаметром трубок. В данном случае, по-видимому, образование крупных частиц катализатора специфической формы, обусловливающих разную скорость десорбции углерода по периметру и последующее закручивание нанотрубок, связано с плохой смачиваемостью графита. Формированием зародышей твёрдой фазы солей с одновременным переходом в гидратированные оксиды металла в таком случае происходит в капельках, а не тонких слоях раствора. Очевидно, это обстоятельство связано с образованием спиралевидных углеродных нанотрубок.

## ЛИТЕРАТУРА


1. **Раков Э.Г.** Нанотрубки и фуллерены: Университетская книга. М: Логос. 2006. 376 с.;
   **Rakov Je.G.** Nanotrubki i fullereny: Universitetskaja kniga. M: Logos. 2006. 376 p. (in Russian).
2. **Харрис П.** Углеродные нанотрубы и родственные структуры. Новые материалы XXI века : пер. с англ. / под ред. с дополнениями Л.А. Чернозатонского. М: Изд-во Техносфера. 2003. 335 с.;
   **Harris P.** Uglerodnye nanotruby i rodstvennye struktury. Novye materialy XXI veka : per. s angl. / pod red. s dopolnenijami L.A. Chernozatonskogo. M: Izd-vo Tehnosfera. 2003. 335 p. (in Russian).
3. **Авдеева Л.Б., Лихолобов В.А.** Патент РФ № 2146648. Способ получения углеродных нанотрубок. 2000;
   **Avdeeva L.B., Liholobov V.A.** Patent RF № 2146648. Sposob poluchenija uglerodnyh nanotrubok. 2000 (in Russian).
4. **Раков Э.Г.** // Российский химический журнал. 2004. Т.48. № 5. С. 12–20;
   **Rakov Je.G.** // Rossijskij himicheskij zhurnal. 2004. V. 48. N 5. P. 12–20 (in Russian).

# ИЗУЧЕНИЕ СТАДИИ ОКИСЛЕНИЯ ПРИ ПЕРЕРАБОТКЕ ПАН-ВОЛОКОН В УГЛЕРОДНЫЕ ВОЛОКНА

**Вербец Д.Б., Бучнев Л.М., Смыслов А.И., Эйсмонт З.В., Сергеев Д.В.**
(ОАО «Научно-исследовательский институт конструкционных материалов
на основе графита «НИИграфит», г. Москва, Россия)
e-mail: dimin2007@rambler.ru

По качественным показателям основная часть выпускаемых в мире углеродных нитей номиналами 1-24К соответствуют уровню Т800, т. е. имеют среднюю прочность до 5,5 ГПа. Фирма Торэй имеет в своем арсенале нити Т1000 со средней прочностью около 7 ГПа [1].

Отечественные углеродные волокна (УВ) по прочностным характеристикам находятся на уровне разработок 70–80-х г. XX века и еще далеки от своих зарубежных аналогов.

Прочностные характеристики УВ напрямую связаны с размером и упорядочением фибрилл, которые зависят от условий формования и последующей вытяжки волокна. Прочность готового УВ характеризуется качеством и чистотой формируемых ПАН-прекурсоров, условиями отмывки, полимерным составом, технологическими параметрами процессов окислительной термостабилизации и карбонизации, чистотой и составом газовых сред, применяемых при проведении этих процессов и т. д. [2–14]. Прочность ПАН-волокон, обычно используемых для получения УВ, составляет 600–900 МПа [2].

При условии постоянства свойств ПАН-прекурсора по длине в объёме всей партии исходного волокна, остаётся до конца не выяснена причина непостоянства показателя прочности как отечественных, так и зарубежных УВ. Малоизученной стадией производства УВ из ПАН-волокна является окислительная термостабилизация.

В ОАО «НИИграфит» проведены НИР в области исследования влияния нагрузки и температурно-временных показателей стадии окисления на конечную прочность УВ для отечественных и некоторых марок зарубежных ПАН-волокон (прекурсоров).

Из отечественных материалов исследованы ПАН-волокна производства ООО «СНВ» тройного сополимерного состава, производства ФГУП ВНИИСВ двойного и тройного сополимерного составов и опытная партия ПАН-волокон ХК «Композит». Изучали влияние нагрузки и температурно-временных показателей режима окислительной термостабилизации на объёмную плотность и прочность окисленных ПАН-волокон. Окисленные ПАН-волокна исследованы методами ИК-спектроскопии и рентгеноструктурного анализа. Наиболее приемлемые образцы окисленных ПАН-волокон переработаны в УВ. Приведены их прочностные характеристики. Отмечено, что зависимость прочности УВ из отечественных ПАН-прекурсоров от температуры термообработки существенно отличается по виду и точке экстремума от зарубежных УВ.

Из зарубежных ПАН-волокон исследованы прекурсоры марок «Exlan», «Shenyang», «Jilin», «Bluestar» и образец под грифом «86». Установлено, что при изменении режима окисления различие в прочности УВ доходит до 50% (от максимального полученного значения). Изучено влияние изменения нагрузки при режиме окисления, а также влияние соотношение временной выдержки при относительно низких и высоких температурах термостабилизации. На зарубежных образцах отмечено влияние кремния (Si) на конечную прочность УВ. На УВ из ПАН-прекурсора «Exlan», окисленных по одному режиму, определена зависимость прочности от температуры карбонизации.

## ЛИТЕРАТУРА


1. Компания «TORAY»: [Электронный ресурс]. URL: http://www.torayca.com.
2. **Варшавский В.Я.** Углеродные волокна. М.: Изд. Варшавский В.Я. 2005. 496 с.
3. **Подкопаев С.А.** Структура, свойства и технология получения углеродных волокон: Сб. науч. статей. Челябинск: Челяб. гос. ун-т. 2006. 217 с.
4. **Фиалков А.С.** Углерод, межслоевые соединения и композиты на его основе. М.: Аспект пресс. 1997. 718 с.
5. Кинетика и механизм термических превращений ПАН-волокон: Сер. Пром-сть хим. волокон / сост. В.Я. Варшавский. М.: НИИТЭхим. 1989. 56 с.
6. **Зазулина З.А., Дружинина Т.В., Конкин А.А.** Основы технологии химических волокон: Учебник для вузов. 2-е изд., перераб. и доп. М: Химия. 1985. 304 с.
7. **Устинова Т.П., Зайцева Н.Л.** ПАН-волокна: технология, свойства, области применения. Саратов, 2002. 40 с.
8. **Конкин А.А.** Структура, свойства и применение волокнистых материалов. Мытищи. 1975.
9. **Конкин А.А.** Углеродные и другие жаростойкие волокнистые материалы. М.: Химия. 1974. 281 с.
10. **Бирюков В.П.** Оптимизация процесса стабилизации при получении углеродных волокон на основе ПАН. Автореферат диссертации на соискание учёной степени доктора технических наук. Москва. 2002.
11. Термо-, жаростойкие и негорючие волокна / под ред. А.А. Конкина. М.: Химия. 1978. 424 с.
12. Углеродные волокна: пер. с япон. / под ред. С. Симамуры. М.: Мир. 1987. 304 с.
13. Углеродные волокна и углекомпозиты: пер. с англ. / под ред. Э. Фитцера. М.: Мир. 1988. 336 с.
14. **Пакшвер А.Б.** Физико-химические основы технологии химических волокон. М.: Химия. 1972. 356 с.

# ИЗУЧЕНИЕ ВЛИЯНИЯ ОРИЕНТАЦИОННОЙ ВЫТЯЖКИ (НАГРУЗКИ) НА СТАДИИ ГРАФИТАЦИИ НА ПРОЧНОСТНЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ УГЛЕРОДНЫХ ВОЛОКОН НА ОСНОВЕ ПАН-ВОЛОКОН

**Вербец Д.Б., Бучнев Л.М., Смыслов А.И., Эйсмонт З.В., Сергеев Д.В.**
(ОАО «Научно-исследовательский институт конструкционных материалов на основе графита «НИИграфит», г. Москва, Россия)
e-mail: dimin2007@rambler.ru

На мировом рынке углеродных волокон (УВ), представлен разнообразный спектр продукции [1–5]. Углеродные волокна на основе ПАН имеют разнообразные прочностные характеристики от 3,5 до 7,5 ГПа и величину модуля Юнга выше 550 ГПа [2, 4, 5].

Параметры технологии производства зарубежных УВ являются коммерческой тайной и в открытой литературе не приводятся.

В ОАО «НИИграфит» проведены НИР в области исследования влияния времени термообработки и величины нагрузки в режиме графитации на прочностные характеристики УВ на основе ПАН. Получены образцы УВ с модулем упругости величиной близкой к 500 ГПа и прочностью выше 3,5 ГПа как на отечественных, так и на импортных образцах УВ. Отмечено влияние примесей на формирование структуры и формы поперечного сечения филаментов, термообработанных при температурах 2900–3200°С. Выявлено влияние величины приложенной нагрузки и времени пребывания волокна в зоне высокотемпературной обработки.

На некоторых УВ зарубежного производства отмечено изменения поперечного сечения элементарных волокон (филаментов) с бобовидного на круглое. При этом отмечено увеличение величин прочности до 22% и модуля упругости до 45% в зависимости от режима проведения процесса высокотемпературной обработки (ВТО).

## ЛИТЕРАТУРА

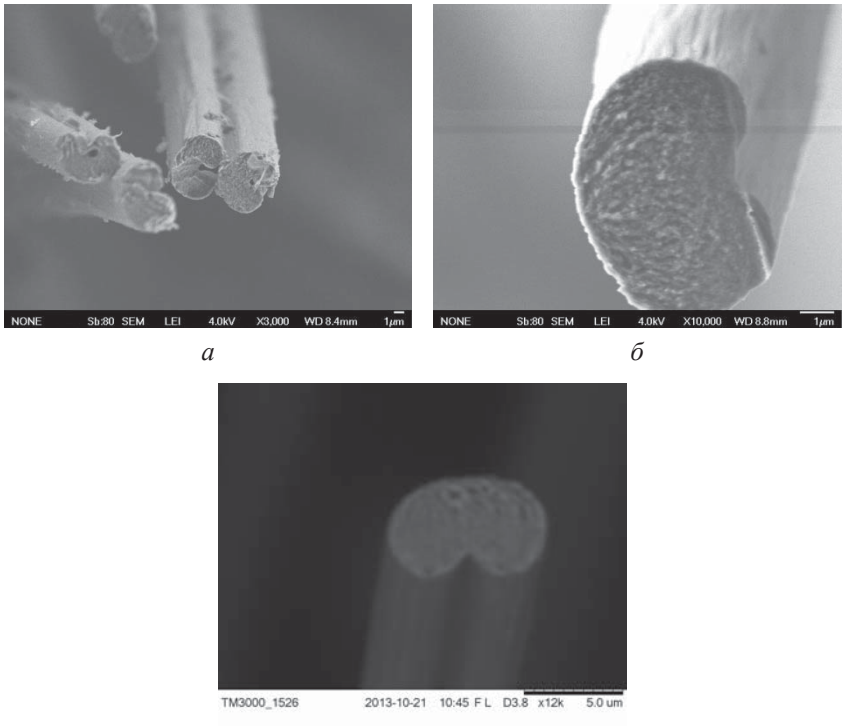
1. **Варшавский В.Я.** Углеродные волокна. М.: Изд. Варшавский В.Я. 2005. 496 с.; **Varshavskij V.Ja.** Uglerodnye volokna. M.: Izd. Varshavskij V.Ja. 2005. 496 p. (in Russian).
2. Компания «TORAY»: [Электронный ресурс]. URL: http://www.torayca.com.
3. **Morgan P.** Carbon fibers and their composites. Boca Raton: Taylor & Francis. 2005. 1153 p.
4. Компания «Toray CFE»: [Электронный ресурс]. URL: http://www.softcar-carbon.com.
5. Компания «Toho Tenax»: [Электронный ресурс]. URL: http://www.tohotenaxamerica.com.

# ИЗУЧЕНИЕ МОРФОЛОГИЧЕСКИХ ИЗМЕНЕНИЙ ПАН-ВОЛОКОН ПРИ ПЕРЕРАБОТКЕ В УГЛЕРОДНЫЕ ВОЛОКНА, ВЛИЯНИЯ ТЕМПЕРАТУРЫ ТЕРМООБРАБОТКИ НА МОРФОЛОГИЧЕСКИЕ ИЗМЕНЕНИЯ УГЛЕРОДНЫХ ВОЛОКОН. ПОИСК ВЗАИМОСВЯЗИ МОРФОЛОГИЧЕСКИХ ИЗМЕНЕНИЙ С ПРОЧНОСТНЫМИ ХАРАКТЕРИСТИКАМИ

**Вербец Д.Б., Бучнев Л.М., Данилов Е.А., Смыслов А.И., Эйсмонт З.В., Сергеев Д.В.**
(ОАО «Научно-исследовательский институт конструкционных материалов на основе графита «НИИграфит», г. Москва, Россия)
e-mail: dimin2007@rambler.ru

На мировом рынке углеродных волокон (УВ) представлена разнообразная продукция [1–7]. УВ на основе ПАН имеют разнообразные прочностные характеристики от 3,5 до 7,5 ГПа и величину модуля Юнга выше 550 ГПа [2, 4–7].

Поперечное сечение УВ преимущественно имеет круглую форму, но встречается и бобовидное. Отечественное УВ марки ВМН-4 имеет характерный бобовидный поперечный срез прочностью до 3,5 ГПа и модулем упругости до 360 ГПа. Бобовидная форма поперечного сечения УВ марки ВМН-4 (рис. *а*) сильно отличается от зарубежных УВ «GSL» (рис. *б*) и «Aksaca» (рис. *в*) с такой же формой поперечного сечения элементарных волокон. Прочностные характеристики УВ «Aksaca» и «GSL» представлены на сайтах [6, 7].




*а* *б*

*в*

Рис. УВ марок ВМН-4 (*а*), «GSL» (*б*) и «Aksaca» (*в*)

В ОАО «НИИграфит» проведены исследования по изучению морфологических изменений ПАН-волокон при переработке в УВ и влияния температуры термообработки на морфологические изменения УВ. Осуществлен поиск взаимосвязи морфологических изменений с прочностными характеристиками.

На ПАН-волокнах отечественного производства проведено морфологическое наблюдение внешнего вида ПАН-волокна, окисленного ПАН-волокна, карбонизованного

УВ и графитированого УВ. Отмечено изменения внешнего вида и фибриллярной текстуры УВ при высокотемпературной обработке.

На некоторых УВ зарубежного производства отмечено изменение поперечного сечения элементарных волокон (филаментов) с бобовидного на круглое при проведении режима графитации. При этом отмечено увеличение величин прочности до 22% и модуля упругости до 45% в зависимости от режима проведения процесса высокотемпературной обработки (ВТО).

## ЛИТЕРАТУРА


1. **Варшавский В.Я.** Углеродные волокна. М.: Изд. Варшавский В.Я. 2005. 496 с.; **Varshavskij V.Ja.** Uglerodnye volokna. M.: Izd. Varshavskij V.Ja. 2005. 496 p. (in Russian).
2. Компания «TORAY»: [Электронный ресурс]. URL: http://www.torayca.com.
3. **Morgan P.** Carbon fibers and their composites. Boca Raton: Taylor & Francis. 2005. 1153 p.
4. Компания «Toray CFE»: [Электронный ресурс]. URL: http://www.softcar-carbon.com.
5. Компания «Toho Tenax»: [Электронный ресурс]. URL: http://www.tohotenaxamerica.com.
6. Компания «AKSA»: [Электронный ресурс]. URL: http://www.aksacausa.com.
7. Компания «SGL Group»: [Электронный ресурс]. URL: http://www.sglgroup.com.

# ИССЛЕДОВАНИЕ АДСОРБЦИИ ТИОФЕНА НА УГЛЕРОДНОЙ ПОВЕРХНОСТИ ИЗ БЕНЗОЛА

**Вершкова Е.А., Солдатов А.И.**
(ФГБОУ ВПО «Южно-Уральский государственный университет» (национальный исследовательский университет), г. Челябинск, Россия)
e-mail: jane_alex@mail.ru

Бензол используется как реагент или растворитель во многих промышленных синтезах. Поэтому требования к его чистоте высоки. Основным сераорганическим загрязнителем бензола является тиофен. На сегодняшний день из «сырого бензола» удаляют сернистые соединения методами сернокислотной очистки и гидроочистки. Сернокислотная очистка – дешевый способ, но для полного извлечения загрязнителя потребуется большое количество кислоты, при этом и потери очищенного продукта возрастут. В настоящее время углеродные материалы (сажа, полукокс, кокс, активные угли, углеродное волокно) занимают важное место среди множества высокодисперсных и пористых систем, используемых в качестве адсорбентов, благодаря своей высокой удельной поверхности, достигающей 2500 $м^2/г$, наличию микропор с эффективным диаметром <1,5 нм, гидрофобности, высокой механической прочности. Углеродные адсорбенты обладают высокой активностью по отношению к газам и жидкостям и находят широкое применение в качестве поглотителей отравляющих веществ, отходов различных отраслей промышленности, загрязнителей конечных продуктов синтеза. И на наш взгляд наиболее перспективным методом доведения концентрации тиофена в бензоле до стандарта и для полного удаления является адсорбция. В качестве сорбента можно использовать углеродные материалы.

Химическое строение поверхности определяет параметр адсорбции. Необходим анализ адсорбционной способности углеродных материалов, имеющих различное химическое строение, по отношению к тиофену.

Целью настоящего исследования является изучение влияния химической структуры углеродной поверхности на величину адсорбции тиофена из бензола.

Для исследования были взяты углеродные материалы различной природы: пековые коксы, активированные угли и электродный графит. Структура поверхности оценивалась по показателям, определяемым по стандартным методикам: суммарное содержание кислотных групп, восстанавливающая способность, pH водной вытяжки, удельная поверхность, плотность выбранных материалов.

Адсорбция проводилась в стационарных условиях при комнатной температуре. По достижении адсорбционного равновесия остаточную концентрацию тиофена в растворе измеряли фотоколориметрически. Количество адсорбированного тиофена определялось по разности исходной и конечной концентрации раствора. При проведении исследований было установлено, что показатель адсорбции тиофена находится в прямой зависимости от содержания кислотных групп и восстанавливающей способности поверхности адсорбента (рис. 1, 2).

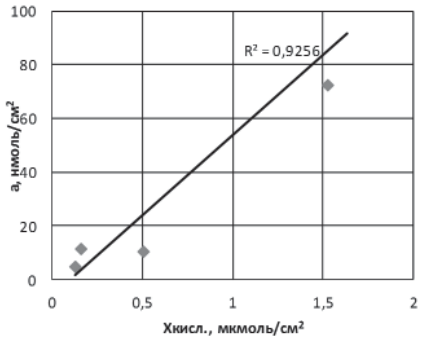



Рис. 1. Зависимость величины адсорбции тиофена от содержания кислотных групп на поверхности углеродного сорбента

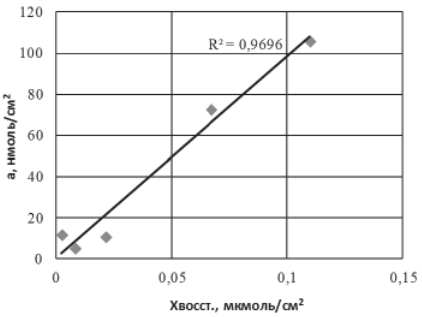



Рис. 2. Зависимость величины адсорбции тиофена от содержания восстанавливающих групп на поверхности углеродного сорбента

Для проверки найденных зависимостей было решено устранить влияние групп, отвечающих за показатель восстанавливающей способности. Для этого все материалы были обработаны спиртовым раствором йода. При такой обработке гидроксильные (фенольные) группы, находящиеся в определенных положениях, переходят в хиноидные группы. Для устранения влияния кислотных групп (карбоксильных и фенольных) все материалы обработали растворами щелочей натрия и калия, получив, таким образом, солевые формы кислотных групп.

После модификаций поверхности на углеродных сорбентах была проведена адсорбция тиофена. И полученные результаты свидетельствуют, что при удалении восстанавливающих групп на поверхности адсорбция увеличивается почти в 2 раза.

Перевод кислотных групп углеродной поверхности действует разнонаправлено. Так, после обработки материалов раствором гидрооксида натрия адсорбция уменьшилась в 3 раза, тогда как обработка раствором гидрооксида калия увеличивает адсорбцию тиофена в 2 раза относительно адсорбции на сорбенте в Н-форме (рис. 3).

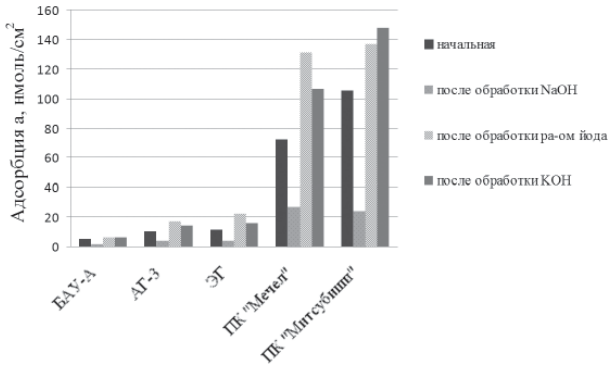



Рис. 3. Адсорбция тиофена до и после модификаций поверхности

Таким образом, результаты адсорбции свидетельствуют, что процесс адсорбции связан не с самими кислотными центрами, а, по всей видимости, с некоторым окружением этих центров на поверхности. Вероятно, при переводе кислотного центра в солевую форму изменяется электронная плотность на самом центре и ближайшем его окружении.

Можно сделать выводы, что величина адсорбции тиофена возрастает с увеличением содержания кислотных групп на поверхности углеродных сорбентов, и, что при переводе кислотных групп в солевую форму на величину адсорбции тиофена влияет вид вводимого катиона.

# ПОЛУЧЕНИЕ КОМПОЗИЦИОННЫХ И СВЕРХТВЕРДЫХ МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ УГЛЕРОДА, МЕТАЛЛОВ И КАРБИДНОЙ КЕРАМИКИ В ГНПО ПОРОШКОВОЙ МЕТАЛЛУРГИИ

**Витязь П.А.[1], Ильющенко А.Ф.[2], Петюшик Е.Е.[2]**
([1]Президиум Национальной академии наук Беларуси, г. Минск, Беларусь;
[2]ГНПО порошковой металлургии, г. Минск, Беларусь)
e-mail: vitiaz@presidium.bas-net.by

Прогресс в различных областях техники обусловлен внедрением эффективных материалов нового поколения с высоким комплексом эксплуатационных свойств. Увеличение рабочих нагрузок и скоростей машин, расширение температурных условий и изменение характера рабочей среды, повышение надежности и долговечности деталей машин требует использования новых конструкционных и антифрикционных композиционных материалов, а их обработка – инструментальных. В создании таких материалов порошковая металлургия играет доминирующую роль.

В Республике Беларусь большое внимание уделяется развитию работ в области новых материалов. Систематические исследования в этом направлении в настоящее время выполняются в рамках разделов 5 «Наноматериалы и нанотехнологии» и 6 «Композиционные материалы» ГПНИ «Функциональные и машиностроительные материалы, наноматериалы» на 2011–2015 гг., в которой значительное внимание уделяется исследованию и разработке углеродосодержащих материалов. В выполнении программы принимают участие институты НАН Беларуси, университеты и институты Минобразования, а также предприятия Минпрома и концерна «Белнефтехим».

В Государственном научно-производственном объединении порошковой металлургии проводятся исследования, направленные на разработку технологий изготовления композиционных материалов $C_f$-C и $C_f$-SiC, получаемых пропиткой объемного каркаса из углеродных нитей углеродсодержащими прекурсорами (с последующей карбонизацией) и расплавом кремния, а также оксидокарбидных композитов SiC-$Al_2O_3$, получаемых пропиткой расплавом кремния пористого каркаса, изготовленного прессованием шихты из порошков карбида кремния и оксида алюминия с добавкой углерода. Перспективной является разработка технологии получения алмазов детонационным синтезом при взрыве бризантных взрывчатых веществ (ВВ).

Керамические и композиционные материалы систем C-C и Si-C благодаря своей термостойкости, эрозионной стойкости и термопрочности широко применяются в авиастроении, ракетно-космической технике, энергетике, машиностроении и многих других отраслях промышленности. Кроме этого композиционные материалы на основе SiC обладают высокой твердостью и износостойкостью, позволяющими широко использовать их для изготовления торцевых уплотнительных элементов насосов для перекачки жидких агрессивных и нейтральных сред.

Благодаря уникальным свойствам, чрезвычайно высокой химической стойкости, термопрочности, термостойкости, теплопроводности и удельной прочности, малому термическому расширению углерод-углеродные композиционные материалы (УУКМ) нашли применение в качестве носителей катализаторов, материалов для изготовления подшипников скольжения, тормозных дисков, нагревателей, тепловых экранов, чехлов для термопар и других деталей высокотемпературной техники. УУКМ используются в качестве конструкционных элементов при температуре до 2100°C и нагревательных элементов при температуре до 2500°C в вакууме, нейтральной и восстановительной средах, а также до 250°C в условиях окислительной среды (воздух). При нормальных условиях материал нейтрален к атмосферному воздействию и агрессивному воздействию щелочей и кислот [1–8].

В последние 30 лет исследования по разработке УУКМ в мире были отнесены к приоритетным направлениям, определяющим обороноспособность стран, обладающих этими технологиями.

Значительная длительность производственного цикла получения УУКМ существенно замедляет их внедрение в технические сферы применения: большинство УУКМ изготавливаются по жидкофазным технологиям, сходным с технологиями производства промышленных графитов и только незначительная часть – по газофазным изотермическим, термоградиентным и комбинированным жидко-газофазным технологиям. Основным недостатком жидкофазных и газофазных изотермических технологий является большая длительность технологического процесса. Это обусловлено необходимостью многократного повторения циклов пропитки исходной преформы на основе углеродных волокон смолами или пеком с дальнейшей карбонизацией и графитацией. Изотермические методы весьма продолжительны и требуют как минимум 2–3 циклов уплотнения. После каждого цикла необходимо механически удалять плотную поверхностную корку, чтобы открыть транспортные поры для диффузии газа или пропитки смолой, жидким пеком. Это приводит к значительным безвозвратным потерям материала.

Примерно 81% всех УУКМ используется для производства тормозных дисков и элементов конструкций современных боевых, пассажирских и транспортных самолетов, 18% – в ракетно-космической технике и только 1% – для всех остальных сфер применения в силу их высокой стоимости.

В ГНПО порошковой металлургии проводятся исследования по разработке технологий получения УУКМ (рисунок) [9–12]. ГНУ «Институт порошковой металлургии» располагает печью вакуумной высокотемпературной (до 2600°С) и установкой для исследования процесса горячего изостатического прессования композиционных материалов (давление 200 МПа; рабочая температура 2000°С; рабочая среда азот/аргон; объем рабочей камеры ~200 мл), некоторыми единицами исследовательского оборудования, которые могут быть использованы для проведения исследований в области получения УУКМ: исследование микроструктуры волокон и нитей проводили на оптическом микроскопе MeF-3 и сканирующем электронном микроскопе Tescan Mira (США). Удельную поверхность и размер пор определяли на анализаторе Coulter SA 3100 (Beckman Coulter, Inc., США).

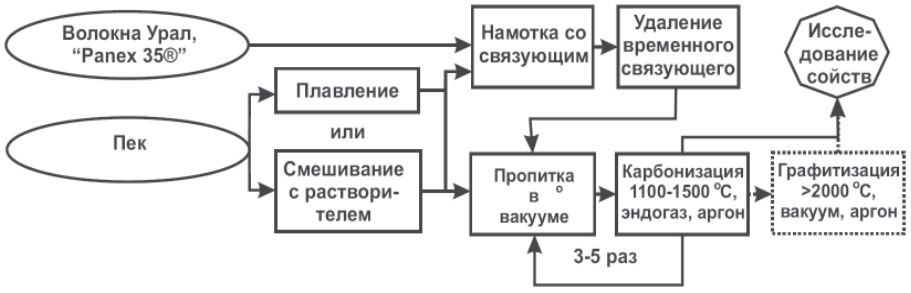



Рис. Принципиальная схема изготовления экспериментальных образцов

Для повышения эффективности технологической цепочки изготовления углерод-углеродных композиционных материалов в 2014 г. приобретена установка для пропитки углеграфитовых заготовок расплавом пека, позволяющая выполнить пропитку плетеных каркасов расплавом пека с последующим пиролизом полученной пековой матрицы. Качество пропитки определяет свойства конечного материала.

Карбид кремния благодаря низкому КТР, высокой твердости, прочности, жесткости и теплопроводности, относительно невысокой плотности, химической стойкости находит все более широкое применение в различных областях техники: в машиностроении, химической, нефтедобывающей, атомной и авиакосмической промышленности, в частности, в качестве элементов зеркал телескопов [13–16].

Традиционно изделия из карбида кремния изготавливают методами порошковой металлургии. Следует отметить некоторые особенности этих технологий. Преимущественно ковалентный тип химической связи в SiC не позволяет получать из него обычным спеканием изделия высокой плотности без введения добавок, активизирующих процесс спекания. В отсутствие активирующих добавок спекание порошков карбида кремния можно реализовать при температуре выше 2100°С. При этом образуется поликристаллический материал с высокой пористостью. Снизить пористость изделий из спеченного карбида кремния можно путем организации дополнительных процессов, в результате которых пористость спеченных SiC-изделий после пяти циклов пропитки снижается с 35% до 12%. Но это не обеспечивает, тем не менее, получение материала конструкционного назначения с высокими физико-механическими свойствами в промышленных масштабах.

Технология горячего прессования карбида кремния (при температуре ~2350°С) позволяет снизить количество добавок, сохранить исходную мелкодисперсную структуру использовать более грубодисперсные порошки, достичь практически беспористого состояния.

Для получения изделий сложной формы применяют метод горячего изостатического горячего прессования (ГИП). При этом могут осуществляться два варианта применения технологии ГИП: 1) доуплотнение без капсулирования предварительно спеченного полуфабриката до относительной плотности 93–95% и 2) обработка порошкообразных полуфабрикатов, капсулированных в газонепроницаемую оболочку. При этом, учитывая, что температура процесса составляет 1950°С при давлении 200 МПа, выдержка 2–3 ч, оболочку изготавливают из молибдена, вольфрама или тантала.

Отмеченных технологических трудностей, характерных для получения SiC-материалов методами рекристаллизационного спекания и горячего прессования, лишена технология получения поликристаллического SiC-материала методом реакционного спекания, при котором заготовка, прессованная из смеси порошков первичного карбида кремния и углеродистого материала пропитывается расплавом или парами кремния. При использовании этого метода имеется широкий выбор способов формования заготовок изделий (полусухое, гидростатическое прессование, шликерное литье, экструзия, инжекция), а получаемые при этом после реакционного спекания материалы обладают свойствами, близкими к свойствам материалов, получаемых горячим прессованием.

В ГНУ «Институт порошковой металлургии» проводятся исследования высокоплотной реакционно-спеченной карбидокремниевой керамики с повышенным комплексом физико-механических и функциональных свойств для применения в устройствах аэрокосмической и оборонной отрасли, двигателестроении, а также техники, эксплуатирующейся в условиях воздействия повышенных температур и механических нагрузок. Технологическая направленность работ предусматривает разработку процесса получения на основе полифракционных порошков карбида кремния и углерода высокоплотной карбидокремниевой керамики, модифицированной добавками тугоплавких металлов и их карбидов методом инфильтрации жидким кремнием и его сплавами пористых карбидных каркасов (прессовок).

Среди основных научных задач – получение экспериментальных зависимостей, позволяющих целенаправленно управлять комплексом физико-механических и теплофизических свойств карбидокремниевой керамики путем изменения химического состава, структурных параметров пористых элементов, используемых для инфильтрации, а также температурно-временных и атмосферных условий получения.

Проведенные исследования показали принципиальную возможность получения керамических материалов системы SiC-$Al_2O_3$ методом реакционного спекания в широком диапазоне соотношения в композитах тугоплавких соединений на основе SiC и $Al_2O_3$, что существенно упрощает и удешевляет технологию их получения.

Достигнутый в работе уровень физико-механических свойств композитов после

определенной доработки технологии в направлении повышения их плотности для более мелкозернистой структуры, позволит успешно использовать их для производства торцевых уплотнений насосов для перекачки агрессивных и нейтральных жидкостей (см. статью в данном сборнике: Ильющенко А.Ф., Петюшик Е.Е., Звонарев Е.В., Осипов В.А. «Получение керамики состава $SiC-Al_2O_3$ методом реакционного спекания»).

Разработаны режимы формования и изготовлены образцы блочных носителей катализаторов. Образцы готовили на основе керамики с повышенной теплопроводностью (микроструктура представляет карбид кремния, распределенный в алюмосиликатной матрице). Изучен процесс получения такой керамики и эволюция ее физико-механических и теплофизических свойств с ростом содержания SiC. Поскольку компоненты керамики (карбид кремния, силикаты) обладают необходимой химической стойкостью в целевых процессах конверсии биотоплив, основным критерием при выборе состава являлись высокая термостойкость в сочетании с высокой теплопроводностью.

В ГНУ «Институт порошковой металлургии» проводятся исследования твердосмазочных покрытий на основе хрома с добавками дисульфида молибдена, нанотрубок и ультрадисперсного углерода. Установлено, что наиболее твердые покрытия формируются при использовании хромовых мишеней, содержащей добавки нанотрубок.

На основании проведенных исследований твердосмазочных покрытий на основе хрома с добавками 3% терморасширенного углерода, 5% графита ГЭ-1 и 5% BN, установлено, что сформированные покрытия имеют однородное строение и при ионно-лучевом распылении происходит полный перенос материала мишени на поверхность подложки и состав покрытия полностью совпадает с составом мишени. Покрытия имеют слабовыраженную зеренную структуру. При исследовании хромовых покрытий с добавками терморасширенного углерода и графита ГЭ-1 методом атомно-силовой микроскопии в режиме латеральных сил («Torsion») наблюдается наличие двух фаз, предположительно присутствуют включения частиц углерода, имеющие более низкие микромеханические свойства. Показано, что при использовании терморасширенного графита формируется более дисперсная структура и углерод по покрытию распределен более равномерно. При исследовании хромовых покрытий, содержащих BN, также наблюдается наличие двух фаз, предположительно нитрид бора располагается по границам зерен. Зеренная структура в этом покрытии выявляется хорошо. Размер зерен колеблется от 50 до 150 нм.

Определены коэффициенты трения ионно-лучевых твердосмазочных покрытий на основе хрома с добавками терморасширенного углерода, графита ГЭ-1 и BN. Показано, что наибольший износ наблюдается для покрытий, сформированных на основе хрома с добавкой терморасширенного углерода. Наиболее прочные покрытия формируются при использовании хромовых мишеней, содержащих BN. У этого же покрытия наблюдается наиболее низкий коэффициент трения (0,2) при нагрузке 5 г на всей исследованной длине пути.

Установлено, что ионно-лучевые покрытия с добавками углерода разрушались в процессе испытаний. Это означает, что ионно-лучевые покрытия с добавками обоих видов углерода по предложенной технологии не могут использоваться для работы в жестких условиях эксплуатации. Наиболее хорошо проявило себя покрытие с добавками BN. В дальнейшем при отработке режимов формирования покрытия и увеличении его толщины, данные покрытия с добавками BN, могут быть рекомендованы для использования в промышленности.

В результате проведенных исследований были определены оптимальные режимы напыления ионно-лучевых покрытий на основе хрома с различными добавками слоистых материалов, дисульфида молибдена и нанотрубок в мишени для распыления:

- ток мишени – 0,10 А;
- ток разряда – 0,11 А;
- напряжение разряда – 3,6 кВ.

В процессе выполнения задания ионно-лучевые покрытия на основе Cr с добавками слоистых материалов, дисульфида молибдена и нанотрубок в мишень для распыления были нанесены на партии деталей, представленных ОАО «Пеленг» (НКУ «Космос») и изделий, поставленных предприятием ОАО МЗКТ.

В настоящее время отмечается резкий рост потребления и стоимости наноалмазов (НА) в мире. Емкость только Российского рынка составляет 25 тонн НА в год. Анализ научных публикаций российских и зарубежных изданий показывает, что известные производители и разработчики алмазной продукции, как правило, не имеют собственного производства НА, поэтому разработка технологии получения относительно дешевой шихты для производства наноалмазов является актуальной задачей. По оценкам экспертов стоимость качественной шихты составляет сегодня от 300 долларов США за килограмм, а очищенных НА на порядок выше.

Широкие перспективы для производства и снижения стоимости НА и композитов на их основе открывает детонационный синтез – метод получения алмазов при взрыве бризантных взрывчатых веществ (ВВ) из углерода, входящего в состав ВВ [17–20]. При этом большинство известных используемых для этой цели ВВ за рубежом занесены в реестр продукции двойного назначения, импорт которой в настоящее время практически невозможен.

С экономической точки зрения представляется целесообразным использование в качестве энергетического материала и источника углерода взрывчатых веществ боеприпасов с истекшими сроками хранения. Дальнейшее их хранение с каждым годом становится все более затратным, экологически и техногенно опасным процессом. Применение таких боеприпасов в производства НА содействует эффективному решению проблемы их утилизации.

Основным исходным сырьем для производства УДА было принято взрывчатое вещество тротил-гексоген типа ТГ 50/50 в виде шашек диаметром 60 мм. Испытания оптимального взрывчатого состава ТГ-50/50, полученного при переработке ПТАБ-2,5 показали полноту детонации и соответствие требованиям ТЗ на пригодность к дальнейшему использованию в качестве зарядов детонационного синтеза.

Величина заряда используемого в технологии синтеза была ограничена 1 кг наиболее мощного ВВ (состав ТГ-40/60) и зарядами того же эквивалента меньшей бризантности: типа ТГ50/50, ТГ60/40, ТГ70/30 и т. п.

Синтез в среде собственных продуктов детонации или инертных газов дает минимальный выход. При наличии водной оболочки вокруг заряда ВВ вследствие увеличения времени действия давления в области стабильности алмаза и лучшего охлаждения продуктов взрыва обеспечивается более высокий выход НА.

Реальный выход НА в лабораторных условиях достигал ~7% от веса ВВ. При использованием добавок органических веществ к мощным ВВ (гексогену или октогену) в количестве до 25 об.% выход НА составлял до 8% на единицу массы смеси.

Наилучший результат в производственных условиях достигнут при использовании состава ТГ 50/50. Из 500 кг ВВ данного состава было получено 50 кг наноуглеродной шихты и 27,5 кг неокисленного наноуглерода. Исследования химического состава показали, что содержание углерода составляет 88–92%, азота – 1–3%, водорода – 1–2%, кислорода до 10%.

Перспективным является производство детонационных алмазов в диапазоне размеров частиц от нано- до микрометров методом водного синтеза, что обеспечивает продукцией более широкий круг потребителей, в частности, производителей наноструктурированных алмазных компактов и двухслойных алмазнотвердосплавных пластин для особоизносостойкого режущего инструмента (см. статью в данном сборнике: Ильющенко А.Ф., Корженевский А.П., Коморный А.А. и др. «Опыт расснаряжения обычных боеприпасов для применения в процессах детонационного синтеза наноалмазов»).

В ГНПО порошковой металлургии проводятся работы по исследованию способов использования получаемых НА. В частности, проведены исследования и эксперименты по формированию наноструктурированных покрытий на рабочих поверхностях алмазосодержащего инструмента. В результате разработаны технологические инструкции нанесения наноструктурированных покрытий с керамическими наночастицами на лезвийный инструмент методом термолиза и методом насыщения рабочей поверхности. По разработанным технологическим инструкциям изготовлены экспериментальные образцы упрочняющих наноструктурированных покрытий с керамическими наночастицами на образцах режущего инструмента и проведены их испытания.

Выполнены исследования микроструктуры материалов многофункционального назначения на основе наноструктурных алмазов, плотных модификаций нитрида бора и карбидокремниевых соединений, микроструктуры оксидо-керамических покрытий, полученных на сплавах алюминия из электролитов с различным содержанием наночастиц углерода. Разработаны технологии и оборудование для газотермического и плазменного нанесения защитных пластмассовых покрытий, модифицированных УДА и углеродными волокнами. Модификация УДА пластмасс позволяет повысить их прочность и износостойкость. Показано, что консистентные смазки с наноалмазами обеспечивают пониженный коэффициент трения и существенно повышают срок службы триботехнических узлов. Разработаны методы формирования консолидированных наноструктурных материалов и покрытий триботехнического назначения, в том числе смазочных материалов, на основе использования модифицирующих наноразмерных добавок в матрицы, имеющие полимерную, металлическую, органическую природу. Наноалмазы используются также в хромовых, никелевых, золотых и серебряных гальванопокрытях, имеющих низкий коэффициент трения и высокую износостойкость при отсутствии остаточной пористости.

Проводятся работы по созданию композиционных материалов на основе углеродного волокна. Авторы [21] методом гидратационного твердения композиции углеродный волокнистый материал (УВМ) Бусофит (ТУ РБ 00204056-108-95, ПО «Химволокно», г. Светлогорск) – пигментная алюминиевая пудра ПАП-2 получили механически прочный объемный композиционный адсорбент: ткань мелко нарезали, просеивали через сито 100 мкм, смешивали с пигментной пудрой, смесь загружали в разъемную многоместную форму из коррозионно-стойкой стали и подвергали гидротермальной обработке при температуре 100°С в течение 1,5–2 ч. С помощью методов СЭМ и адсорбции азота изучали его структуру и свойства, исследовали также особенности структуры композита и механическую прочность.

Выявлен механизм формирования блочных адсорбентов на основе УВМ Бусофит. Материал имеет высокую для своего класса механическую прочность, а метод гидратационного твердения позволяет формировать фазовые контакты между адсорбентом и, например, алюминиевым корпусом теплопередающего устройства, обеспечивая хороший тепловой контакт [22].

Оценивая возможности углеродсодержащих материалов, большие перспективы которых подтверждаются интересом к ним во всем мире, и наши достижения, следует констатировать, что мы пока находимся на одной из начальных ступенек знания, как в научном плане, так и в технологическом. Совершенно очевидно, что научные и технологические работы в области углеродных материалов, в том числе наноструктурных, не терпят произвольных толкований происходящих сложных физических и химических процессов. В этой связи первостепенное значение придается исследовательской базе. В ГНУ ИПМ действует аккредитованный и сертифицированный исследовательский центр в области материаловедения. Исследовательский центр ГНУ ИПМ аккредитован на техническую компетентность и независимость в 1997 г. Аттестат аккредитации № BY/112.02.1.0.0263 выдан Госстандартом РБ на период с 17.02.1997 г. по 31.03.2016 г. в соответствии с СТБ ИСО/МЭК 17025. В 2005 г. Центр аттестован экспертным советом ГКНТ по развитию

материально-технической базы науки как Центр коллективного пользования.

Постановлением Совета Министров РБ от 27.02.2008 г. № 07/29 Испытательный центр ГНУ ИПМ внесен в перечень лабораторий, наделенных в соответствии с их областями аккредитации, правом выдачи государственным и судебным органам заключений о соответствии производимой, экспортируемой и импортируемой продукции требованиям технических нормативных правовых актов.

В декабре 2008 г. Орган по сертификации продукции наноиндустрии «НАНОСЕРТИФИКА» Российской государственной корпорации «РОСНАНО» принял решение о выдаче аттестата № 2 о признании компетентности Испытательного Центра ГНУ ИПМ в области проведения испытаний (в том числе сертификационных) различных наноматериалов и изделий из них.

Область аккредитации центра включает более 110 видов испытаний, обеспечивающих определение практически всех характеристик различных материалов, в т. ч. и наноматериалов и изделий из них, регламентируемых нормативной документацией (ГОСТы, СТБ, ТУ). Виды проводимых испытаний: сертификационные, квалификационные, исследовательские, идентификационные, контрольные и др.

Центр располагает достаточно обширной аппаратной базой и квалифицированным персоналом в области исследования традиционных и наноматериалов. При этом постоянно проводится работа по обновлению и дополнению приборно-лабораторного оборудования. В частности, в настоящее время проводятся работы по приобретению сканирующего электронного микроскопа высокого разрешения с приставками для микрорентгеноспектрального анализа и просвечивающей микроскопии (позволит исследовать морфологию поверхности и размеры частиц с разрешением – 1,1 нм, и 0,8 нм при работе в просвечивающем режиме, а также элементный анализ с разрешением 0,1 мкм), рентгеновского дифрактометра с приставками для исследования скользящим пучком при высоких и низких температурах, термомеханического анализатора, комбинированного сканирующего зондового микроскопа с романовской приставкой (позволит исследовать морфологию поверхности, элементный анализ с разрешением 0,1 мкм, фазовый анализ всех видов материалов с глубины не более 10 нм, ориентации кристаллитов, свойств границ зерен и молекулярный состав различных структур), нанотвердомера с определением динамической нанотвердости.

По прежнему существует настоятельная необходимость в создании единой системы требований к нанопродукции, в защите ее на рынке, в гарантировании стабильности свойств и безопасность. В связи с этим актуальной задачей является разработка методик выполнения измерений пространственных характеристик наноматериалов и наноструктур с целью в дальнейшем проводить сертификацию изделий, содержащих наноматериалы или имеющих наноструктурное строение. В ГНУ ИПМ разработаны методики препарирования наноструктурных материалов для исследования в сканирующем электронном микроскопе высокого разрешения, методики выполнения измерений нанообъектов в сканирующем электронном микроскопе высокого разрешения.

В объединении активно проводится работа по подготовке кадров высшей квалификации для нужд отрасли. В ГНПО ПМ работает аспирантура по специальностям 05.16.06 – Порошковая металлургия и композиционные материалы и 05.02.10 – Сварка, родственные процессы и технологии, 05.16.08 – Нанотехнологии и наноматериалы, с 2011 г. – докторантура по специальности 05.16.06 – Порошковая металлургия и композиционные материалы. Осуществляется тесное сотрудничество с ВУЗами страны по подготовке профильных специалистов.

Существующий опыт ученых ГНПО порошковой металлургии и белорусской школы порошкового материаловедения в целом [23] вселяет уверенность в успешности решения самых сложных научных и технологических задач. Особенно, при взаимодействии с коллегами из других стран, в первую очередь – с россиянами.

## ЛИТЕРАТУРА


1. **Morgan P.** Carbon fibers and their composites. Taylor & Francis. 2005. 1131 p.
2. **Chand S.** // J. Mater. Sci. 2000. V. 35. N 6. P. 1303–1313.
3. **Фиалков А.С.** Углеграфитовые материалы. М.: Энергия. 1978. 319 с.
4. Углеродные волокна: пер. с япон. / под ред. С. Симамуры. М.: Мир. 1987. 304 с.
5. **Сидоренко Ю.Н.** Конструкционные и функциональные волокнистые композиционные материалы: Учеб. пособие. Томск: Изд-во ТГУ. 2006. 107 с.
6. Справочник по композиционным материалам: В 2-х кн. / под ред. Дж. Любина. М.: Машиностроение. 1988. 448 с.
7. **Meetham G.W.** // J. Mater. Sci. 1991. V. 26. P. 853–860.
8. **Chung D.D.L.** // J. Mater. Sci. 2004. V. 39. P. 2645–2661.
9. **Ильющенко А.Ф., Петюшик Е.Е., Прохоров О.А., Дробыш А.А.** Изменение структурных характеристик заготовок на основе углеродной нити «Урал» при пропитке/пиролизе пекового прекурсора // Сб. тез. докл. 8-ой Междунар. конф. «Углерод: фундаментальные проблемы науки, материаловедение, технология». Троицк: Тровант. 2012. С. 360–361.
10. **Ильющенко А.Ф., Петюшик Е.Е., Прохоров О.А., Дробыш А.А.** Изменение плотности при пропитке-карбонизации заготовок на основе углеродной нити каменноугольным пеком // Тез. Междунар. научно-техн. конф. «Порошковая металлургия: ее сегодня и завтра». Киев: ИПМ. 2012. С. 168.
11. **Ильющенко А.Ф., Петюшик Е.Е., Прохоров О.А., Дробыш А.А.** // Порошковая металлургия. 2012. Вып. 35. С. 10–15.
12. **Ильющенко А.Ф., Петюшик Е.Е., Прохоров О.А., Дробыш А.А.** Оценка эффективности уплотнения преформ углерод-углеродного композиционного материала: В 2 ч.: Ч. 1 // Сб. докл. 8-го междунар. симп. «Порошковая металлургия: Инженерия поверхности, новые порошковые композиционные материалы. Сварка». Мн.: Беларус. навука. 2013. С. 198–201.
13. **Чичинадзе А.В., Браун Э.Д., Буше Н.А. и др.** Основы трибологии (трение, износ, смазка): Учебник для технических вузов / под общ. ред. А.В. Чичинадзе. 2-е изд., переработ. и доп. М.: Машиностроение. 2001. 664 с.
14. **Довгаль А.Г., Уманский А.П., Тамаргазин О.А. и др.** Патент Украины № 53010. Композиционный износостойкий материал на основе карбида кремния. 2010.
15. **Уманский А.П., Довгаль А.Г., Суботин В.И., Костенко О.Д.** // Вестник Национального авиационного университета. 2011. № 1. С. 65–71.
16. **Панасюк А.Д., Уманский А.П., Довгаль А.Г.** // Адгезия расплавов и пайка материалов. 2010. № 43. С. 55–63.
17. **Ставер А.М., Лямкин А.И.** Получение ультрадисперсных алмазов из взрывчатых веществ. Ультрадисперсные алмазы: получение и свойства. Красноярск. 1990. 188 с.
18. **Даниленко В.В.** Синтез и спекание алмазов // М.: Энергоатомиздат. 2003. 272 с.
19. **Долматов В.Ю.** // Сверхтвердые материалы. 2009. № 3. С. 26–33.
20. **Бланк В.Д., Голубев А.А., Горбачев В.А. и др.** Детонационный синтез нанороуглеродных материалов при использовании смесей взрывчатых веществ (ВВ) утилизируемых боеприпасов (БП) // Сб. тез. докл. 6-ой Междунар. конф. «Углерод: фундаментальные проблемы науки, материаловедение, технология». Троицк: Изд-во ТИСНУМ. 2009. С. 227.
21. **Романенков В.Е., Петюшик Е.Е., Пинчук Т.И.** Композиционный проницаемый адсорбент на основе углеродного волокна // Материалы 4-го междунар. симп. «Пористые проницаемые материалы: технологии и изделия на их основе». Мн.: ГНУ ИПМ. 2011. С. 349–359.
22. **Евтухова Т.Е., Романенков В.Е., Петюшик Е.Е.** Композиционный адсорбент на основе углеродного волокна // Сб. тез. докл. 8-ой Междунар. конф. «Углерод: фундаментальные проблемы науки, материаловедение, технология». Троицк: Тровант. 2012. С. 172–174.
23. **Роман О.В., Витязь П.А., Ильющенко А.Ф.** История порошковой металлургии Беларуси за 50 лет // Сб. «50 лет порошковой металлургии Беларуси. История, достижения, перспективы». Мн.: ГНПО ПМ. 2010. С. 5–33.

# СТРУКТУРНЫЕ ОСОБЕННОСТИ УГЛЕРОДНЫХ КОМПОЗИТОВ НА ОСНОВЕ СПЕЧЕННЫХ МОДИФИЦИРОВАННЫХ НАНОАЛМАЗОВ

**Витязь П.А.[1], Сенють В.Т.[2], Маркова Л.В.[3], Гамзелева Т.В.[3], Хейфец М.Л.[4]**
([1]Президиум Национальной академии наук Беларуси, г. Минск, Беларусь;
[2]Объединенный институт машиностроения НАН Беларуси, г. Минск, Беларусь;
[3]Институт порошковой металлургии, г. Минск, Беларусь;
[4]ГНПО «Центр» НАН Беларуси, г. Минск, Беларусь)
e-mail: vitiaz@presidium.bas-net.by, vsenyut@tut.by, iscentr@tut.by, mlk@mail.ru

Изучение структурных превращений в наноалмазах при термообработке в вакууме позволило установить влияние температуры отжига на фазовый состав образующихся на их основе углеродных нанокомпозитов [1]. С другой стороны, фазовый состав углеродных композитов на основе наноалмазов существенно зависит от атмосферы, в которой осуществляется отжиг. Так, при термообработке порошка наноалмазов в инертной атмосфере в нем увеличивается доля графитовой фазы, а при отжиге в атмосфере водорода происходит рост доли $sp^3$ гибридизированного углерода [2]. Газофазное модифицирование наноалмазов, шунгитового углерода оказывает существенное влияние на структуру синтезируемых на их основе материалов на нано-, мезо- и микроструктурных уровнях [3, 4]. Поэтому при получении углеродных нанокомпозитов с определенным фазовым составом целесообразно осуществлять высокотемпературную обработку исходного сырья в различных средах [5].

Целью работы являлось изучение влияния условий модифицирующего отжига и технологических режимов спекания под давлением на структуру, морфологию и фазовый состав углеродных композитов как на основе наноалмазов, прошедших химическую очистку от неалмазных форм углерода, так и алмазосодержащей шихты детонационного синтеза с размерами алмазных частиц 4–10 нм [6].

Перед спеканием в условиях высоких статических давлений осуществляли отжиг алмазосодержащей шихты и порошков, очищенных наноалмазов при нормальном давлении в восстановительной и/или углеводородной атмосферах в диапазоне температур 500–900°С в течение 1–3 ч, а также в вакууме при температуре 1100°С. Спекание порошков проводили в аппарате высокого давления (АВД) «наковальня с лункой» в диапазоне давлений 1,5–4,0 ГПа в течение 30–60 с. Исследование морфологии поверхности порошков в исходном состоянии при помощи сканирующей электронной микроскопии высокого разрешения показало, что наноалмазы и алмазосодержащая шихта представляют собой конгломераты размером 1–5 мкм, которые в свою очередь состоят из наноразмерных частиц до 10 нм.

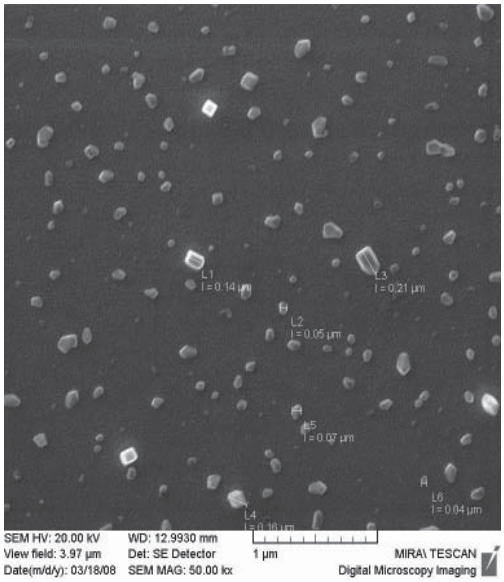


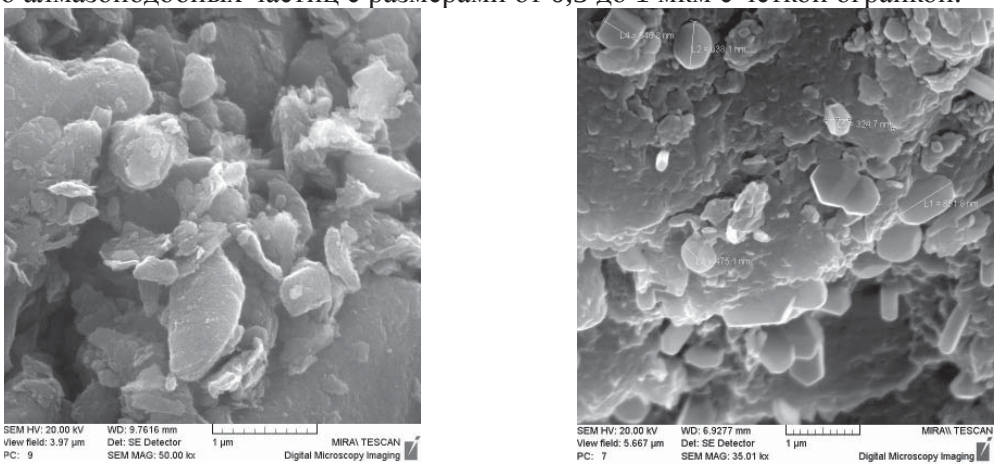

Рис. 1. Продукты спекания алмазосодержащей шихты после отжига в углеводородной атмосфере, термобарической обработки и диспергирования

Алмазосодержащую шихту после отжига в восстановительной атмосфере на основе эндогаза спекали в АВД. После спекания в течение 15 с были получены компакты, состоящие из конгломератов размерами до 10 мкм и отдельных частиц пластинчатой формы размерами до 3 мкм. Увеличение времени спекания при тех же р, Т условиях до 30 с существенно не повлияло на размеры и форму образовавшихся частиц. В данном случае выявлено два вида структурных составляющих – крупные частицы без огранки с размерами 1–2 мкм и мелкие ограненные частицы с размерами 50–200 нм, рис. 1.

С увеличением времени спекания до 60 с, наблюдается образование плотноупакованных пластинок, имеющих форму шестигранников. Проведение двойного предварительного отжига

позволило увеличить прочность компактов, полученных при аналогичных р, Т условиях, что подтверждается результатами их диспергирования.

Продукты спекания алмазосодержащей шихты, прошедшей двойной отжиг в углеводородной (метан) и восстановительной (эндогаз) атмосферах существенно отличались от предшествующих. Для их размола в шаровой мельнице понадобилось в два раза больше времени, чем для размола компактов после однократного отжига шихты в восстановительной атмосфере. При этом в продуктах размола компактов присутствуют крупные частицы, состоящие из пластинчатых чешуек размером до 5 мкм. При данных режимах отжига и термобарической обработки наблюдается структурирование материала с образованием алмазоподобных частиц в диапазоне размеров 100–300 нм. Количество таких частиц достаточно большое (более 10%), как правило, они обладают четкой огранкой. На рис. 2 представлена морфология образца на основе алмазосодержащей шихты после ее отжига и термобарической обработки. На поверхности продуктов спекания, прошедших перед спеканием двойной отжиг (рис. 2*б*) наблюдается большое количество алмазоподобных частиц с размерами от 0,3 до 1 мкм с четкой огранкой.




*а* *б*

Рис. 2. Морфология поверхности компакта на основе спеченной под давлением алмазосодержащей шихты: *а* – после однократного отжига в восстановительной атмосфере; *б* – после двойного отжига в восстановительной и углеводородной атмосфере

Изучение фазового состава компактов, полученных из алмазосодержащей детонационной шихты, показало присутствие в них значительного количества графита, степень кристалличности которого увеличивается с ростом температуры и времени спекания под давлением. Ниже в табл. 1 представлены результаты определения степени кристалличности и размеров кристаллитов графитовой фазы после отжига и термобарической обработки алмазосодержащей детонационной шихты.

***Таблица 1***

**Результаты определения степени кристалличности и размеров кристаллитов графита в продуктах спекания алмазосодержащей детонационной шихты после ее отжига в восстановительной атмосфере и термобарического спекания**

| Номер образца | Режим р, Т обработки | Размер кристаллитов, $D_{эфф.}$ Å | | Степень кристалличности графита, % |
|---|---|---|---|---|
| | | Кристаллическая фаза графита | Аморфная фаза графита | |
| 1 | 2,0 ГПа 15 с | 52±1,106 | 20±1,104 | 44,85 |
| 2 | 2,0 ГПа 30 с | 103±1,103 | 66±1,1 | 48,02 |
| 3 | 2,0 ГПа 60 с | 105±1,102 | 75±1,105 | 70,15 |
| 4 | 2,5 ГПа 60 с | 110±1,102 | 79±1.101 | 70,93 |
| 5 | 2,5 ГПа 80 с | 70±4,008 | 50±4,002 | 77 |
| 6 | 2,5 ГПа 90 с | 109±3,988 | 41±4,004 | 85 |

Далее осуществляли отжиг и спекание под давлением наноалмазов, очищенных от неалмазных форм углерода. Рентгеноструктурные исследования показали, что после отжига наноалмазов в восстановительной (диссаммиак) атмосфере при температуре 900°С в течение 3 ч и последующего спекания при давлении 2,0 ГПа в течение 15–60 с также образуется графит, размеры кристаллитов и степень кристалличности которого возрастают увеличением времени спекания под давлением. Проведенный дополнительный отжиг наноалмазов в $CO/CO_2$-атмосфере при 900°С в течение 1 ч и последующее спекание под давлением в аналогичных условиях способствует подавлению графитизации наноалмазов и рекристаллизации графита, что проявляется в уменьшении размеров кристаллитов и степени кристалличности графита. Увеличение времени спекания под давлением с 30 до 60 с повышает степень кристалличности графита с 24% до 32%.

Ниже в табл. 2 представлены результаты определения степени кристалличности и размеров кристаллитов графитовой фазы после отжига и термобарической обработки очищенных наноалмазов. На рис. 3 представлена морфология поверхности компакта на основе спеченных под давлением наноалмазов после отжига в атмосфере диссаммиака и $CO/CO_2$-атмосфере. Видны хорошо ограненные частицы кубической формы с размерами от 1 до 5 мкм.

***Таблица 2***

**Результаты определения степени кристалличности и размеров кристаллитов графита в продуктах спекания очищенных наноалмазов после их отжига в восстановительной атмосфере и термобарического спекания**

| Номер образца | Режим p, T обработки | Размер кристаллитов, $D_{эфф.}$ Å | | Степень кристалличности графита, % |
|---|---|---|---|---|
| | | Кристаллическая фаза графита | Аморфная фаза графита | |
| 7 | 2,0 ГПа 15 с | 60±1,102 | 38±1,104 | 49,44 |
| 8 | 2,0 ГПа 30 с | 88±1,102 | 40±1,100 | 50,49 |
| 9 | 2,0 ГПа 60 с | 97±1,102 | 55±1,100 | 60,73 |
| 10 | 2,0 ГПа 30 с | 52±4,007 | 23±4,001 | 24,06 |
| 11 | 2,0 ГПа 60 с | 55±4,007 | 35±4,001 | 32,81 |

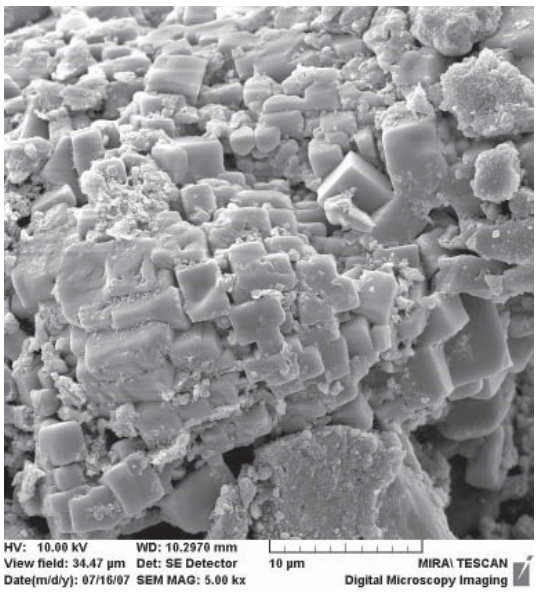



Рис. 3. Морфология поверхности компакта на основе спеченных под давлением наноалмазов после отжига в атмосфере диссаммиака и $CO/CO_2$-атмосфере

Был проведен сравнительный рентгеноструктурный анализ спеков из наноалмазов после отжига в атмосфере диссаммиака и углеводородной атмосфере. Установлено, что размер кристаллитов алмазной фазы как в первом, так и во втором случаях составляет около 4,5 нм.

При этом интенсивность лини (002) графита выше в первом случае, что может свидетельствовать о росте доли $sp^3$ гибридизированного углерода после отжига наноалмазов в углеводородной атмосфере.

На рис. 4 представлена структура излома спека из очищенных наноалмазов после отжига в углеводородной атмосфере и спекания под давлением 2,0 ГПа. На рис. 5 показаны поликристаллические частицы, полученные после диспергирования спека (рис. 5*а*) и отдельная частица, состоящая из наноалмазов размерами 10–15 нм (рис. 5*б*).

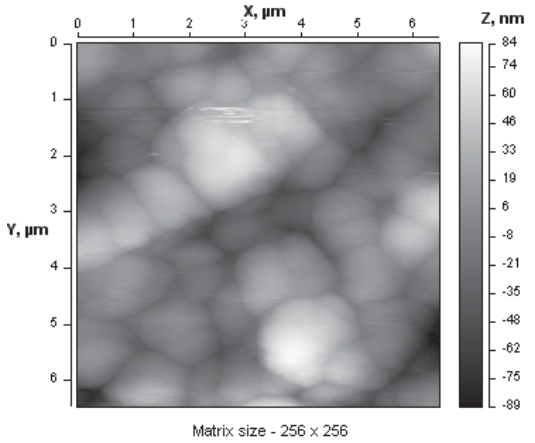
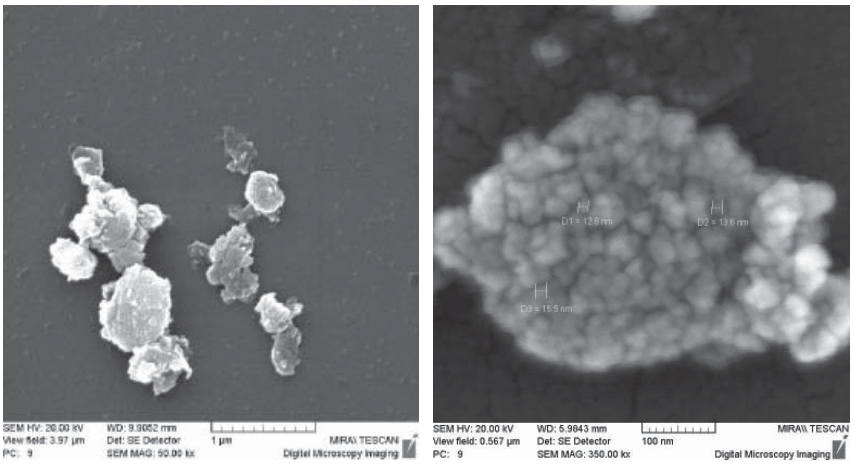



Рис. 4. Структура излома спека из очищенных наноалмазов после отжига в углеводородной атмосфере и спекания под давлением 2,0 ГПа



*а* *б*

Рис. 5. Поликристаллические частицы на основе наноалмазов после отжига и спекания под давлением: *а* – группа частиц субмикронных размеров; *б* – отдельная частица, состоящая из кристаллитов наноалмазов размерами 10–15 нм

Одной из причин графитизации наноалмазов при их спекании является кислород. Ранее было показано [4–6], что вакуумная термообработка наноалмазов позволяет удалить поверхностные кислородсодержащие соединения. Перед термобарической обработкой порошок наноалмазов предварительно подвергали вакуумному отжигу при температуре 1100°С с целью удаления адсорбированных поверхностных соединений и модифицирования поверхности наноалмазов тонким (порядка 1 нм) слоем графита. После этого осуществляли дополнительный отжиг порошка в атмосфере метана и термобарическую обработку при

давлении 2,0 ГПа и температуре 1500°С при изотермической выдержке в течение 15–30 с. В результате был получен материал, состоящий из поликристаллических ограненных частиц с размерами 0,3–0,5 мкм, рис. 6.

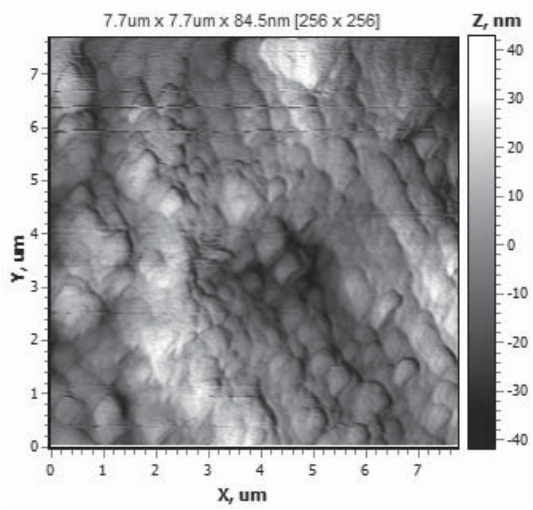



Рис. 6. Морфология излома композита на основе наноалмазов
после вакуумной термообработки, отжига в углеводородной атмосфере и спекания под давлением

Исследование фазового состава композитов на основе наноалмазов, подвергнутых предварительному отжигу в вакууме и углеводородной атмосфере показало, что основной кристаллической фазой в полученных образцах является алмаз, а не графит, как в указанных выше случаях. Содержание алмазной фазы, определенной рентгенографическим методом, составило порядка 40%. При этом было установлено, что увеличение давления спекания с 2,0 до 4,0 ГПа способствует сохранению свыше 50% алмазной фазы с размерами кристаллитов алмаза в пределах 10 нм [4].

Ниже в табл. 3 представлены результаты определения степени кристалличности и размеров кристаллитов алмазной и графитовой фаз после отжига очищенных наноалмазов в вакууме и в атмосфере метана с последующей термобарической обработкой порошка при давлении 4 ГПа. В этом случае в нанокристаллической матрице образуются достаточно крупные алмазные частицы с огранкой размерами 1–1,5 мкм, рис. 7.

***Таблица 3***

**Результаты определения степени кристалличности и размеров кристаллитов графита в продуктах спекания очищенных наноалмазов после их отжига в вакууме, атмосфере метана и спекания под давлением**

| Режим р, Т обработки | Состав | Размер кристаллитов, $D_{эфф,}$ Å | | Степень кристалличности, % |
|---|---|---|---|---|
| | | Кристаллическая фаза | Аморфная фаза | |
| 4,0 ГПа 15 с | Для фазы графит | 72±11,766 | 78±11,766 | |
| | Для фазы алмаз | 30±5,803 | | 77,21 |
| 2,0 ГПа 15 с | Для фазы графит | 89±6,941 | 76±6,930 | |
| | Для фазы алмаз | 25±5,803 | | 42,77 |

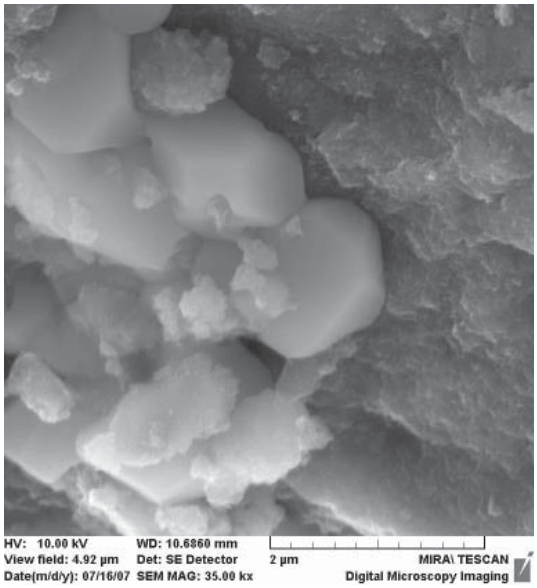



Рис. 7. Топография поверхности компакта, полученного при давлении 4 ГПа
после отжигов в вакууме и углеводородной атмосфере

Проводили исследование влияния модифицирования очищенных от неалмазных форм углерода наноалмазов на процесс получения алмазных субмикронных наноструктурных порошков. Так, с помощью процесса химико-термического осаждения осуществляли модифицирование порошков наноалмазов карбидообразующими элементами – кремнием, бором и титаном [7]. Модифицирование порошков наноалмазов указанными элементами позволило повысить температуру и время спекания в условиях высоких давлений и температур без признаков графитизации алмаза. Как показали структурные исследования, значительного роста зерен и графитизации модифицированных наноалмазов также не было отмечено при их спекании при относительно низком давлении. На рис. 8 представлена морфология спека из наноалмазов, модифицированных титаном. Перед спеканием под давлением 2,5 ГПа порошок отжигали в вакууме, затем проводили его модифицирование титаном. В результате были получены компакты, состоящие из округлых монодисперсных поликристаллических частиц размером около 0,05 мкм, состоящие, в свою очередь, из кристаллитов наноалмазов величиной порядка 15 нм.

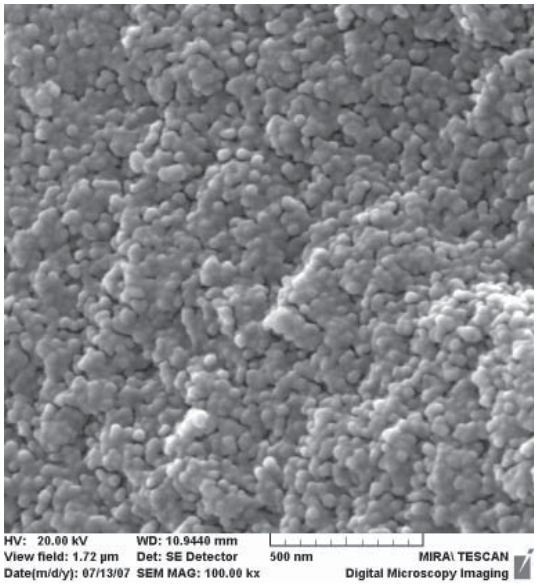



Рис. 8. Морфология поверхности компакта на основе наноалмазов
после вакуумного отжига, модифицирования титаном

Таким образом, отжиг наноалмазов в условиях вакуума, в восстановительной и углеводородной атмосферах и последующее спекание под давлением позволяет формировать наноструктурные алмазосодержащие композиты, содержащие как алмаз, так и неалмазные формы углерода с различной морфологией.

Установлено, что основной кристаллической фазой в образцах на основе наноалмазов после вакуумного отжига, термообработки в углеводородной атмосфере и спекания под давлением является алмаз. Показано, что увеличение давления спекания с 2,0 до 4,0 ГПа способствует сохранению свыше 50% алмазной фазы с размерами кристаллитов около 10 нм.

Комплексное модифицирование наноалмазов, заключающееся в вакуумном отжиге и химико-термической обработке, совмещенной с осаждением титана из газовой фазы, позволяет при относительно низком давлении термобарической обработки 2,5 ГПа получать компакты на основе округлых монодисперсных поликристаллических частиц величиной около 0,05 мкм, состоящие из наноалмазов размерами порядка 15 нм.

## ЛИТЕРАТУРА


1. **Okotrub A.V., Bulusheva L.G., Gusel'nikov A.V. et al.** // Carbon. 2004. V. 42. N 5–6. P. 1099–1102.
2. **Vul A.Ya.** Characterization and physical properties of UNCD particles / Ultrananocrystalline diamond: synthesis, properties and applications. Ed. by O. Shenderova. William Andrew Publishing. 2006. 600 p.
3. **Vityaz P.A., Senyut V.T., Il'yushchenko A.F., Heyfez M.L. et al.** //Inorganic Materials: Applied Research. 2013. V. 4. N 1. P. 60–65.
4. **Витязь П.А. Жорник В.И., Ильющенко А.Ф. и др.** Наноалмазы детонационного синтеза: получение и применение. Под общ. ред. П.А. Витязя. Минск: Белорусская наука. 2013. 381 с.;
   **Vityaz P.A., Zhornik V.I., Il'yushchenko A.F. et al.** Nanodiamonds of detonation synthesis: preparation and application Ed. P.A. Vityaz. Minsk: Belorusskaya Nauka. 2013. 381 p.
5. **Витязь П.А., Жорник В.И., Кукареко В.А. и др.** Модифицирование материалов и покрытий наноразмерными алмазосодержащими добавками. Под общ. ред. П.А. Витязя. Минск: Белорусская наука. 2013. 522 с.;
   **Vityaz P.A., Zhornik V.I., Kukareko V.A. et al.** Modification of Materials and Coatings by Nanosized Diamond-Containing Additives. Ed. P.A. Vityaz. Minsk: Belorusskaya Nauka. 2011. 527 p.
6. **Долматов В.Ю.** Детонационные наноалмазы. Получение, свойства, применение. Санкт-Петербург: НПО «Профессионал». 2011. 536 с.;
   **Dolmatov V.Yu.** Detonation nanodiamonds: Preparation, properties, application. St. Petersburg: NPO «Professional». 2011. 536 p. (in Russian).
7. **Сенють В.Т.** // Наукоемкие технологии в машиностроении. 2013. № 10. С. 3–8;
   **Senyut V.T.** // Science intensive technologies in mechanical engineering. 2013. N 10. P. 3–8 (in Russian).

# ВЛИЯНИЕ ОТЖИГА НА ОПТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА АЛМАЗОПОДОБНЫХ УГЛЕРОДНЫХ ПОКРЫТИЙ, ПОЛУЧЕННЫХ ИМПУЛЬСНЫМ ВАКУУМНО-ДУГОВЫМ МЕТОДОМ

**Галкина М.Е., Колпаков А.Я., Чепенко А.И., Поплавский А.И., Чалых А.С., Шонгалова А.К.**
(ФГАОУ ВПО «Белгородский государственный национальный исследовательский университет», г. Белгород, Россия)
e-mail: galkina@bsu.edu.ru

Способность углерода образовывать бесчисленное количество аллотропических модификаций, основными из которых являются алмаз, графит, фуллерены, нанотрубки, графен, а также аморфные углеродные покрытия со свойствами, практически соответствующими свойствам натурального алмаза, а иногда даже превосходящими свойства алмаза [1], вызывают огромный интерес исследователей во всем мире. Разработаны и успешно используются технологии получения алмаза из различных углеродсодержащих газов в смеси с водородом [2], который трудно отличить от натурального, однако аморфные алмазоподобные покрытия или DLC (diamond like carbon), как их называют в иностранных публикациях, можно получать даже на холодной подложке, в отличие от технологии получения алмазных покрытий с кристаллической упорядоченной структурой, когда необходима температура подложки порядка 700°С, что существенно ограничивает возможные области применения этих технологий. Свойства алмазоподобных покрытий, зависят от способа их получения. Сверхтвердые алмазоподобные покрытия, в которых атомы углерода в основном связаны между собой $sp^3$-связями характерными для алмаза, называют ta-C покрытиями. Эти покрытия получают в вакууме путем осаждения на холодной подложке ускоренных частиц углерода, атомов или ионов с энергией порядка 50–100 эВ [3].

Алмазоподобные покрытия обладают прозрачностью в широком диапазоне оптического спектра, в том числе в ИК-диапазоне, что делает перспективным их использование для защиты деталей инфракрасной оптики. Изменение оптических характеристик ta-C покрытий в нужном направлении используется, в частности, для просветления [4] кремния и германия. Результаты исследований ИК-спектров углеродных покрытий, полученных лазерным распылением графитовой мишени, а также мишеней с добавлением кремния и меди, показали, что добавление этих элементов позволяет изменять коэффициенты пропускания и поглощения углеродных покрытий [5].

Известно, что отжиг является одним из способов уменьшения величины внутренних напряжений в углеродных алмазоподобных покрытиях [6]. Учитывая, что оптические свойства материала являются структурно-чувствительной характеристикой, представляет интерес исследование влияния отжига на оптические свойства наноразмерных углеродных покрытий и азотсодержащих углеродных покрытий, используемых в нанотехнологии, а именно, в изделиях микромеханики.

В работе [7] на основе анализа спектров комбинационного рассеяния показано, что пленки углерода с долей $sp^3$-фазы порядка 80% устойчивы при отжиге в диапазоне температур 300–1270K и показывают лишь незначительные изменения оптического пропускания, что, наиболее вероятно, связано со слабой кластеризацией $sp^2$-фазы, но не с графитизацией.

Алмазоподобные углеродные покрытия (C) и углеродные азотсодержащие покрытия (C:N) толщиной 100 нм получали на подложках полированного монокристаллического кремния КЭФ 4,5 с ориентацией (100) с размерами 30×30 мм с помощью импульсного источника углеродной плазмы, подробное описание которого приведено в работе [8]. Азот

в вакуумную камеру напускали до давления 0,2 Па, которое измеряли широкодиапазонным вакуумметром Televac CC-10. Технологические параметры процесса нанесения покрытий: емкость накопителя – 2000 мкФ, напряжение зарядки накопителя – 300 В, частота следования импульсов вакуумно-дугового разряда – 2 Гц, температура подложки ≤50°С. Отжиг системы «покрытие-подложка» проводили в вакуумной печи GHA 12/600 компании «CARBOLITE» в диапазоне температур 200–600°С. Исследования проводили на ИК Фурье-спектрометре Nicolet 6700 фирмы Thermo Scientific (США), оснащенного приставкой диффузного отражения. Данные измерений спектров в волновых числах ($см^{-1}$) преобразованы в значения длин волн (мкм).

Установлено, что наибольшая зависимость коэффициента пропускания от температуры отжига наблюдается для образцов с углеродным азотсодержащим покрытием в диапазоне длин волн 20–25 мкм. А именно, после отжига при температуре 600°С коэффициент пропускания этого покрытия уменьшается на 6% по сравнению с исходным значением. Для С покрытий в этом же диапазоне длин волн коэффициент пропускания уменьшается на 3%. Это связано с тем, что C:N покрытия содержат меньшее количество атомов углерода, связанных между собой $sp^3$-связями, что определяет их меньшую термостойкость, чем у безазотных углеродных покрытий. Ранее с использованием спектроскопии характеристических потерь энергии электронов нами установлено, что добавление азота в углеродное покрытие существенно уменьшает долю $sp^3$-фазы [9] и, соответственно, термическую стабильность покрытия C:N.

Добавление азота в углеродное наноразмерное покрытие и последующий отжиг при определенной температуре могут быть использованы для управления спектральными характеристиками углеродных покрытий.

ИК-спектроскопия может быть использована для характеризации наноразмерных углеродных покрытий в комплексе со спектроскопией характеристических потерь энергии электронов и Рамановской спектроскопией.

Полученные зависимости могут быть использованы в датчиках для контроля температуры.

## ЛИТЕРАТУРА


1. **Robertson J.** // Materials Science and Engineering R. 2002. V. 37. P. 129–281.
2. **Deryagin B.V., Fedoseev D.V., Varnin V.P. et al.** // JETP. V. 42. N 4. P. 639–640.
3. **McKenzie D.R. et al.** // Diamond and Related Materials. 1991. V. 1. P. 51–59.
4. **Grill A.** // Thin Solid Films. 1999. V. 355–356. P.189–193.
5. **Wei Q., Sankar J., Sharma A.K. et al.** // J. Mater. Res. 2000. V. 15. N 3. P. 633–641.
6. **Friedmann T.A., Sullivan J.P., Knapp J.A. et al.** // Appl. Phys. Lett. 1997. V. 71. P. 3820–3822.
7. **Kalish R., Lifshitz Y., Nugent K., Prawer S.** // Appl. Phys. Lett. 1999. V. 74. N 20. P. 2936–2938.
8. **Маслов А.И., Дмитриев Г.К., Чистяков Ю.Д.** // Приборы и техника эксперимента. 1985. № 3. С. 146–149;
   **Maslov A.I., Dmitriev G.K., Chistyakov Yu.D.** // Pribory i technika experimenta. 1985. V. 3. P. 146–149 (in Russian).
9. **Колпаков А.Я., Поплавский А.И., Суджанская И.В. и др.** // Научные ведомости НИУ «БелГУ». 2012. № 11(130). Вып. 27. С. 145–155;
   **Kolpakov A.Ya., Poplavsky A.I., Sudzhanskaya I.V. i dr.** // Nauchnye vedomosti BelGU. 2012. N 11(130). Vyp. 27. P. 145–155 (in Russian).

# ТЕХНОЛОГИЯ РОТАЦИОННОЙ ОБРАБОТКИ, ОСОБЕННОСТИ И ПЕРСПЕКТИВЫ

**Гатитулин М.Н.**
(ООО «НПП «Ротационные Технологии», г. Челябинск, Россия)
e-mail: gg_mm_nn@mail.ru

Технология механической обработки резанием в электродной промышленности необходима для обеспечения высоких эксплуатационных показателей, преимущественно в виде без зазорного контакта между сопрягаемыми изделиями: блоками электролизеров и доменных печей, торцами электродов дуговых печей. Плотный контакт боковых блоков по замковым поверхностям у алюминиевых электролизеров, доменных блоков по всему поперечному сечению необходим в первую очередь для исключения проникновения в зазоры между ними жидкого металла, что увеличивает их межкапитальные сроки ремонта. Беззазорный контакт торцов отдельных секций электродной свечи на дуговой печи необходим для обеспечения низкого контактного электросопротивления и высокой вибро- и механической устойчивости соединения для обеспечения в конечном счете низкого удельного расхода как электроэнергии, так и углеродного материала сопрягаемых электродов на тонну выплавляемой стали, кремния и других материалов. Это обеспечивается только высокой геометрической точностью параметров сопрягаемых поверхностей блоков и торцов электродов.

Применяемые на электродных заводах типовые режущие лезвийные инструменты работают при непрерывном обновлении обрабатываемых поверхностей и неизменных, до переточки или замены своих рабочих поверхностей [1]. Углеродные материалы характеризуются наличием абразивных включений, вызывающих интенсивный износ инструментальных материалов – наибольший при обработке изделий из силицированных графитов, обожженных коксовых пластин и наименьший при обработке графитированных блоков и электродов. В то же время изделия из малозольных графитов применяются в качестве антифрикционных изделий и твердых смазок.

Известно [2, 3], что ротационные инструменты при обработке углеродных материалов показали высокую износостойкость. На Челябинском электродном заводе шарошки за счет контакта своих периферийных зубьев с вращающейся заготовкой имели самовращение, это обеспечило им высокую стойкость при очистке наружной поверхности от пересыпки, и явились прототипом развития технологий ротационного доизмельчения сыпучих материалов [4].

На Днепровском электродном заводе в Запорожье внедрено уплотнение наружной пористой поверхности обкатным роликом, что снижает контактное электрическое сопротивление уплотненного слоя до 10% [1]. Для исключения осыпания наружной поверхности электрода предложено поры уплотнять стружкой, подаваемой от ротационного резца при обработке цилиндрической поверхности и торцов электрода.

Уменьшение скорости трения скольжения до нулевых значений характеризует количественные изменения (или исчезновение) механических движений и, как следствие, качественное изменение протекания самого процесса резания. В идеале, при нулевой скорости трения скольжения путь с трением скольжения режущего лезвия близок, а в пределе равен нулю ($A_{тр} = F_{тр} \times S_{ск} = 0$) поэтому механическое движение не переходит в теплоту, износ рабочих поверхностей инструмента отсутствует.

Первоочередная рекомендуемая область использования технологии ротационного резания это предварительная механическая обработка обожженных электродных заготовок с повторной пропиткой и обжигом перед графитацией. Количество повторных пропиток и обжигов ротационными резцами не лимитируется. Заготовки имеют требуемые размеры

для изготовления из них электродов, но со значительными припусками на чистовую механическую обработку вследствие их искривления и обгара в печи. Предварительная обработка наружных цилиндрических поверхностей заготовок электродов позволит уменьшить затраты электроэнергии при графитации и сохранить качественный электропроводный наружный слой. По такой же последовательности можно графитировать заготовки для фасонных изделий из спецграфитов и ниппельные заготовки.

Определенные трудности в электродном производстве связаны с переработкой бракованных заготовок и огарков электродной свечи дуговой печи из-за больших размеров. Их измельчение на токарных станках ротационными резцами позволит эффективно перерабатывать с меньшими энергетическими затратами, вплоть до получения фракционного состава менее 100 микронов. Тонкие фракции углеродных материалов после графитации можно получать в специальных ротационных барабанах по схеме, приведенной в работе [4] путем использования специальных опорных роликовых шарошек. Такие фракции можно применять как антифрикционные порошки, ими можно выборочно уплотнять пористую структуру электрода обкатным роликом, что снизит термомеханические напряжения при эксплуатации электродной свечи.

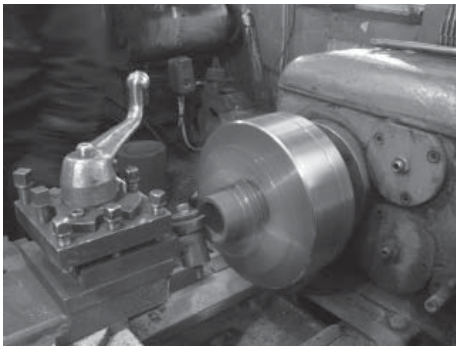


Рисунок. Процесс торцовки втулки ротационным резцом с самовращающейся режущей чашкой из твердого сплава ВК8

Целесообразно использовать ротационные резцы при черновой обработке силицированных втулок, колец и других деталей с последующей шлифовкой алмазными инструментами. На рисунке представлен процесс торцовки втулки ротационным резцом с самовращающейся режущей чашкой из твердого сплава ВК8.

## ЛИТЕРАТУРА


1. **Гатитулин М.Н., Меньшаков В.М., Портнягин В.И.** Технологические возможности ротационных инструментов при обработке деталей из углеродных материалов // Сб. науч. тр. «Прогрессивная технология чистовой и отделочной обработки». Челябинск: Изд-во ЧПИ. 1991. С. 30–31;
   **Gatitulin M.N., Men'shakov V.M., Portnjagin V.I.** Tehnologicheskie vozmozhnosti rotacionnyh instrumentov pri obrabotke detalej iz uglerodnyh materialov // Sb. nauch. tr. «Progressivnaja tehnologija chistovoj i otdelochnoj obrabotki». Cheljabinsk: Izd-vo ChPI. 1991. P. 30–31 (in Russian).
2. **Гатитулин М.Н.** Устройство для очистки электродных заготовок // Информ. листок Челябинского ЦНТИ. № 536-88. Челябинск. 1988;
   **Gatitulin M.N.** Ustrojstvo dlja ochistki jelektrodnyh zagotovok // Inform. listok Cheljabinskogo CNTI. № 536-88. Cheljabinsk. 1988 (in Russian).
3. **Гатитулин М.Н.** Ротационная фреза с самовращающимися режущими элементами // Информ. листок Челябинского ЦНТИ. № 357-91. Челябинск. 1991;
   **Gatitulin M.N.** Rotacionnaja freza s samovrashhajushhimisja rezhushhimi jelementami // Inform. listok Cheljabinskogo CNTI. № 357-91. Cheljabinsk. 1991 (in Russian).
4. **Гатитулин М.Н.** Устройство для очистки (или измельчения) углеродных заготовок // Информ. листок Челябинского ЦНТИ. № 83-052-04. Челябинск 2004;
   **Gatitulin M.N.** Ustrojstvo dlja ochistki (ili izmel'chenija) uglerodnyh zagotovok // Inform. listok Cheljabinskogo CNTI. № 83-052-04. Cheljabinsk 2004 (in Russian).

# О ВОЗМОЖНОСТИ МОДИФИКАЦИИ ПОВЕРХНОСТИ АЛМАЗОВ В ТВЁРДОСПЛАВНОЙ МАТРИЦЕ ДЛЯ УВЕЛИЧЕНИЯ ИЗНОСОСТОЙКОСТИ ТВЁРДОСПЛАВНО-АЛМАЗНОГО КОМПОЗИЦИОННОГО МАТЕРИАЛА

**Герасимов В.Ф.[1], Бланк В.Д.[2], Журавлёв В.В.[3], Иванов Л.А.[2], Кириченко А.Н.[2], Пивоваров Г.И.[2], Чернобай А.П.[1]**

([1]ООО Научно-инженерный центр «Вятич», резидент Троицкого технопарка ФИАН г. Москва, г. Троицк, Россия;
[2]ФГБНУ «Технологический институт сверхтвердых и новых углеродных материалов», г. Москва, г. Троицк, Россия;
[3]ОАО «ВНИИАЛМАЗ», г. Москва, Россия)
e-mail: vfgerasimov@gmail.com

Твёрдосплавно-алмазные композиционные материалы (ТАКМ) известны с конца шестидесятых годов прошлого столетия [1]. В советское время широкое использование они получили при производстве резцов для буровых долот глубинного бурения на нефть и газ под торговой маркой «Славутич». В современной России разработка аналогичных резцов на современных синтетических и природных высокопрочных алмазных порошках была начата во ВНИИАлмазе в конце девяностых годов прошлого столетия. Сегодня резцы для буровых долот и обработки труднообрабатываемых абразивных материалов различных конструкций (рис. 1) могут производиться в России в необходимых количествах.

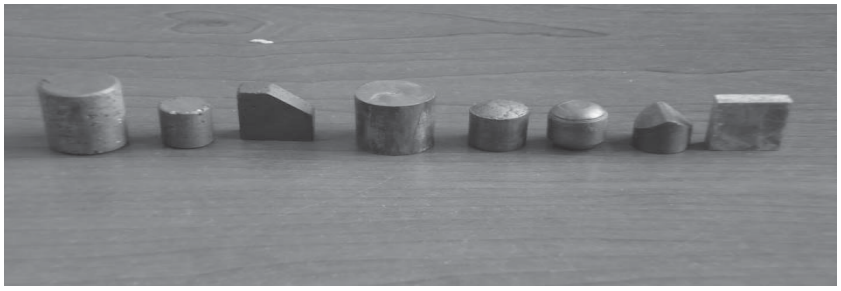


Рис. 1 (Вкладка: стр. II, рис. 11). ТАКМ различной формы

Расширение применения ТАКМ для бурения различных пород и производительной обработки высокоабразивных материалов требует наличия резцов с различными физико-механическими свойствами, адаптированными для эффективной обработки конкретных материалов. Для увеличения износостойкости ТАКМ актуальной является задача повышение прочности соединения алмазов с твердосплавной матрицей.

Ранее [2] было показано, что для производства алмазосодержащих режущих элементов при высоких температурах технологического передела можно использовать синтетические алмазные порошки с высокой статической прочностью, а также природные алмазные шлифпорошки, поскольку они сохраняют высокую остаточную статическую прочность после термообработки при температурах 1290–1310°С. В данной работе для изготовления ТАКМ использовали природные и синтетические алмазные порошки, в том числе и с покрытием, и порошки твердого сплава. Марки, зернистость и объемная концентрация алмазов в твердосплавной матрице, а также составы твердосплавных порошковых смесей, приведены ниже в таблице.

Опытные образцы ТАКМ размером 24×7×5,5 мм получали методом горячего прессования порошковых смесей в графитовых прессформах с нагревом прямым пропусканием тока в защитной среде (аргон). Для спекания применяли прессы горячего прессования производства ООО научно-инженерного центра «Вятич», позволяющие

одновременно регистрировались давление прессования, температуру и усадку образцов [3]. Износостойкость образцов определяли методом точения на токарном станке цилиндров из корундографита Ф150×(300-600). Износостойкость (К) определяли по отношению снятого объёма корундографита к изношенному объёму резца, которым материал обрабатывался.

Поверхности сколов образцов исследовали с помощью сканирующего электронного микроскопа JSM-7600F, снабженного приставкой для энергодисперсионного анализа. Спектры КРС с поверхности алмазов были получены с помощью спектрометра TRIAX552 (Jobin Yvon), снабженного CCD детектором Spec-102KBUV (Princeton Instr.), при возбуждении лазером с длиной волны 514 нм.

Зависимость износостойкости (К) от объемной концентрации алмазов (С) для одного типа связующего ВК15 показана на рис. 2. На приведенном графике видно, что с увеличением объемной концентрации алмазов одинаковой прочности и зернистости износостойкость ТАКМ увеличивается, достигая максимальных значений при концентрации 30–40%, а затем начинает снижаться. Следует отметить, что значения износостойкости зависят также и от режимов спекания, однако общая тенденция изменения коэффициента износостойкости от объёмной концентрации алмазов сохраняется.

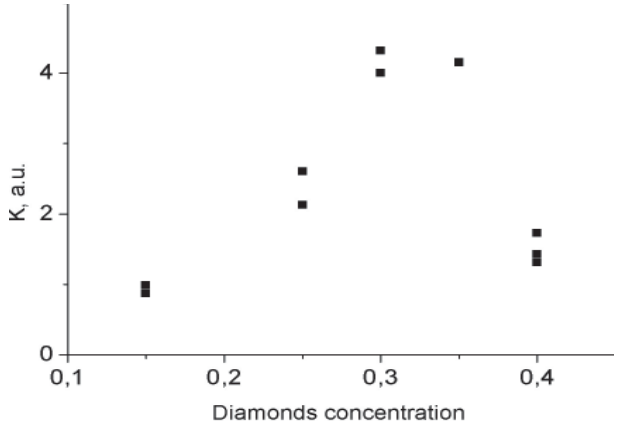



Рис. 2. Зависимость износостойкости образцов ТАКМ при обработке корундографита от объёмной концентрации алмазов. Связка – ВК15.
Все образцы были получены одновременным спеканием в одной прессформе

Дальнейшие исследования были выполнены для образцов ТАКМ с оптимальным содержанием алмазов 30–40 об.%, результаты испытаний показаны в таблице. Из приведенных данных видна устойчивая тенденция увеличения коэффициента износостойкости с уменьшением содержания кобальта в твёрдом сплаве от ВК15 к ВК6-ОМ для алмазных порошков всех рассмотренных марок и размеров. Это обусловлено повышением износостойкости матрицы при увеличении содержания карбида вольфрама.

*Таблица*

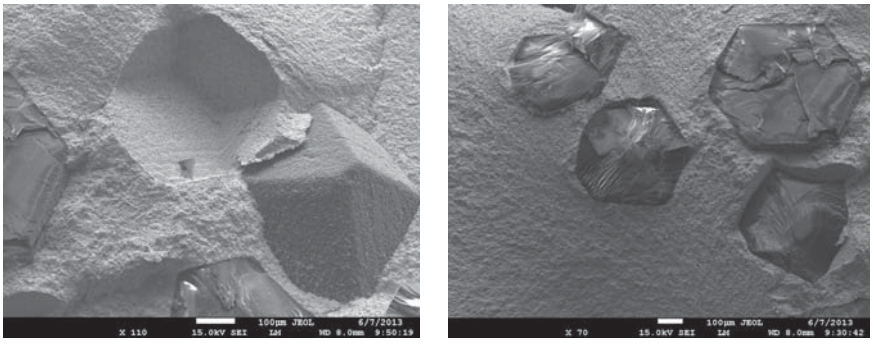
**Состав полученных образцов ТАКМ и их износостойкость**

| № образца | Тип резца | Концентрация алмазов, С | Марка алмазов | Размер алмазов, мкм | Тип связки | Износостойкость |
|---|---|---|---|---|---|---|
| 11 | ТАКМ15-50.30 | 0,3 | А6, К80 | 500/400 | ВК15 | $3{,}58\times10^4$ |
| 5 | ТАКМ15-50.35 | 0,35 | А6, К80 | 500/400 | ВК15 | $3{,}30\times10^4$ |
| 22 | ТАКМ15-50.40 | 0,4 | А6, К80 | 500/400 | ВК15 | $2{,}21\times10^4$ |
| 20 | ТАКМ8-50.30 | 0,3 | А6, К80 | 500/400 | ВК8 | $4{,}26\times10^4$ |
| 20а | ТАКМ8-50.30 | 0,3 | А6, К80 | 500/400 | ВК8 | $6{,}79\times10^4$ |
| 21 | ТАКМ8-50.30 | 0,3 | А6, К80 | 500/400 | ВК8 | $4{,}44\times10^4$ |
| 23 | ТАКМ8-50.35 | 0,35 | А6, К80 | 500/400 | ВК8 | $7{,}05\times10^4$ |
| 63 | ТАКМ-6ОМ-50.35 | 0,35 | А6, К80 | 500/400 | ВК6-ОМ | $1{,}30\times10^5$ |
| 3 | ТКМ15-60.35 | 0,35 | SDBVB 30/40 | 600 | ВК15 | $4{,}15\times10^4$ |
| 22 | ТАКМ8-60.30 | 0,3 | SDBVB 30/40 | 600 | ВК8 | $4{,}10\times10^4$ |
| 22 повт. | ТАКМ8-60.30 | 0,3 | SDBVB 30/40 | 600 | ВК8 | $3{,}75\times10^4$ |
| 73 повт. | ТАКМ8-60.35 | 0,35 | SDBVB 30/40 | 600 | ВК8 | $7{,}30\times10^4$ |
| 82 | ТАКМ6-ОМ-60.30 | 0,3 | SDBVB 30/40 | 600 | ВК6-ОМ | $7{,}30\times10^4$ |
| 94 | ТАКМ6-ОМ-60.35 | 0,35 | SDBVB 30/40 | 600 | ВК6-ОМ | $1{,}17\times10^5$ |
| 12 | ТАКМ15-70.30 | 0,3 | SDB1100 25/35 | 700 | ВК15 | $4{,}32\times10^4$ |
| 13 | ТАКМ15-70.35 | 0,3 | SDB1100 25/35 | 700 | ВК15 | $4{,}00\times10^4$ |
| 32 | ТАКМ8-70.35 | 0,35 | SDB1120 25/35 | 700 | ВК8 | $3{,}73\times10^4$ |
| П4 | ТАКМ8-10.30 | 0,3 | PDA999TF | 107 | ВК8 | $1{,}38\times10^4$ |
| 64 | ТАКМ8-10.35 | 0,35 | PDA999TF | 107 | ВК8 | $1{,}84\times10^4$ |
| 52 | ТАКМ6-ОМ-10.35 | 0,35 | PDA999TF | 107 | ВК6-ОМ | $8{,}24\times10^4$ |
| 53 | ТАКМ6-ОМ-10.35 | 0,35 | PDA999TF | 107 | ВК6-ОМ | $7{,}00\times10^4$ |

Все максимальные значения износостойкости получены на наиболее твёрдых и износостойких матрицах на основе ВК6-ОМ и для крупных А6, К80-500/400 (статическая прочность 127 Н) К = 1,3×10$^5$ и SDBVB 30/40 (600 мкм) К = 1,174×10$^5$ (статическая прочность 420 Н), и мелких алмазных шлифпорошков с покрытием типа PDA999TF-107 мкм (образцы № 52 и № 53, таблица). Интересным является факт, что наибольшее из всех полученных значений износостойкости наблюдается для природных алмазов А6, К80, которые не являются самыми прочными в рассмотренной серии шлифпорошков.

Другой особенностью является то, что значения износостойкости зависят от режимов спекания и даже может наблюдаться разброс этой характеристики при изготовлении серии образцов одинакового состава. Например, из приведенных в таблице данных видно, что образцы № 20 и № 20а отличаются по износостойкости в ≈1,6 раза, а образцы № П4 и № 64 – в ≈1,3 раза. Для анализа причин этого влияния исследовали поверхности сколов образцов одинакового состава (алмазы SDB1100, связка ВК15) с различной износостойкостью.

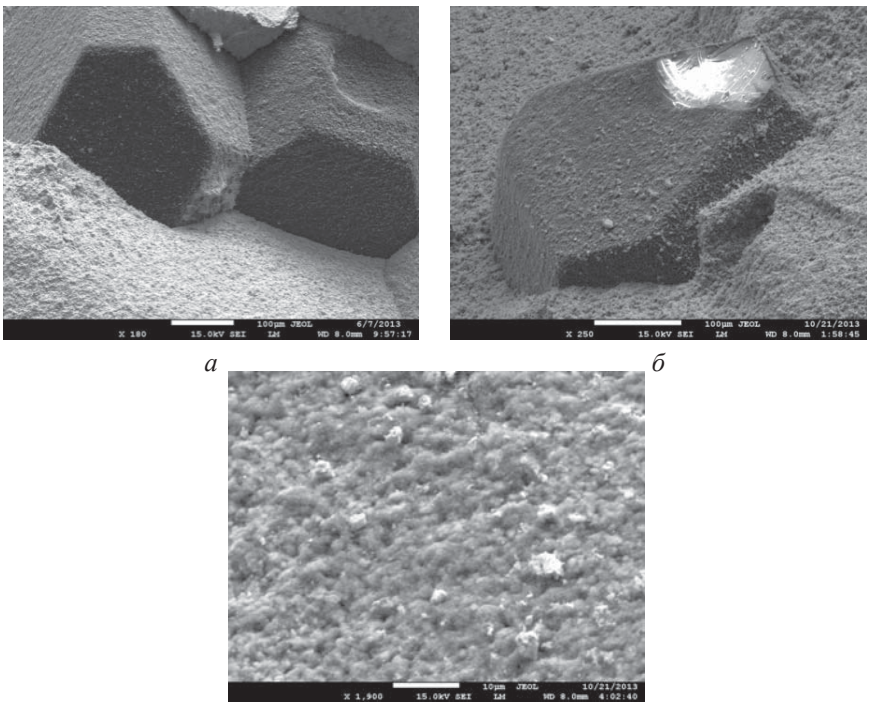
На снимках сколов, показанных на рис. 3 видно, что образцы с меньшей износостойкостью разрушаются путем прохождения трещины по твердосплавной матрице, которая обходит алмазные зерна, в то время как более износостойкие образцы разрушаются путем прохождения трещины как по матрице, так и по алмазному зерну. В износостойких образцах таким путем разрушается 60–70% всех наблюдаемых алмазных зерен, что свидетельствует о высокой прочности их соединения с матрицей.



*а* *б*

Рис. 3. Микрофотографии поверхности сколов опытных образцов ТАКМ с пониженной (*а*) и высокой износостойкостью (*б*)

Известно [1], что повышенная адгезионная прочность соединения алмазов с матрицей обусловлена образованием переходного слоя между алмазными частицами и матрицей. Для исследования поверхности алмазов после спекания образцы износостойких ТАКМ травили в царской водке (смеси концентрированных кислот $HNO_3$ и HCl, взятых в соотношении 1:3 по объёму) в течение 24 часов, а затем промывали дистиллированной водой в ультразвуковой ванне при температуре 60°С с четырех кратной заменой воды. На рис. 4 показаны поверхности отмытых алмазных кристаллов. На снимках видно, что кристаллы имеют притупленные ребра и вершины и покрыты слоем с нерегулярной развитой поверхностью, который не удаляется при травлении и отмывке. Элементный анализ показал, что этот слой состоит преимущественно из углерода, вольфрама и кобальта, наблюдаются также следы кислорода.



*а* *б*

*в*

Рис. 4. Микрофотографии поверхности алмазных кристаллов после травления: *а*, *б* – вид отдельных кристаллов алмаза; *в* – вид поверхности алмаза при большем увеличении

Концентрация указанных элементов существенно изменяется при измерениях в разных точках слоя, аналогичное непостоянство наблюдается и для спектров КРС (рис. 5).

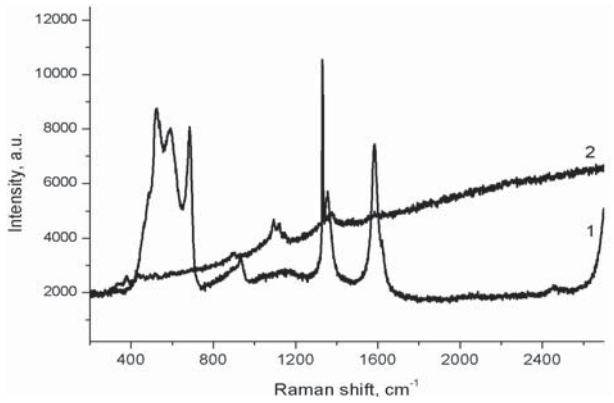



Рис. 5. Спектры КРС слоя на поверхности алмаза после травления, снятые в двух разных точках 1 и 2

На спектрах присутствуют линии, относящиеся как к алмазу (1332 $см^{-1}$), так и к графиту (1350 и 1580 $см^{-1}$) [4]. При измерениях в разных точках слоя интенсивность линий сильно отличается, что может свидетельствовать о неравномерной толщине образованного слоя, его «микрошероховатости». Это предположение не противоречит результатам, полученным с помощью электронной микроскопии (рис. 4) и элементного анализа. Для некоторых спектров наблюдается (спектр 2, рис. 5) слабый размытый пик в области 1400–1500 $см^{-1}$, появление которого связывают с образованием аморфного углерода [5]. Аморфный углерод может находиться в виде тонких включений в матрице из кобальта и карбида вольфрама и вероятно, что наблюдаемые на рис. 6 темные точки на более светлом фоне являются аморфным углеродом.

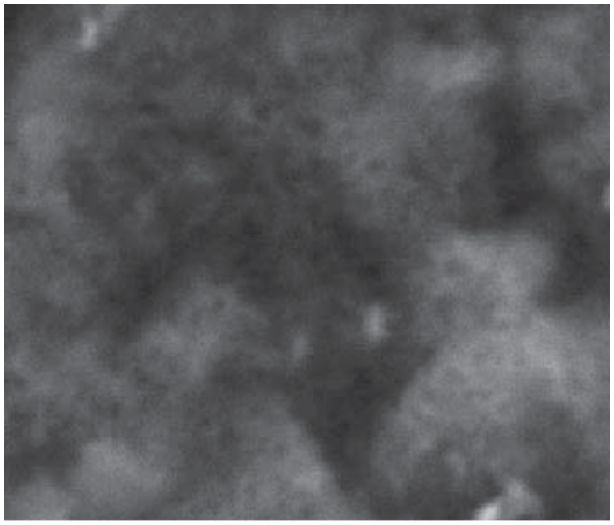


Рис. 6. Микрофотография поверхности слоя на кристалле алмаза

Таким образом, при определенных режимах горячего прессования алмазов с твердым сплавом возможно образование переходных слоев сложного состава на поверхности алмазов. Модификация поверхности алмазов приводит к существенному увеличению прочности алмазоудержания и обеспечивает существенное повышение износостойкости твёрдосплавно-алмазного композиционного материала.

## ЛИТЕРАТУРА


1. **Вовчановский И.Ф.** Породоразрушающий инструмент на основе «Славутича» для бурения глубоких скважин. Киев: Наукова Думка. 1979. 207 с.
2. **Герасимов В.Ф., Журавлёв В.В., Чернобай А.П., Хабаров И.А.** Исследование влияния температуры спекания АКМ на прочность порошков синтетических и природных алмазов // Сб. тез. докл. 8-ой Междунар. конф. «Углерод: фундаментальные проблемы науки, материаловедение, технология». Троицк: Тровант. 2012. С. 122–126.
3. **Чернобай А.П., Герасимов В.Ф., Журавлёв В.В., Хабаров И.А.** Разработка прессов горячего прессования с нагревом изделий прямым пропусканием постоянного тока в защитной среде // Сб. тез. докл. 7-ой Междунар. конф. «Углерод: фундаментальные проблемы науки, материаловедение, технология. Конструкционные и функциональные материалы (в том числе наноматериалы) и технологии их производства». Владимир: ВлГУ. 2010. С. 416–420.
4. **Sidorenko D.A., Zaitsev A.A., Kirichenko A.N. et al.** // Diamond Relat. Mater. 2013. V. 38. P. 59–62.
5. **Hui Chen, Chengchang Jia, Shangjie Li** // J Mater Sci. 2012. V. 47. P. 3367–3375.

# АДСОРБЦИЯ ВЕЩЕСТВ НА ПОВЕРХНОСТИ РАСШИРЕННОГО ГРАФИТА

**Гилязова И.Р.[1], Негуторов Н.В.[1], Пыхова Н.В.[2]**
[1]ФГБОУ ВПО «Южно-Уральский государственный университет» (национальный исследовательский университет), г. Челябинск, Россия;
[2]ФГБОУ ВПО «Челябинский государственный университет», г. Челябинск, Россия
e-mail: ilgina17@mail.ru

Определяющими условиями для получения прочных углеродных композиционных материалов (УКМ) являются развитая удельная поверхность наполнителя и ее высокое сродство со связующим. Начальной стадией взаимодействия связующего с поверхностью наполнителя в процессе получения УКМ является процесс адсорбции. Характер протекания адсорбционных процессов определяется величиной, химическим составом и структурными особенностями углеродной поверхности.

Терморасширенный графит (ТРГ) обладает значительной удельной поверхностью, достаточно высокой адсорбционной активностью по отношению к слабополярным органическим веществам и может являться перспективным наполнителем для углеродных композиционных материалов [1]. Кроме того, в отличие от других углеродных материалов (активные угли, коксы), ТРГ обладает достаточно однородной открытой доступной поверхностью [2]. Поверхность ТРГ формируется в результате процессов разрушения и окисления, происходящих при интеркаллировании и термохимическом расширении природного графита.

Удельная поверхность графита ГТ-1 в процессе термохимического расширения может увеличиваться в 1500 раз в сравнении с природным графитом (400 $м^2/г$ и 0,26 $м^2/г$ соответственно), а удельный объем возрастает в 70 раз [3]. Основной прирост удельной поверхности достигается увеличением площади доступных планарных плоскостей при расщеплении кристаллов графита. Однородная слабополярная поверхность таких плоскостей, предположительно, должна взаимодействовать, преимущественно, с неполярными веществами.

Ряд связующих, важных для получения углеродных композитов,представляют собой вещества с полярными функциональными группами, которые могут взаимодействовать главным образом с полярными адсорбционными центрами на поверхности ТРГ. Однако основная часть полярных функциональных групп ТРГ концентрируется на призматических гранях графитовых кристаллов, площадь поверхности которых незначительна. Можно предположить, что для формирования УКМ имеет значение взаимодействие не только на больших планарных, но и на призматических плоскостях.

В качестве исходного материала для получения ТРГ использовали природный явнокристаллический графит марки ГТ-1 Тайгинского месторождения. Терморасширенный графит получали путем интеркаллирования природного графита олеумом в присутствии перманганата калия. Полученный интеркаллированный графит промывали до нейтральной реакции, обезвоживали и подвергали термоудару путем быстрого нагрева (30 с) в муфельной печи при 900°С [4].

На состояние поверхности ТРГ может оказывать влияние кристаллическая структура графита. Нарушение кристаллической структуры графита, происходящее при получении ТРГ, может проявляться в увеличении количества дефектов планарной поверхности, выходов призматических граней при развороте плоскостей, а также других нарушений кристаллической структуры графита. Такие нарушения могут приводить к появлению дополнительного количества полярных функциональных групп на планарной поверхности и на боковых призматических гранях кристаллитов графита.

Исследование параметров кристаллической структуры графитов проводили на

рентгеновском дифрактометре марки D8 Advance фирмы BRUCHER. Образцы для рентгеновской съемки представляли собой порошки графита, наносимые тонким слоем на дно кюветы. Параметры рентгеноструктурных пиков отражения базисных плоскостей представлены в табл. 1.

***Таблица 1***

**Параметры рентгеноструктурных пиков отражения базисных плоскостей**

| Параметры | Исходный | Расширенный |
|---|---|---|
| Высота, I, % | 68 500 | 390 |
| Середина, I, % | 34 250 | 195 |
| Ширина, ° | 0,143 | 0,143 |
| $L_c$ | 22,55 | 22,55 |

Ширина пиков до и после расширения не претерпевает заметных изменений. Это указывает на отсутствие разворотов отдельных плоскостей в пределах отдельных пачек, развернутых относительно друг друга в объеме кристалла. Появление дополнительных, по сравнению с исходным графитом, пиков (рис. 1) указывает на некоторую аморфизацию кристаллической структуры графита. Слабость этих пиков подтверждает, что основные изменения кристаллической структуры связаны с расхождением пачек базисных плоскостей, а не с их разрушением. Следовательно, можно предположить, что увеличение количества базисных плоскостей, доступных адсорбируемым молекулам, не привело к заметному увеличению площади призматических граней кристаллитов. То есть основной прирост поверхности следует ожидать за счет увеличения доступных базисных плоскостей.

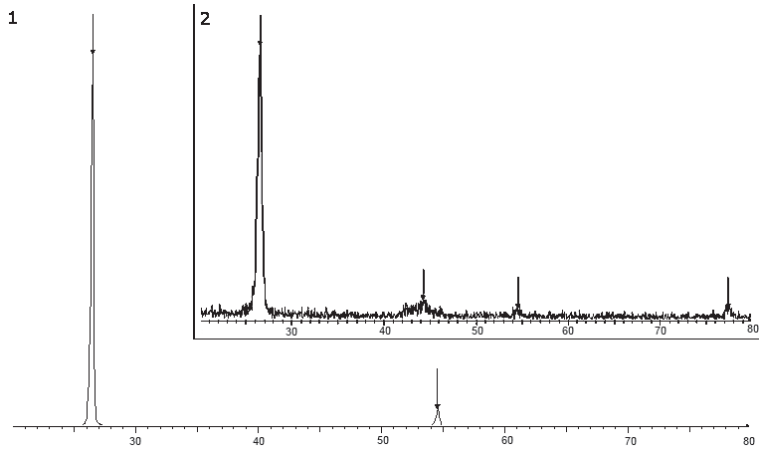



Рис. 1. Рентгенограммы исходного (1) и расширенного (2) графита.
По вертикали – интенсивность пика, по горизонтали – угол отражения

Заметных искажений параметров решетки при расширении графита не наблюдалось. Следовательно, количество дефектов строения графита, вызывающих образование неоднородного поля адсорбционных сил, которые могут способствовать адсорбции полярных веществ, невелико.

В целом, для разработки способа получения УКМ необходимо иметь представление о кинетических и термодинамических особенностях процесса адсорбции органических веществ. Особенности кинетики адсорбции индивидуальных веществ из жидкой фазы на поверхности ТРГ изучали волюмометрическим методом [5]. Навеску графита помещали в мерную колбу и термостатировали. Затем в мерную колбу добавляли термостатированную органическую жидкость и устанавливали измерительную пипетку. Через определенные промежутки времени регистрировали изменение уровня жидкости в пипетке. Измерения проводили при температурах 20°С и 30°С.

Кинетические кривые адсорбции неполярных и слабополярных веществ (бензола и

толуола) на поверхности ТРГ представлены на рис. 2. Для этих веществ, кривые выглядят подобно и состоят из двух участков. Первый – резкий восходящий, свидетельствующий о динамичном протекании адсорбции впервые минуты эксперимента. Второй, пологий почти горизонтальный участок, показывает, что величина адсорбции стремится к равновесному значению, однако за время проведения эксперимента (48 мин) равновесие не достигнуто. Для всех исследуемых веществ наблюдается уменьшение величины равновесной адсорбции с увеличением температуры, следовательно, адсорбция имеет физическую природу.

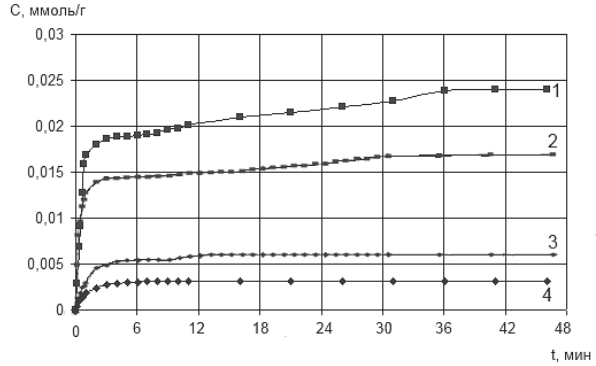



Рис. 2. Кинетические кривые адсорбции бензола (1, 4) и толуола (2, 3)
на поверхности ТРГ при температурах 20°С – кривые 1, 2; при 30°С – кривые 3, 4

По восходящему участку кинетических кривых были определены константы скорости адсорбции и энергию активации [6]. Зависимости, построенные в координатах $\ln C = f(t)$ хорошо ложатся на прямую, что позволяет классифицировать процесс адсорбции как процесс первого порядка по адсорбтиву. Энергия активации адсорбции бензола и толуола на поверхности ТРГ составляет 0,89 и 0,75 кДж/моль соответственно, что подтверждает высокое сродство поверхности ТРГ к бензолу и толуолу.

Кинетические кривые для полярных веществ (ацетон и этанол) имеют аналогичную форму, также состоят из двух участков. Энергия активации составила 0,64 кДж/моль для этанола и 1,95 кДж/моль для ацетона. Параметры процесса адсорбции бензола, толуола, этанола и ацетона представлены в табл. 2.

***Таблица 2***

**Параметры процесса адсорбции**

| Параметры | Бензол | | Толуол | | Этанол | | Ацетон | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| Дипольный момент, μ, D | 0 | | 0,37 | | 1,63 | | 2,72 | |
| t, °C | 20 | 30 | 20 | 30 | 20 | 30 | 20 | 30 |
| K, $*10^{-4}$ ммоль/с | 2,917 | 0,486 | 2,667 | 0,592 | 3,483 | 0,972 | 5,787 | 0,119 |
| Равновесная адсорбция (t = 1 ч), моль/г | 0,024 | 0,003 | 0,016 | 0,006 | 0,029 | 0,015 | 0,029 | 0,008 |
| Время достижения равновесия, мин | 36 | 5 | 30 | 5 | 3 | 8 | <2 | 5 |
| Энергия активации, кДж/моль | 0,89 | | 0,75 | | 0,64 | | 1,95 | |

Этанол и ацетон являются веществами обладающими полярностью, исходя из этого, можно предположить, что их адсорбция на поверхности ТРГ будет протекать с меньшими скоростями, чем для неполярного бензола и слабополярного толуола. Однако, если оценивать константы скорости начального участка кинетических кривых адсорбции видно, что скорость адсорбции ацетона и этанола выше чем у бензола и толуола. Константа скорости более полярного ацетона при 20°С более чем в 1,5 раза выше, чем у этанола и более чем в 2 раза больше чем у бензола и толуола. Однако, при увеличении температуры константа скорости процесса адсорбции ацетона существенно ниже, чем у бензола, толуола и этанола.

Для оценки величины равновесной адсорбции и теплоты адсорбции строили изотермы адсорбции бензола в гексане и толуола в гексане с концентрацией от 0,25 до 64 г/л. Адсорбцию

проводили при температурах 20°С, 30°С и 40°С. Результаты представлены в табл. 3.

*Таблица 3*

**Адсорбция растворов на поверхности ТРГ**

| С, г/л | Адсорбция, ммоль/г | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|
| | Бензол-гексан | | | Толуол-гексан | | |
| | 20°С | 30°С | 40°С | 20°С | 30°С | 40°С |
| 0,25 | 0,5600 | 0,2400 | 0,1600 | 0,5200 | 0,4280 | 0,2920 |
| 0,5 | 0,5970 | 0,3700 | 0,2700 | 0,7200 | 0,5400 | 0,4200 |
| 1 | 0,6470 | 0,4430 | 0,3275 | 0,7500 | 0,5600 | 0,4300 |
| 2 | 0,7005 | 0,5195 | 0,3654 | 0,7550 | 0,6300 | 0,4400 |
| 4 | 0,8093 | 0,6518 | 0,4382 | 0,8140 | 0,6688 | 0,4688 |
| 8 | 0,8105 | 0,6631 | 0,4399 | 0,8195 | 0,6697 | 0,4700 |
| 16 | 0,8132 | 0,6713 | 0,4405 | 0,8234 | 0,6814 | 0,4713 |
| 32 | 0,8285 | 0,7266 | 0,4599 | 0,8480 | 0,7056 | 0,4897 |
| 64 | 0,8296 | 0,7866 | 0,4862 | 0,8467 | 0,7246 | 0,5018 |

Адсорбцию растворов органических веществ на поверхности ТРГ проводили по следующей методике: навеску расширенного графита (0,05 г) помещали в плоскодонную колбу, заливали 20 мл раствора определенной концентрации и выдерживали при интенсивном перемешивании в течение часа. Графит отфильтровывали, а полученный раствор анализировали на рефрактометре полного внутреннего отражения типа РФ-456 (рефрактометр Аббе). По убыли концентрации раствора определяли величину адсорбции.

Адсорбция растворов бензола в гексане и толуола в гексане (табл. 3) на поверхности ТРГ характеризуется ярко выраженной зависимостью от температуры (при начальной концентрации бензола в гексане 0,25 г/л величина адсорбции уменьшается с 0,5600 ммоль/г при 20°С до 0,1600 ммоль/г при 40°С). Отсюда, адсорбция бензола в гексане и толуола в гексане на поверхности ТРГ, предположительно, имеет физическую природу и превышает величину адсорбции на природном графите на порядок.

По результатам табл. 3 были построены изотермы адсорбции растворов бензола в гексане, толуола в гексане. Изотермы адсорбции толуол-гексан на поверхности ТРГ подобны изотермам адсорбции бензол-гексан. Изотермы адсорбции растворов бензол-гексан при температурах 20°С, 30°С и 40°С представлены на рис. 3.

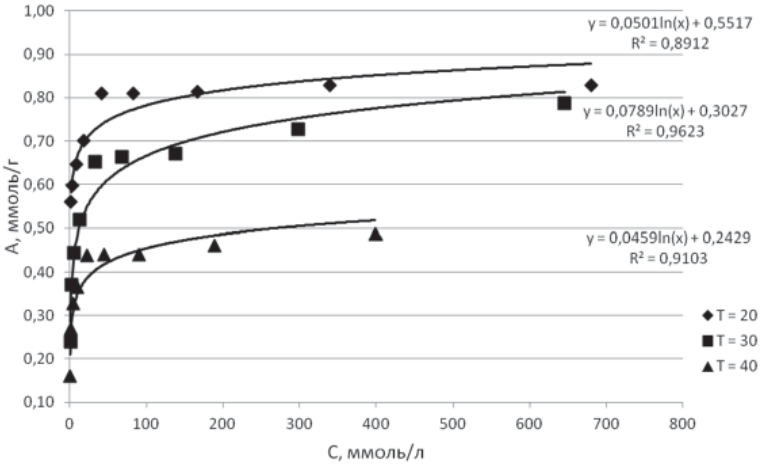



Рис. 3. Изотермы адсорбции растворов бензол-гексан при температурах 20°С, 30°С и 40°С

При всех температурах эксперимента изотермы имеют два выраженных участка: прямолинейный восходящий (область Генри) и пологий, переходящий в область адсорбционного равновесия. Резкое возрастание величины адсорбции в области низких

концентраций указывает на большое сродство поверхности ТРГ к адсорбтиву и на большое количество незанятых адсорбционных центров на его поверхности. Переходный параболический участок кривой, описываемый уравнением Фрейндлиха, на данных изотермах выражен слабо. Пологий участок наблюдается во всем интервале выбранных концентраций, при всех температурах эксперимента и свидетельствует о том, что насыщение поверхности ТРГ за время эксперимента (1 ч) не достигается.

Величина адсорбции бензола в гексане на поверхности ТРГ (t = 40°C) имеет существенно меньшее значение, чем при температурах 20°C и 30°C, и является следствием ускорения процесса десорбции молекул адсорбтива с поверхности ТРГ. Изостерическая теплота адсорбции, рассчитанная по экспериментальным изотермам при температурах 20°C, 30°C и 40°C составила 190 кДж/моль для бензола в гексане и 172 кДж/моль для толуола в гексане. Порядок величины теплоты адсорбции подтверждает физический характер адсорбции этих веществ на поверхности ТРГ [7].

Таким образом, зависимость параметров кинетических кривых и изотерм адсорбции от температуры указывает на физический характер адсорбции, что подтверждается низкими значениями величин энергий активации и теплот адсорбции.

Поверхность ТРГ не имеет большого количества специфичных адсорбционных центров. Величина адсорбции полярных и неполярных органических веществ на поверхности ТРГ имеет один порядок.

Исследованные вещества являются распространенными растворителями для изготовления УКМ. Их слабая адсорбция на поверхности ТРГ позволяет предположить, что в растворах на их основе, преимущественно, будут адсорбироваться вещества, имеющие более сложное молекулярное строение.

## ЛИТЕРАТУРА


1. **Фиалков А.С.** Межслоевые соединения графита и компоненты на его основе. М.: Аспект пресс. 1997. 718 с.;
   **Fialkov A.S.** Mezhsloevye soedinenija grafita i komponenty na ego osnove. M.: Aspekt press. 1997. 718 p. (in Russian).
2. **Киселев А.В., Яшин Я.И.** Адсорбционная газовая и жидкостная хроматография. М.: Химия. 1979. 288 с.;
   **Kiselev A.V., Jashin Ja.I.** Adsorbcionnaja gazovaja i zhidkostnaja hromatografija. M.: Himija. 1979. 288 p. (in Russian).
3. **Негуторов Н.В., Гилязова И.Р., Пыхова Н.В.** // Вестн. Инженерной школы Дальневосточного фед. ун-та. 2014. № 1. С. 60–66;
   **Negutorov N.V., Giljazova I.R., Pyhova N.V.** // Vestn. Inzhenernoj shkoly Dal'nevostochnogo fed. un-ta. 2014. N 1. P. 60–66 (in Russian).
4. **Финаенов А.И., Кольченко А.С., Яковлев А.В. и др.** // Вестн. Саратов. гос. техн. ун-та. 2011. № 2. С. 45–52;
   **Finaenov A.I., Kol'chenko A.S., Jakovlev A.V. i dr.** // Vestn. Saratov. gos. tehn. un-ta. 2011. N 2. P. 45–52 (in Russian).
5. **Чесноков Н.В., Кузнецов Б.Н., Микова Н.М., Дроздов В.А.** // Рос. хим. журн. 2006. Т. 50. № 1. С. 75–78;
   **Chesnokov N.V., Kuznecov B.N., Mikova N.M., Drozdov V.A.** // Ros. him. zhurn. 2006. V. 50. N 1. P. 75–78 (in Russian).
6. **Эммануэль Н.М., Кнорре Д.Г.** Курс химической кинетики. Учебник для хим. фак. ун-тов. М.: Высш. шк. 1984. 463 с.;
   **Jemmanujel' N.M., Knorre D.G.** Kurs himicheskoj kinetiki. Uchebnik dlja him. fak. un-tov. M.: Vyssh. shk. 1984. 463 p. (in Russian).
7. **Адамсон А.** Физическая химия поверхностей. М.: Мир. 1979. 567 с.;
   **Adamson A.** Fizicheskaja himija poverhnostej. M.: Mir. 1979. 567 p. (in Russian).

# АНАЛИЗ СПЕКТРАЛЬНОЙ ПЛОТНОСТИ МОЩНОСТИ ШЕРОХОВАТОСТИ ОТПОЛИРОВАННОЙ АЛМАЗНОЙ ПОВЕРХНОСТИ

**Голованов А.В.[1, 2], Бормашов В.С.[1], Волков А.П.[1], Тарелкин С.А.[1], Буга С.Г.[1], Бланк В.Д.[1]**

([1]ФГБНУ «Технологический институт сверхтвердых и новых углеродных материалов», г. Москва, г. Троицк, Россия;
[2]ФГАОУ ВПО «Московский физико-технический институт (государственный университет»), г. Долгопрудный, Московская обл., Россия)
e-mail: anton.golovanov2012@gmail.com

Синтетический алмаз зарекомендовал себя в качестве материала для электроприборов в частности, силовых диодов Шоттки [1]. Понимание и контроль процессов, происходящих при синтезе алмаза методом роста при высокой температуре и давлении (HPHT) [2–3] отражается в воспроизводимости электронных свойств кристаллов [4–5]. При формировании контакта Шоттки важна чрезвычайная гладкость алмазной поверхности, так как неровности усиливают электрическое поле, снижая пробивные характеристики диода. Для создания воспроизводимой технологии алмазной электроники требуются методы подготовки поверхности кристалла и контроля её рельефа.

В работе исследовались алмазные подложки, применяемые для изготовления диодных структур – их поверхности для контакта Шоттки. Монокристаллы алмаза типа IIb были выращены в ФГБНУ ТИСНУМ методом температурного градиента на затравке при высоком давлении и температуре (HPHT). Методом лазерной резки из них были вырезаны прямоугольные пластины. Они были механически отполированы на полировальном круге. Затем на подложках методом химического осаждения из газовой фазы (CVD) были выращены плёнки низколегированного алмаза. Поверхности CVD-плёнки тоже были отполированы, с различными размерами зерна абразива, прижимами, скоростями вращения и направлениями обработки. После полировки поверхности подложек были исследованы на сканирующем зондовом микроскопе Ntegra Prisma Basic.

Атомно-силовая микроскопия является самым мощным и многосторонним методом исследования поверхности на наноуровне. Единого подхода к описанию рельефа поверхности не существует. Чаще всего для статистического описания профиля поверхности рассчитывается среднеквадратичная шероховатость $R_{RMS}$ (ISO 4287/1). Так как в ходе АСМ эксперимента производится дискретное измерение функции рельефа на участке поверхности с ограниченным разрешением, то параметр $R_{RMS}$ несет информацию о шероховатости поверхности в масштабе от шага перемещения зонда микроскопа до размера кадра сканирования. Таким образом, получаемое значение шероховатости становится масштабно-зависимым. Это не позволяет использовать $R_{RMS}$ как единую характеристику шероховатости поверхности. Кроме того, $R_{RMS}$ не содержит информации о пространственном распределении неоднородностей.

Для описания пространственной структуры поверхности используется функция спектральной плотности мощности шероховатости *PSD(v, u)*, которая вычисляется через дискретное преобразование Фурье двухмерной функции высоты поверхности *Z(X, Y)*:

$$C(\nu_k, u_q) = \frac{1}{N_x N_y} \sum_{n=0}^{N_x-1} \sum_{m=0}^{N_y-1} Z(X_n, Y_m) \exp\left[-i2\pi\left(X_n \nu_k + Y_m u_q\right)\right], \quad (1)$$

$$X_n = \frac{n}{N_x} L_x, Y_m = \frac{m}{N_y} L_y, \quad (2)$$

$$\nu_k = \frac{k}{L_x}, u_q = \frac{q}{L_y}, \quad (3)$$

$$PSD(\nu_k, u_q) = \frac{\left|C(\nu_k, u_q)\right|^2}{\Delta\nu_k \cdot \Delta u_q}, \quad (4)$$

$$\Delta\nu_k = \frac{1}{L_x}, \Delta u_q = \frac{1}{L_y}, \quad (5)$$

где $N_x$, $N_y$ – размеры АСМ-скана в точках;
$L_x$, $L_y$ – линейные размеры скана;
$\nu$, $u$ – пространственные частоты.

Спектральный подход позволяет обнаружить выделенные направления в структуре поверхности. Для изотропных поверхностей одномерная спектральная плотность мощности шероховатости рассчитывается усреднением двумерной *PSD* по всем пространственным направлениям:

$$PSD(f) = \sum_{f_i \le \sqrt{\nu_k^2 + u_q^2} < f_i + \Delta f} \frac{PSD(\nu_k, u_q)}{2\pi}. \quad (6)$$

Зависимости спектральной плотности мощности от пространственной частоты $f$ определяется рельефом поверхности и позволяет производить комплексный анализ нескольких сканов одной поверхности на различных пространственных масштабах. Эффективное значение шероховатости поверхности может быть получено интегрированием функции *PSD*:

$$\sigma_{eff} = 2 \cdot \pi \int_{f_{\min}}^{f_{\max}} PSD(f) \cdot f df, \quad (7)$$

где $f$ – пространственная частота.

Пределы интегрирования $f_{\min}$ и $f_{\max}$ выбираются таким образом, чтобы исключить зависимость шероховатости от размера АСМ-скана и шага перемещения зонда и определяются конкретной задачей [6]. Эта методика широко используется для исследования поверхности оптических стекол [7–8] и других наноструктурированных поверхностей. По ней создан ГОСТ Р 8.700-2010 «Методика измерений эффективной высоты шероховатости поверхности с помощью сканирующего зондового атомно-силового микроскопа».

В работе рассчитаны среднеквадратичные шероховатости, исследована спектральная зависимость функций плотности мощности шероховатости и на её основе определены значения эффективной шероховатости для АСМ-сканов поверхностей CVD-плёнок, отполированных в различных режимах.

## ЛИТЕРАТУРА


1. **Bormashov V.S., Volkov A.P., Tarelkin S.A. et al.** Large Area Sottky Diamond Diodes for High Power and Fast Switching Applications // Proceedings of 2013 MRS Fall Meeting & Exhibit. Boston. 2013. P. 248.
2. **Wentorf R.H.** // J. Phys. Chem. 1971. V. 75. N 12. P. 1833–1837.
3. **Blank V.D., Kuznetsov M.S., Nosukhin S.A. et al.** // Diamond and Related Mater. 2007. V. 16. P. 800–804.
4. **Blank V.D., Buga S.G., Terentiev S.A. et al.** // Phys. Sat. Sol. (b). 2007. V. 244. N. 1. P. 413–417.
5. **Буга С.Г., Бланк В.Д., Терентьев С.А. и др.** // ЖЭТФ. 2007. Т. 131. С. 662–667;
   **Buga S.G., Blank V.D., Terent'ev S.A. i dr.** // ZhJeTF. 2007. V. 131. P. 662–667 (in Russian).
6. **Занавескин М.Л., Занавескина И.С., Рощин Б.С. и др.** // Вестник московского университета. Серия 3. Физика. Астрономия. 2006. Т. 3. С. 80–82;
   **Zanaveskin M.L., Zanaveskina I.S., Roshhin B.S. i dr.** // Vestnik moskovskogo universiteta. Serija 3. Fizika. Astronomija. 2006. V. 3. C. 80–82 (in Russian).
7. **Арутюнов П.А., Толстихина А.Л., Демидов В.Н.** // Заводская лаборатория. Диагностика материалов. 1998. Вып. 65. № 9. С. 27–37;
   **Arutjunov P.A., Tolstihina A.L., Demidov V.N.** // Zavodskaja laboratorija. Diagnostika materialov. 1998. Vyp. 65. N 9. P. 27–37 (in Russian).
8. **Senthilkumar M., Sahoo N.K., Thakur S., Tokas R.B.** // Appl. surface science. 2005. V. 252. N 5. P. 1608–1619.

# ПРИМЕНЕНИЕ ЭМИССИОННЫХ КАТОДОВ НА ОСНОВЕ УГЛЕРОДНЫХ НАНОТРУБ В СИСТЕМЕ ИОНИЗАЦИИ ВОЗДУХА С ОБРАЗОВАНИЕМ ОТРИЦАТЕЛЬНЫХ ИОНОВ КИСЛОРОДА

**Гусельников А.В.[1], Окотруб А.В.[1], Асанов И.П.[1], Булушева Л.Г.[1], Квашнин А.Г.[2]**
([1]ФГБУН Институт неорганической химии им. А.В. Николаева СО РАН,
г. Новосибирск, Россия;
[2]Конструкторско-технологический институт вычислительной техники СО РАН,
г. Новосибирск, Россия)
e-mail: artemg@ngs.ru

Проведено экспериментальное исследование возможности создания аэроионизационной лампы с металлопленочным анодом для генерации отрицательных ионов кислорода. Суть проведенного эксперимента заключается в следующем: электроны, эмитированные катодом, под действием разности потенциалов между анодом и катодом ускоряются в вакуумной камере и ударяют в титановый анод, генерируя вторичные электроны, которые выходят с противоположной стороны в воздух, и ионизируют его, приводя к образованию положительных и отрицательных ионов кислорода.

Для получения отрицательных аэроионов необходимо было обеспечить эмиссию в воздух низкоэнергетических вторичных электронов (~1–4 эВ), что должно было привести к образованию отрицательных ионов молекул кислорода. При этом ионы других газов, входящих в воздух (водород, азот, аргон), ионы других примесных атомов воздуха, а так же окислы этих элементов и озон не должны образовываться, т. к. энергия их сродства к электрону лежит за пределами указанного диапазона. В варианте конструкции ионизатора с пленочным анодом энергия эмитируемых электронов зависит от энергии первичных электронов, материала и толщины анода, угла падения первичных электронов и химической структуры приповерхностного слоя материала анода. Автоэмиссионные катоды на основе углеродных нанотрубок (УНТ) по сравнению с традиционными катодами имеют ряд таких преимуществ, как низкие значения пороговых напряжений, высокие плотности тока, высокая механическая прочность нанотрубок при заданных величинах аспектного отношения (отношение длины к диаметру), возможность контроля их распределения на поверхности катода, а также термическая и химическая стабильность. Отсутствие высокой температуры вблизи поверхности катода позволило его использовать вблизи чувствительного к температуре металлопленочного анода.

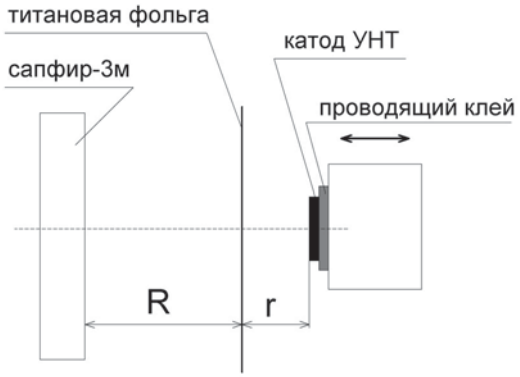



Рис. 1. Схема ионизационной лампы

Эксперименты проводились на лабораторном стенде исследования полевой эмиссии, разработанном в ЗАО Карси и Институте неорганической химии СО РАН. Функциональная

схема эксперимента представлена на рис. 1. Катод, состоящий из многослойных углеродных нанотрубок, синтезированных в Институте неорганической химии СО РАН методом электродугового испарения графита закреплялся на металлический подложкодержатель проводящим серебряным клеем (рис. 1). В качестве анода использовалась титановая фольга, толщиной 5 мкм. Расстояние между катодом и анодом регулировалось перемещением штока подложко-держателя с помощью микрометрической подвижки измерительной камеры. Электроны, эмитированные катодом, под действием разности потенциалов между анодом и катодом ускоряются в вакуумной камере, и сталкиваются с титановым анодом, рождая вторичные электроны, которые в свою очередь рассеиваются до энергии 5–10 эВ и выходят с противоположной стороны титанового анод в воздух. Вторичные электроны низкой энергии, испускаемые анодом со стороны атмосферы, ионизируют воздух, образуя положительные и отрицательные ионы молекул воздуха. Концентрация отрицательных ионов, относящихся к кислороду $O_2^-$ в несколько раз выше, чем положительных.

На рис. 2 представлено изображение поверхности катода из УНТ и его автоэмиссионная характеристика.

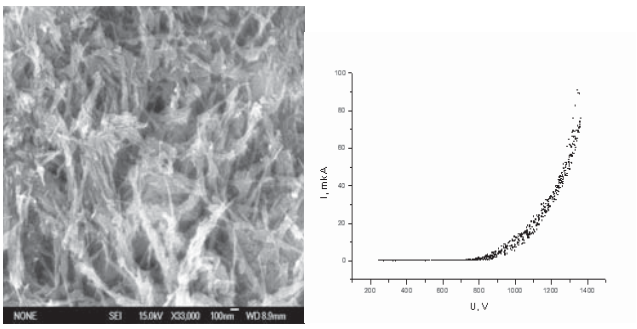



Рис. 2. Изображение поверхности катода из УНТ (слева) и его автоэмиссионная характеристика (справа)

Измерены зависимости концентрации аэроионов от прикладываемого напряжения, от расстояния между анодом и счетчиком аэроионов, от запирающего напряжения сетки, расположенной между анодом и счетчиком и от наличия слоя окиси магния на наружной поверхности пленки анода. В проведенных экспериментах выявились следующие результаты: концентрация аэроионов возрастает при увеличении напряжения между катодом и пленочным анодом, оптимальное расстояние от поверхности выхода электронов, при котором концентрация отрицательных ионов достигает максимума составляет 20–50 мм; дополнительное электрическое поле напряженностью ±200 В изменяет отношение отрицательных и положительных ионов; нанесение на поверхность пленочного анода тонкого слоя MgO. На основе совокупности полученных данных показана принципиальная возможность создания нового типа ионизатора воздуха, обеспечивающего управление относительным содержанием аэроионов разного типа и заданной концентрации без образования озона.

# МОДЕЛИРОВАНИЕ ПРОЦЕССА ОКИСЛЕНИЯ АНТРАЦЕНОВОЙ ФРАКЦИИ МЕТОДОМ КОНЕЧНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ

**Дмитриев А.В., Морданов С.В.**
(ОАО «Восточный научно-исследовательский углехимический институт»,
г. Екатеринбург, Россия)
e-mail: av.dmit.10.10@gmail.com

Антраценовая фракция (АФ) главным образом состоит из ароматических соединений с числом бензольных колец от трех до пяти и незначительного количества соединений с меньшим (два) и большим (свыше пяти) числом колец. В отличие от пека АФ не содержит твёрдых включений α1-фракции. Эти факты делают данный материал перспективным для получения углеродных волокон и пористых углеродных материалов [1, 2]. Одна из основных стадий подготовки прекурсоров для получения углеродных материалов – процесс окисления АФ. Экспериментально процесс окисления изучался многими исследователями [1, 3]. По современным представлениям механизм уплотнения углеводородов пека в процессе термоокисления состоит из двух основных видов реакций: первый – взаимодействие кислорода с алифатическим водородом, второй – с ароматическим водородом. Количество алифатического водорода уменьшается при термоокислении [4, 5]. В настоящее время доказано, что до температуры 300°С превращения связаны исключительно с процессом окисления, при более высоких температурах, дополнительный вклад вносят термические превращения [6]. Во всех работах, посвящённых изучению процессов окисления пеков и антраценовой фракции, отмечался нелинейный ускоряющийся рост α1-фракции, как при низких температурах (до 300°С), так и при более высоких температурах. Несмотря на огромное количество экспериментальных работ до сих пор остаётся открытым вопрос о механизме процесса окисления, в частности открыт вопрос – реакция окисления протекает в объёме расплава или в газовой фазе [3]. Ответ на этот вопрос может быть получен при исследовании процесса физической абсорбции кислорода расплавом пека. Экспериментальное получение такой информации представляется проблематичной.

Данная задача может быть решена средствами вычислительной гидродинамики, позволяющей применять метод конечных элементом к задачам многофазных потоков с учётом массо- и теплообмена. Задачи такого класса решаются с помощью модели объемов текучих сред (англ. – Volume of Fluid Model, VOF) [7]. Данная модель предназначена для моделирования течений с границей раздела. Основное ее отличие от других многофазных моделей в том, что дополнительно к основным уравнениям движения жидкости (уравнениям сохранения количества движения и массы, т. е. уравнению Навье – Стокса), рассматривается уравнение для определения объёмного содержания фаз. Процесс диффузии кислорода через пограничный слой моделировался в рамках модели Хигби [8], коэффициенты диффузии рассчитывали по уравнению Эйнштейна – Стокса.

Общая последовательность решения задачи методами вычислительной гидродинамики сводится к следующим этапам: 1 – создание геометрический модели (вычерчивается 3D модель аппарата в масштабе 1:1); 2 – построение конечноэлементной сетки; 3 – создание расчетной схемы, включающей граничные условия, свойства материалов и т. д.; 4 – выбор физико-математической модели, описывающей природу моделируемого процесса, и методики; 5 – проверка адекватности физико-математической модели по экспериментальным данным; 6 – расчет задачи с помощью созданной физико-математической модели; 7 – анализ результатов расчета. В качестве барботёра моделировался аппарат, представляющий собой цилиндрический сосуд с плоским днищем диаметром 360 мм и высотой, обеспечивающей уровень АФ до подачи барботажного воздуха 1000 мм. При моделировании считали, что давление над расплавом равно

атмосферному. Данное условие позволяет предполагать, что соединения, образующиеся в результате реакций в газовой фазе, уносятся за пределы реактора и не оказывают влияние на процесс окисления расплава.

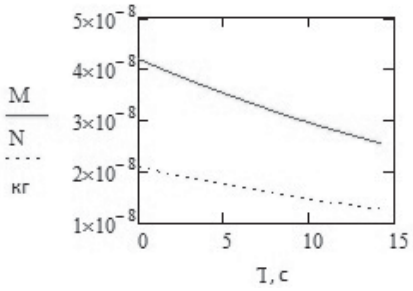



Рис. 1. Изменение количества кислорода в пузыре при всплытии для начального давления кислорода 22 кПа (M) и 11 кПа (N)

В результате численного моделирования установлено, что с увеличением скорости истечения происходит рост геометрических размеров пузырька, и, кроме того, усиливается тенденция к объединению исходных пузырьков в более крупные. Избыточное давление газов внутри пузыря для всех рассмотренных случаев невелико и составляет около 18–22 Па. На рис. 1 представлена зависимость изменение количества кислорода в пузыре во время всплытия, скорость истечения воздуха в расплав составляла 0,3 м/с, средний диаметр пузыря 7 мм, время всплытия 14,3 с.

Полученные данные позволили оценить коэффициент массоотдачи $kL$ = 4,63·10$^{-5}$ м/с и время диффузии через пограничный слой $tD = D/kL^2$ = 0,079 с, где $D$ – коэффициент диффузии кислорода в расплаве АФ.

Для того, что бы понять имеем мы дело с быстрыми или медленными реакциями необходимо сравнить время химических превращений с временем диффузии через пограничный слой обусловленной физической абсорбцией [8]. По данным работы [6] время окисления АФ в зависимости от количества подаваемого воздуха длится от нескольких часов до десятков часов. Из этих данных следует, что массообмен между газовой и жидкой фазами имеет характер физической абсорбции, так как $tD$ много меньше времени химической реакции. Суммарный коэффициент массопередачи равен коэффициенту физической абсорбции $kL$. Поэтому химическими реакциями в пограничном слое можно пренебречь. Таким образом, кислород в результате физической абсорбции поступает в объём расплава АФ, где и происходит процесс окисления.

Рассмотрение процесса окисления как результат физической абсорбции без учёта химических реакций в пограничном слое позволяет объяснить экспериментальный факт более быстрого окисления пека по сравнению с окислением АФ. На первый взгляд это кажется невероятным, так как при переходе от АФ к пеку вязкость увеличивается почти в 100 раз и коэффициент диффузии кислорода в АФ составляет 1,68·10$^{-10}$ м$^2$/с, а в пеке 3,07·10$^{-12}$ м$^2$/с. Полученные зависимости перехода кислорода в расплав (рис. 1) с высокой точностью апроксимируются уравнением:

$$M = V\frac{P_0}{R_g T}M_{O_2}\left(1-\exp\left(-2\sqrt{\frac{k_B T}{6\pi\frac{d}{u}\mu R_{O_2}}tD}\frac{S}{V}\right)\right), \qquad (1)$$

где $V, S, d$ – объём, поверхность пузыря и диаметр;
$P_0$ – начальное парциальное давление кислорода;
$R_g$ – газовая константа;
$T$ – температура;
$M_{O_2}$ – молекулярная масса кислорода;
$k_B$ – постоянная Больцмана;
$u$ – скорость всплытия;
$\mu$ – вязкость.

Из представленной зависимости видно, что количество кислорода перешедшего в расплав уменьшается с уменьшением $P_0$. В то же время, вязкость входит в экспоненту и при больших значениях практически перестаёт оказывать влияние на переход кислорода.

При 300°С давление насыщенных паров пека близко к нулю, в то же время для АФ данная температура практически равна температуре кипения и давление насыщенных паров равно атмосферному. Испарение легко летучих соединений в объём пузыря приводит к уменьшению парциального давления кислорода. Нельзя исключать и возможность химического взаимодействия части кислорода в газовой фазе, что так же приводит к уменьшению содержания кислорода. Так, для пека количество кислорода перешедшего от одного пузыря составит $2{,}72 \cdot 10^{-9}$ кг при начальном парциальном давлении кислорода 22 кПа, в тоже время для АФ при $P_0$ = 2,2 кПа $1{,}6 \cdot 10^{-9}$ кг, а при $P_0$ = 0,22 кПа только $1{,}6 \cdot 10^{-10}$ кг. Естественно, что скорость реакции, проходящей в объёме, должна быть прямо пропорциональной количеству кислорода, поступившему в жидкую фазу.

Остаётся вопрос – по диффузионному или кинетическому режиму протекают реакции в жидкой фазе. Для решения данной задачи необходимо задать модель окисления, другими словами последовательность реакций и выделить наиболее медленные, так как именно они будут определять режим окисления. Исследование процессов окисления термостойких полимеров содержащих группы $CH_3$ и $CH_2$ показали, что алифатические группы окисляются значительно легче чем ароматические. Процесс окисления может быть разбит на две части, так же как и при окислении АФ [9]. На первой стадии наблюдается уменьшение количества метильных групп и накапливание альдегидных групп CHO, концентрация которых проходит через максимум. Окисление полимеров, содержащих $CH_3$ группы, протекает с самоускорением (автокатализ). Промежуточными соединениями ответственными за автокатализ являются альдегидные группы CHO, образующиеся из метильных. Окисление альдегидных групп приводит к образованию дополнительных радикалов ответственных за ускорение процесса. Таким образом, при окислении наблюдается появление нескольких типов радикалов OH, $HO_2$ и X. При более глубоком окислении наблюдается разрушение ароматических групп за счёт взаимодействия X радикалов с кислородом данная стадия нами не рассматривалась. Наряду с альдегидным источником дополнительных свободных радикалов могут возникать и другие промежуточные соединения, образующиеся при окислении и соответственно появляться более сложные углеродсодержащие радикалы. Поэтому данную схему нужно рассматривать как первое приближение процессов окисления. В общем виде данная схема выглядит следующим образом.

$$XCH_3 + O_2 \rightarrow XCHO + H_2O, \quad (2)$$
$$XCHO + O_2 \rightarrow X + CO + HO_2, \quad (3)$$
$$XCH_3 + HO_2 \rightarrow XCH_2 + {}_2HO, \quad (4)$$
$$XCH_3 + HO \rightarrow XCH_2 + H_2O, \quad (5)$$
$$XCH_2 + O_2 \rightarrow XCHO + HO, \quad (6)$$
$$XCH_2 + HO_2 \rightarrow XCHO + HO. \quad (7)$$

В работе [9] отмечалось, что при жидкофазном окислении полимеров наибольшее время занимает процесс образования радикалов ((2), (6)). Чрезвычайно низкая скорость данных процессов затрудняет количественные измерения и изучение детального механизма. Реакции взаимодействия радикалов с молекулами полимеров ((4), (5), (7)) достаточно хорошо изучены и установлено, что скорости этих реакций на несколько порядков превышают скорости реакций зарождения радикалов [9]. Поэтому для выяснения режима окисления АФ достаточно проанализировать процесс растворения кислорода в жидкой фазе. Как уже отмечалось, скорость абсорбции в нашем случае должна определяться уравнением физической абсорбции $V = kL(C_{gr} - C_0)$, где $C_{gr}$ – концентрация кислорода на границе раздела фаз; $C_0$ – концентрация кислорода в жидкой фазе. Концентрация кислорода в жидкой фазе ($C_0$) может быть определена из уравнения мгновенного материального баланса:

$$kL_0(C_{gr} - C_0) = FR + F\frac{dC_0}{dt}, \quad (8)$$

где $F$ – объём жидкости на единицу поверхности раздела фаз.

Существование второго члена в правой части уравнения обусловлено двумя причинами. В самом начале процесса $C_0 = 0$ и соответственно скорость реакции $R = 0$. В начальный период времени будет происходить накопление непрореагировавшего кислорода. Этот процесс приходит к равновесию, когда скорость реакции равна скорости абсорбции:

$$V = kL_0(C_{gr} - C_0) = FR. \quad (9)$$

Конечно, $R$ определяется всеми реакциями, протекающими в жидкой фазе, но так как скорости вторичных реакций на несколько порядков больше можно считать, что $R$ – это скорость взаимодействия с кислородом. Поэтому в дальнейшем будем анализировать только концентрацию кислорода в жидкой фазе.

Движущая сила диффузионного процесса определяется разностью концентрации кислорода на границе и равновесной концентрацией в жидкости ($C_{gr}-C_{rav}$). Движущая сила химической реакции ($C_0-C_{rav}$) определяется разностью концентраций кислорода, растворённого в данный момент, и равновесным значением. Относительная величина двух частей, из которых состоит общая движущая сила, зависит от относительных удельных скоростей двух процессов. Таким образом, два процесса протекают последовательно, общая движущая сила практически полностью используется тем из них, у которого наименьшая удельная скорость. В случае диффузионного режима, когда скорость химической реакции намного больше скорости абсорбции, выполняться условие:

$$FR(C_{gr} - C_{rav}) >> kL_0(C_{gr} - C_{rav}). \quad (10)$$

Т. е. в объёме жидкости за счёт химической реакции поддерживается концентрация кислорода, близкая к равновесному значению $C_0 > C_{rav}$ и $C_{gr}-C_0 >> C_0-C_{rav}$. Скорость абсорбции будет определяться выражением: $V = kL(C_{gr}-C_0)$. В противном случае реакция окисления настолько медленная, что она полностью использует движущую силу процесса и $C_{gr}-C_0 << C_0-C_{rav}$. В данном случае жидкая фаза насыщена кислородом и $C_0 > C_{gr}$. Скорость абсорбции кинетического режима определяется выражением:

$$V = FR(C_{gr} - C_0). \quad (11)$$

Так как в экспериментах по окислению АФ не обнаружено заметного содержания кислорода в жидкой фазе, можно считать, что окисление проходит по диффузионному режиму. Из проведённых рассуждений следует, что в случае кинетического режима скорость окисления: 1 – не зависит от площади поверхности раздела фаз; 2 – не зависит от $kL$; 3 – пропорциональна скорости реакции взаимодействия кислорода алифатическими группами. Данные особенности кинетического режима дополнительно доказывают, что режим окисление АФ диффузионный. Действительно для диффузионного режима можно выделить следующие особенности: 1 – скорость абсорбции пропорциональна поверхности раздела фаз; 2 – определяется коэффициентом физической абсорбции; 3 – не зависит от скоростей химических реакций. Эти факты были многократно подтверждены экспериментально [3]. Для составления кинетических уравнений будем считать, что метильные группы закреплены на больших фрагментах и их диффузией можно пренебречь. Через АФ диффундирует кислород и побочные продукты OH, $HO_2$, CO и $H_2O$. Второе важное приближение – метильные группы равномерно распределены по жидкой фракции и не влияют друг на друга. Если кинетика контролируется диффузией [10], то скорость взаимодействия кислорода с активными центрами можно представить в виде:

$$K = 4\pi R_m D N_A, \quad (12)$$

где $R_m$ – сумма радиусов взаимодействующих частиц;
$D$ – коэффициент диффузии подвижной частицы;
$N_A$ – число Авогадро.

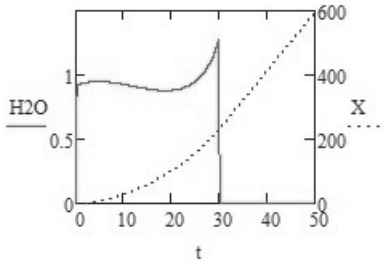



Рис. 2. Временные зависимости концентрации воды и радикалов X (мол/м$^3$) от времени (ч)

В результате расчётов получены временные зависимости концентраций $XCH_3$, $XCH_2$, XCHO и X. Обнаружено, что $XCH_2$ и XCHO проходят через максимум и в то же время наблюдается нелинейный рост концентрации радикалов X. Наибольший интерес представляют данные по выходу $H_2O$ и CO, так как могут быть измерены экспериментально. На рис. 2 представлены временные зависимости концентрации воды и радикалов от времени.

Применение средств вычислительной гидродинамики позволило качественно описать процесс окисления АФ. Для получения количественной информации необходимо проведение расчётов и измерение количества кислорода, выхода $H_2O$ и CO на конкретном барботажном реакторе.

## ЛИТЕРАТУРА


1. **Menéndez R., Granda M., Kandiyoti R. et al.** Development of a new generation of coal-derived environmentally friendly pitches. Luxembourg: Publications Office of the European Union, 2010. 139 p.
2. **Díez N., Álvarez P., Santamaría R. et al.** Optimisation of the melt-spinning of anthracene oil-based pitch for isotropic carbon fibre preparation. Fuel Processing Technology. 2012. V 93. N 1. P. 99–104.
3. **Сидоров О.Ф.** // Кокс и химия. 2004. № 6. С. 24–31;
   **Sidorov O.F.** // Koks i himija. 2004. N 6. P. 24–31 (in Russian).
4. **Fernández J.J., Figueiras A., Granda M. et al.** // Carbon. 1995. V. 33. N 3. P. 295–307.
5. **Manocha L.M., Patel M., Manocha S.M. et. al.** //Carbon. 2001. V. 39. N 5. P. 663–671.
6. **Белкина Т.В., Лурье М.В., Степаненко М.А.** // ХТТ. 1981. № 4. С. 143–149;
   **Belkina T.V., Lur'e M.V., Stepanenko M.A.** // HTT. 1981. N 4. P. 143–149 (in Russian).
7. **Pozrikidis C.** Fluid Dynamics: Theory, Computation, and Numerical Simulation. Second Edition. NY: Springer Science+Business Media, LLC. 2009. 773 p.
8. **Асарита Дж.** Массопередача с химической реакцией. Л.: Химия, Ленингр. отд-ние. 1971. 223 с.;
   **Asarita Dzh.** Massoperedacha s himicheskoj reakciej. L.: Himija, Leningr. otd-nie. 1971. 223 p. (in Russian).
9. **Шляпников Ю.А., Кирюшкин С.Г., Марьин А.П.** Антиокислительная стабилизация полимеров. М.: Химия. 1986. 253 с.;
   **Shljapnikov Ju.A., Kirjushkin S.G., Mar'in A.P.** Antiokislitel'naja stabilizacija polimerov. M.: Himija. 1986. 253 p. (in Russian).
10. **Воробьев А.Х.** Диффузионные задачи в химической кинетики. М.: МГУ. 2003. 98 с.;
    **Vorob'ev A.H.** Diffuzionnye zadachi v himicheskoj kinetiki. M.: MGU. 2003. 98 p. (in Russian).

# МИКРОСТРУКТУРА УГЛЕРОДНЫХ МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ КАМЕННОУГОЛЬНОГО ПЕКА, ОКИСЛЕННОГО НА ПОВЕРХНОСТИ ЛИСТОЧКОВ ТРГ

**Дмитриев А.В.**
(ФГБОУ ВПО «Челябинский государственный университет», г. Челябинск, Россия)
e-mail: admitriev@csu.ru

Самоспекающийся углеродный материал на основе каменноугольного пека, отвержденного кислородом воздуха в интервале 250–300°С на поверхности листочков терморасширенного графита относится к частично графитирующимся и имеет межплоскостное расстояние 3,4 нм [1, 2]. Состав шихты для получения самоспекающегося углеродного материала включает пух терморасширенного графита (ТРГ) и среднетемпературный каменноугольный пек. Содержание пека на порядок превышает содержание ТРГ, и свойства материала определяются характером коксования тонких слоев отвержденного пека. Самоспекание слоев пека при коксовании зависит от температуры окислительной обработкой каменноугольного пека в тонких пленках. В процессе коксования переход пека в пластичное состояние происходит с сохранением формы заготовки. Это объяснено действием каркаса из листочков ТРГ, удерживающего размягченный каменноугольный пек от выделения на поверхность заготовок. Интенсивность газовыделения при деструкции окисленного пека оказывается недостаточной для раздвижения частиц при коксовании материала и образования пор в нем. При температуре окислительной обработки шихты меньше 250°С материал коксуется с расплыванием формы заготовки и образованием крупнопористой коксоподобной структуры. Увеличение температуры окислительной обработки выше 300°С приводит к коксованию без усадки и спеканию с образованием непрочного и неплотного материала. Характер спекания и кристаллическая структура закоксованных и графитированных материалов после обжига и графитации характеризуют процессы структурных преобразований под действием температуры окислительной обработки в тонких пленках.

## ПОДГОТОВКА ШИХТЫ И ПРИГОТОВЛЕНИЕ ЛАБОРАТОРНЫХ ОБРАЗЦОВ УГЛЕРОДНЫХ МАТЕРИАЛОВ

Образцы углеродных материалов приготавливали по методике, изложенной в [1, 2]. Исходными материалами были среднетемпературный пек и пух расширенного термоударом окисленного природного явнокристаллического графита марки ОГ4. Пух терморасширенного графита получали термоударом при температуре ~1000°С. Частицы порошка ТРГ имеют форму длинных изогнутых цилиндров с регулярной гофрированостью, расстояния между складками гофра на порядок меньше диаметра расширенных до цилиндрической формы частиц. Гофрированность образована схождением торцов листочков графита к внешней поверхности цилиндра. Можно полагать, образование участков общего скрепления связано со снижением внутрипорового давления в приповерхностном слое интеркалированной чешуйки при расширении. Внутренние пузырьки открыты к поверхности складок, соответственно их размеры увеличиваются к центру частиц. На микрофотографиях размеры пузырей составляют преимущественно от 1 до 10 мкм. При сжатии порошка ТРГ поры схлапываются. Так как направление сжатия не совпадает с нормалью к оси вермикулятивных частиц, то после схлапывания частицы образуют тонкие протяженные полоски в составе графитовой фольги.

При подготовке шихты расплавленный каменноугольный пек смешивали с пухом ТРГ плотностью ~4 мг/дм$^3$ до получения однородной пористой массы, в состав массы входили 8% ТРГ и каменноугольный пек (остальное). Материалы 1, 2, 3* и 3 отличались

температурой окислительного отверждения, у материала 1 она составляла 225°С, материал 2 обрабатывали в интервале 270–280°С, материал 3* обрабатывали при 350°С и материал 3 при 450°С. Окисление массы проводили партиями по одному кг в слоях ~50 мм на поверхности поддонов в сушильном шкафу с доступом воздуха и отводом газов в систему газоочистки. После окончания окислительной термообработки массу взвешивали, убыль веса составляла 15–20% от веса исходной шихты.

Подготовленную шихту размалывали в течение ~1 ч в лабораторной шаровой мельнице, после размола отсевали фракцию менее 0,5 мм. Из просеянного порошка формовали заготовки диаметром 40 мм прессованием в глухую матрицу при удельном давлении прессования ~40 кг/см$^2$. Заготовки термически обрабатывали в промышленных условиях электродного производства. Перед обжигом заготовки оборачивали в бумагу и укладывали в графитовый контейнер с прослойками из коксовой пересыпки. Обжиг производили в промышленной многокамерной печи в железном контейнере с коксовой пересыпкой по 400 часовому графику. Потеря веса после обжига у материала 1 составила 11,5%, у материала 2 – 9,5%, и еще меньше у материалов 3* и 3 – ~6,0%. Графитацию производили в промышленной печи графитации. После обжига и после графитации поверхность заготовок была гладкой без прилипания частиц коксовой пересыпки.

## СТРУКТУРА И СВОЙСТВА УГЛЕРОДНЫХ МАТЕРИАЛОВ

Сформованные после прессования заготовки по всем трем вариантам практически не отличались по внешнему виду. Получение плотных заготовок при обжиге обеспечивается заданной степенью окисления. После обжига заготовки по варианту 1 внутри обугленных пакетов имели вид округлых тел с гладкой поверхностью. Внутренняя структура заготовки в разломе напоминает нефтяной кокс с крупными порами и блестящими стенками пор. Плотные заготовки после обжига получаются по варианту окисления 2. У заготовок по варианту 3* и 3 после обжига материал менее плотный, легко истирается на бумаге.

Физико-химические характеристики заготовок материалов 2 и 3 после обжига и графитации по вариантам обработки шихты 2 и 3 приведены в таблице.

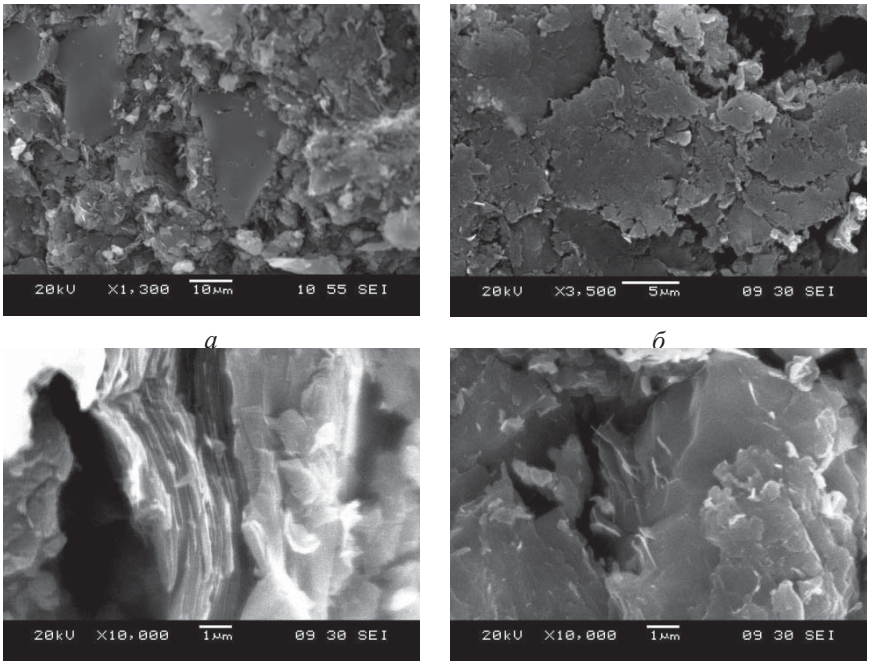
***Таблица***

**Физико-механические свойства материалов 1, 2 и 3***

| Материал | Термическая обработка образцов | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|
| | Обжиг | | | Графитация | | |
| | $d_k$, г/см$^3$ | $d_k$, г/см$^3$ | прочность, МПа | $d_k$, г/см$^3$ | $d_k$, г/см$^3$ | прочность, МПа |
| 1 | – | 1,873 | – | – | 1,876 | – |
| 2 | 1,5 | 1,817 | 130 | 1,6 | 1,876 | 75 |
| 3* | 1,2 | 1,810 | 25 | 1,2 | 1,858 | – |

Пикнометрическая плотность порошков материалов 1–3 крупностью 0,5 мм находится в пределах 1,8–1,9 г/см$^3$ (см. таблицу). Эта величина практически не зависит от температуры окисления при подготовке шихты. При снижении крупности порошка до 0,05 мм пикнометричекая плотность возрастает до 2,12 только у материала 1, у остальных материалов такого возрастания не наблюдается.

При анализе поверхности исследуемых материалов использовали СЭМ, особенности микроструктуры самоспекающегося материала 2 приведены на рис. 1.




*а* *б*

*в* *г*

Рис. 1. Микроструктура самоспекающегося материала 2: *а* – обожженный материал при увеличении ×300; *б*, *в*, *г* – графитированный материал 2 при увеличениях ×3500, ×6000 и ×10000

Разрушение самоспекающегося материала проходит по наименее прочным связям и характеризует прочность скрепления элементов структуры, включая разрушение связей между частицами прессовочного порошка, разрушение частиц с расслоением слоистых пакетов вдоль схлопнутых стенок гофрированной поверхности частицы ТРГ и разрывом пакетов вдоль и поперек слоев (рис. 1*а*, *б*, *в*, *г*). При наименьшем увеличении видно, что при разрушении обожженного материала на поверхности образуются плоскости размером до 30 мк (рис. 1*а*). После графитации на поверхности плоских участков выделяется мозаичная структура. Отдельные фрагменты имеют размеры в поперечнике в основном от 1 до 3 мк (рис. 1*б*). Разрушение поперек пакетов показывает их слоистое строение с равномерной толщиной слоев (рис. 1*в*). Разрушение вдоль схлопнутых стенок пузырьков происходит с отслоением листочков ТРГ (рис. 1*г*). Об этом свидетельствует гидрофобность поверхности кусочков материала 2.

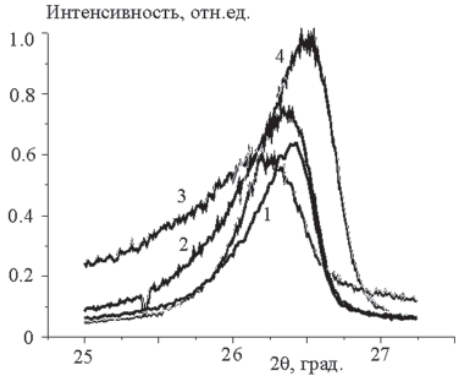



Рис. 2. Профили линии 002 материалов 1, 2, 3* и 3:
1 – материал 3; 2 – материал 3*;
3 – материал 2; 4 – материал 1

Кристаллическую структуру материалов 1–3 исследовали с помощью рентгеноструктурного метода. Для съемок использовали порошковые образцы, отобранные от обожженных и графитированных заготовок материалов 1, 2, 3* и 3. Съемки на отражение от поверхности тонкого слоя порошка в кювете проводили с использованием дифрактометра с цифровой записью интенсивности отраженных рентгеновских лучей в интервале углов 20–120°. Отдельно исследовали форму профилей линии 002 графитированных материалов (рис. 2).

Наибольшая интенсивность и наименьшее межплоскостное расстояние 0,3363 нм у материала 1. У материала 2 наибольшее межплоскостное расстояние 0,334 нм. У этого материала наиболее размытый в сторону малых углов пик линии 002. У материалов 3* и 3

интенсивности линии 002 также значительно меньше, чем у материала 1. Межплоскостное расстояние снижается относительно материала 2 до 0,3384 и 0,3376 нм соответственно. Таким образом, частично графитируемый материал 2 отличается от значительно лучше графитируемого материала 3*, а материалы 3 и особенно 1 по величине межплоскостного расстояния относятся к графитируемым. Это подтверждается наличием на рентгеновских дифрактограммах интенсивных линий от косых плоскостей у материалов 1, 3* и 3.

## ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

При смешивании жидкий каменноугольный пек распределяется и прилипает к поверхности пузырьков ТРГ. После окислительного отверждения стенки пузырьков утолщаются, при сжатии пузырьки схлапываются, с образованием слоистой структуры из сжатых двойных слоев окисленного каменноугольного пека. Изменение свойств каменноугольного пека при окислении приводит к изменению скрепления элементов структуры материала после обжига и графитации. Эти изменения вызваны процессами окислительной деструкции под действием температуры и кислорода воздуха. Подобное происходит при использовании каменноугольного пека в качестве связующего в строительстве. Отмечено, что окислительное отвердевание на поверхности минеральных материалов в тонких пленках при температурах выше 300°С происходит очень быстро [6]. При окислении прессовочных порошков для производства мелкозернистого графита установлено, что протекание процесса окисления пека имеет ограничение по времени и практически заканчивается после перехода в твердое состояние [7]. Толщина пленок исследуемых материалов 1–3 значительно меньше микронной толщины прослоек связующего в материалах строительного и электродного производств. Также при получении самоспекающегося углеродного материала используются два механизма деструкции – окислительно-термический при подготовке шихты и термический при коксовании с переходом через размягчение. Если окислительное отверждение проводится при повышенной температуре, то после отверждения материал при коксовании не спекается. Это также свидетельствует о продолжении процесса окисления после отверждения, что подтверждается увеличением совершенства кристаллической структуры при увеличении температуры обработки от 350°С до 450°С.

Общая усадка материала 1 в слоях образует плотную структуру внутри пакетов слоев пека и листочков ТРГ, подобную структуре коксов, получаемых в результате мезофазного преобразования. При этом плотность микрочастиц материала 1 возрастает вследствие действия сил поверхностного натяжения. Уплотнение и увеличение размеров молекул размягченного пека при окислительной деструкции проходит в слоях под действием сил поверхностного натяжения и последующая термическая деструкция при коксовании также приводит к уплотнению структуры отдельных слоев. У материалов 2, 3 и 3* мелкие, не доступные для спирта поры после термической деструкции в отвержденном состоянии сохраняются, их можно отнести к различного вида микропорам в слоях пека между листочками ТРГ. Это характерно для процессов с использованием золь – гель технологии при получении спеканием керамических микропористых материалов [5]. Для слоев графита упаковка плоских молекул в них соответствует структуре папье-маше [6] и сохраняется при укрупнении молекул до образования графитируемой структуры со сплошным заполнением слоев. Укрупнение молекул продолжается при термической деструкции при коксовании. При этом частичная графитируемость материала 2 свидетельствует о сохранении ограниченных по размерам участков слоев с плотной упаковкой, что, можно полагать, сохраняет дефектность структуры в виде системы краевых дислокаций после графитации. У материалов 3* и 3 участки слоев с плотной упаковкой более протяженные, что снижает общую дефектность и способствует графитируемости этих материалов.

Выход коксового остатка для материала 1 составляет по нашим оценкам более

70%, что значительно выше, чем при использовании технологии с получением высокотемпературного пека для производства пекового кокса. У материалов 2, 3* и 3 выход коксового остатка еще выше, и так как они не проходят жидкоподвижную стадию при коксовании, для термообработки заготовок можно применять кольцевые и туннельные печи вместо камер коксования. Использование ТРГ как подложки для окислительного отверждения пеков перспективно для разработки углеродных материалов с заданной кажущейся плотностью, прочностью и другими потребительскими параметрами.

## ЛИТЕРАТУРА


1. **Дмитриев А.В.** Патент РФ № 2134656. Состав и способ изготовления шихты для изготовления углеродного материала. 1999;
   **Dmitriev A.V.** Patent RF № 2134656. Sostav i sposob izgotovlenija shihty dlja izgotovlenija uglerodnogo materiala. 1999 (in Russian).
2. **Дмитриев А.В.** Научные основы разработки способов снижения удельного электрического сопротивления графитированных электродов. Челябинск: ЧелГПУ. 2005. 198 с.;
   **Dmitriev A.V.** Scientific fundamentals of the Development of Methods for Decreasing of the Resistivity of graphitized Electrodes. Chelyabinsk: ChelGPY. 2005. 198 p. (in Russian).
3. **Гуляк Д.В.** // Вестник Донбасской академии строительства и архитектуры. 2011. № 87. С. 116;
   **Guliak D.V.** // Gerald of Donbass National Academy of Civil Engineering and Architecture. 2011. N 87. P. 116 (in Ukraina).
4. **Шейн Л.Н., Чалых Е.Ф., Розенман И.М., Ныркова Т.И.** // Химия твердого топлива. 1968. № 1. С. 59;
   **Shein L.N., Chalyh E.F., Rosenman I.M., Nyrkova T.P.** // Solid Fuel Chemistry. 1968. N 1. P. 59 (in Russian).
5. **Шабанова Н.А., Саркисов П.Д.** Основы золь-гель технологии нанодисперсного кремнезема. М.: Академкнига. 2004. 208 с.;
   **Chabanova N.A., Sarkisov P.D.** Fundamentals of sol-gel technology of nano-sized silica oxide. M.: Acadrmkniga. 2004. 208 p. (in Russian).
6. **Раков Э.Д.** // Росс. хим. журн. 2004. Т. 48. № 5. С. 12 – 20;
   **Rakov E.D.** // Russ. Chem. Journ. 2004. V. 48. N 5. P. 12 – 20 (in Russian).

# ОПТИМИЗАЦИЯ СОСТАВА ЗАЩИТНОГО ПОКРЫТИЯ ОТ ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНОГО ОКИСЛЕНИЯ ГРАФИТИРОВАННЫХ ЭЛЕКТРОДОВ

**Дыскина Б.Ш., Лесюк В.С., Кабанова Т.В.**
(ФГБОУ ВПО «Южно-Уральский государственный университет» (национальный исследовательский университет), г. Челябинск, Россия)
e-mail: arturdyskin@mail.ru

Проблема расхода графитированных электродов не теряет актуальности по мере развития техники и технологии. При эксплуатации в электродуговых печах электродная свеча, состоящая из трех графитированных электродов, не сразу поступает в зону реакции (зону дуги). Боковая поверхность электродов подвергается окислительному воздействию, начиная с температурной зоны 600–700°С. Потери от бокового окисления поверхности по данным работы [1] достигают 40–60% от общего расхода, который включает боковое окисление, торцевой износ и поломки. В последние годы российские металлургические предприятия предпочитают закупать электросталеплавильные печи зарубежного производства. В комплекте поставляется примерно 20 штук графитированных электродов. При закупке печи мало уделяется внимания на то, что электроды – расходный материал. Но эти печи могут работать только на импортных высокоплотных графитированных электродах или отечественных, изготовленных на импортном игольчатом коксе. При этом следует особо отметить, что игольчатые коксы закупают в таких странах, как Япония, Великобритания, США. В России игольчатый кокс не производится. Все попытки организовать собственное производство оказались безуспешными. В связи с этим актуальность работ, направленных на экономию графитированных электродов возрастает.

Одним из способов снижения расхода электродов является нанесение на боковую поверхность коррозионно- и эррозионностойкого покрытия для защиты от окисления. По данным фирмы «British Steel Corporation» [2], при использовании электродов с покрытием диаметром 610 мм в дуговых печах вместимостью 140–180 т и силе тока 35–68 кА экономия составляет 16–23 мас.%, диаметром 508 мм – 27%, в сравнении с обычными электродами без покрытия. Имеются сведения о производстве и применении электродов с защитными покрытиями в США, Канаде, ФРГ, Швеции, Японии и других странах.

Основные требования, предъявляемые к покрытию на графите: высокая адгезия; электропроводность; высокая стойкость против окисления; низкая пористость; простота изготовления; относительно низкая стоимость материалов.

С целью оптимизации состава защитного покрытия от высокотемпературного окисления поверхности графитированных электродов сначала проанализировали известные составы и способы покрытия. В работах [3, 4] отмечено, что покрытия на основе алюминия снижают удельный расход электродов на 10–12%, защитный состав на основе ферросилиция марки ФС-45 – на 20% по сравнению с электродами без покрытия. Предложено [5] двухслойное покрытие, первый слой которого выполнен из алюминия или его сплава, в качестве второго слоя используют железо, затем покрытый электрод обрабатывают электрической дугой или плазменной горелкой. Однако такое покрытие не обладает необходимой окислительной стойкостью при работе в агрессивных газовых средах вследствие недостаточной прочности сцепления покрытия с графитированной основой. Для повышения адгезии и электропроводности покрытия авторами работы [6] предложено в первый слой включить 5–10% кремния, а второй – выполнить из меди.

*Таблица 1*

**Качественные характеристики исходных лабораторных образцов**

| Наименование показателей | Графитированные образцы на основе: | |
|---|---|---|
| | игольчатого кокса | рядового кокса |
| Действительная плотность, г/см$^3$ | 2,22 | 2,18 |
| Зольность, % | 0,07 | 0,10 |
| Массовая доля серы, % | 0,10 | 0,11 |
| Удельное электросопротивление, мкОм·м | 6,5 | 8,0 |

*Таблица 2*

**Элементный состав исходных материалов**

| Элементы | $Al_2O_3$ | $SiO_2$ | SiMn | SiC |
|---|---|---|---|---|
| C | – | – | 3,6 | 30,0 |
| O | 47,1 | 53,3 | – | – |
| Mg | – | – | 1,4 | – |
| Ca | – | – | – | – |
| Al | 52,9 | – | – | – |
| Si | – | 46,7 | 8,8 | 70,0 |
| Cr | – | – | 0,4 | – |
| Fe | – | – | 29,0 | – |
| Mn | – | – | 56,9 | – |

*Таблица 3*

**Влияние защитного покрытия на окисляемость графита на основе игольчатого кокса при температуре 850°С**

| Защитное покрытие | Окисляемость, масс. % | Снижение окисляемости, отн. % |
|---|---|---|
| Контрольные образцы | 51,4 | – |
| $Al_2O_3$ | 41,8 | 18,7 |
| $Na_2SiO_3$ | 40,7 | 20,8 |
| $SiO_2$ | 30,4 | 40,8 |
| SiMn | 25,8 | 49,8 |
| SiC | 18,6 | 63,8 |

Объект настоящего исследования – образцы лабораторного графита, изготовленного на основе нефтяных коксов: игольчатого с баллом микроструктуры 5,7 и рядового – 4,3 (табл. 1) с нанесением защитного покрытия и без него (контрольные). В качестве основы для защитного покрытия опробованы оксид алюминия $Al_2O_3$, диоксид кремния $SiO_2$, а также бескислородные соединения: силикомарганец (SiMn), карбид кремния (SiC).

Размеры частиц – менее 0,05 мм. Элементный состав (табл. 2), форму и размеры частиц материалов определяли с помощью растрового электронного микроскопа «JEOL» JSM–6460 LV.

Покрытие наносили в виде 50% суспензии в жидком стекле $Na_2SiO_3$ (ГОСТ 7871). При нанесении на образец суспензия проявляла хорошую адгезию к поверхности графита. Покрытые образцы сушили при 110°С, 1 ч. Образцы окисляли в муфельной печи при температуре 850°С в течение 3 ч. После охлаждения вместе с печью образцы выгружали, по относительной потере массы оценивали их окисляемость.

Потеря массы графитов на рядовом коксе составила 54,6%; игольчатом – 51,4%; снижение – 3,2%. Таким образом, применение игольчатого кокса, наряду с повышением проводящих свойства графитов вдоль оси прессования, является одним из интегральных способов защиты от окисления. Все опробованные составы показали снижение окисляемости графитов на основе игольчатого кокса при температуре 850°С от 18,7% до 63,8% (табл. 3).

Наибольшую эффективность по защите графитовой поверхности от окисления показали бескислородные составы на основе SiC и SiMn, снижение окисляемости, соответственно составило 63,8% и 49,8% относительно образцов без покрытия. Из табл. 2 видно, что SiMn включает ~95% карбидообразующих металлов (Mn ~57%, Fe ~29%, Si ~9%). Видимо, защитные свойства обусловлены формированием на поверхности графита карбидов этих металлов, которые нейтрализуют активные центры окисления, вовлекая углерод в реакции образования и разложения карбидов, что подтверждается термодинамическими расчетами. Установлена линейная зависимость эффективности защитного покрытия от содержания карбидообразующих металлов (кремний, железо, марганец), выявлено отрицательное воздействие кислорода оксидов на защитные свойства покрытия, разработан оптимальный компонентный состав суспензии для нанесения покрытий, предложена технология защиты боковой поверхности графитированного электрода.

## ЛИТЕРАТУРА


1. **Апалькова Г.Д., Просвирина И.И., Рощин В.Е. и др.** // Металлургия. 2002. № 10. С. 146–148.
2. Сверхмощные электросталеплавильные печи. URL: http://apexrepel.com/tag/obolochka/.
3. **Коновалова Е.А., Емяшев А.В., Костарева Т.В. и др.** Защита графитированных электродов на основе ферросилиция // Тез. докл. V Всесоюзн. научн.-техн. конф. электродной пром-ти. Челябинск. 1983. С. 302–303.
4. **Вавилова А.Т., Коновалова Е.А., Юзихов Ю.Д., Половой Б.В.** Эффективность применения защиты от окисления графитированных электродов // Сб. научн. тр. «Формирование свойств электродного графита. Москва. 1991. С. 74–77.
5. Заявка Германии № 4136823. Графитированный электрод с защитным покрытием, заявл. 1993.
6. **Русев Г.М. и др.** Патент РФ № 2193294. Графитированный электрод с защитным покрытием. 2002.

# ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ ИССЛЕДОВАНИЯ УЛЬТРАТВЁРДОГО НАНОПОЛИКРИСТАЛЛИЧЕСКОГО АЛМАЗА

**Ерохин С.В., Сорокин П.Б.**
(ФГБНУ «Технологический институт сверхтвердых и новых углеродных материалов», г. Москва, г. Троицк, Россия;
ФГАОУ ВПО «Московский физико-технический институт (государственный университет»), г. Долгопрудный, Московская обл., Россия)
e-mail: sverohin@tisnum.ru

Сверхтвёрдые материалы (алмаз, c-BN и т. д.) представляют особый интерес в современном материаловедении. Получение материалов твёрже алмаза (ультратвёрдые материалы) потенциально может создать новое направление в современном материаловедении, поскольку такие материалы способны значительно расширить границы применимости приборов и инструментов на их основе. Отсутствие теоретических предсказаний атомной структуры таких материалов и объяснения физического происхождения ультратвёрдости затрудняет исследование этой области, при этом имеющиеся экспериментальные данные [1–5], явно указывают на возможность получения ультратвёрдых углеродных материалов.

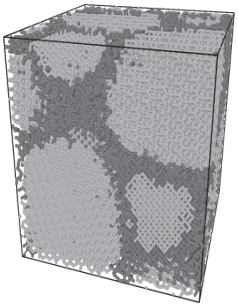


Рис. Пример исследованного алмазного нанополикристалла. Серым и чёрным цветом отмечены атомы зёрен и межзёренных границ, соответственно. Параметры структуры: размер периодической ячейки – 55×55×55 Å$^3$, количество атомов в ячейке ~29000

В данной работе нами была предложена теоретическая модель алмазного поликристалла с жёсткостью превосходящей жёсткость алмаза. Используя межатомный эмпирический потенциал Бреннера [6] и программный пакет LAMMPS [7], были проанализированы поликристаллы с размерами зерна до 10 нм, и получена зависимость объёмного модуля упругости от среднего размера зерна. Были получены параметры, при которых структура демонстрирует жёсткость превосходящую жёсткость алмаза. Была проанализирована причина такого поведения материала. Получено, что сверхвысокая жёсткость структуры является следствием присутствия напряжений в зёрнах и межзёренных границах.

## ЛИТЕРАТУРА

1. **Tanigaki K., Ogi H., Sumiya H. et al.** // Nature communications. 2013. V. 4. P. 2343.
2. **Sumiya H.** // Diam. Rel. Mater. 2004. V. 13. P. 771–1776.
3. **Sumiya H.** // J. Mater. Res. 2007. V. 22. P. 2345–2351.
4. **Dubrovinskaia N., Dubrovinsky L., Langenhorst F. et al.** // Diamond and Related Materials. 2005. V. 14. N 1. P. 16–22.
5. **Irifune T., Kurio A., Sakamoto S. et al.** // Nature. 2003. V. 421. N 6923. P. 599-600.
6. **Brenner D., Shenderova O., Harrison J. et al.** // Journal of Physics: Condensed Matter. 2002. V. 14. P. 783.
7. **Plimpton S.** // J. Comp. Phys. 1995. V. 117. N 1. P. 1–19.

# ПЕРСПЕКТИВЫ ЛЕГИРОВАНИЯ МЕТАЛЛОГРАФИТОВЫХ МАТЕРИАЛОВ БРОНЗАМИ И КАРБИДАМИ МЕТАЛЛОВ

**Ерошенко В.Д.[1], Львова Е.С.[2], Смирнова Н.В.[1]**
([1]ФГБОУ ВПО «Южно-Российский государственный политехнический университет (НПИ) им. М.И. Платова, г. Новочеркасск, Россия;
[2]ФГАОУ ВПО «Национальный исследовательский технологический университет «МИСиС», г. Москва, Россия)
e-mail: viktor.eroshenko.89@mail.ru

## ВВЕДЕНИЕ

Токопроводящие элементы на основе графита широко используются в электротехнических изделиях. Они применяются для передачи электрического тока в маломощных двигателях, в бытовых приборах, в авиастроении и для электроподвижного состава. Такое распространение обусловлено дешевизной графитовых компонентов, простотой процесса механической обработки, долговечностью за счет своих трибологических и технических свойств. Важной особенностью графита как основы для электротехнических изделий является возможность его модифицирования (легирования) металлическими наполнителями, такими как медь, железо, цинк, никель, олово, сурьма, карбиды благородных металлов [1–5].

Легирование производят разными способами, наиболее распространенный для электротехнических изделий метод пропитки углеродной матрицы расплавами металлов под давлением. Этот процесс достаточно хорошо изучен и используется в промышленности: A/S ELEKTROKARBON and ASEIN S.L, Morgan AM&T (Великобритания), Hoffman (Австрия, Германия) и т. д. Иногда порошки металлов вводятся на стадии смешения компонентов; возможны также пропитка и осаждение из раствора ионов металлов для материалов с высокой пористостью [6–8].

Эксплуатационные свойства композиционных материалов на основе графита во многом определяются их пористостью. Для изделий, работающих под большими величинами тока (скоростные поезда, тяжелогрузные составы, скоростные двигатели), необходим более плотный и износостойкий материал, чем для маломощных машин. Изделия с высокой пористостью в большой степени подвержены износу в процессе эксплуатации. После введения в состав углеродного материала легирующих добавок пористость композита и его другие параметры могут существенно измениться [3].

Структура пористости металлографитовых изделий определяется их составом – связующим; графитовым наполнителем и металлической добавкой. В настоящее время в качестве связующих используются высокотемпературный пек и фенолоформальдегидные смолы. Они характеризуются величиной коксового остатка, летучими компонентами, зольностью. В качестве наполнителей используются естественный и искусственный графиты разных марок, отличающихся разной стойкостью к агрессивным средам, стойкостью к окислению, строением и трибологическими показателями [9]. В качестве металлических добавок используют медь и её сплавы (бронзы). Использование сплавов меди позволяет отчасти решить проблему смачиваемости графита медью [4]. Свойством снижать поверхностное натяжение на границе раздела фаз графит-медь обладают также карбиды некоторых металлов [10].

В работе исследовано влияния химического и гранулометрического состава карбидов металлов и бронз, обладающих при этом хорошими антифрикционными свойствами, на пористость и прочность изделий на основе высокотемпературного пека (связующее), искусственного и естественного графита.

## МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Исследуемые материалы изготавливались на основе пековой композиции (ПК) следующего состава: связующее-высокотемпературный пек (ГОСТ 1038-75) – 35%; естественный графит чешуйчатый марки ГЛ-1 (ГОСТ 5279-74) – 8%; искусственный графит (гранулометрический

состав: фракция −0,315 мм, в том числе с содержанием фракции −0,071 мм не менее 20%, ТУ 1916-058-27208846-2011) – 57%. В качестве легирующих добавок использовались: медь марки ПМР-1 (ТУ 1793-001-89208360- 2009); бронзы различных марок и карбиды металлов, в частности карбид хрома (ТУ 6-09-03-10-75); карбид ванадия (ТУ 6-09-03-5-75); карбид титана (ТУ 0-09-492-75). Для исследований были выбраны следующие имеющие различные свойства марки бронз: Бр-АЖНМц 8,5-1,5-5-1,5 (ГОСТ 493-79), обладающая антифрикционными свойствами; износостойкая с высоким коэффициентом трения бронза Бр-Ол8НСР (ГОСТ 613-79), и оловянная литейная бронза Бр-О5Ц5С5 (ГОСТ 613-79). Химический и гранулометрический составы легирующих добавок приведены в табл. 1.

***Таблица 1***

**Состав и свойства легирующих добавок**

| Добавка | Плотность, г/см$^3$ | Размер частиц, мкм | Состав, % | | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | | | Cu | Al | Fe | Ni | Mn | Sn | Zn | Pb |
| Бр-АЖНМц 8,5-1,5-5-1,5 | 7,50 | ≤100 | 83,5 | 8,5 | 1,5 | 5 | 1,5 | | | |
| Бр-Ол8НСР | 8,67 | ≤80 | 84,1 | | 2,0 | 4,8 | | 8,0 | | |
| Бр-О5Ц5С5 | 8,84 | ≤55 | 80–88 | ≤0,05 | ≤0,4 | | | 4–6 | 4–6 | 4–6 |
| Cu ПМР-1 | 8,92 | ≤1000 | 100 | | | | | | | |
| CrC | 6,68 | ≤80 | | | | | | | | |
| VC | 5,59 | ≤80 | | | | | | | | |
| TiC | 4,93 | ≤80 | | | | | | | | |

Пресс-порошок изготавливался путем холодного смешения компонентов в скоростном смесителе в течение 2–5 мин. Полученный материал прессовался холодным способом в одноместную пресс форму на вертикальном прессе с удельным давлением прессования 165 кгс/см$^2$. Затем образцы проходили высокотемпературную обработку в защитной коксовой засыпке при температуре 800–900°С на протяжении 496 ч.

Истинная плотность образцов после высокотемпературной обработки определялась методом газовой пикнометрии на пикнометре ULTRAPYCNOMETER 1000 (QUANTACHROME). Пикнометрический газ – гелий. Исследование микроструктуры образцов проводилось на сканирующем электронном микроскопе Hitachi TM-1000 с увеличением до 10000 раз. Рентгеноструктурный анализ проводился на дифрактометре Дифрей 401 (ЗАО «Научные приборы», Россия). Полный диапазон измерения углов дифракции −100 до +154; материал анода рентгеновской трубки – хром; тип рентгеновской трубки – БСВ-33.

Твердость измерялась методом вдавливания шарика по ТУ 1916-020-27208846-99. В основе метода лежит метод Роквелла по ГОСТ 9013 с нагрузкой 150 кгс индикаторным стальным шариком диаметром 10 мм.

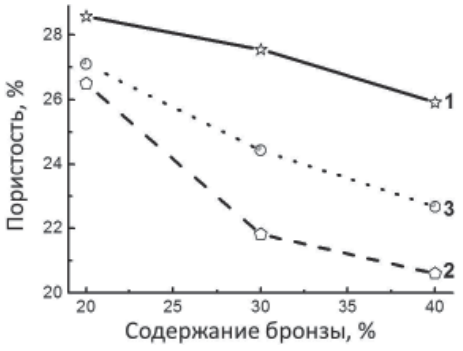
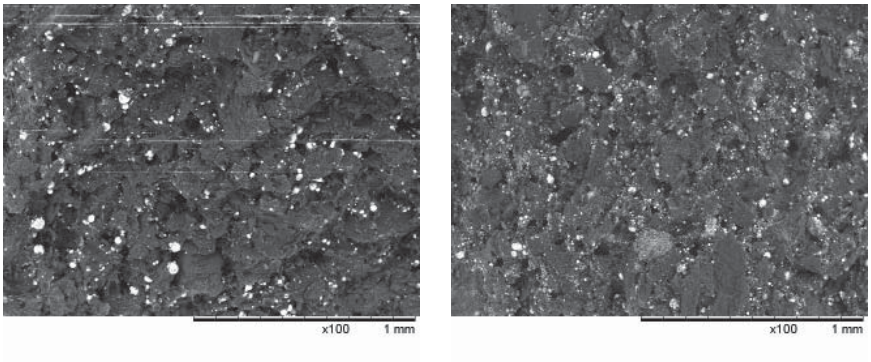



Рис. 1. Зависимость пористости опытных образцов от количества и марки используемой бронзы, где 1 – БрАЖНМц 8,5-1,5-5-1,5; 2 – БрОл8НСР; 3 – БрО5Ц5С5

## РЕЗУЛЬТАТЫ ЭКСПЕРИМЕНТА

На первом этапе проводилось исследование влияния типа и количества добавки бронзы на плотность и структуру пористости металлографитовых композитов. В общем случае при увеличении содержания бронзы композите истинная и кажущаяся плотности увеличиваются, а пористость и суммарный объем пор линейно снижаются (рис. 1). Химический состав и дисперсность бронзы определяют степень этого снижения. Так для материала с добавкой бронзы БрАЖНМц наблюдается максимальная пористость и относительно небольшое ее снижение при увеличении содержания бронзы в композите, что обусловлено низкой дисперсностью сплава (см. табл. 1). В присутствии в материале бронз БрОл8НСР и БрО5Ц5С5

пористость снижается в большей степени, что обусловлено, по-видимому, не только более мелкими частицами бронзы, но их химическим составом. Активные металлы (олово, цинк) могут вступать во взаимодействие с графитом с образованием карбидов или неустойчивых переходных соединений, а также с кислородом воздуха, который в небольших количествах, но присутствует в материале. Микроструктурные исследования показали, что частицы металла равномерно распределены по объему графита (рис. 2*а*).




*а* *б*

Рис. 2. Микроструктура образцов ПК + 30% БрО5Ц5С5 (*а*) и ПК+30% БрО5Ц5С5+10% TiC (*б*)

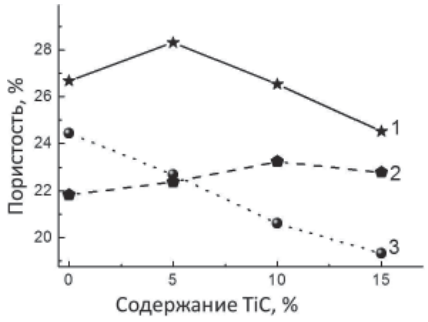



Рис. 3. Зависимость пористости материала от содержания карбида титана, где 1 – БрАЖНМц 8,5-1,5-5-1,5; 2 – БрОл8НСР; 3 – БрО5Ц5С5

Для создания прочной связи между графитом и медью или бронзой необходимо добавление карбидов переходных металлов [4]. Выбор карбидов обусловлен их влиянием на межфазное поверхностное натяжение на границе раздела медь-графит. Самыми активными в этом плане являются карбиды титана, ванадия и хрома. Увеличение количества карбидов в материале приводит к его уплотнению и уменьшению пористости (рис. 3), хотя для материала на основе бронзы БрОл8НСР пористость практически не зависит от присутствия карбида титана. Резкое снижение пористости материала в присутствии бронзы БрО5Ц5С5 может быть обусловлено наличием цинка в ее составе. На СЭМ-изображениях полученных материалов видно, что частицы карбида и бронзы равномерно распределены по объему графитовой матрицы (рис. 2*б*).

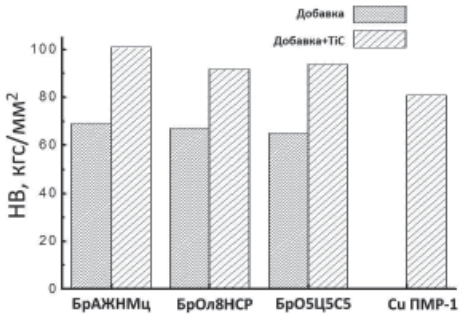



Рис. 4. Твердость по Бринеллю композитов в присутствии легирующих добавок бронзы (30%) и карбида титана (10%)

Введение в состав композиционного материала бронзы приводит к росту его твердости с 55 для ПК (без добавок) до 62–70 НВ. В присутствии же карбида титана твердость материала возрастает еще на 25–30% (рис. 4). Наименьшее значение твердости из всех исследованных материалов наблюдается для композита на основе меди ПМР-1 даже в присутствии TiC, что, по-видимому, является следствием более низкой смачиваемости графита чистой медью по сравнению с со смачиваемостью бронзами.

Влияние природы карбида на структуру металлографитовых материалов исследовали на примере следующей системы: ПК+30% Cu+10% карбида металла (TiC, VC, CrC). В табл. 2 представлены свойства и на рис. 5 – СЭМ-изображения и рентгенограммы полученных композиционных материалов. Наименьшей плотностью и соответственно наибольшей пористостью обладает материал, содержащий в своём составе карбид хрома. Близок к нему по показателям материал, содержащий карбид ванадия. Это можно объяснить окислением карбидов хрома и ванадия кислородом воздуха или

пеком в процессе высокотемпературной обработки. Так на рентгенограммах материала ПК+30% Cu+10% CrC отсутствуют пики, соответствующие CrC, при этом четко видны пики $Cr_2O_3$ (рис. 5*в*), Структура материала рыхлая, с крупными порами. Карбид ванадия более устойчив к окислению, слабые пики VC прослеживаются на рентгенограмме композита (рис. 5*б*). Карбид ванадия не окисляет графит вокруг своих частиц, но и меньше смачивает поверхность графита, чем карбид титана. При добавлении карбида ванадия заметно укрупнение частиц меди.

***Таблица 2***

**Свойства медь-графитовых материалов, содержащих карбиды металлов**

| Образец | Истинная плотность, г/см$^3$ | Кажущаяся плотность, г/см$^3$ | Пористость, % | Суммарный объём пор, см$^3$/г |
|---|---|---|---|---|
| ПК+30% Cu +10% TiC | 2,8610 | 2,21 | 22,75 | 0,1093 |
| ПК+30% Cu+10% VC | 2,8896 | 2,19 | 24,31 | 0,1104 |
| ПК+30% Cu+10% CrC | 2,7631 | 1,98 | 28,33 | 0,1431 |

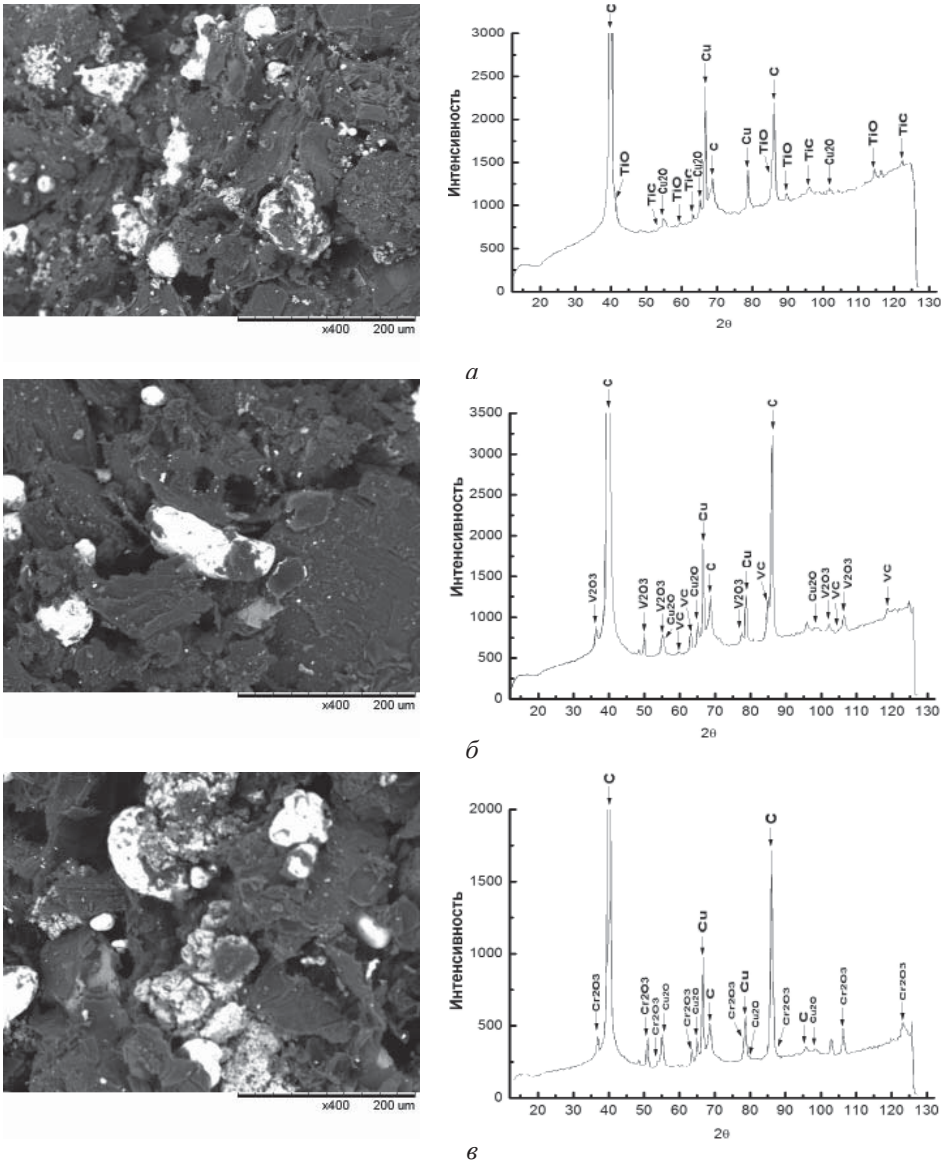



Рис. 5. Микроструктура и рентгенограммы материалов
ПК+30% Cu+10%+карбида металла: *а* – карбид титана; *б* – карбид ванадия;
*в* – карбид хрома

Наименьшей пористостью, более плотной структурой и равномерным распределением частиц металла по объему материала характеризуется материал с добавкой TiC (рис. 5*а*). Таким образом, выбор в пользу карбида титана обусловлен не только его способностью снижать

поверхностное натяжение на границе раздела фаз графит-медь, но и высокой стойкостью к процессам окисления.

Следует отметить, что во всех случаях обнаружено окисление меди в основном до $Cu_2O$. Пек при высокотемпературной обработке является сильным окислителем по отношению к меди, поэтому необходимо использовать бронзы и защищающие добавки.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В работе исследовано влияния химического и гранулометрического состава карбидов металлов и бронз на пористость и прочность изделий на основе высокотемпературного пека (связующее), искусственного и естественного графита. Введение в состав композита высокодисперсных порошков бронз повышает плотность и твёрдость, снижает пористость материала. Эффект возрастает в присутствии карбидов металлов, особенно карбида титана. Бронза марки БрО5Ц5С5, содержащая в своём составе олово и цинк, является наиболее подходящим материалом для легирования графитовых композиционных материалов для использования в электротехнике.

Работа выполнена при финансовой поддержке Фонда содействия развитию малых форм предприятий в научно-технической сфере (У.М.Н.И.К.-2013) и Минобрнауки РФ (проект № 2945 в рамках базовой части гос. задания № 2014/143).

## ЛИТЕРАТУРА

1. **Фиалков А.С.** Углеграфитовые материалы. М.: Энергия. 1979. 320 с.
2. **Веселовский В.С.** Угольные и графитовые конструкционные материалы. М.: Наука. 1966. 226 с.
3. **Гершман И.С.** Разработка износостойких материалов с помощью методов неравновесной термодинамики на примере скользящих электрических контактов. Дис. на соискание ученой степени д.т.н. М.: ВНИИЖТ. 2006. 234 с.
4. **Гулевский В.А., Мухин Ю.А., Загребин А.Н., Пожарский А.В.** // Заготовительные производства в машиностроении. 2009. № 6. С. 45–48.
5. **Гулевский В.А., Антипов В.И., Колмаков А.Г. и др.** // Перспективные материалы. 2011. № 2. С. 60–65.
6. Угольные щетки для промышленной и железнодорожной транспортной техники. Проспект фирмы Schunk Group, Германия. 2012. 4 с.
7. Компания «Morgan AM&T»: [Сайт]. URL: http://www.morganamt.com/ru/Products/Carbon-Brushes.htm.
8. Фирма «ЭЛЕКТРОКАРБОН a.o»: [Сайт]. URL: http://www.elektrokarbon.sk/php/profilfirmy.php?lang=RU.
9. **Семенов А.П., Поздняков В.В., Крапошниа Л.Б.** Трение и контактное взаимодействие графита и алмаза с металлами и сплавами. М.: Наука. 1974. 109 с.
10. **Гершман И.С., Репников Н.Н., Чужко А.К. и др.** Патент РФ № 2088682. Спеченный композиционный медно-графитовый материал и способ его изготовления. 1997.

# О ВОЗМОЖНОСТИ ИСПОЛЬЗОВАНИЯ ПОЛИВИНИЛАЦЕТАТА В КАЧЕСТВЕ ПЛАСТИФИКАТОРА ЕСТЕСТВЕННОГО ГРАФИТА ПРИ ПРОИЗВОДСТВЕ ТОКОСЪЕМНЫХ УГЛЕРОДНО-МЕДНЫХ МАТЕРИАЛОВ

**Ерошенко В.Д.**[1], **Хайдаров Б.Б.**[2], **Смирнова Н.В.**[1]
([1]ФГБОУ ВПО «Южно-Российский государственный политехнический университет (НПИ) им. М.И. Платова, г. Новочеркасск, Россия;
[2]ФГАОУ ВПО «Национальный исследовательский технологический университет «МИСиС», г. Москва, Россия)
e-mail: viktor.eroshenko.89@mail.ru

Несмотря на длительную историю и самое широкое распространение электротранспорта проблема эффективного съема электрического тока с контактного провода и передачи его токосъемным контактным щеткам в условиях интенсивного трения все еще остается актуальной. Токосъемный материал должен удовлетворять следующим требованиям: высокая электрическая проводимость, высокая механическая прочность, которая, однако, не вызывает повышенный износ медного провода при эксплуатации, стойкость к удару, дугостойкость и пр.

В настоящее время при производстве токосъемных материалов в качестве наполнителя используют искусственный графит [1], однако быстрое истирание при увеличении проходящего тока, появление дуги при плохих погодных условиях, быстрое окисление кислородом воздуха обуславливает потребность в разработке графитовых материалов с более высокими эксплуатационными свойствами. В то же время известно, что естественный графит (ЕГ) обладает идеальной гексагональной структурой и за счет этого высокими самосмазывающими свойствами [1]. Возможность образования вторичных структур на поверхности естественного графита (переходные карбидные соединения) объясняет стойкость к кислороду воздуха при трении и нагреве, что делает его перспективным наполнителем [2, 3].

Технологически изготовление изделий на основе естественного графита осложнено отсутствием взаимодействия частиц графита между собой [4]. Для этого необходимо добавление пластификатора. В качестве пластификатора можно использовать полимерные клеи, жирные кислоты, синтетические смолы. Наиболее подходящими свойствами для изготовления электротехнических изделий обладает поливинилацетат. При смешении образуется гомогенная система, за счет смачиваемых свойств, позволяет прессовать изделия порошковым методом, что существенно облегчает весь процесс изготовления. В данной работе исследованы возможности применения поливинилацетата (ПВА) в качестве пластификатора естественного графита для создания композиций на его основе и последующего изготовления электротехнических изделий.

Экспериментальные углеродно-медные материалы готовились на основе композиции состава: 40–55% – естественный графит марки ГЛ-1 (ГОСТ 5279-74); 30% – порошок медный (ТУ 1793-001-89208360-2099); 15–30% – связующее на основе новолачной смолы (ООО «Донкарб Графит»). В качестве пластификатора использовался ПВА (ТУ 2241-006-51218143-04). Смесь порошков заданного состава смешивалась с ПВА до гомогенного состояния и сушилась при температуре 20–60°С в течение 1–20 дней. Затем из композиции методом холодного прессования в глухую матрицу при удельном давлении 13–16 МПа изготовлялись образцы, которые проходили термообработку в защитной среде (коксовой засыпке) при температуре 1250°С в течение 3 ч.

При подборе оптимального состава композиции было исследовано влияние содержания ПВА и естественного графита на физико-механические, электрические свойства изделий и их структуру.

В области низких концентраций ПВА предел прочности на сжатие полученных образцов слабо зависит от его содержания, но с ростом концентрации ПВА выше 25%

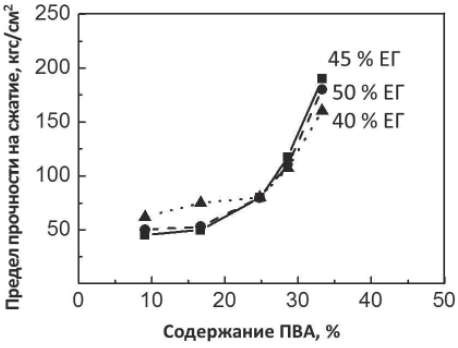



Рис. Зависимость предела прочности на сжатие высушенных образцов от содержания ПВА при различной массовой доле ЕГ

предел прочности на сжатие резко возрастает для всех образцов с различным содержанием ЕГ (рис.). Такая зависимость может быть объяснена с учетом возможного влияния процесса полимеризации ПВА и образования полимерного каркаса в образце. Этот каркас при последующей термообработке будет выгорать, что приведет к повышению пористости изделия.

Термообработка образцов при 1250°С приводит к снижению предела прочности на сжатие. По-видимому, прочность необработанных образцов зависит только от количества застывшего пластификатора. При термообработке происходит выгорание ПВА и прочность определяется углеродной матрицей, образующийся в результате процесса поликонденсации и сшивки новолачной смолы. При увеличении содержания ПВА прочностные характеристики образцов, а также их плотность несколько снижаются, при этом пористость и удельная поверхность растут, коэффициент трения мало зависит от содержания ПВА вплоть до 25%, но резко возрастает при дальнейшем его увеличении. Удельное электрическое сопротивление образцов, измеренное перпендикулярно давлению прессования, колеблется в пределах 14,1±0,5 мкОм·м. Коэффициент трения мало изменяется при увеличении содержания пластификатора.

Термогравиметрические исследования показали, что в присутствии пластификатора при содержании ПВА выше 10% температура, при которой начинается окисление графитовой составляющей, повышается более чем на 50°, что существенно повышает устойчивость образцов к выгоранию.

Внесение пластификатора в состав образцов играет еще одну очень важную роль – предотвращает окисление частиц меди в процессе высокотемпературной обработки. Проведенный рентгенофазовый анализ показал, что при низком содержании ПВА медь частично окислена до $Cu_2O$ и CuO , тогда как при содержании пластификатора 33,3% в составе термообработанных образцов присутствует только чистая медь. Данное явление можно использовать в направлении дополнительной защиты медь-графитовых изделий от окисления кислородом воздуха.

Таким образом, варьируя содержание ПВА можно получать изделия на основе естественного графита с различными свойствами. При содержании ПВА 10–20% и проведении предварительной сушки порошка могут быть изготовлены достаточно плотные, низкопористые пластичные изделия с небольшой твердостью. Наличие чешуек естественного графита, образующих слоистую структуру, обуславливает среднее значение коэффициента трения, не многим превышающее аналогичные показатели коммерческих европейских аналогов. Кроме того, наличие пластификатора повышает устойчивость изделий к процессам окисления и, следовательно, температуру их эксплуатации. Высокое содержание ПВА до 33% обуславливает высокую удельную поверхность и пористость изделий после термообработки, которые можно подвергать дальнейшей модификации (насыщение пиролитическим углеродом, пропитка пеком, пропитка комплексными солями меди).

## ЛИТЕРАТУРА

1. **Фиалков А.С.** Углеграфитовые материалы. М.: Энергия. 1979. 320 с.
2. **Гершман И.С.** // Вестник ВНИИЖТ. 2002. № 5. С. 15–20.
3. **Peace J.B.** Solid lubricans. In: «Lubrication and Lubricants». Ed. by E.R. Braithwaite. Elsevier Publishing Company. 1967. P. 67.
4. **Берент В.Я.** Материалы и свойства электрических контактов в устройствах железнодорожного транспорта. М.: Интекст. 2005. 408 с.

# РЕНТГЕНОВСКАЯ ТРУБКА С АВТОКАТОДОМ ИЗ ПОЛИАКРИЛОНИТРИЛЬНЫХ УГЛЕРОДНЫХ ВОЛОКОН

**Ерошкин П.А., Шешин Е.П.**
(ФГАОУ ВПО «Московский физико-технический институт (государственный университет»), г. Долгопрудный, Московская обл., Россия)
e-mail: eroshkin.pavel@gmail.com

## ВВЕДЕНИЕ

В настоящее время рентгеновские трубки нашли применение в широком спектре областей человеческой деятельности. Рентгеновскими методами исследуют химический состав веществ, структуру кристаллических материалов и влияние на их свойства факторов внешней среды, динамику быстропротекающих в непрозрачных средах процессов [1, 2], измеряют малые высоты и расстояния, толщину покрытий и листового проката в процессе производства, плотность материалов [3–5], осуществляют неразрушающий контроль качества промышленных изделий, диагностику качества семян [6–8] и многое другое. Рентгеновское излучение используется для изменения свойств полимерных материалов [9], а в микроэлектронике методы рентгенолитографии позволяют изготавливать структуры с субмикронными размерами [10]. Важное место рентгеновские методы заняли в медицине – общая диагностика, изучение отдельных органов, травматология, стоматология, терапия и др. [5, 11].

В настоящее время развитие рентгеновских трубок идет по двум основным направлениям: создание приборов широкого назначения и создание специализированных конструкций трубок, предназначенных для решения определенных задач. Например, для растровой рентгеновской топографии кристаллов [12, 13] и для исследования кристаллов методом широко расходящегося пучка [14, 15] необходимы рентгеновские трубки с конструкцией принципиально отличной от конструкции трубок широкого назначения [16].

Для использования в медицине при внутриполостных облучениях опухолевых тканей и в технике для рентгенографии сложных механизмов и устройств при внутреннем размещении источника излучения известны рентгеновские трубки [17, 18], работающие в статическом режиме. Недостатком этих трубок являются использование в конструкции термокатода и необходимость системы охлаждения.

Миниатюризация источника рентгеновского излучения и расширение области его применения возможны при использовании импульсных рентгеновских трубок с холодным катодом. Известна отпаянная импульсная рентгеновская трубка [19], содержащая вакуумированный корпус из стекла, многоострийный автоэмиссионный катод и расположенный напротив него по оси трубки анод, имеющий форму конуса из тяжелого металла. Трубка работает при амплитуде импульса напряжения более 100 кВ длительностью порядка 10 нс. К недостаткам, ограничивающим применение такой трубки, относятся сравнительно большие размеры, сложность сборки катода, состоящего из большого количества тонких острий, небольшой срок службы.

## МАТЕРИАЛ АВТОЭМИССИОННОГО КАТОДА

В работе [20] рассматривается влияние параметров источника электронов на характеристики рентгеновской трубки в зависимости от различных типов автоэмиссионных катодов, а так же дается сравнение с термокатодами.

Авторы предлагают использовать вместо термокатода один или несколько острийных автоэмиссионных катодов. Однако следует учитывать, что при появлении искрового разряда внутри рентгеновской трубки будет происходить необратимое разрушение острия эмиттера. Поэтому в качестве материалов для автокатодов было решено использовать

углеродные волокна [21], как наиболее стабильные и способные к самовосстановлению. Полиакрилонитрильное (ПАН) углеродное волокно имеет высокую устойчивость к процессам деградации эмитирующей поверхности, а значит длительный срок службы. Этот макроскопический материал технологичен и удобен в обработке, что расширяет область его применения в качестве автокатода [22], а так же делает выгодным производство приборов [23, 24] в коммерческих целях.

Однако изготовление катодов из одиночных углеродных волокон представляет значительные трудности в связи с малым поперечным размером волокна (Ø ≈ 7 мкм). Поэтому обычно используют пучки углеродных волокон, а наиболее перспективным методом их крепления является остекловка (рис. 1). Для стеклования нити из углеродного волокна используется вертикальный станок для протяжки стеклянных капилляров.

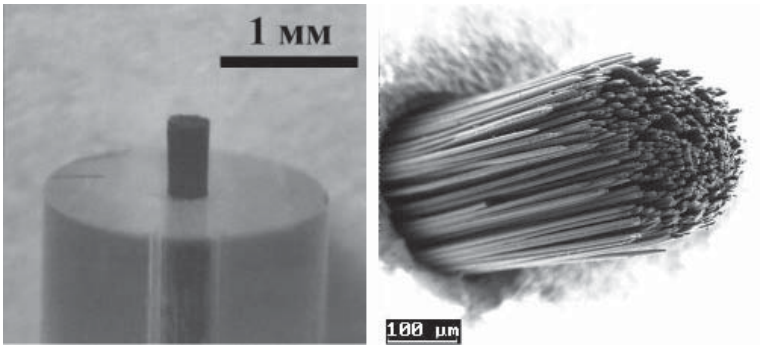



Рис. 1. Изображения пучка остеклованных углеродных волокон

При изготовлении катодов таким образом можно получить центрированное и ориентированное вдоль оси электронной пушки углеродное волокно. При этом стеклование пучка волокон позволяет повысить вибрационную стойкость автоэмиссионного катода, а так же устранить механическую нагрузку на сами волокна. В [25] показано, что наработка катодов на основе пучка ПАН-волокон в техническом вакууме составляет $7{,}5 \cdot 10^3$ ч при токе 50 мкА.

## СХЕМА ЭЛЕКТРОННОЙ ПУШКИ

На начальных этапах работы по разработке рентгеновской трубки с автоэмиссионным катодом определились некоторые ее основные рабочие параметры, такие как размеры (диаметр 1 см, длина 3 см), ускоряющее напряжение (30 кВ), диапазон управляющих напряжений (0–2 кВ). На рис. 2 представлена модель электронной пушки с автоэмиссионным катодом.

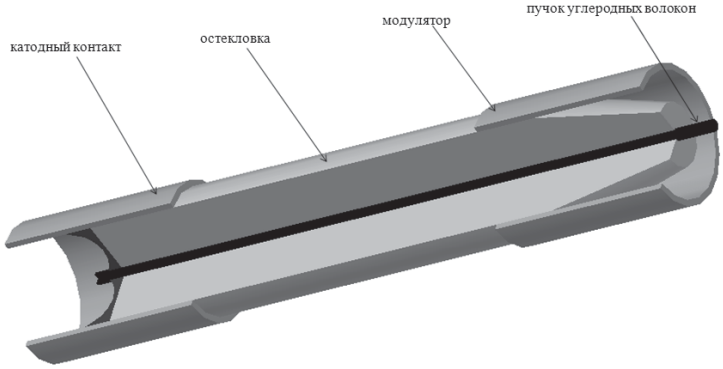



Рис. 2 (Вкладка: стр. II, рис. 12). Модель электронной пушки с автоэмиссионным катодом

В данной конструкции управляющий электрод (модулятор) не служит препятствием для пучка электронов, поэтому практически все электроны попадают на катод, что позволяет понизить токоперехват модулятором, а значит повысить КПД прибора.

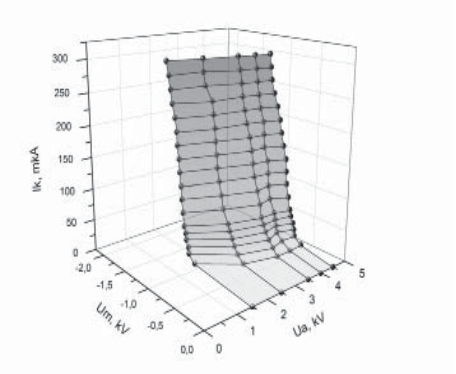



Рис. 3. Вольтамперные характеристики для разных значений ускоряющего напряжения

При проведении эмиссионных испытаний использовался круглый катодолюминесцентный анод диаметром 3 см, который располагался на расстоянии 1 см от эмитирующего конца катода перпендикулярно его оси. Все измерения проводились в вакуумной камере, во время эксперимента давление в системе поддерживалось на уровне $10^{-6}$ Торр.

Для определения эмиссионных свойств и отработки технологии изготовления предложенной электронной пушки было произведено более 50 ее образцов. Для них были измерены вольтамперные характеристики [26, 27] (рис. 3).

## ОПТИМИЗАЦИЯ КОНСТРУКЦИИ ЭЛЕКТРОННОЙ ПУШКИ

Для создания эффективной рентгеновской трубки необходимо иметь электронную пушку, способную выдавать высокий ток автоэмиссии при небольших управляющих напряжениях. В связи с этим, было выполнено моделирование параметров работы автоэмиссионного катода в диодном режиме и конструкции рентгеновской трубки.

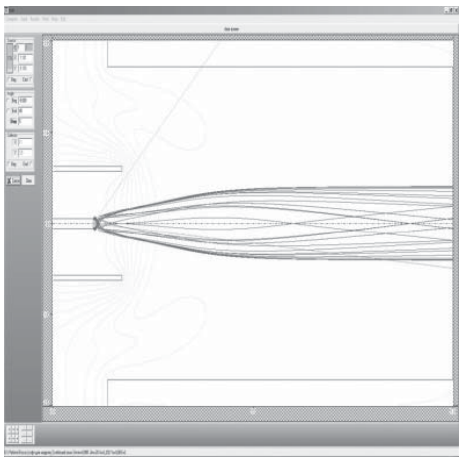


Рис. 4. Траектория электронного пучка в конструкции с вынесенным модулятором

При моделировании работы автоэмиссионного катода было учтено, что расстояние от эмиттера до анода будет составлять 1 см, анод заземлен, на катоде потенциал −30 кВ.

На рис. 4 показана траектория электронного пучка в конструкции с вынесенным модулятором. Электроны имеют большой угол разлета, а значит, есть вероятность их попадания на боковые стенки рентгеновской трубки, за счет чего на них будет скапливаться отрицательный заряд. Это приведет к перераспределению электрического поля внутри рентгеновской трубки, а значит к неконтролируемому изменению параметров ее работы. Помимо этого, при накоплении значительного заряда на боковых стенках возможно возникновение электрических пробоев, которые ко всему прочему будут влиять на давление остаточных газов внутри вакуумного объема трубки. Для устранения этого эффекта необходимо закрывать боковые стенки трубки, для чего предлагается использовать металлический цилиндр, который имеет тот же потенциал, что и анод.

Для рентгеновской трубки необходимо иметь ускоряющее напряжение 30 кВ, а автоэлектронная эмиссия начинается уже при незначительных ускоряющих напряжениях (4–5 кВ). Поэтому для управления прибором необходимо использовать третий электрод – модулятор. Согласно расчетам, полученная конструкция управляется напряжением 0–2 кВ, имеет ускоряющее напряжение 30 кВ и размер фокусного пятна составляет 2 мм.

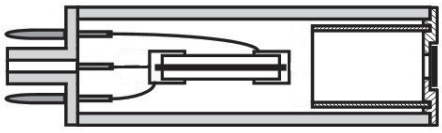


Рис. 5. Конструкция рентгеновской трубки

Для проведения эксперимента был собран макет рентгеновской трубки, соответствующий заявленной конструкции (рис. 5). Была использована схема электронной пушки с вынесенным модулятором.

После тренировки была проведена серия экспериментов по изучения АСХ полученной

конструкции рентгеновской трубки. В них на анод подавалось положительное напряжение величиной 28–32 кВ (пять характеристик с шагом 1 кВ), модулятор был заземлен, а напряжение катода варьировалось в диапазоне 0–1,6 кВ. Полученные АСХ представлены на рис. 6.

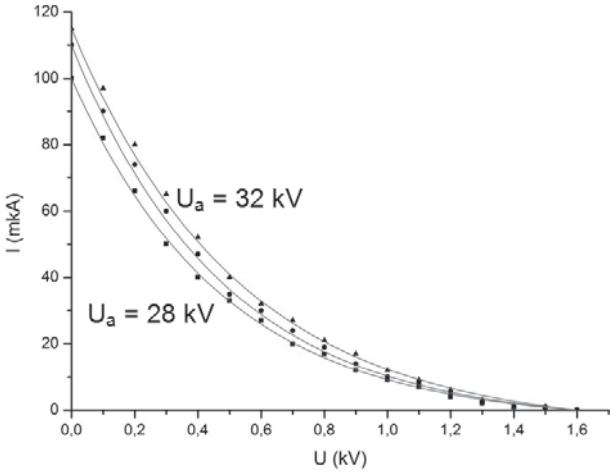



Рис. 6. АСХ рентгеновской трубки в конструкции с вынесенным модулятором при ускоряющем напряжении 28, 30 и 32 кВ

Из этой характеристики видно, что при ускоряющем напряжении 30 кВ данная конструкция рентгеновской трубки позволяет получать автоэмиссионный ток до 100 мкА при управляющем напряжении в пределах 0–1,5 кВ.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В ходе работы была разработана эффективная электронно-оптическая система с автоэмиссионным катодом на основе полиакрилонитрильных углеродных волокон, которая может быть использована в рентгеновской трубке.

Благодаря использованию автоэмиссионного катода, разработанная электронная пушка не имеет греющихся частей и способна работать в широком диапазоне окружающих температур (эксперименты проводились от −200 до +150°С). Скорость ее включения/выключения составляет менее 0,2 мс, а срок службы более 10 000 ч. Сочетание всех этих факторов делает возможным ее использование в промышленных приборах.

## ЛИТЕРАТУРА


1. **Комяк Н.Н.** // Изв. ЛЭТИ им. В.И. Ульянова (Ленина). 1979. Вып. 246. С. 5–11.
2. **Месяц Г.А., Иванов С.А., Комяк Н.И., Пеликс Е.А.** Мощные наносекундные импульсы рентгеновского излучения. М.: Энергоатомиздат. 1983. 165 с.
3. **Ирчиков Ф.Л.** Управляемое импульсное рентгеновское излучение в приборостроении. М.: Энергоатомиздат. 1987. 87 с.
4. **Грумбков А.П., Купцов В.П., Кочетков Е.В. и др.** Лабораторный импульсный рентгеновский анализатор ЛИРА // Сб. ст. «Аппаратура и методы рентгеновского анализа». Вып. 30. Л.: Машиностроение, Ленингр. отд-ние. 1983. С. 123–127.
5. Рентгенотехника: справочник в 2-х кн. / под ред. В.В. Клюева. М.: Машиностроение. 1980. Кн. 1. 431 с.; Кн. 2. 383 с.
6. **Соснин Ф.Р.** // Дефектоскопия. 1985. № 4. С. 37–47.
7. **Румянцев С.В.** Радиационная дефектоскопия. М.: Атомиздат. 1974. 510 с.
8. **Андрющенко А.Г., Архипов М.В., Грун Л.Б. и др.** // Электронная промышленность. 1983. Вып. 11. С. 31–34.

9. **Чепель Л.В.** Применение ускорителей электронов в радиационной химии. М.: Атомиздат. 1975. 152 с.
10. Технология СБИС / под ред. С. Зи. М.: Мир. 1986. Кн. 1. 393 с.
11. Рентгенодиагностические аппараты / под ред. Н.Н. Блинова. М.: Медицина. 1976. 240 с.
12. **Беляев Б.Ф.** // Электронная техника. Сер. 4. 1981. Вып. 1. С. 38–41.
13. **Иванов С.А., Комяк Н.И., Мазуров А.И.** Рентгенотелевизионные методы исследования микроструктур. Л.: Машиностроение, Ленингр. отд-ние. 1983. 132 с.
14. **Аристов В.В., Шекман В.М., Шмытько И.М.** Особенности оптической схемы расходящегося пучка. Репринт ИФТТ АН СССР. 1975. 31 с.
15. **Уманский Л.С., Скаков Ю.А., Иванов А.Н., Расторгуев Л.Н.** Кристаллография, рентгенография и электронная микроскопии. М.: Металлургия. 1982. 632 с.
16. **Быстров Ю.А., Иванов С.А.** Ускорительная техника и рентгеновские приборы. М.: ВШ. 1983. 288 с.
17. **Блохин М.А.** Физика рентгеновских лучей. М.: ГИТТЛ. 1957. 518 с.
18. **Иверонова В.И., Ревкевич Г.П.** Теория рассеяния рентгеновских лучей. М.: МГУ. 1978. 277 с.
19. **Мишет А.** Оптика мягкого рентгеновского излучения. М.: Мир. 1989. 351 с.
20. **Егоров В.К., Егоров Е.В.** // Поверхность. Рентгеновские синхротронные и нейтронные исследования. 2005. № 2. С. 5–16.
21. **Knapp W., Schleussner D., Bjeoumikhov S. et al.** X-ray sources with carbon field emitter cathodes // Vacuum Electron Sources Conference. IVESC. 2004. P. 309–311.
22. **Шешин Е.П.** Структура поверхности и автоэмиссионные свойства углеродных материалов. М.: Изд. МФТИ. 2001. 288 с.
23. **Baturin A.S., Eskin I.N., Trufanov A.I et al.** // J. Vac. Sci. Technol. B. 2003. V. 21. N 1. P. 354–357.
24. **Leshukov M.Yu., Baturin A.S., Chadaev N.N., Sheshin E.P.** // Applied Surface Science. 2003. V. 215. N 1–4. P. 260–264.
25. **Бондаренко Б.В., Макуха В.И., Шешин Е.П.** // Радиотехника и электроника. 1983. Т. XXVIII. № 8. С. 1649–1652.
26. **Елинсон М.И., Васильев Г.Ф.** Автоэлектронная эмиссия. М.: Гос. изд. физ.-мат. лит. 1958. 272 с.
27. **Nordheim L.W.** // Proc. R. Soc. Lond. A. 1928. V. 121. P. 626–639.

# ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНЫЕ СТЕКЛОКРИСТАЛЛИЧЕСКИЕ ПОКРЫТИЯ ДЛЯ ЗАЩИТЫ УГЛЕРОДНЫХ МАТЕРИАЛОВ В ЭКСТРЕМАЛЬНЫХ УСЛОВИЯХ ЭКСПЛУАТАЦИИ

**Ефименко Л.П., Сазонова М.В., Пугачев К.Э.**
(ФГБУН Институт химии силикатов им. И.В. Гребенщикова РАН,
г. Санкт-Петербург, Россия)
e-mail: efimenko@isc1.nw.ru

Углеродные материалы являются уникальными конструкционными материалами, прочностные характеристики которых возрастают с повышением температуры до 2000°С. Однако широкое использование этих материалов ограничено необходимостью защиты от окисления (выгорания) при температурах выше 400°С.

В Институте химии силикатов им. И.В. Гребенщикова РАН накоплен большой материаловедческий опыт по разработке газонепроницаемых защитных покрытий для различных типов углеродных материалов, работающих в сложных окислительных агрессивных средах при высоких температурах.

Защитные свойства покрытий обеспечиваются газонепроницаемой стеклокристаллической пленкой, образующейся на их поверхности в процессе термообработки на воздухе при температурах 900–1400°С и предотвращающей доступ кислорода к объему углеродного материала.

Одной из известных разработок Института являются антиокислительные эрозионностойкие покрытия для наиболее теплонагруженных зон теполозащиты орбитального корабля «Буран» (носовой обтекатель фюзеляжа, кромки крыльев), в которых температура службы достигала 1650°С (рис. 1). Здесь в конструкции корабля был использован углеродный материал Гравимол, так как рабочая температура превышала возможности плиточной керамической теплозащиты. Институтом было разработано покрытие М-46 – гетерогенное, состоящее из высококремнеземного стекла № 238 (~80% $SiO_2$) и частиц дисилицида молибдена $MoSi_2$. Стекло 238 – высоковязкое, устойчивое к кристаллизации в широком температурном интервале, стеклорасплав хорошо смачивает ряд неметаллических материалов. Разработана технология одноразового обжига покрытия М-46, а также безобжиговая технология ремонта случайных дефектов покрытия (на земле), которые были реализованы. Обследование корабля «Буран» после приземления показало, что окисления углерода в залеченных местах не произошло – ремонтная замазка во время взлета сформировалась в защитный остеклованный слой (рис. 1).

Руководитель группы разработчиков покрытия М-46 – к.т.н. М.В. Сазонова.

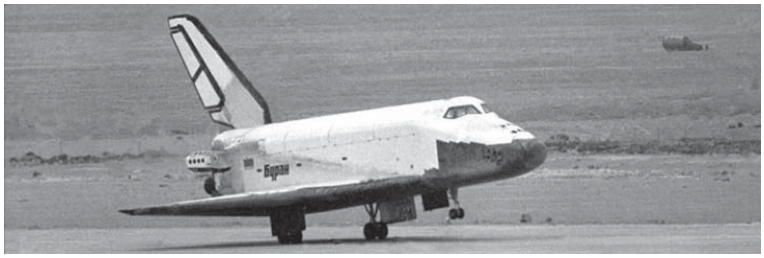


Рис. 1. Посадка орбитального корабля «Буран» 15 ноября 1988 г. [2]

В настоящее время в ИХС РАН для защиты углеродных материалов разработаны покрытия второго поколения, не требующие трудоемкой технологической операции – предварительной варки тугоплавкого высококремнеземного стекла.

В качестве прекурсоров используются бескислородные тугоплавкие соединения (SiC,

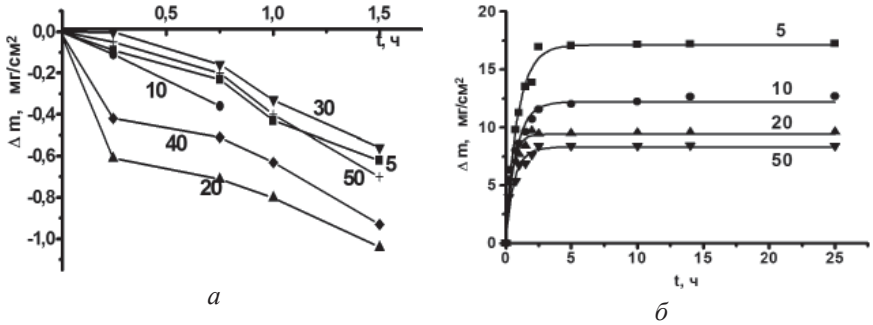
$B_4C$, $ZrB_2$, CrB, $TiB_2$, $HfB_2$, $MoSi_2$, $WSi_2$ и др.), а также некоторые элементы, например, Si, B, Cr и др. [3–7].

Синтез покрытий проводится по шликерно-обжиговой технологии. Используются тонкодисперсные порошки тугоплавких бескислородных соединений и пленкообразующие вещества (связующие) различной физико-химической природы. Шликер наносится на углеродный материал последовательно слоями (до 5 слоев). Каждый слой высушивается в течение 5–10 мин при температуре 80–100°С. Формирование покрытий проводится в электрической печи в статической атмосфере воздуха при температурах 900–1400°С. Толщина сформированного слоя покрытия составляет 250–500 мкм. Толщина поверхностного газонепроницаемого окисленного слоя – порядка 50 мкм.

В процессе формирования и эксплуатации изделия изменение массы материала с покрытием является сложной физико-химической характеристикой высокотемпературных процессов окисления исходных компонентов покрытия, графита и пленкообразующих веществ – увеличение массы обусловлено образованием нелетучих оксидов (например, $ZrO_2$, $SiO_2\downarrow$), уменьшение массы – образованием летучих оксидов (например, $B_2O_3$, $MoO_3\uparrow$), а также выгоранием углерода ($CO_2\uparrow$).

Проведены систематические экспериментальные исследования и установлены физико-химические факторы, определяющие скорость образования на воздухе газонепроницаемого стеклокристаллического слоя (дисперсность реагентов, соотношение твердой и жидкой фаз, вязкость стеклообразующего расплава), оптимизированы составы исходных композиций – прекурсоров термостабильных покрытий. Показано, что использование реагентов в наноразмерном состоянии позволяет снизить температуру формирования покрытий на несколько сот градусов без ухудшения рабочих свойств.

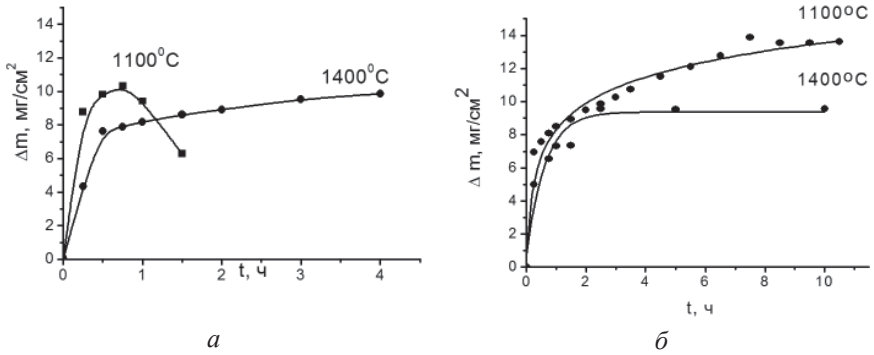
На примере системы $ZrB_2$-$MoSi_2$-$SiO_2$ установлено влияние размера частиц кремнезема на скорость формирования поверхностного защитного окисленного слоя толщиной 30–50 мкм (рис. 2). Установлено, что введение в композицию $ZrB_2$-$MoSi_2$ нанодисперсных частиц $SiO_2$ ускоряет образование боросиликатного расплава и его растекание в условиях высокой поверхностной энергии системы. В покрытиях $ZrB_2$-$MoSi_2$, сформированных с использованием органического пленкообразующего вещества, защитной газонепроницаемой пленки не образуется – идет выгорание углерода.




*а* *б*

Рис. 2. Изменение суммарной массы материала и покрытия (100-х) $ZrB_2$-х $MoSi_2$ в процессе термообработки на воздухе при 1400°С с использованием в качестве пленкообразующих метилцеллюлозы (*а*) или золя $SiO_2$ (*б*)

Скорость образования газонепроницаемого слоя зависит от дисперсности реагентов. При синтезе покрытий системы $ZrB_2$-$MoSi_2$-$SiO_2$ использованы источники кремнезема разной дисперсности: частицы кварцевого стекла размером ~70 мкм и золи кремниевой кислоты с размером частиц ~40 нм. Установлено (рис. 3), что использование наночастиц $SiO_2$ позволяет снизить температуру синтеза покрытий с 1400°С до 1100°С. В случае микроразмерных частиц $SiO_2$ при температуре 1100°С газонепроницаемого слоя не образуется – через открытые поры идет выгорание углеродного материала.




*а* *б*

Рис. 3. Кинетические кривые изменения массы материалов с покрытиями $70ZrB_2$-$30MoSi_2$-$SiO_2$ при температурах 1100°С и 1400°С в зависимости от источника кремнезема: кварцевое стекло (*а*); золь $SiO_2$ (*б*)

Стойкость материалов с покрытиями к термоциклическим нагрузкам исследована по режиму 20°С → 1400°С → 20°С с 30-минутной выдержкой при 1400°С. Установлено, что покрытия обладают высокой термостойкостью - они выдержали 10 теплосмен без появления трещин, отколов или других поверхностных дефектов (дальнейшие испытания не проводились).

Исследованы гетерогенные взаимодействия при формировании газонепроницаемых стеклокерамических покрытий, защищающих углеродные материалы от окисления при температурах выше 1400°С. При синтезе покрытий последовательно и параллельно протекают следующие химические процессы:

- Окисление исходных компонентов покрытия кислородом воздуха с частичным улетучиванием газообразных продуктов реакции:

$$ZrB_2+O_2 \rightarrow ZrO_2+B_2O_3;$$
$$MoSi_2+O_2 \rightarrow MoO_3+SiO_2.$$

- Взаимодействие продуктов окисления между собой, лимитируемое скоростью диффузионного массопереноса реагентов в сложной гетерогенной системе:

а) Образование сложнолегированного боросиликатного расплава с единой анионной матрицей:

$$a\cdot B_2O_3+b\cdot SiO_2+c\cdot ZrO_2+d\cdot MoO_3 \rightarrow a\cdot B_2O_3\cdot b\cdot SiO_2+c\cdot ZrO_2+d\cdot MoO_3;$$

б) Взаимодействие оксидов циркония с силикатным расплавом с образованием новой кристаллической фазы:

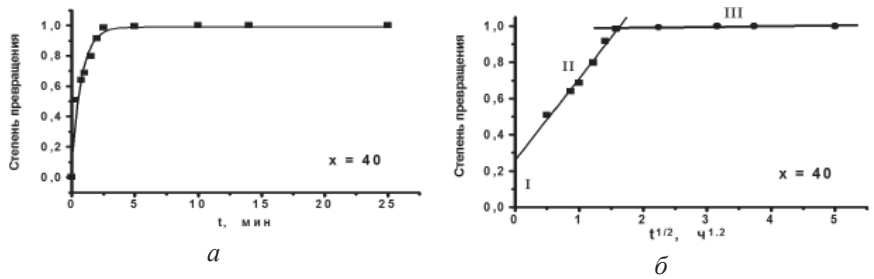
$$ZrO_2+SiO_2 \rightarrow ZrSiO_4.$$

В процессе формирования защитного слоя можно выделить три стадии (рис. 4*б*):

I. Окисление бескислородных тугоплавких соединений в условиях интенсивного подвода кислорода;

II. Снижение скорости окисления вследствие растекания оксидного расплава и закрывания открытой пористости слоя;

III. Резкое замедление реакции окисления – реакция лимитируется скоростью диффузионного массопереноса кислорода через тонкий слой стеклорасплава.




*а* *б*

Рис. 4. Кинетика реакции синтеза покрытий состава $60ZrB_2$-$40MoSi_2$-$SiO_2$ в линейных (*а*) и параболических (*б*) координатах

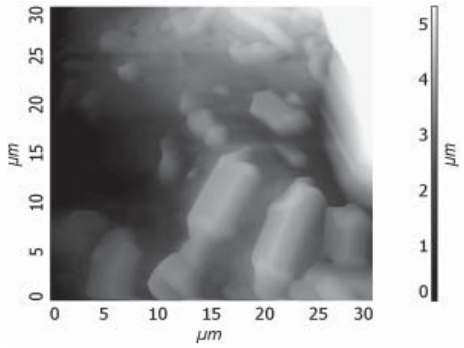
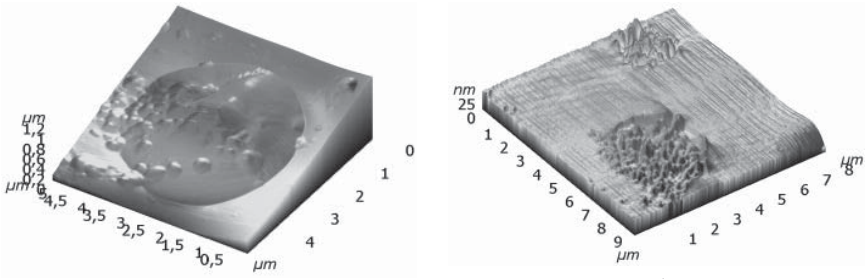



Рис. 5 (Вкладка: стр. III, рис. 13). Атомно-силовое изображение поверхности стеклокристаллического покрытия системы $ZrB_2$-$TiSi_2$. Тетрагональная огранка частиц оксидов, сглажена боросиликатной матрицей

Покрытия имеют сложную гетерогенную структуру – в матрице тугоплавкого стекла с содержанием кремнезема выше 50–70 мол.% распределены нано-, ультра- и микроразмерные частицы оксидов (рис. 5).

По результатам систематических исследований разработаны жаростойкие покрытия, обеспечивающие длительную защиту углеродных материалов в экстремальных условиях эксплуатации при температурах выше 1400°C на воздухе. Стекломатрица покрытия, образующаяся в момент синтеза, в процессе эксплуатации становится более тугоплавкой, что позволяет повысить температуру службы материала.

Преимущество технологии – возможность формировать покрытия непосредственно в процессе входа изделия в эксплуатацию. Покрытия характеризуются высокой термостойкостью, устойчивы в расплавах сталей, металлов, солей, парах серы и других агрессивных средах, обладают свойством самозалечивания (рис. 6).




*а* *б*

Рис. 6 (Вкладка: стр. III, рис. 14). Атомно-силовые изображения поверхности покрытия $70ZrB_2$-$30MoSi_2$, мол.%, после термообработки 1400°C, 2 ч на воздухе: *а* – газовый пузырь, давящий на стеклопленку из внутреннего объема; *б* – следы на поверхности стекломатрицы после выхода газовых пузырей

## ЛИТЕРАТУРА


1. **Сазонова М.В., Ефименко Л.П.** // Физика и химия стекла (письма в журнал). 2012. Т. 38. № 6. С. 899–904.
2. Космический корабль «Буран»: [Сайт]. URL: http://www.buran.ru/.
3. **Жабреев В.А., Сазонова М.В., Ефименко Л.П., Плотникова А.С.** // Физика и химия стекла. 2006. Т. 32. № 1. С. 106–115.
4. **Сазонова М.В., Ефименко Л.П.** // Физика и химия стекла. 2009. Т. 35. № 2. С. 285–292.
5. **Ефименко Л.П., Жабреев В.А., Пугачев К.Э.** Исследование материалов и покрытий методом атомно-силовой микроскопии. М.: «Спутник+». 2010. 52 с.
6. **Баньковская И.Б., Коловертнов Д.В., Ефименко Л.П.** // Физика и химия стекла. 2011. Т. 37. № 2. С. 250–258.
7. **Ефименко Л.П., Сазонова М.В., Пугачёв К.Э., Полякова И.Г.** // Физика и химия стекла. 2013. Т. 39. № 2. С. 308–320.

# ПОЛУЧЕНИЕ ВОДНЫХ СУСПЕНЗИЙ ГРАФЕНА ИЗ ПРИРОДНОГО ГРАФИТА В ПРИСУТСТВИИ РАЗЛИЧНЫХ ПАВ И ОРГАНИЧЕСКИХ ВЕЩЕСТВ

**Жедаева В.Г., Трофимова Н.Н., Данилов Е.А., Николаева А.В., Чеблакова Е.Г., Самойлов В.М.**

(ОАО «Научно-исследовательский институт конструкционных материалов на основе графита «НИИграфит», г. Москва, Россия)

e-mail: anikolaeva@niigrafit.org

В настоящее время в научной литературе представлен широкий спектр различных жидкофазных способов получения графенов [1–4]. В большинстве работ для получения суспензий графеновых частиц используют окисленный графит (GO). Предварительно естественный графит обрабатывают окислителями, например, гидроксидом калия [5] или серной кислотой [6, 7]. Такой графит содержит частицы с уже нарушенными в результате интеркаляции связями между слоями, что облегчает процесс эксфолиации (расщепления) графита на отдельные слои [1–4]. Однако такой способ имеет и недостатки, т. к. требует использования значительных количеств токсичных компонентов и последующего удаления и утилизации их остатков [2–4]. Кроме того, предварительное окисление графита создаёт значительное количество внутрислоевых дефектов, изменяющих свойства графеновых частиц, и приводящих к превращению их в диэлектрик [8, 9]. Устранить такие дефекты полностью химическими методами, например, восстановлением гидразином (способ Хаммерса [10]), или термообработкой при температурах порядка 1000 0С в среде водорода [9] не удаётся. В некоторых случаях из-за этого могут быть потеряны преимущества, ожидаемые от применения суспензий графеновых частиц, например, при необходимости получения проводящих композиций [4, 11–14].

В данной работе для получения водных суспензий графена использовался природный графит марки ГЭ, который предварительно подвергли газотермической очистке. В итоге содержание примесей в графите составило менее 0,01%. Для эксфолиации частиц графита использовали различные виды ПАВ: неионогенный фторсодержащий ПАВ (ФПАВ) с брутто-формулой $C_{26}H_{34}O_{11}F_{20}$, анионный алифатический ПАВ – $C_{18}H_{29}SO_4Na$ (сульфонол), неионогенный алифатический кислородосодержащий полимер – полиэтеленгликоль (PEG) с брутто-формулой $HOCH_2\ (CH_2OCH_2)_n\ CH_2OH$, неионогенный гетероциклический полимер – поливинилпирролидон (PVP) – $CH_3(CH_2CH(C_4H_6ON^*))_n\ CH_3$, а также органические вещества: бензол $C_6H_6$ и нафталин $C_{10}H_8$. Концентрация полученной водной суспензии графитового порошка составляла 6 мг/мл, концентрация ПАВ или добавок – 0,6 мг/мл.

Размеры частиц полученных порошков измеряли методом лазерной дифракции на лазерном анализаторе фирмы Fritsch (Германия) «Analysette 22 COMPACT» с диапазоном измерений 0,3–300 мкм. Исследование полученных суспензий графена проводили методом просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ) и электронной дифракции на электронном микроскопе LEO-912 AB OMEGA. Дифрактограммы, полученных суспензий графена, снимались на порошковом дифрактометре Bruker D8 Advance, оборудованном рентгеновской трубкой с медным анодом ($CuK_{\alpha1}$, $CuK_{\alpha2}$), с шагом 0,01° и экспозицией в точке 2 минуты.

Разбавленные деионизованной водой 1:100 суспензии помещали на кремниевую пластину и высушивали. На высушенных образцах суспензий, с фиксированной концентрацией графита, были проведены исследования методом рентгеновского дифракционного анализа.

Полученные дифрактограммы содержали рефлексы только типа (*00l*), остальные рефлексы либо имели крайне малую интенсивность, либо отсутствовали совсем. Вероятнее всего, это связано с сильной ориентацией частиц на кювете. После визуальной оценки дифрактограммы обрабатывались в программе EVA DIFFRAC$^{plus}$ [15] с целью определения интегральной интенсивности линии 002, предварительно математически вычитался вклад от $K_{\alpha2}$-линии. Интегральная интенсивность рассчитывалась как среднее по трем параллельным измерениям, относительная погрешность определения не превышала 25%. В табл. представлены результаты интегральной интенсивности.

*Таблица*

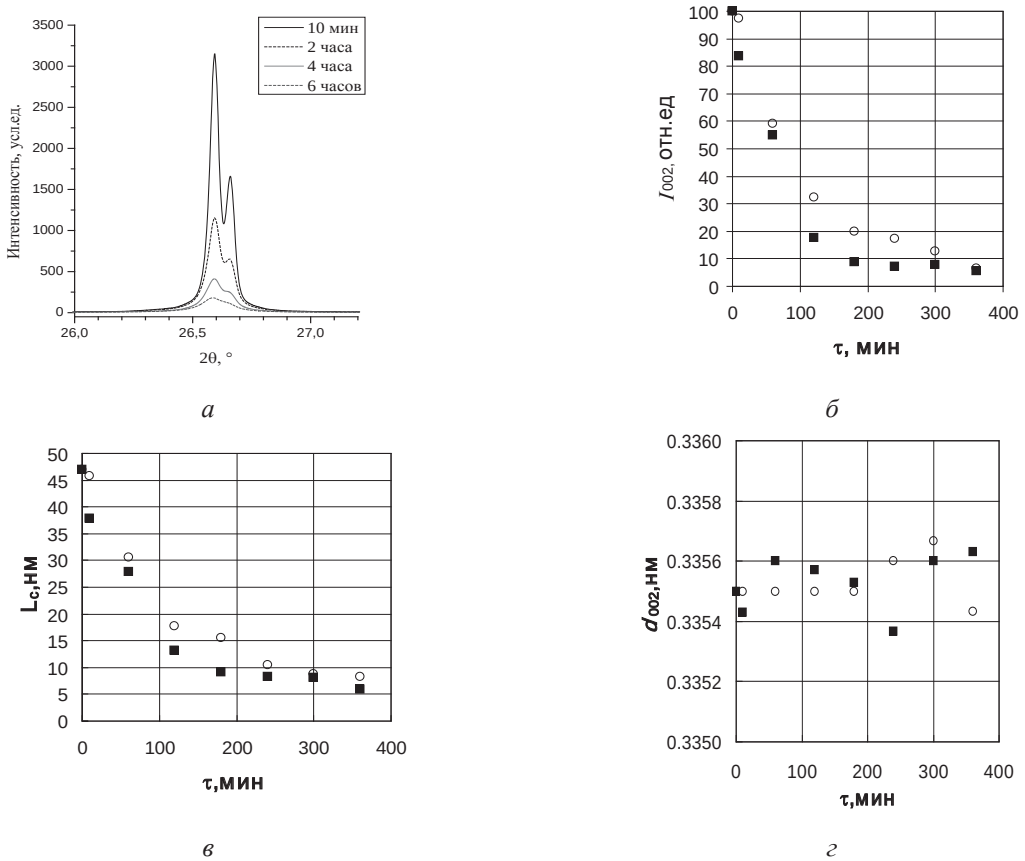
**Результаты интегральной интенсивности**

| Параметры | Интегральная интенсивность | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | ФПАВ | ПАВ | PVP | PEG | Нафталин | Бензол | Вода |
| Интегральная интенсивность*, усл. ед. | 15,4 | 37,9 | 87,4 | 29,4 | 40,3 | 31,2 | 15,5 |
| Остаточный графит, % | 7,5 | 18,5 | 42,6 | 14,3 | 19,7 | 15,2 | 7,6 |
| Выход графенов, % | 92,5 | 81,5 | 57,4 | 85,7 | 80,3 | 84,8 | 92,4 |

Примечание: *Интенсивность пика исходного графита составляла 205 усл. ед.

Кроме того, с помощью программы TOPAS [16] оценивалось межплоскостное расстояние $d_{002}$ и размер кристаллитов в направлении перпендикулярном слою $L_c$.

Исходный графит имел интенсивный пик в области угла 2θ порядка 26,5°. В процессе обработки ультразвуком интенсивность этого пика уменьшалась по мере снижения концентрации графита в суспензии и роста концентрации графеновых частиц. Поскольку однослойные графеновые частицы не могут иметь рефлекса (002), интенсивность исходной линии будет уменьшаться, в зависимости от глубины прошедшего процесса эксфолиации. На рис. 1*а* приведены профили линий (002) в зависимости от времени обработки ультразвуком для образцов высушенных суспензий, полученных в присутствии ПАВ, на примере фторсодержащего ФПАВ и при его отсутствии. На рис. 1*б* приведены зависимости интегральной интенсивности линии (002) от времени обработки ультразвуком суспензий в присутствии фторсодержащего ФПАВ и при его отсутствии. Из рис. 1в видно, что высота кристаллитов $L_c$ снижается при увеличении времени обработки ультразвуком, как в присутствии, так и в отсутствии ПАВ. Следует, однако, отметить, что величина межслоевого расстояния $d_{002}$, как показано на рис. 1*г*, в процессе эксфолиации практически не менялась.




*а* *б* *в* *г*

Рис. 1. Результаты рентгеновского дифракционного анализа графеновых частиц, выделенных из соответствующих водных суспензий: *а* – изменение интенсивности линии (002) в процессе ультразвуковой обработки (время обработки приведено в легенде); *б* – зависимость интенсивности рефлекса (002); *в* – рентгеновской высоты кристаллитов $L_c$; г – межслоевого расстояния $d_{002}$ от времени ультразвуковой обработки графитовых суспензий. Условные обозначения: ○ – в отсутствие ПАВ, ■ – в присутствие фторсодержащего ПАВ

Полученные данные показывают, что процесс эксфолиации природного графита в водной среде существенно отличается от процессов получения графенов путём интеркаляции [17], или окисления исходного графита [18]. В нашем случае не наблюдается появления линий в области углов 2θ от 9° до 15° [17, 18], связанных с увеличением межслоевого расстояния исходного графита в результате химических процессов.

Если считать, что уменьшение интенсивности линии (002) пропорционально количеству образовавшегося графена, то выход графеновых структур, согласно оценке, составил не менее 90%. Более точная оценка содержания графенов в суспензии в данном случае невозможна из-за погрешностей применённой методики.

Исследования методом ПЭМ подтвердили наличие однослойных графеновых частиц в суспензиях. Средние линейные размеры графеновых частиц, определённые методом лазерной дифракции, составляли 2–3 мкм.

Предполагалось, что присутствие ПАВ является дополнительным фактором, интенсифицирующим процесс эксфолиации. Однако на начальном этапе процесса присутствие ПАВ не оказывает видимого влияния на скорость изменения интенсивности линии (002) (см. рис. 1*б*). Тем не менее, на завершающих этапах процесса, после завершения 6-часовой ультразвуковой обработки, полученные суспензии отличаются по количеству остаточного графита (см. табл.).

В результате работы показано, что рентгеновская дифракция является одним из наглядных методов, позволяющих получить среднюю характеристику процесса эксфолиации графита – выход малослойных графеновых частиц в суспензиях. В целом, результаты работы указывают на возможность получения суспензий графеновых частиц с высоким выходом, без использования окислителей и значительных количеств токсичных компонентов. Максимальная эффективность, среди рассмотренных ПАВ и органических веществ, наблюдается у фторсодержащего ПАВ (ФПАВ). Минимальная эффективность – у поливинилпирролидона. По количеству остаточного графита, суспензии, полученные в присутствии ФПАВ и в воде, практически не различаются, однако исследования методом лазерной дифракции показывают значительно более высокую агрегативную устойчивость суспензий, полученных в присутствии ФПАВ.

## ЛИТЕРАТУРА


1. **Geim A.K., Novoselov K.S.** // Nature Materials. V. 6. P. 183–191.
2. **Wonbong Choi, Indranil Lahiri, Raghunandan Seelaboyina, Yong Soo Kang** // Critical Reviews in Solid State and Materials Sciences. 2010. V. 35. N 1. P. 52–71.
3. **Malig J., Englert J.M., Hirsch A., Guldi D.M.** // The Electrochemical Society. Interface. Spring. 2011. V. 20. N 1. P. 53–56.
4. **Ciesielski A., Samori P.** // Chem. Soc. Rev. 2014. V. 43. N 1. P. 381–398.
5. **Park S., An J., Piner R.D. et al.** // Chem. Mater. 2008. V. 20. N 21. P. 6592–6594.
6. **Green A.A., Hersam M.C.** // J. Phys. Chem. Lett. 2010. V. 1. P. 544–549.
7. **Du J., Cheng H.-M.** // Macromol. Chem. Phys. 2012. V. 213. P. 1060−1077.
8. **Stankovich S., Dikin D.A., Piner R.D. et al.** // Carbon. 2007. V. 45. N 7. P. 1558–1565.
9. **Siegfried Eigler** Transparent and electrically conductive films from chemically derived grapheme. In «Physics and Applications of Graphene – Experiments» / ed. by S. Mikhailov. Croatia: InTech. 2011. P. 109–134 (ISBN: 978-953-307-217-3).
10. **William S., Hummers Jr., Offeman E.R.** // Journal of American Chemical Society. 1958. V. 80. P. 1339–1339.
11. **Eun-Young Choi, Tae Hee Han, Jihyun Hong et al.** // J. Mater. Chem. 2010. V. 20. P. 1907–1912.
12. **Huang X., Qi X., Boeyab F., Zhang H.** // Chem. Soc. Rev. 2012. V. 41. P. 666–686.
13. **Du J., Cheng H.-M.** // Macromol. Chem. Phys. 2012. V. 213. P. 1060−1077.
14. **Potts J.R., Dreyer D.R., Bielawski C.W., Ruoff R.S.** // Polymer. 2011. V. 52. N 1. P. 5–25.
15. DIFFRAC$^{plus}$ EVA V14: Search match software for powder diffraction data. User's Manual. Karlsruhe, Germany: Bruker AXS. 2008. P. 279.
16. TOPAS V4: General profile and structure analysis software for powder diffraction data. User's Manual. Karlsruhe, Germany: Bruker AXS. 2008. P. 118.
17. **Titelman G.I., Gelman V., Bron S. et al.** // Carbon. 2005. V. 43. P. 641–649.
18. **Aldosari M.A., Othman A.A., Alsharaeh E.H.** // Molecules. 2013. V. 18. N 3. P. 3152–3167.

# О ПЕРКОЛЯЦИОННОМ ХАРАКТЕРЕ ПРОВОДИМОСТИ ИСКУССТВЕННЫХ ПОЛИКРИСТАЛЛИЧЕСКИХ ГРАФИТОВ

**Жмуриков Е.И.**
(Институт ядерной физики им. Г.И. Будкера СО РАН, г. Новосибирск, Россия)
e-mail: evg.zhmurikov@gmail.com

В данной работе обсуждается характер энергетических барьеров, возникающих на краю графеновых плоскостей кристаллической фазы углеродного композита. В частности, если атом углерода находится на кромке базисной плоскости, то некоторые из его валентных связей оказываются оборванными. Это приводит к изменению электронной конфигурации таких атомов и должно сопровождаться исчезновением из электронного спектра электронов π-состояний, расположенных рядом с уровнем Ферми и образованием энергетической щели, аналогичной запрещенной зоне в алмазе [1]. Проводимость углеродных композитов, являясь принципиально перколяционной по своему характеру, практически всегда осуществляется по бесконечному проводящему кластеру, т. е. в ситуации заведомого превышения порога перколяции. Энергетические барьеры, возникающие вследствие анизотропии проводимости на границах кристаллитов, могут вносить дополнительное сопротивление в общую проводимость образца. При этом температурная зависимость проводимости будет определяться температурной зависимостью проводимости в кристаллитах [2], общая температурная зависимость проводимости образца поликристаллического графита показана на рис.

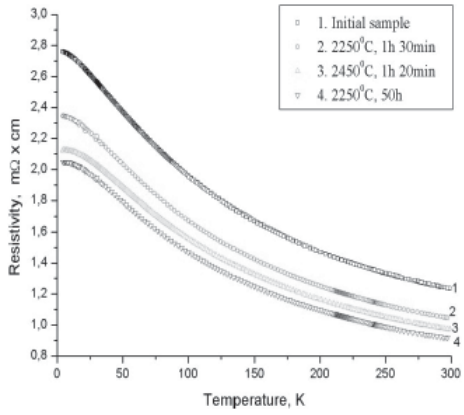



Рис. (Вкладка: стр. III, рис. 15). Температурная зависимость удельного электросопротивления прогретых и непрогретого образцов МПГ-7 [3]

В [3] на основании рентгенографических измерений и измерений магнитосопротивления при низких температурах, было высказано предположение, что повышенное дефектообразование углеродного композита МПГ-7 при нагревании до высоких температур начинается на границе кристаллитов, в то время как сам кристаллит не претерпевает никаких изменений вплоть до температур, вызывающих разрушение образца. И, более того, есть основания считать, что сам кристаллит при этом даже несколько совершенствует свою кристаллическую структуру.

Наблюдаемые сдвиги температурной зависимости (рис.) могут быть объяснены на самых общих представлениях теории перколяции, когда характерной особенностью перколяционных систем является увеличение электрического сопротивления при термической обработке композитов, находящихся до порога протекания, и уменьшение электрического сопротивления для композитов, расположенных за порогом протекания [4].

## ЛИТЕРАТУРА

1. **Волков А.П., Образцов А.Н., Павловский И.Ю. и др.** // Поверхность. 1999. № 5–6. С. 161–166.
2. **Котосонов А.С.** // ФТТ. 1989. Т. 31. Вып. 8. С. 146.
3. **Жмуриков Е.И., Романенко А.И., Аникеева О.Б. и др.** // Неорганические материалы. 2006. Т. 42. № 6. С. 609–616.
4. **Гантмахер В.Ф.** Электроны в неупорядоченных средах – Приложение А4. М: Физматлит. 2003. 176 с.

# ВЛИЯНИЕ СОСТАВА АЗОТНОКИСЛЫХ ЭЛЕКТРОЛИТОВ НА КИНЕТИКУ АНОДНОГО ОБРАЗОВАНИЯ И СВОЙСТВА ТЕРМОРАСШИРЯЮЩИХСЯ СОЕДИНЕНИЙ ГРАФИТА

**Забудьков С.Л., Медведева М.В., Финаенов А.И., Рачковский А.С.**
(Энгельсский технологический институт (филиал) ФГБОУ ВПО «Саратовский государственный технический университет им. Гагарина Ю.А.,
г. Энгельс, Саратовская обл., Россия)
e-mail: carbon@techn.sstu.ru

Терморасширяющиеся соединения графита (ТРСГ) широко применяются для производства активных огнезащитных материалов, терморасширенного графита (ТРГ) и различных изделий на его основе. ТРСГ получают химическим или электрохимическим окислением графита в серной или азотной кислотах. Электрохимическая технология обладает рядом преимуществ, она позволяет в управляемом режиме синтезировать соединения с требуемыми свойствами, использовать менее концентрированные растворы кислот, что снижает расход реагентов и промывной воды. Одним из направлений усовершенствования электрохимического способа синтеза ТРСГ является замена кислотных электролитов ($H_2SO_4$, $HNO_3$) на солевые. Это позволяет снизить коррозионную активность электролита, изменить состав продуктов или полностью исключить выделение токсичных оксидов азота в случае использования азотнокислого электролита и обеспечить катодное извлечение металлов [1]. Несмотря на перечисленные преимущества растворов чистых солей использовать их в качестве электролита при электрохимическом синтезе терморасширяющихся соединений графита экономически нецелесообразно, так как это значительно повышает себестоимость конечного продукта. Особый интерес представляет применение в качестве электролитов растворов, приготовленных на основе отходов гальванических производств, с требуемым анионным составом. Это позволит не только снизить себестоимость продукции, но и решить проблемы утилизации подобных отходов. Кроме того, электролизом этих растворов, возможно выделение находящихся в них металлов, таких как медь, железо, никель, цинк. Объединение процессов анодного интеркалирования графита в отработанных гальванических электролитах и выделения металла на катоде позволит в значительной степени снизить себестоимость готового продукта за счет использования более дешевых электролитов и реализации катодного осадка металла.

В настоящей работе представлены результаты анодного синтеза ТРСГ в чистой азотной кислоте различной концентрации и азотнокислых электролитах на основе отработанного раствора травления медных деталей ООО ЭПО «Сигнал» (г. Энгельс). Данный раствор содержит в своем составе до 63% $HNO_3$ и катионы металлов: меди до 16 г/л, железа, цинка и никеля в незначительных количествах.

Электрохимическое получение образцов ТРСГ проводили в потенциостатическом режиме при потенциале анодной обработки ($E_a$) 2,1 В с сообщением одинакового количества удельной электрической емкости ($Q_{уд}$) 200 мА·ч/г. Как показали ранее проведенные исследования [2], данный режим анодной обработки позволяет получать интеркалированные соединения графита с наибольшей степенью терморасширения. При потенциостатической анодной обработке дисперсного графита в электролитах на основе травильного раствора, по сравнению с растворами $HNO_3$, отмечаются более высокие токи, за счет чего, необходимая емкость сообщается за меньшее время. Это может быть связано с наличием в отработанном растворе травления катионов металлов, что способствует оттягиванию на себя несвязанных молекул воды и увеличению концентрации $HNO_3$, приводя к увеличению кинетики анодного интеркалирования и смещению потенциала

выделения кислорода в положительную сторону, в результате чего большая часть электрической емкости затрачивается на целевую реакцию – анодное интеркалирование графита [2].

Условия и результаты анодного синтеза терморасширяющихся соединений графита с оценкой их свойств, приведены в таблице. Согласно полученным данным, все образцы ТРСГ при температурной обработке (900°С, 5 с) образуют терморасширенный графит с насыпной плотностью ($d_{ТРГ}$) менее 3 г/дм$^3$, однако ТРГ полученный из образцов синтезированных в электролитах на основе травильного раствора имеет более низкие значения насыпной плотности, что свидетельствует о более полном заполнении углеродных матриц интеркалатом.

*Таблица*

**Результаты электрохимического синтеза ТРСГ в нитратсодержащих электролитах различного состава ($Q_{уд}$ = 200 мА·ч/г, $E_а$ = 2,1 В)**

| Электролит | Содержание $HNO_3$ | Время анодной обработки, мин | $d_{тр}$, г/дм$^3$ (900°С) |
|---|---|---|---|
| На основе отработанного раствора травления | 63% | 63 | 1,3 |
| | 36% | 60 | 1,2 |
| Раствор азотной кислоты | 63% | 90 | 2,7 |
| | 36% | 70 | 1,3 |

Таким образом, проведенные исследования показали возможную замену электролитов на основе чистой азотной кислоты на отработанные растворы травления гальванических производств, для электрохимического синтеза терморасширяющихся соединений графита с высокой степенью терморасширения. Такое рациональное использование отходов гальванических производств положительно скажется не только на себестоимости конечного продукта, но и позволит решать экологические проблемы, связанные с утилизацией подобных отходов.

## ЛИТЕРАТУРА


1. **Саканова М.В., Финаенов А.И., Забудьков С.Л. и др.** // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 2009. Т. 52. Вып. 11. С. 134–137.
2. **Медведева М.В., Забудьков С.Л., Мокроусов А.А. и др.** // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 2013. Т. 56. Вып. 5. С. 115–118.

# ИССЛЕДОВАНИЕ ЭЛЕКТРОПРОВОДЯЩИХ СВОЙСТВ ЦЕМЕНТНЫХ КОМПОЗИТОВ МОДИФИЦИРОВАННЫХ УНТ

**Закревская Л.В., Прохоров С.В., Петрунин С.Ю., Ваганов В.Е.**
(ФГБОУ ВПО «Владимирский государственный университет им. А.Г. и Н.Г. Столетовых», г. Владимир, Россия)
e-mail: sp_vlgu@mail.ru

В последние годы наряду с изучением механических свойств композитов на основе цементных вяжущих существенное внимание уделяется его функциональным свойствам [1]. Примерами таких исследований являются работы посвященные созданию бетонов с заранее заданными электрическими характеристиками [2, 3]. Согласно этому, существует гипотеза о возможности использования электропроводящих свойств материала, при создании нового класса так называемых «умных» бетонов, характеризующихся способностью непрерывной самодиагностики внутреннего состояния на предмет обнаружения скрытых структурных дефектов, возникающих в период эксплуатации конструкции [4]. Как известно, цементные композиты обладает способностью проводить электрический ток, однако указанные свойства материала слабо выражены и является крайне не стабильными. В связи с этим использование в качестве модифицирующей добавки в бетон сверхэлектропроводящих углеродных нанотрубок позволяет снизить электрическое сопротивление и улучшить его электропроводящие свойства.

В настоящей работе представлены результаты исследований кинетики структурообразования цементного геля модифицированного углеродными наноструктурами и сделана попытка обоснования упрочнения бетона на ранних стадиях твердения за счет залечивания микродефектов при разрыве гелевых оболочек, облегчающих доступ воды к поверхности зерна, и следующего за ним процесса кристаллизации новообразований

## ЛИТЕРАТУРА

1. **Sanchez F., Sobolev K.** // Construction and building materials. 2010. V. 24. P. 2060–2071.
2. **Wen S., Chung D.D.L.** // Carbon. 2007. V. 45. P. 710–716.
3. **Li G.Y., Wang P.M., Zhao X.** // Cement and Concrete Composites. 2007. V. 29. P. 377–382.
4. **Ваганов В.Е., Петрунин С.Ю., Смирнов Е.В.** // Сб. научн. тр. «Строительство, материаловедение, машиностроение». 2013. № 67. С. 77–86.

# ВЛИЯНИЕ МОДИФИКАЦИИ ХИТОЗАНОМ НА ПОВЕРХНОСТНЫЕ СВОЙСТВА И ТЕРМООКИСЛИТЕЛЬНУЮ СТАБИЛЬНОСТЬ УГЛЕРОДНЫХ ВОЛОКОН

**Земскова Л.А., Войт А.В., Диденко Н.А., Николенко Ю.М.**
(Институт химии ДВО РАН, г. Владивосток, Россия)
e-mail: zemskova@ich.dvo.ru

Углеродные волокнистые материалы (УВМ) с высокоразвитой поверхностью, термической и электрической проводимостью, высокой химической и электрохимической стабильностью используются, главным образом, в качестве армирующих компонентов в составе композитов с различного типа матрицами [1]. Вместе с тем, хорошо известно их использование в качестве адсорбентов и электродных материалов [2].

Для создания новых углеродных материалов на основе углеродных волокон (УВ) прибегают к их модификации. Модифицирование углеродных волокон различными соединениями позволяет создать композиты, с использованием которых открываются возможности получения широкого спектра новых функциональных материалов. Нанесение на поверхность УВМ оксидов [3, 4], карбидов металлов [5], металлов [6], полимеров, в том числе в смеси с оксидами металлов [3, 7, 8], позволяет получить фото- и др. катализаторы, сорбенты, материалы медицинского назначения и прочие технически важные композиты.

Одним из перспективных модификаторов является природный биополимер хитозан. Он обладает способностью к формированию мембран, механической прочностью, способностью к химической модификации из-за наличия в структуре ряда функциональных групп (амино- , ацетиламидных и гидроксильных групп). Для формирования композиционных материалов на основе УВ, модифицированных хитозаном, была использована способность биополимера сорбироваться на развитой поверхности углеродных волокнистых материалов и осаждаться в щелочной среде или в присутствии некоторых полиэлектролитов.

В качестве углеродной матрицы использовали активированные углеродные волокна в виде жгута (Актилен Б). Хитозан-углеродные материалы (ХУМ) получены путем электрохимической обработки (в катодной и анодной области потенциалов) и в отсутствие внешней поляризации углеродного волокна. В зависимости от концентрации хитозана, потенциала и времени обработки были получены ХУМ с различным содержанием хитозана на поверхности углеродной матрицы, формой сорбированного биополимера, поверхностью композиционных материалов.

Процесс осуществляли в потенциостатическом режиме в стандартной электрохимической ячейке с использованием УВ в качестве рабочего электрода. Образец ХУМ (б/п) получен в условиях разомкнутой цепи, т.е. в условиях адсорбции хитозана без поляризации УВ. В качестве вспомогательного электрода использовали графитовый стержень. Все измерения проводили относительно хлорсеребряного электрода сравнения [9]. В сокращенных обозначениях образцов в скобках приведены потенциалы осаждения хитозана (мВ) в растворе 0,25% хитозана в разбавленной HCl на фоне 0,1 М NaCl. При получении образца ХУМ($SO_4$ ф.) в качестве осадителя хитозана на поверхность УВ был использован сильный электролит (20% $Na_2SO_4$) [10]. Образец также получен в условиях без поляризации УВ.

Полученные композиты были охарактеризованы методом ЦВА. Показана зависимость электрохимических характеристик (емкости ДЭС и характера заряжения электродов) от условий модификации углеродного материала. Циклические вольтамперные кривые, характеризующие емкостное поведение любого электродного материала, были сняты в области формирования двойного электрического слоя (ДЭС) в интервале ±50 мВ от по-

тенциала погружения электрода. Кроме того, получены полные вольтамперные кривые в диапазоне от −1,0 до +1,6 В. Электрохимические характеристики электродов определяли в 0,1 М растворе $Na_2SO_4$. Следует отметить, что вольтамперограммы, снятые в области формирования ДЭС в 0,1 М $Na_2SO_4$ для образцов ХУМ (б/п) и ХУМ (−900), имеют прямоугольный вид. Это свидетельствует об отсутствии замедленных процессов заряжения таких электродов в отличие от исходного волокна и ХУМ ($SO_4$ ф.). То есть, помимо пористой структуры (для исходного волокна), на скорость подвода ионов электролита оказывает влияние форма осажденного хитозана и, возможно, толщина покрытия, полученного в зависимости от условий осаждения. Осаждение хитозана в $SO_4$ форме приводит к получению композита с характеристиками, значительно отличающимися от других образцов. Существенно расширяется окно потенциалов в анодную область до +1,7 В. Кроме того, наблюдается небольшой пик восстановления в диапазонах +700…+800 мВ.

Методом РФЭС дана оценка состояния хитозана в исследованных композитах в зависимости от условий получения на основании изучения экспериментальных фотоэлектронных спектров C1s-, O1s-, N1s-, S1s-электронов УВ, модифицированного хитозаном в различных формах. Наблюдается корреляция между электрохимическими данными и РФЭС.

С использованием метода дифференциального термического анализа была оценена устойчивость к окислению при нагревании не только полученных композитов, но и образцов этих композитов, подвергнутых электрохимической модификации в условиях катодно-анодной поляризации в растворе 0,1 М $Na_2SO_4$. По значениям температуры начала интенсивного разложения ($T_{н.и.р.}$) и степени термоокислительной деструкции образцов при температуре 500°С, выбранных в качестве критериев термоокислительной устойчивости, к наиболее стабильным можно отнести, помимо исходного УВ, хитозан-углеродные материалы ХУМ ($SO_4$ ф.) и ХУМ (+800), для которых $T_{н.и.р.}$ и степень деструкции (в скобках) составляют: 460°С (15,8%), 425°С (20,0%), 430°С (24,3%) соответственно. Менее устойчивыми к термоокислительной деструкции) являются исходное УВ и ХУМ (−900), подвергнутые предварительно электрохимической обработке, для которых $T_{н.и.р.}$ и степень деструкции составляют 320°С (78,9%) и 310°С (80,0%).

## ЛИТЕРАТУРА


1. Углеродные волокна: пер. с япон. / под ред. С. Симамуры. М.: Мир. 1987. 304 с.
2. **Фридман Л.И.** // Химические волокна. 2008. № 3. С. 86–88
3. **Pang X., Zhitomirsky I.** // Langmuir. 2004. V. 20. N 7. P. 2921–2927.
4. **Jia B.Y., Duan L.Y., Ma C.L., Wang C.M.** // Chinese J. Chem. 2007. V. 25. P. 553–557.
5. **Бакланова Н.И., Зима Т.М., Уткин А.В., Титов А.Т.** // Неорган. матер. 2011. Т. 47. № 7. С. 812–817.
6. **Лысенко А.А., Асташкина О.В., Свердлова Н.И. и др.** // Химические волокна. 2007. № 2. С. 44–50.
7. **Zhitomirsky I.** // J. Appl. Electrochem. 2004. V. 34. P. 235–240.
8. **Земскова Л.А., Шевелева И.В.** // Рос. хим.ж. 2004. Т. 48. № 5. С. 53–57.
9. **Земскова Л.А., Шевелева И.В., Сергиенко В.И.** Патент РФ № 2281160. Способ получения композитных сорбционных материалов. 2006.
10. **Ильина А.В.** // Рыбпром. 2010. № 2. С. 70–75.

# КРАЕВЫЕ π-ЭЛЕКТРОННЫЕ СОСТОЯНИЯ: ТЕОРИЯ, ЭКСПЕРИМЕНТ И ПРИЛОЖЕНИЯ

**Зиатдинов А.М.**
(Институт химии ДВО РАН, г. Владивосток, Россия)
e-mail: ziatdinov@ich.dvo.ru

## ВВЕДЕНИЕ

В последние годы наноразмерные углеродные структуры с топологически разными π-электронными сообществами (фуллерены, нанотрубки, графен и др.), благодаря своим уникальным физико-химическим свойствам, стали объектами интенсивных экспериментальных и теоретических исследований [1–4]. К этому семейству принадлежит и нанографен – плоская сотовидная углеродная структура нанометрического размера, обладающая двухмерной π-электронной системой. Стопку, состоящую из нескольких нанографенов, в литературе принято называть нанографитом. Наличие наноразмерной сопряженной π-электронной системы и открытых краев делают нанографен специфичным мезоскопическим объектом, отличающимся как от бесконечного графена, так и от не имеющих краев фуллеренов и цилиндрических углеродных нанотрубок с пренебрежимо малым влиянием на их свойства концевых атомов. Благодаря своему промежуточному положению между макроскопическим графитом и ароматическими молекулами, нанографены и нанографиты являются потенциальными источниками новых химических соединений, в том числе, обладающих нетривиальными электронными и магнитными свойствами. В докладе представлен обзор современного состояния исследований строения и свойств нанографенов, нанографитов и их пленочных структур. Подробно рассматриваются краевые π-электронные состояния сотовидных углеродных сеток и их роль в формировании электронной и магнитной структуры нанографитов. Обсуждаются свойства и области применения пленочных структур нанографитов. Делается вывод, что рассмотренные углеродные системы являются перспективными материалами новой техники.

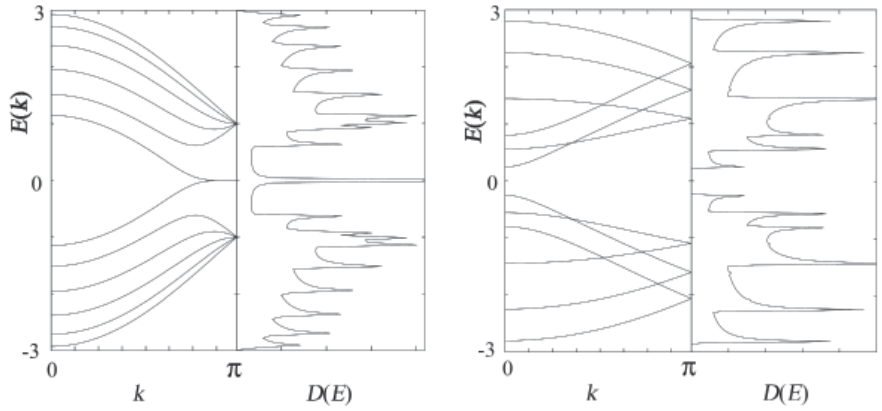
## КРАЕВЫЕ π-ЭЛЕКТРОННЫЕ СОСТОЯНИЯ И ИХ РОЛЬ В ФОРМИРОВАНИИ ЭЛЕКТРОННОЙ И МАГНИТНОЙ СТРУКТУРЫ НАНОГРАФЕНОВ И НАНОГРАФИТОВ

Нанографиты входят в состав многих углеродных материалов, а в некоторых из них они являются структурообразующими элементами (блоками) [4–13]. Активированные углеродные волокна (АУВ) в структурном отношении представляют собой трёхмерную разупорядоченную систему нанографитов, отделенных друг от друга микропорами и аморфной фазой углерода [4–7]. Активированные мезоуглеродные микрогранулы содержат систему частично упорядоченных нанографитов [5, 8, 9]. Углеродные покрытия, полученные путём активации полимерных плёнок, имеют хорошо ориентированную нанографитовую структуру [5, 10]. После высокотемпературного хлорирования карбидов, например, SiC, TiC и $B_4C$, остаётся углеродный каркас, который представляет собой трёхмерную разупорядоченную систему нанографенов и нанографитов [5, 11–13]. В вышеупомянутых углеродных материалах нанографиты связаны друг с другом небольшим числом функциональных групп и углеродных связей $sp^3$-типа [5, 14]. Систему несвязанных друг с другом нанографитов можно получить, например, обработкой при высоких температурах в инертной газовой среде порошка наноалмазов [15]. Похожие на нанографит структуры, окруженные многочисленными фрагментами различной органики, присутствуют также в углях [16] и в некоторых видах сажи [17–19].

Типичные нанографиты имеют размеры 2–8 нм в плоскости и содержат до 10–15 турбостратно-упакованных нанографенов [4–15]. В обычных условиях химические

вещества из атмосферы, такие как кислород и различные кислородсодержащие функциональные группы, насыщают свободные σ-орбитали краевых атомов углерода нанографитов. Поэтому они не вносят вклад в электронное строение нанографита вблизи уровня Ферми. Тем не менее, наличие ограниченной краями сопряжённой наноразмерной π-электронной системы и значительный удельный вес поверхностных и краевых атомов придают нанографиту специфические свойства [4, 20–22].

Расчеты показывают [20–22], что электронное строение нанографеновой ленты (бесконечной вдоль одного направления и имеющей нанометрический размер вдоль другого направления) критически зависит от формы её краев. В лентах с зигзагообразными краями реализуются краевые π-электронные состояния, порождённые особенностями топологии π-электронов в зигзагообразных рядах атомов. Энергетические зоны, сформированные π-электронами зигзагообразных краев, имеют вблизи уровня Ферми частично плоское строение, и вследствие этого, в спектре плотности электронных состояний присутствует острый пик (рис. 1*а*). В расчетах электронного строения нанографеновой ленты с седлообразными краями подобные краевые состояния не возникают (рис. 1*б*). Плотность заряда в краевых π-электронных состояниях локализована преимущественно в зигзагообразных позициях (рис. 2). Вклад краевых состояний в электронное строение нанографеновой ленты вблизи уровня Ферми максимален при её ширине в несколько нанометров [21]. В этом случае ≈2% от общего числа π-электронов нанографена сконцентрированы вблизи уровня Ферми. Однако и у ленты с шириной ≈10 нм вблизи уровня Ферми ещё присутствует непренебрежимый пик плотности краевых π-электронных состояний [21]. Примесь седлообразных участков в зигзагообразные края нанографеновой ленты уменьшает влияние краев на электронное строение ленты вблизи уровня Ферми. Тем не менее, в нанографеновых лентах, у которых ≈1/3 краев имеет седлообразное строение, на уровне Ферми еще присутствует заметный пик плотности краевых π-электронных состояний [21].




*а* *б*

Рис. 1. Зонная структура энергетического спектра *E(k)* и плотность состояний *D(E)* нанографеновой ленты, состоящей из 6 зигзагообразных (*а*) и седлообразных (*б*) рядов [21]

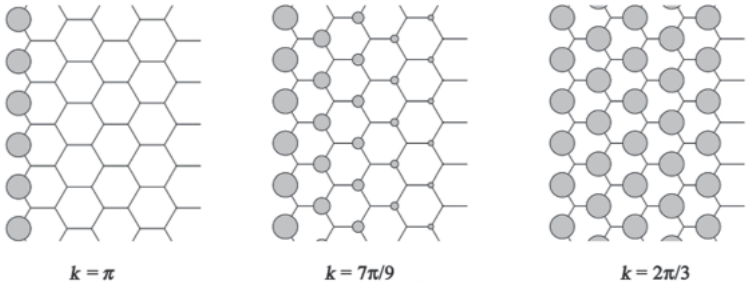
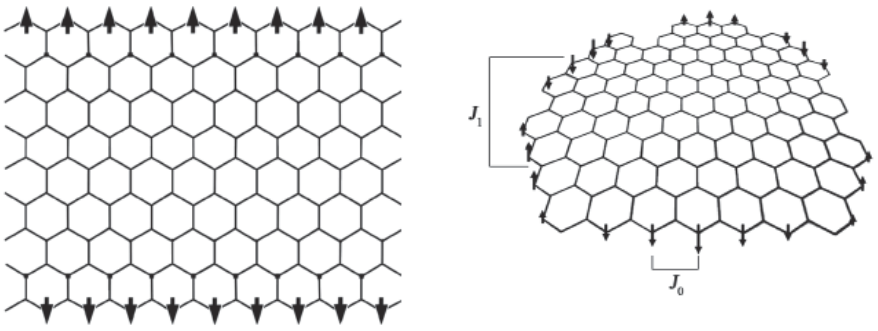



Рис. 2. Схематическое изображение плотности заряда вблизи зигзагообразного края графена для различных значений волнового вектора *k*. Радиус каждого круга пропорционален плотности заряда [20–22]

Детальные расчёты электронного строения полубесконечной нанографеновой ленты с зигзагообразными краями [4, 20, 22], выполненные с учётом электрон-электронных взаимодействий, указывают на большие значения магнитного момента на краевых атомах углерода и возможность формирования краевой цепочечной ферромагнитной структуры (рис. 3*а*). На зигзагообразных участках краев нанографена ограниченного размера могут реализоваться спин-поляризованные состояния (рис. 3*б*) [23]. Что же касается искажений зигзагообразных краев нанографена вследствие электрон-фононного взаимодействия, то они, согласно расчётам [24], возможны только при нереалистично больших его значениях.




*а* *б*

Рис. 3. Схематическое изображение краевой магнитной структуры в нанографене: *а* – полубесконечная нанографеновая лента с зигзагообразными краями [20]; *б* – наноразмерный кусок графена с зигзагообразной формой некоторых краев [23]; $J_0$, $J_1$ – соответственно обменное взаимодействие внутри и между зигзагообразными участками краев

В стопке турбостратно упакованных нанографенов с зигзагообразными краями периферийные π-электронные состояния сохраняются [23]. Однако при упорядоченном расположении нанографенов в стопке их электронное строение зависит как от числа слоев, так и от типа их упаковки [25–27]. Так, например, в нанографите, содержащем нечетное (четное) число одинаково упакованных нанографенов, краевые π-электронные состояния присутствуют (отсутствуют) [27].

Несмотря на вышеизложенные успехи теоретических исследований π-электронных состояний краев сотовидных углеродных сеток, на сегодняшний день ещё нет общепризнанной оценки соотношения энергий их седло- и зигзагообразных участков. Вследствие этого нет и возможности предсказать мотивы строения краёв реальных углеродных сеток, тем более, когда они являются частью более сложных углеродных структур. Не существуют пока и технологии выращивания углеродных сеток с нужной геометрией краев (в то же время, интенсивные изыскания в этом направлении ведутся и уже есть первые обнадеживающие результаты [28]). По этой причине эксперименты, нацеленные на выявление краевых π-электронных состояний и изучение их влияния на свойства той или иной углеродной структуры, выполняются сегодня, в основном, на объектах с присущей их происхождению геометрией краев.

Прямые экспериментальные доказательства наличия пика плотности π-электронных состояний вблизи зигзагообразных участков краев сотовидной углеродной сетки были получены методами сканирующей туннельной спектроскопии (СТС) [29–33]. Сами зигзагообразные участки краев углеродных структур в этих исследованиях были предварительно идентифицированы методом сканирующей туннельной микроскопии (СТМ) [29–33]. И. Ниими и др. [29] методами СТМ и СТС изучили края террас одноатомной толщины на поверхности кристаллитов графита с размерами ≈150 нм. Такие кристаллиты образуются, например, при терморасширении пластинки высокоориентированного пиролитического графита (ВОПГ), интеркалированного азотной кислотой. И. Кобайаши и др. [30] этими же методами изучили края нанографенов, выращенных на поверхности

пластинки ВОПГ из наноалмазов посредством их специальной тепловой обработки. З. Клусек и др. [31] использовали методы СТМ и СТС для изучения краев сотовидной углеродной сетки, выращенной на поверхности поликристаллического иридия. Во всех перечисленных работах вблизи зигзагообразных участков краёв изученных углеродных структур был выявлен отчетливый пик локальной плотности π-электронных состояний, энергия которого ниже энергии Ферми на 25±5 мэВ [29–31]. Вблизи седлообразных участков краев изученных углеродных структур подобный пик никем из исследователей не был зафиксирован [29–31].

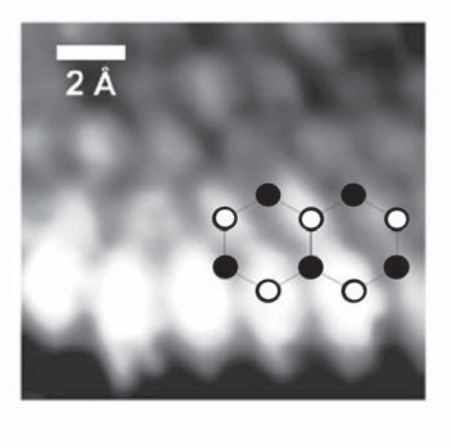



Рис. 4. СТМ-изображение зигзагообразного участка края многоатомной вакансии в графене [32]

Исследования методом СТМ многоатомных вакансий в графене, образовавшихся при его бомбардировке $Ar^+$, показали, что их края тоже имеют протяженные участки зигзагообразной формы, возле которых формируются краевые π-электронные состояния, сохраняющиеся и после протонирования краевых атомов (рис. 4) [32]. СТС исследование вблизи протонированных краев дефекта выявили два пика локальной плотности π-электронных состояний, несколько выше и ниже энергии Ферми, порождённые, как полагают авторы [32], спин-орбитальным расщеплением краевых π-электронных состояний. Эти данные согласуются с результатами исследований локальной плотности электронных состояний вблизи оксидированных зигзагообразных краев сотовидной углеродной сетки микронного размера [33]. Однако в последнем случае расстояние от края вглубь образца, на котором «гаснет» избыточная плотность π-электронных состояний, на порядок больше соответствующего расстояния от протонированных краев многоатомного дефекта [32, 33]. Найденное отличие наводит на мысль, что атомы кислорода в карбонильных функциональных группах на краях углеродной сетки являются дополнительными π-центрами.

Краевые π-электронные состояния существуют и в нанографитах. Об этом, в частности, свидетельствуют данные исследований методами ЭПР и измерения статической магнитной восприимчивости АУВ [34, 35], а также результаты анализа околопороговых тонких структур рентгеновских спектров поглощения различных нанографитовых структур [36–38].

Спектр ЭПР АУВ состоит из двух сигналов, имеющих одинаковые значения g-фактора, но существенно разные ширины [34, 35]. Интегральные интенсивности широкого и узкого сигналов при понижении температуры соответственно не изменяется и изменяется приблизительно по закону Кюри [35]. На этом основании широкий сигнал можно отнести к спиновому резонансу на электронах проводимости (СРЭП), а узкий сигнал к резонансу на локализованных магнитных моментах. Как известно [39], интегральная интенсивность сигнала СРЭП пропорциональна плотности состояний носителей тока на уровне Ферми. Концентрацию локализованных спинов с хорошей точностью можно определить из данных измерения статической магнитной восприимчивости АУВ при низких температурах. Располагая этой информацией, путем сравнения интенсивностей резонансных сигналов различной природы, нетрудно оценить плотность состояний носителей тока на уровне Ферми нанографитов – структурных блоков образца. Такого рода вычисления показали [34, 35], что она более чем на порядок превосходит значение соответствующего параметра в макроскопическом упорядоченном графите и хорошо коррелирует с данными расчетов электронного строения нанографенов и нанографитов с зигзагообразными краями [4, 20–23]. Тем не менее, для нанографитов, имеющих присущую их происхождению геометрию краев, результат указанной оценки выглядит неожиданно большим. Это может быть связано с тем, что зигзагообразная форма краев нанографита является энергетически более

выгодной, чем их седлообразная форма. Такое предположение имеет и экспериментальное обоснование. Например, у графенов [40] и нанографенов [41–43], выращенных на некоторых металлических подложках, как оказалось, края имеют преимущественно зигзагообразную форму. Кроме того, при изучении методом электронной микроскопии с атомным разрешением краёв многоатомных вакансий в графене была зафиксирована реконструкция со временем седлообразных участков краев к зигзагообразному виду [44]. Заметим также, что в рамках модели электронного строения нанографита с краевыми π-электронными состояниями некоторое уменьшение интегральной интенсивности сигнала СРЭП (плотности электронных состояний на уровне Ферми) нанографитов, происходящее при контакте откаченного АУВ с атмосферой [35], можно легко объяснить смещением при этом энергии Ферми частицы от значения, соответствующего пику плотности ее краевых состояний.

Существование пика плотности π-электронных состояний вблизи уровня Ферми нанографитов подтверждает и вид околопороговой тонкой структуры рентгеновского спектра поглощения их порошков и агломератов [36–38]. Так, в спектре порошка нанографитовых лент, состоящих из 2–40 слоев с длиной 20–30 мкм и шириной 20–300 нм, на низкоэнергетическом крыле полосы, отвечающей переходам с C1s уровня на делокализованные π*-электронные состояния, присутствует пик, энергия которого незначительно отличается от энергии Ферми графита [36]. Схожие особенности имеют соответствующие спектры нанографитов в АУВ [37] и нанографенов, полученных путем отжига углеводородного материала, осаждённого из газовой фазы на платиновую пластинку [38].

## ПЛЕНОЧНЫЕ СТРУКТУРЫ НАНОГРАФИТОВ

Рассмотренные выше исследования нанографенов и нанографитов были инициированы интригующими результатами расчётов их электронного строения. Наряду с ними, в последние годы получили развитие и экспериментальные работы, нацеленные на поиск свойств нанографенов и нанографитов, перспективных для их практического применения, которые при этом не вытекают непосредственно из расчётов их электронного строения. Наибольшие успехи в этом направлении исследований были достигнуты при изучении взаимодействия пленок нанографитов, полученных методом плазменно-химического осаждения из смеси метана и водорода на кремниевую подложку, с сильным электромагнитным полем лазерного излучения [45, 46]. В частности, было обнаружено, что в таком поле пленки проявляют нелинейно-оптические свойства [45, 46]. Эти их свойства, в принципе, могут быть использованы при разработке быстродействующих фотоприемников лазерного излучения и генераторов тирагерцового диапазона. С использованием нанографитных мезопористых пленок в качестве холодных эмиссионных катодов были изготовлены опытные образцы рентгеновских и индикаторных трубок [47], характеристики которых соответствуют лучшим параметрам светодиодных источников света. Имеются также наработки по использованию фотовольтаического эффекта в нанографитовых плёнках для создания на их основе анализаторов поляризации лазерного излучения и датчиков углового положения поляризатора [48]. Следует, однако, заметить, что в вышеупомянутых работах [45–48] графитовые чешуйки имели нанометрические размеры только в толщину, а не в плоскости углеродных слоев. Поэтому есть основание думать, что обнаруженные особенности их физических свойств связаны не с краевыми π-электронными состояниями частиц графита, а обусловлены какими-то другими физическими причинами. Сказанное указывает на важность развития работ, нацеленных на выращивание и изучение свойств нанографитовых плёнок, состоящих из частиц с нанометрическими размерами в базовой плоскости. На сегодняшний день наибольший успех в этом направлении достигнут в опытах по выращиванию нанографитовых пленок на кремниевой подложке, используя в качестве исходного нанографитсодержащего сырья активированные углеродные материалы [49–52].

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Нанографиты являются самостоятельными углеродными системами, имеющими характерные физико-химические свойства, отличающие их как от макроскопического графита, так и ароматических молекул. Фундаментальный интерес к ним обусловлен тем, что они являются наноразмерными сопряженными π-электронными системами с открытыми краями. С этими факторами связаны отличия реакционных свойств нанографита от таковых для макроскопического графита, позволяющие синтезировать его специфические соединения с переносом заряда, а также краевые ковалентные соединения. Кроме того, в нанографитах, имеющих преимущественно зигзагообразные края, формируются периферийные π-электронные состояния, которые вносят существенный вклад в их электронное строение вблизи уровня Ферми и могут быть причиной краевого ферромагнетизма и сверхпроводимости. Благодаря указанным особенностям строения и физико-химических свойств, нанографиты стали объектами интенсивных исследований, направленных на выявление их новых качеств и особенностей поведения уже известных свойств в той или иной ситуации. В частности, большой интерес вызывают сегодня вопросы выращивания нанографитов с определенной геометрией краев, формирования и изучения свойств нанографитов с химически неэквивалентными состояниями краев, синтеза соединений внедрения и краевых соединений нанографита с литием, получения и изучения свойств краевых цепочечных структур, выращивания и изучения свойств пленок нанографитов и т. д. (рис. 5). Сверхминиатюрные размеры, хорошая электропроводность, высокие эмиссионные показатели, нелинейно-оптические характеристики и необычная магнитная структура уже сегодня позволяют надеяться, что в недалеком будущем нанографиты найдут применение в таких областях как наноэлектроника, измерительная техника, хранение энергии, химическая технология и др.

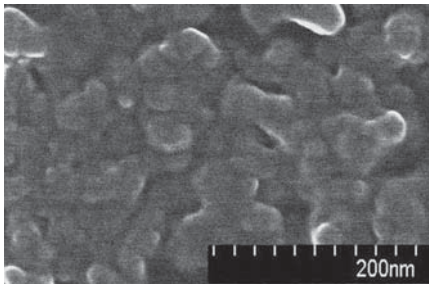



Рис. 5. Микроскопическое изображение нанографитовой пленки, выращенной выпариванием лиозоля нанографитов на кремниевой подложке [52]

## ЛИТЕРАТУРА


1. **Dresselhaus M.S., Dresselhaus G., Eklund P.C.** Science of fullerenes and carbon nanotubes. N.Y.: Academic Press. 1996. 368 p.
2. **Castro Neto A.H., Guinea F., Peres N.M.R. et al.** // Rev. Mod. Phys. 2009. V. 81. N 1. P. 109.
3. **Krueger A.** Carbon materials and nanotechnology. Weinheim: WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. 2010. 475 p.
4. **Enoki T., Ando T.** Physics and chemistry of graphene: graphene to nanographene. Singapore / Singapore: Pan Stanford Publishing Pte Ltd. 2013. 476 p.
5. **Marsh H., Rodriguez-Reinoso F.** Activated carbon. Amsterdam: Elsevier. 2006. 536 p.
6. **Fujimoto H.** // Carbon. 2003. V. 41. N 8. P. 1585.
7. **Саенко Н.С., Зиатдинов А.М.** // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 2013. Т. 56. Вып. 7. С. 46.
8. **Kaneko K., Ishii C., Ruike M. et al.** // Carbon. 1992. V. 30. N 7. P. 1075.
9. **Ishii C., Matsumura Y., Kaneko K.** // J. Phys. Chem. 1995. V. 99. N 16. P. 5743.
10. **Sato M., Isobe H., Yamamoto K. et al.** // Carbon. 1995. V. 33. N 9. P. 1347.
11. **Welz S., McNallan M.J., Gogotsi Y.** // J. Mater. Process. Tech. 2006. V. 179. N 1–3. P. 11.
12. **Kravchenko A.E., Kukushkina Yu.A., Sokolov V.V. et al.** // Russian J. Appl. Chem. 2008. V. 81. N 10. P. 1733.

13. **Aleshina L.A., Loginov D.V., Fofanov A.D. et al.** // Phys. Solid State. 2011. V. 53. № 8. P. 1739.
14. **Nakayama A., Suzuki K., Enoki T. et al.** // Bull. Chem. Soc. Jpn. 1996. V. 69. N 2. P. 333.
15. **Osipov V.Yu., Enoki T., Takai K. et al.** // Carbon. 2006. V. 44. N 7. P. 1225.
16. **Qiu J., Li Y., Wang Y., Liang C. et al.** // Carbon. 2003. V. 41. N 4. P. 767.
17. **Akhter M.S., Chunghtai A.R., Smith D.M.** // Appl. Spectrosc. 1985. V. 39. N 1. P. 143.
18. **Fernandez-Alos V., Watson J.K., Vander Wal R.L. et al.** // Combustion and Flame. 2011. V. 158. N 9. P. 1807.
19. **Kubicki J.D.** // Geochem. Trans. 2000. V. 7. N 1. P. 41.
20. **Fujita M., Wakabayashi K., Nakada K. et al.** // J. Phys. Soc. Jpn. 1996. V. 65. N 7. P. 1920.
21. **Nakada K., Fujita M., Dresselhaus G. et al.** // Phys. Rev. B. 1996. V. 54. N 24. P. 17954.
22. **Wakabayashi K., Fujita M., Ajiki H. et al.** // Phys. Rev. B. 1999. V. 59. N 12. P. 8271.
23. **Enoki T.** // Phys. Scr. 2012. V. T146. N 014008. 14 p.
24. **Fujita M., Igami M., Nakada K.** // J. Phys. Soc. Jpn. 1997. V. 66. N 7. P. 1864.
25. **Chung C.P., Lu C.L., Shyu F.L. et al.** // Carbon. 2005. V. 43. N 7. P. 1424.
26. **Harigaya K., Enoki T.** // Chem. Phys. Lett. 2002. V. 351. N 2. P. 129.
27. **Shyu F.L., Lin M.F.** // Physica E. 2003. V. 16. N 2. P. 214.
28. US Pat. 20130108839 (02/05/2013) // Chem. Abstrs. 2013. V. 158. N 623038.
29. **Niimi Y., Matsui T., Kambara H. et al.** // Appl. Surf. Sci. 2005. V. 241. N 1. P. 43.
30. **Kobayashi Y., Fukui K., Enoki T. et al.** // Phys. Rev. B. 2005. V. 71. N 193406. 4 p.
31. **Klusek Z., Kozlowski W., Waqar Z. et al.** // Appl. Surf. Sci. 2005. V. 252. N 5. P. 1221.
32. **Ziatdinov M., Fujii S., Kusakabe K. et al.** // Phys. Rev. B. 2013. V. 87. N 115427. 7 p.
33. **Ohtsuka M., Fujii S., Kiguchi M., Enoki T.** // ACSNano. 2013. V. 7. N 8. P. 6868.
34. **Зиатдинов А.М.** // Рос. хим. журн. 2004. Т. 47. № 5. С. 5.
35. **Ziatdinov A.M.** In: Nanostructures: Physics and Technology. Ed. Alferov Zh. and Esaki L. St. Petersburg: Academic University. 2010. P. 168.
36. **Joly V.L.J., Kiguchi M., Si-Jia Hao et al.** // Phys. Rev. B. 2010. V. 81. N 245428. 6 p.
37. **Kiguchi M., Takai K., Joly V.L.J. et al.** // Phys. Rev. B. 2011. V. 84. N 045421. 6 p.
38. **Entani S., Ikeda S., Kiguchi M. et al.** // Appl. Phys. Lett. 2006. V. 88. N 153126. 3 p.
39. **Weil J., Bolton J.R.** Electron paramagnetic resonance: elementary theory and practical applications. New Jersey: Wiley-Interscience. 2007. 664 p.
40. **Jifa Tian, Helin Cao, Wei Wu et al.** // Nano Lett. 2011. V. 11. N 9. P. 3663.
41. **Yamamoto M., Obata S., Saiki K.** // Surf. Interface Anal. 2010. V. 42. N 10–11. P. 1637.
42. **Sabramanian D., Libisch F., Li Y. et al.** // Phys. Rev. Lett. 2012. V. 108. N 046801. 5 p.
43. **Hamalainen S.K., Sun Z., Boneschanscher M.P. et al.** // Phys. Rev. Lett. 2011. V. 107. N 236803. 5 p.
44. **Girit C.O., Meyer J.C., Erni R. et al.** // Science. 2009. V. 323. N 5922. P. 1705.
45. **Mikheev G.M., Zonov R.G., Obraztsov A.N. et al.** // Instrum. Exp. Tech. 2005. V. 48. N 3. P. 349.
46. **Mikheev G.M., Zonov R.G., Obraztsov A.N. et al.** // Tech. Phys. Lett. 2004. V. 30. N 9. P. 750.
47. **Obraztsov A.N., Volkov A.P., Zakhidov Al.A. et al.** // Appl. Surf. Science. 2003. V. 215. N 1–4. P. 214.
48. **Mikheev G.M., Zonov R.G., Obraztsov A.N. et al.** // Tech. Phys. Lett. 2008. V. 34. N 11. P. 467.
49. US Pat. 8226801 (24/07/2012) // Chem. Abstrs. 2011. V. 154. N 172031.
50. **Mitani S., Sathish M., Rangappa D. et al.** // Electrochim. Acta. 2012. V. 68. P. 146.
51. **Зиатдинов А.М.** // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 2013. Т. 56. Вып. 7. С. 3–8.
52. **Зиатдинов А.М.** В кн. «Перспективные направления развития нанотехнологий в ДВО РАН» / под ред. Ю.М. Кульчина. Владивосток: Дальнаука. 2013. С. 54.

# ПОЛУЧЕНИЕ ПЕНОГРАФИТА С ФЕРРИМАГНИТНЫМИ ЧАСТИЦАМИ МАГНЕТИТА

**Иванов А.В., Максимова Н.В., Малахо А.П.**
(ФГОУ ВПО «Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова», Химический факультет, г. Москва, Россия)
e-mail: key700@mail.ru

В настоящее время остро стоит проблема утечек и разливов нефти при ее транспортировке. В связи с этим особую актуальность приобретает разработка новых сорбентов жидких углеводородов. На роль такого сорбента подходит пенографит (ПГ) – терморасширенный графитовый материал, образующийся при терморасширении окисленного графита (ОГ). Пористая структура пенографита представлена в основном макропорами, обеспечивающими высокую сорбционную способность по отношению к жидким углеводородам. Пенографит заметно превосходит по своим сорбционным свойствам другие известные сорбенты, однако существуют определенные трудности сбора сорбентов с сорбированной нефтью, так как его приходится осуществлять вручную [1]. Модификация пенографита магнитными соединениями железа приводит к возникновению у данного материала магнитных свойств [2]. Благодаря содержанию магнитной фазы можно легко осуществить сбор таких сорбентов с сорбированной нефтью с помощью магнитного поля прямо с места разлива.

Целью настоящей работы является получение сорбентов на основе пенографита с ферримагнитными частицами магнетита.

В ходе работы проведено получение железосодержащего ПГ в две стадии: пропитка ОГ насыщенным водным раствором нитрата железа (III) и терморасширение ОГ в восстановительной атмосфере смеси метан-аргон с образованием ПГ с магнитной железосодержащей фазой, представленной в основном ферримагнитным $Fe_3O_4$ (рис. 1).

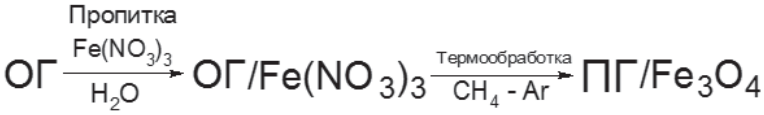



Рис. 1. Схема получения пенографита с нанесенными на него ферримагнитными частицами магнетита

На первой стадии работы была осуществлена пропитка окисленного графита в насыщенном водном растворе $Fe(NO_3)_3$. Пропитка обеспечивает равномерное распределение соли железа на поверхности ОГ и высокое её содержание. Нитрат железа в водном растворе подвергается частичному гидролизу. Мессбауэровский анализ показал, что железо на поверхности ОГ находится в виде основного нитрата железа.

Нанесение железа осуществлялось на электрохимический окисленный графит, полученный путем анодного окисления природного чешуйчатого графита в 58 % растворе азотной кислоты. Электрохимический ОГ отличается высоким количеством кислородосодержащих групп на своей поверхности, которые являются центами сорбции железа. За счет этого, а также за счет использования насыщенного раствора достигается высокое содержание железа на поверхности ОГ.

На второй стадии работы данные образцы окисленного графита были подвергнуты термообработке при 900°С в восстановительной атмосфере смеси метана и аргона за различный промежуток времени от 30 сек до 30 мин. Термообработка в восстановительной атмосфере обеспечивает одновременное терморасширение ОГ и восстановление образующегося в данных условиях антиферромагнитного $\alpha$-$Fe_2O_3$ до магнетита. Были

получены образцы пенографита, насыпная плотность которых составила 3,5 г/л, а содержание железа до 14%.

Фазовый состав образцов пенографита, полученного при термообработке окисленного графита за различный промежуток времени, был исследован методом РФА. Показано, что железосодержащая фаза ПГ, полученного за 30 сек, представлена в основном антиферромагнитным α-$Fe_2O_3$, который при увеличении времени термообработки в метане до 6 мин восстанавливается до ферримагнитного магнетита (рис. 2*а*). Увеличение времени восстановления до 30 мин по данным РФА не приводит к дальнейшему изменению железосодержащей фазы.

Для изучения количественного состава железосодержащей фазы пенографита был использован метод мессбауэровской спектроскопии (рис. 2*б*). Железосодержащая фаза образца ПГ, полученного при термообработке ОГ в метане за 6 мин, представлена в основном магнетитом (до 81%). Было показано, что данные образцы ПГ помимо магнетита содержит в своём составе небольшие количества ферримагнитного γ-$Fe_2O_3$ (до 16%). При увеличении времени термообработки до 30 мин часть магнетита окисляется до γ-$Fe_2O_3$, увеличивая его содержание в образце.

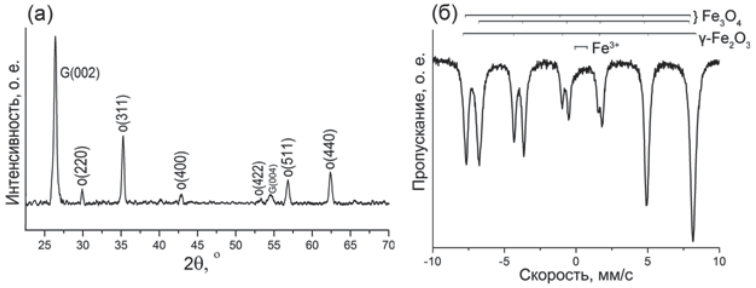



Рис. 2. Рентгенограмма (*а*) и мессбауэровский спектр (*б*) образцов ПГ, с железосодержащими фазами ЭХ-СН4-900, полученных за 6 мин: G – фаза графита; o - фаза $Fe_3O_4$

Полученные в атмосфере метана образцы пенографита с железосодержащими фазами проявляли магнитные свойства и притягивались к магниту. Намагниченность насыщения данных образцов достигала 17 эме/г.

Основной характеристикой сорбента является его сорбционная ёмкость – отношение массы сорбированной жидкости к массе сорбента. Сорбционная ёмкость полученных образцов пенографита достигает до 78 г/г по отношению к нефти и до 61 г/г по отношению к октану.

ПГ является гидрофобным материалом, т. к. основной составляющей свободной энергии его поверхности является дисперсионная, а полярная достаточно мала. Гидрофобность ПГ позволяет избирательно сорбировать жидкие углеводороды с поверхности воды. Избирательность сорбции при этом составляет до 93%.

Таким образом, был получен пенографит, обладающий достаточно низкой насыпной плотностью, высокой сорбционной ёмкостью и высоким содержанием магнитной фазы. Благодаря своим магнитным и сорбционным характеристикам данные образцы ПГ можно рекомендовать в качестве магнитного сорбента.

## ЛИТЕРАТУРА


1. **Lutfullin M.A., Shornikova O.N., Vasiliev A.V. et al.** // Carbon. 2014. V. 66. P. 417–425.
2. **Lutfullin M.A., Shornikova O.N., Pokholok K.V. et al.** // Inorg. Mater. 2012. V. 48. № 12. P. 1175–1182.

# ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ ИССЛЕДОВАНИЯ ВЫСОКОСКОРОСТНОГО КОМПАКТИРОВАНИЯ ПОРОШКОВЫХ КОМПОЗИЦИЙ НА ОСНОВЕ УГЛЕРОДА

**Иванов В.А., Самодурова М.Н., Барков Л.А., Яров Б.А.**
(ФГБОУ ВПО «Южно-Уральский государственный университет» (национальный исследовательский университет), г. Челябинск, Россия)
e-mail: ivanovva@susu.ac.ru, samodurovamn@susu.ac.ru

## ВВЕДЕНИЕ

В начале XXI в. в Швеции был разработан новый процесс высокоскоростного компактирования порошковых материалов и создано оборудование для его осуществления. Принципиальное отличие этого процесса от квазистатического заключается в получении заготовок повышенной плотности и лучшего качества.

Исследования процесса высокоскоростного компактирования металлических порошков на машинах типа HYP 30, выпускаемых шведской фирмой Hydropulsor, первой выполнила другая шведская фирма Höganäs [1]. На этих машинах, имеющих массу падающих частей от 5 до 1200 кг и скорость падения этих частей от 2 до 30 м/с, исследователи фирмы Höganäs получали высокоплотные заготовки массой от 5 до 10 кг из порошков легированных сталей с плотностью после спекания до 7,8 г/см$^3$. В работах [2, 3] выполненных также учеными фирмы Höganäs на порошках жаропрочных сплавов исследовано влияние параметров процесса высокоскоростного компактирования на механические свойства готовых деталей газотурбинных двигателей. Установлено, что в результате повышения плотности порошковых заготовок после высокоскоростного компактирования на 20–25% на готовых деталях после спекания увеличиваются показатели пределов текучести и прочности на растяжение. На машине Hydropulsor марки HYP 35-04, установленной в шведской фирме Sinterheat, учеными этой фирмы совместно с учеными шведского университета Dalarna выполнены исследования по компактированию порошков суперсплава кобальта. На порошках, распыленных водой, при формовании с энергией равной 4 кДж, удалось получить плотность, составляющую 95% от теоретической плотности [4].

Французскими учеными на машине марки на HYP 35-18 фирмы Hydropulsor выполнены исследования процессов высокоскоростного компактирования порошков $Al_2O_3$ [5]. Для сравнения выполнялось формование таблеток диаметром 15 мм статическим способом на обычном гидравлическом прессе со скоростью 200 мм/мин и при удельном усилии от 10 до 800 МПа. Исследование плотности прессовок установило, что при удельном усилии до 550 МПа оба способа дают одинаковые значения плотности прессовок, при больших усилиях высокоскоростное компактирование обеспечивает более высокие значения плотности прессовок.

Ученые пекинского университета Науки и Технологии опубликовали ряд работ [6–8], посвященных высокоскоростному компактированию медных [6] и железных [7, 8] порошков. Исследованиями формования порошков меди установлено, что способом высокоскоростного компактирования на машине HYP 35-7 при энергии, равной 6 кДж, достигается плотность прессовок, равная 95% от теоретической плотности. Компактирование железных порошков выполнялось за один, два или три удара бойка. Исследование плотности показало, что максимальная плотность достигается при двухимпульсном нагружении и минимальная при трехимпульсном.

В 2011 г. специалистами НОЦ «Специальная металлургия» ЮУрГУ совместно с учеными Национальной инженерной школы в г. Сент-Этьен (Франция) на машине HYP 35-18 были выполнены эксперименты по высокоскоростному компактированию

порошковых композиций на основе углерода [9]. В 2012-2013 гг. эксперименты по высокоскоростному компактированию порошковых композиций на основе углерода были продолжены в ЮУрГУ (г. Челябинск) на башенном копре конструкции кафедры «Машины и технологии обработки материалов давлением» и башенном копре Instron CEAST 9350 в «НОЦ Экспериментальная механика» ЮУрГУ.

## МАТЕРИАЛЫ, ОБОРУДОВАНИЕ И ОСНАСТКА

Состав порошковых композиций на основе углерода представлен в табл. 1.

*Таблица 1*

**Состав порошковых композиций**

| № смеси | Графит, % | Связующее, % | Медь, % | Кокс, % | Стеарат цинка, % |
|---|---|---|---|---|---|
| 1 | 100 | – | – | – | – |
| 2 | 86 | 14 | – | – | – |
| 3 | 76 | 14 | 10 | – | – |
| 4 | 71 | 14 | – | 15 | – |
| 5 | 71 | 14 | – | 10 | 5 |

В качестве наполнителя использован «Графит искусственный измельченный» по ТУ 1916-109-71-2000, который получен из отходов электродного производства ОАО «ЭНЕРГОПРОМ–ЧЭЗ» размолом на шаровых мельницах, до размеров зерен от 1 мкм до 5 мм. Насыпная плотность графита не менее 0,85 г/см$_3$. Связующее – порошковая фенолформальдегидная смола новолачного типа марки СФП-011А по ТУ 6-05751768-35-94, массовая доля уротропина 6–9%, текучесть 20–65мм, предварительно измельчена размолом в вибрационной мельнице, остаток на сетке № 01К менее 2%. Электролитический порошок меди марки ПМС-1, использованный в составе № 3, имеет насыпную плотность, равную 1,25–2,00 г/см$^3$. В составах № 4 и № 5 качестве добавки использовался нефтяной кокс марки КНГ. Порошок стеарата цинка, массовая доля цинка не более 4%, кислотное число 75–90, в составе № 5 применялся в качестве смазки между частицами графита. Композиции получали смешиванием компонентов в вибрационной мельнице. Насыпная плотность подготовленной смеси лежала в пределах 0,6–0,7 г/см$^3$.

Гранулометрический анализ порошков проводился с применением грануломорфометра ALPAGA 500 NANO. Результаты гранулометрического анализа приведены в табл. 2, в виде накопительного распределения частиц по характерному размеру.

*Таблица 2*

**Распределение частиц порошковых композиций по размерам, мкм**

| № смеси | Сред. | Мин. | P5 | P10 | P16 | P25 | P50 | P75 | P84 | P90 | P95 | Макс. |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 1 | 47 | 0,96 | 13 | 18 | 21 | 26 | 40 | 65 | 77 | 85 | 94 | 95 |
| 2 | 32 | 0,96 | 8 | 10 | 12 | 15 | 22 | 40 | 57 | 72 | 86 | 99,8 |
| 3 | 34 | 0,96 | 9 | 11 | 14 | 17 | 26 | 46 | 56 | 72 | 81 | 87 |
| 4 | 33 | 0,48 | 9 | 12 | 15 | 20 | 31 | 44 | 48 | 54 | 64 | 78 |
| 5 | 33 | 0,48 | 9 | 12 | 15 | 18 | 28 | 45 | 53 | 59 | 75 | 76 |

Исследование процессов высокоскоростного прессования проведено на высокоскоростном газогидравлическом прессе марки HYP 35-18 со специальным прессующим блоком, башенном копре Instron CEAST 9350, а так же башенном копре конструкции кафедры Машины и технологии обработки материалов давлением ЮУрГУ. Некоторые характеристики использованного оборудования приведены в табл. 3.

*Таблица 3*

**Характеристики оборудования**

| Марка оборудования | Макс. энергия удара, Дж | Масса падающих частей, кг | Диапазон скоростей удара, м/с | Работа в режиме пульсаций | Предел измерения силы удара, тс |
|---|---|---|---|---|---|
| HYP 35-18 | 18000 | 350 | 1–11 | Да | – |
| Instron CEAST 9350 | 1800 | 5–70 | 0,77–24 | Нет | 40 |
| Копер ЮУрГУ | 2000 | 5–50 | 1–9 | Нет | – |

Одностороннее прессование порошков проводилось в закрытых пресс-формах с неподвижной матрицей. Конструкция пресс-формы для получения образцов Ø 10 мм на башенном копре Instron CEAST 9350 представлена на рис. 1. На рис. 2 представлена конструкция пресс-формы для получения образцов Ø 30 мм на башенном копре конструкции ЮУрГУ. Конструкции пресс-форм для получения образцов Ø 50 мм на газогидравлическом прессе HYP 35-18 и Ø 19 мм на башенном копре конструкции ЮУрГУ, аналогичны представленным на рис. 1 и 2.

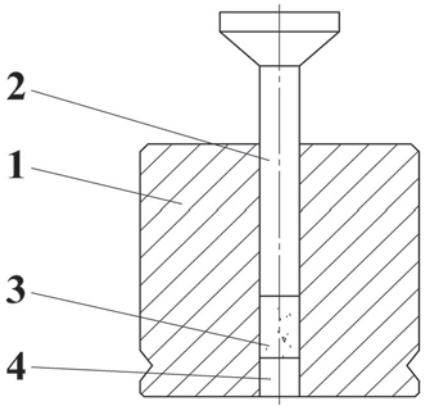



Рис. 1. Пресс-форма для компактирования порошков на башенном копре Instron CEAST 9350:
1 – матрица; 2 – верхний пуансон; 3 – порошок; 4 – нижний пуансон

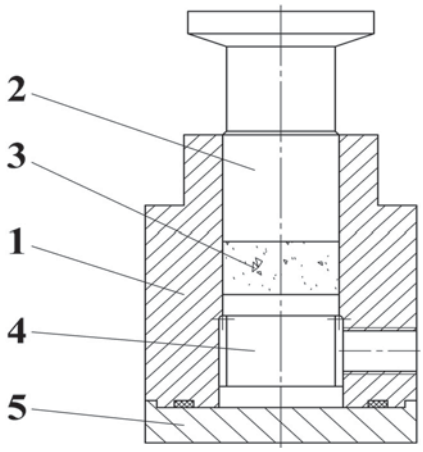



Рис. 2. Пресс-форма для компактирования порошков на башенном копре ЮУрГУ:
1 – матрица; 2 – верхний пуансон; 3 – порошок; 4 – нижний пуансон; 5 – основание

## ЭКСПЕРИМЕНТЫ И РЕЗУЛЬТАТЫ

В ходе проведения экспериментов исследовалось влияние энергии и скорости удара, количества ударов, а так же массы падающих частей на плотность цилиндрических образцов.

В серии опытов на газогидравлическом прессе марки HYP 35-18 цилиндрические получали образцы диаметром $d_п$ = 50 мм, высотой $h_п$ = 8–13 мм, массой $M_п$ = 41 г. Энергия удара $E_б$ изменялась в диапазоне 212–2247 Дж, что соответствовало изменению скоростей удара $V_б$ в диапазоне 1,10–3,58 м/с, при постоянной массе падающих частей $M_б$ = 350 кг.

На башенном копре Instron CEAST 9350 получали образцы $d_п$ = 10 мм, $h_п$ = 13–17 мм, $M_п$ = 1,6–1,8 г из композиции состава № 2 (см. табл. 1). Ставилось 2 серии опытов. В первой серии масса падающих частей задавалась постоянной, $M_б$ = 5,1 кг, энергия удара $E_б$ изменялась в диапазоне 2,5–54,4 Дж, скорости удара $V_б$ варьировались в пределах 1,0–4,6 м/с. Во второй серии скорость удара задавалась постоянной $V_б$ = 2,0 м/с, энергия

удара $E_б$ изменялась в диапазоне 12,8–36,1 Дж, масса падающих частей $M_б$ изменялась в пределах 5,1–26,6 кг.

На башенном копре ЮУрГУ получали образцы $d_п$ = 19 мм, $h_п$ = 5–23 мм, $M_п$ = 2,5–10 г и $d_п$ = 30 мм, $h_п$ = 8–9 мм, $M_п$ = 2,5–10 г из композиций составов №№ 1, 2, 3 (см. табл. 1). Энергия удара $E_б$ менялась в диапазоне 100–580 Дж, скорости удара $V_б$ в пределах 3–7,5 м/с, масса падающих частей оставалась постоянной $M_б$ = 20,1 кг.

Навеска порошка заданной массы засыпалась в матрицу и разравнивалась, затем в матрицу устанавливался пуансон и производился удар или серия ударов. В некоторых опытах выполнялась предварительная, до ударов, подпрессовка свободно насыпанного порошка на ручном гидравлическом прессе, давление подпрессовки 155±5 МПа. После компактирования образец извлекался из пресс-формы, измерялись его диаметр, высота с точностью до 0,01 мм, масса с точностью до 0,02 г. Кажущуюся плотность образцов определяли, как отношение объема образца по внешним очертаниям к массе образца.

Данные полученные в ходе экспериментов приведены в табл. 4–7.

***Таблица 4***

**Результаты компактирования порошков на основе графита на газогидравлическом прессе HYP 35-18**

| № | № смеси | $V_б$, м/с | $E_б$, Дж | $E_{уд}$, Дж/г | $d_п$, мм | $h_п$, мм | $h_п/d_п$ | $M_п$, г | $M_п/M_б$, г/кг | $\rho_п$, кг/м$^3$ |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 1 | 1 | 1,10 | 212 | Образец разрушился | | | | | | |
| 2 | | 1,50 | 394 | Образец разрушился | | | | | | |
| 3 | | 2,88 | 1450 | 35,23 | 51,2 | 12,24 | 0,239 | 41,16 | 0,1176 | 1630 |
| 4 | | 3,29 | 1892 | 46,03 | 51,1 | 11,95 | 0,234 | 41,10 | 0,1174 | 1680 |
| 5 | 2 | 1,50 | 394 | 9,57 | 50,35 | 12,93 | 0,257 | 41,16 | 0,1176 | 1600 |
| 6 | | 1,90 | 632 | 15,32 | 50,34 | 12,75 | 0,253 | 41,24 | 0,1178 | 1620 |
| 7 | | 2,16 | 816 | 19,83 | 50,30 | 12,68 | 0,252 | 41,16 | 0,1176 | 1630 |
| 8 | | 2,40 | 1008 | 24,44 | 50,26 | 12,38 | 0,246 | 41,24 | 0,1178 | 1680 |
| 9 | | 2,65 | 1230 | 29,84 | 50,24 | 12,26 | 0,244 | 41,22 | 0,1178 | 1690 |
| 10 | | 2,88 | 1450 | 35,21 | 50,18 | 12,15 | 0,242 | 41,18 | 0,1177 | 1720 |
| 11 | | 3,08 | 1657 | 40,22 | 50,16 | 12,08 | 0,240 | 41,20 | 0,1177 | 1730 |
| 12 | | 3,29 | 1892 | 45,88 | 50,15 | 11,99 | 0,239 | 41,24 | 0,1178 | 1740 |
| 13 | | 3,44 | 2074 | 50,34 | 50,15 | 11,97 | 0,239 | 41,20 | 0,1177 | 1750 |
| 14 | | 3,58 | 2247 | 54,46 | 50,14 | 11,84 | 0,236 | 41,26 | 0,1179 | 1760 |
| 15 | 3 | 2,88 | 1450 | 35,25 | 50,13 | 7,97 | 0,159 | 41,14 | 0,1175 | 2620 |
| 16 | | 3,29 | 1892 | 45,94 | 50,10 | 7,90 | 0,156 | 41,18 | 0,1177 | 2640 |
| 17 | | 3,44 | 2074 | 50,34 | 50,08 | 7,87 | 0,157 | 41,20 | 0,1177 | 2660 |
| 18 | | 3,58 | 2247 | 54,59 | 50,07 | 7,83 | 0,156 | 41,16 | 0,1176 | 2670 |

***Таблица 5***

**Результаты компактирования порошков на основе графита на башенном копре ЮУрГУ**

| № | № смеси | $V_б$, м/с | $E_б$, Дж | $E_{уд}$, Дж/г | $d_п$, мм | $h_п$, мм | $h_п/d_п$ | $M_п$, г | $M_п/M_б$, г/кг | $\rho_п$, кг/м$^3$ |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 1 | 1 | 4,89 | 238,3 | | Образец разрушился | | | | | |
| 2 | | 7,18 | 520,7 | 104,5 | 19,75 | 11,75 | 0,595 | 4,98 | 0,2371 | 1383 |
| 3 | 2 | 4,89 | 241,9 | 48,78 | 19,44 | 11,12 | 0,572 | 4,96 | 0,2362 | 1503 |
| 4 | | 7,18 | 515,2 | 104,2 | 19,41 | 11,1 | 0,572 | 4,94 | 0,2352 | 1504 |
| 5 | 3 | 4,89 | 241,9 | 48,88 | 19,39 | 10,54 | 0,544 | 4,95 | 0,2357 | 1590 |
| 6 | | 7,18 | 515,2 | 103,4 | 19,38 | 10,74 | 0,554 | 4,98 | 0,2371 | 1572 |

Примечание: Образцы Ø 19 мм

*Таблица 6*

**Результаты компактирования порошков на основе графита на башенном копре ЮУрГУ**

| № | $V_{б1}$, м/с | $V_{б2}$, м/с | $V_{б3}$, м/с | $E_{б1}$, Дж | $E_{б2}$, Дж | $E_{б3}$, Дж | $d_п$, мм | $h_п$, мм | $h_п/d_п$ | $M_п$, г | $M_п/M_б$, г/кг | $\rho_п$, кг/м$_3$ |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| Смесь № 1 (табл. 1) | | | | | | | | | | | | |
| 1 | 3 | 4 | 6 | 95,0 | 169,0 | 380,2 | 31,05 | 8,780 | 0,283 | 10,00 | 0,4762 | 1504 |
| Связующее без наполнителей | | | | | | | | | | | | |
| 2 | 6 | – | – | 380,2 | – | – | 30,00 | 5,88 | 0,196 | 4,94 | 0,2352 | 1189 |
| 3 | 6 | – | – | 380,2 | – | – | 29,98 | 5,86 | 0,195 | 4,94 | 0,2352 | 1194 |
| Смесь № 2 (табл. 1) | | | | | | | | | | | | |
| 4* | 6 | – | – | 380,2 | – | – | 30,210 | 8,670 | 0,287 | 9,98 | 0,4752 | 1606 |
| 5 | 6 | – | – | 380,2 | – | – | 30,310 | 9,040 | 0,298 | 10,00 | 0,4762 | 1533 |
| 6 | 3 | 4 | 6 | 95,0 | 169,0 | 380,2 | 30,210 | 8,860 | 0,293 | 10,20 | 0,4857 | 1606 |
| 7 | 4 | 4 | 4 | 169,0 | 169,0 | 169,0 | 30,230 | 8,880 | 0,294 | 10,00 | 0,4762 | 1569 |
| 8 | 6 | 4 | 3 | 380,2 | 169,0 | 95,0 | 30,220 | 8,700 | 0,288 | 9,98 | 0,4752 | 1599 |
| 9* | 6 | 4 | 3 | 380,2 | 169,0 | 95,0 | 30,190 | 8,470 | 0,281 | 10,20 | 0,4857 | 1682 |
| 10 | 6 | 6 | 6 | 380,2 | 380,2 | 380,2 | 30,175 | 8,485 | 0,281 | 9,98 | 0,4752 | 1645 |
| 11 | 7 | 7 | 7 | 517,4 | 517,4 | 517,4 | 30,140 | 8,275 | 0,275 | 9,94 | 0,4733 | 1684 |

Примечания – Образцы Ø 30 мм. Несколько ударов. В опытах, отмеченных *, выполнена подпрессовка свободно насыпанного порошка

*Таблица 7*

**Результаты компактирования порошков на основе графита на башенном копре Instron CEAST 9350**

| № | $V_б$, м/с | $M_б$, кг | $E_б$, Дж | $E_{уд}$, Дж/г | $d_п$, мм | $h_п$, мм | $h_п/d_п$ | $M_п$, г | $M_п/M_б$, г/кг | $\rho_п$, кг/м$^3$ |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| Первая серия опытов | | | | | | | | | | |
| 1 | 1 | 5,1 | 2,5 | – | – | – | – | – | – | – |
| 2 | 1,2 | | 3,7 | 2,18 | 10,2 | 17,1 | 1,676 | 1,70 | 0,3333 | 1266 |
| 3 | 1,4 | | 5,0 | 3,15 | 10,3 | 15,2 | 1,476 | 1,62 | 0,3176 | 1263 |
| 4 | 1,6 | | 6,6 | 3,87 | 10,25 | 15,65 | 1,527 | 1,70 | 0,3333 | 1316 |
| 5 | 1,8 | | 8,3 | 5,21 | 10,3 | 16 | 1,553 | 1,62 | 0,3176 | 1200 |
| 6 | 2,2 | | 12,5 | 7,78 | 10,25 | 15,45 | 1,507 | 1,62 | 0,3176 | 1255 |
| 7 | 2,6 | | 17,4 | 12,42 | 10,25 | 13,3 | 1,298 | 1,42 | 0,2784 | 1276 |
| 8 | 3,0 | | 23,2 | 15,43 | 10,3 | 13,8 | 1,340 | 1,50 | 0,2941 | 1305 |
| 9 | 3,4 | | 29,7 | 17,49 | 10,25 | 15 | 1,463 | 1,68 | 0,3294 | 1373 |
| 10 | 3,8 | | 37,1 | 22,65 | 10,25 | 14,0 | 1,366 | 1,63 | 0,3196 | 1420 |
| 11 | 4,2 | | 45,4 | 28,90 | 10,3 | 13,45 | 1,306 | 1,58 | 0,3098 | 1402 |
| 12 | 4,4 | | 49,8 | 31,72 | 10,25 | 13 | 1,268 | 1,58 | 0,3098 | 1464 |
| 13 | 4,6 | | 54,4 | 34,45 | 10,25 | 12,9 | 1,259 | 1,58 | 0,3098 | 1485 |
| Вторая серия опытов | | | | | | | | | | |
| 14 | 2,0 | 6,1 | 12,8 | 7,97 | 10,3 | 14,7 | 1,427 | 1,6 | 0,2623 | 1307 |
| 15 | 2,0 | 8,6 | 16,8 | 10,85 | 10,3 | 13,8 | 1,340 | 1,55 | 0,1802 | 1349 |
| 16 | 2,0 | 11,6 | 21,2 | 12,40 | 10,25 | 14,9 | 1,454 | 1,71 | 0,1474 | 1392 |
| 17 | 2,0 | 14,6 | 24,4 | 15,35 | 10,3 | 13,6 | 1,320 | 1,59 | 0,1089 | 1404 |
| 18 | 2,0 | 18,6 | 28,7 | 18,13 | 10,2 | 13,0 | 1,275 | 1,58 | 0,0849 | 1488 |
| 19 | 2,0 | 20,6 | 31,9 | 19,81 | 10,25 | 13,2 | 1,288 | 1,61 | 0,0782 | 1479 |
| 20 | 2,0 | 22,6 | 34,1 | 21,34 | 10,25 | 13,0 | 1,268 | 1,60 | 0,0708 | 1492 |
| 21 | 2,0 | 24,6 | 31,8 | 19,76 | 10,25 | 12,9 | 1,259 | 1,61 | 0,0654 | 1513 |
| 22 | 2,0 | 25,6 | 35,9 | 22,05 | 10,2 | 13,0 | 1,275 | 1,63 | 0,0637 | 1535 |
| 23 | 2,0 | 26,6 | 36,1 | 22,39 | 10,25 | 13,0 | 1,268 | 1,61 | 0,0605 | 1502 |

Примечание: Образцы Ø 10 мм

## ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Качественный анализ и сравнение данных полученных при различных параметрах процесса высокоскоростного компактирования показывает, что результирующая плотность образца увеличивается: при увеличении скорости удара $V_б$ и удельной энергии компактирования $E_{уд}$, при уменьшении отношения высоты образца к диаметру $h_п/d_п$ и отношения массы образца к массе падающих частей $M_п/M_б$. Такой характер зависимости плотности от указанных параметров сохраняется вплоть до значений удельной энергии 55 Дж/г, при дальнейшем увеличении удельной энергии приводит к слабому возрастанию плотности, либо и вовсе к её уменьшению (см. табл. 5).

При прочих равных условиях, увеличение массы падающих частей $M_б$ приводит к большему возрастанию плотности образцов, чем увеличение скорости удара $V_б$ (см. табл. 7). Можно предположить, что увеличение скорости приводит к уменьшению времени нагружения, а увеличение массы приводит к возрастанию максимального значения давления компактирования.

Применение подпрессовок квазистатическим нагружением и нескольких ударов повышает плотность образцов по сравнению с однократным ударом, при прочих равных условиях (см. табл. 6).

## ВЫВОДЫ

Механизмы процесса высокоскоростного компактирования на газогидравлических прессах порошков на основе углерода слабо изучены, однако данный процесс в целом является перспективным с точки зрения производительности. Особенный интерес представляет компактирование порошков многократными ударами в течение короткого промежутка времени.

## ЛИТЕРАТУРА


1. Höganäs promotes potential of high velocity compaction // Metal Powder Report. 2001. V. 56. N 9. P. 6.
2. **Skoglung P.** // Powder metallurgy. 2001. V. 44. N 3. P. 199–201.
3. **Skoglung P., Keizelman M., Hauer J.** // Metal Powder Report. 2002. V. 57. N 9. P. 26–31.
4. **Berglund T., Olsson M.** High velocity compaction and sintering of satellite 12 powders. Triple Steelix Swedish. Project No 87810. 2008.
5. **Souriou D., Goeuriot P., Bonnefoy O. et al.** Comparison of conventional and HVC of alumina powders. Extended abstracts. 11th International Ceramics Congress and 4th Forum on New Materials, Acireale. Sicily, Italy. 2006.
6. **Wang J.Z., Qu X.H., Yin H.Y. et al.** // The Chinese journal of nouferrous metals. 2008. V. 18. N 8. P. 1498–1503.
7. **Wang J.Z., Yin H.Q., Qu X.H. et al.** // Powder Technology. 2009. V. 195. P. 184–189.
8. **Wang J.Z., Yin H.Q., Qu X.H. et al.** // Powder Technology. 2009. V. 192. P. 131–136.
9. **Samodurova M.N., Barkov L.A., Ivanov V.A. et al.** // Metallurgist. 2012. V. 55. N 11–12. P. 848–853.

# ИССЛЕДОВАНИЕ ПОВЕРХНОСТНОГО ОКИСЛЕНИЯ И ГИДРОЛИТИЧЕСКОЙ ДЕСТРУКЦИИ УГЛЕВОЛОКНИСТЫХ КАТОДНЫХ МАТЕРИАЛОВ В ПРОЦЕССЕ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОГО СИНТЕЗА ОЗОНА

**Иким М.И., Корнейчук С.А., Потапова Г.Ф., Смолянский А.С.**
(ФГАОУ ВПО «Национальный исследовательский ядерный университет «МИФИ», г. Москва, Россия)
e-mail: ikim1104@rambler.ru

В настоящее время углеграфитовые волокнистые материалы (УГВМ) рассматриваются как перспективные катодные материалы для электрохимических генераторов озона, разрабатываемых с целью создания двухступенчатой технологии очистки природных и сточных вод нового поколения [1]. Как правило, эксплуатация катодов на основе УГВМ протекает в условиях совместного действия различных повреждающих факторов (воздействие электрических полей, озон, кислород, активные частицы, возникающие в ходе электрохимических реакций, поля напряжений, возникающие при сорбции продуктов реакций и т. д.), что может приводить к ускорению процессов старения и потери эксплуатационных свойств материала [2]. Поэтому является актуальным проведение исследований, направленных на установление механизма и закономерностей процессов поверхностного окисления и гидролитической деструкции, и определение эксплуатационного ресурса катодных углеграфитовых волокнистых материалов.

Цель исследования состояла в изучении методами растровой электронной микроскопии (РЭМ), электронно-зондового анализа, рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (РФЭС) и смачиваемости окислительной и гидролитической деструкции катодного углеграфитового волокнистого материала в условиях одновременного воздействия электрического тока, ряда химически агрессивных веществ (озон, кислород) и активных частиц различной природы (радикалы и ионы гидроксила, продукты электролитической деструкции растворённых веществ) для установления взаимосвязи между изменениями нано-/микроструктуры материала и его поверхностными свойствами.

Исследовали УГВМ марки «Вискум» (производство – Светлогорское ПО «Химволокно», г. Светлогорск, Гомельской обл., Республика Беларусь). Образцы катодов были изготовлены из углеродной ленты Вискум ЛН (ТУ 6-06-31-638-88) толщиной 0,6 мм шириной 40 мм.

Концентрированный озон получали электролизом водных растворов 40% $NH_4HF_2$, помещённых в анодное отделение электрохимической ячейки, при токовой нагрузке 10 А. В качестве материала для анода использовали стеклоуглерод (СУ).

Реакции, протекающие на аноде (образование и выделение озона и кислорода):

$$СУ+3H_2O-6e^- \rightarrow O_3\uparrow+6H^++СУ \quad (I)$$

$$СУ+2H_2O-4e^- \rightarrow O_2\uparrow+4H^++СУ \quad (II)$$

Выделяющуюся на аноде озон-кислородную смесь (содержание озона – до 20% (объём.)) направляли в катодное отделение электрохимической ячейки. В качестве католита применяли водные растворы 0,1–1 М NaOH. Катодом служил исследуемый образец УГВМ «Вискум». Реакция, протекающая на катоде (образование водорода):

$$УГВМ+2H_2O+2e \rightarrow H2\uparrow+2OH^-+СУ \quad (III)$$

Содержание озона в смеси определяли йодометрическим методом [3]. Продолжительность использования УГВМ «Вискум» в качестве катода составляла от 0,1 до 100 ч при комнатной температуре.

Изменения нано-/микроструктуры УГВМ «Вискум» после обработки изучали методом РЭМ, одновременно с проведением электронно-зондового анализа элементного состава поверхности образца, с помощью электронного микроскопа «Quanta».

В измерениях методом РФЭС использовали спектрометр Versa Probe II компании

PHI, оборудованный монохроматическим сканирующим рентгеновским источником (излучение Al K альфа). Измерения проводили при величине вакуума $3 \cdot 10^{-6}$ мм рт. ст., размер площадки измерения 100×100 мкм, температура – комнатная, энергия электронов – 23,5 эВ, угол падения зондирующего электронного пучка – 45°.

Поверхностные свойства исходного и обработанных в электрохимической ячейке образцов УГВМ «Вискум» (величина угла смачивания по дистиллированной воде $\Theta^o$, энергия поверхностного натяжения γ, мН/м) определяли методом «лежащей капли».

Как следует из рис. 1*a, b* совместное действие повреждающих факторов различной природы при эксплуатации УГВМ «Вискум» в качестве катода электрохимического генератора озона приводит к существенным изменениям микроструктуры поверхности материала: методом РЭМ обнаружено уменьшение размеров микрочастиц углерода, распределённых по поверхности исходного образца УГВМ «Вискум» в виде «чешуек» с размером большой оси от 100 до 300 нм, до овальных частиц размерами от 30 до 60 нм. Наиболее интенсивно процесс уменьшения и изменения формы микрочастиц углерода происходит на начальных стадиях эксплуатации материала (до 1 ч). Проведённый одновременно электронно-зондовый анализ элементного состава поверхности исследуемых образцов позволил обнаружить, в дополнение к сигналам от атомов углерода и кислорода, характерным для исходных образцов УГВМ «Вискум», появление сигналов от новых элементов (натрий, алюминий, кремний) на поверхности обработанного материала, как результат комплексного воздействия озона, кислорода и т.д. При этом наблюдается тенденция к некоторому увеличению содержания кислорода и снижению поверхностной концентрации углерода на начальных (до 1 ч) стадиях обработки. Природа обнаруженной аномалии может быть связана с конкуренцией между процессами поверхностного окисления и гидролитической деструкции УГВМ «Вискум» в катодном отделении электрохимической ячейки. Необходимо отметить, что появление сигнала атомов натрия свидетельствует о сорбции ионов натрия из католита в процессе эксплуатации катодов на основе УГВМ «Вискум». Происхождение малоинтенсивных сигналов от атомов кремния и алюминия может быть связано с процессами деструкции кремнийорганического связующего и, возможно, остатков технологических добавок, использованных при изготовлении УГВМ «Вискум».

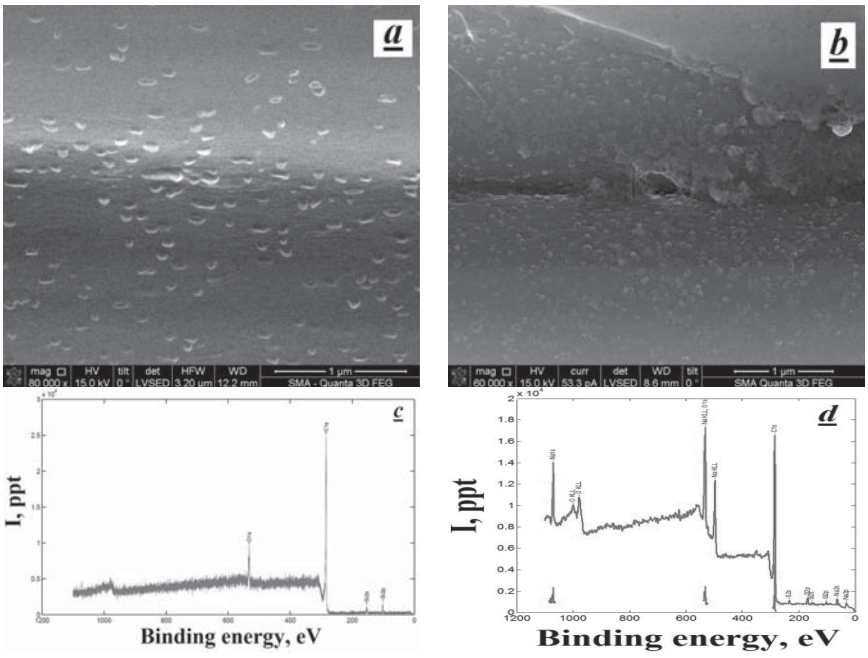



Рис. 1. Электронно-микроскопические изображения (*a, b*) и обзорные рентгеновские фотоэлектронные спектры (*c, d*) поверхности УГВМ «Вискум» до (*a, c*) и после 100 ч (*b, d*) эксплуатации в качестве катода электрохимического генератора озона (в качестве католита применяли водный раствор 1М NaOH)

Результаты измерений методом РФЭС (рис. 1*c*, *d*), подтверждают вывод о сорбции ионов натрия поверхностью катода: в обзорных спектрах РФЭС образцов УГВМ «Вискум», прошедших обработку в электрохимической ячейке, можно обнаружить появление сигнала от атомов натрия. Анализ «кислородного» пика в спектрах РФЭС подвергнутых обработке образцов УГВМ «Вискум» позволил установить вклад от связи Na-O. Вероятно, поглощение ионов натрия из раствора происходит в результате реакции замещения протонов в -OH группах на поверхности УГВМ «Вискум».

Совокупное действие процессов поверхностного окисления и гидролитической деструкции катодов на основе УГВМ «Вискум» приводит к значительному изменению поверхностных свойств материала: установлено, что обработка в рассматриваемых условиях приводит к практически полной гидрофилизации поверхности первоначально гидрофобного УГВМ «Вискум» (от величины контактного угла смачивания ~120–130° до значения <20°), причём изменение поверхностных свойств происходит в течение первых 10 ч эксплуатации УГВМ «Вискум» в качестве катода.

Таким образом, полученные результаты свидетельствуют об одновременном протекании процессов окисления, гидролитической деструкции и сорбции на поверхности катодов из УГВМ «Вискум» при проведении процессов электрохимического синтеза озона, в результате которых происходит изменение микроструктуры и поверхностных свойств материала.

Настоящее исследование было проведено при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проекты №№ 12-08-00437, 14-07-00025).

## ЛИТЕРАТУРА

1. **Иким М.И., Потапова Г.Ф., Смолянский А.С.** Имитационное моделирование технологии озонной очистки сточных вод для оптимизации водно-химических режимов эксплуатации объектов атомной энергетики // Сб. тез. докл. «Научная сессия НИЯУ МИФИ-2014». М.: НИЯУ «МИФИ». 2014 (в печати).
2. **Потапова Г.Ф., Иким М.И., Корнейчук С.А., Смолянский А.С.** // Композиты и наноструктуры. 2013. № 4. С. 23–32.
3. **Аристова Н.А., Пискарёв И.М.** Вспышечный коронный электрический разряд как источник химически активных частиц. Энциклопедия низкотемпературной плазмы / под ред. В.Е. Фортов, Ю.А. Лебедев и др. Серия Б. Т. XI-5. М.: Янус-К. 2006. 536 с.

# ПОЛУЧЕНИЕ КЕРАМИКИ СОСТАВА SiC-$Al_2O_3$ МЕТОДОМ РЕАКЦИОННОГО СПЕКАНИЯ

**Ильющенко А.Ф.[1, 2], Петюшик Е.Е.[2], Звонарев Е.В.[1], Осипов В.А.[1]**
([1]ГНУ Институт порошковой металлургии, Минск, Беларусь;
[2]ГНПО порошковой металлургии, Минск, Беларусь)
e-mail: alexil@mail.belpak.by

## ВВЕДЕНИЕ

Известно, что керамические материалы системы SiC-$Al_2O_3$ обладают высокими физико-механическими свойствами, позволяющими широко использовать их для изготовления торцевых уплотнительных элементов насосов для перекачки жидких агрессивных и нейтральных сред [1]. В [2] указывается также, что обладая высокой износостойкостью, такой композиционный материал незначительно изнашивает стальные поверхности, что позволяет применять их в узлах трения керамика-сталь, керамика-керамика [3]. В то же время следует отметить, что в большинстве случаев такие композиционные материалы, как и другие бескислородные и кислородные соединения, получают горячим прессованием и активированным спеканием. При этом в первом случае необходимо использовать специальные установки, позволяющие прессовать порошки тугоплавких соединений при достаточно высоких температурах и давлении. Во втором случае, как правило, используются тонкодисперсные порошки зернистостью 1–3 мкм и менее. Все это удорожает производство полуфабрикатов и изделий из этой керамики.

Технология реакционного спекания таких оксидокарбидных композитов, сущность которой состоит в пропитке расплавом кремния пористого каркаса, полученного прессованием шихты из порошков карбида кремния и оксида алюминия с добавкой углерода, существенно проще, не требует высокотемпературных печей спекания и установок для горячего прессовании. Все это снижает трудоемкость изготовления изделий из керамики и их стоимость.

## ЦЕЛЬ РАБОТЫ

Цель данной работы заключается в изучение условий получения керамики состава SiC-$Al_2O_3$ в широком диапазоне соотношений SiC:$Al_2O_3$ методом реакционного спекания при температурах не выше 1500°С и общей пористостью не более 10%.

## МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

В качестве исходных материалов использовались микропорошок карбида кремния зеленого с размером 4,2–7,2 мкм марки М7 (ГОСТ 26327-84), порошки оксида алюминия со средним размером 21–32 мкм марки М28 и 38–54 мкм марки М40 (ТУ 6-09-2486-77), отходы полупроводникового кремния. Удельная поверхность порошков составила, м2/г: порошок SiC марки М7 – 2,588, порошки $Al_2O_3$ марки М28 – 0,220 и марки М40 – 0,187. Порошок технического углерода (сажа) имел средний размер 0,1 мкм и характеризовался составом в соответствии с ГОСТ 7885-86.

Методикой исследований предусматривалось использование шихт из смесей порошков SiC, $Al_2O_3$ и сажи пяти составов (табл. 1), в которых соотношение (вес.%) SiC:$Al_2O_3$ изменялось в пределах от 5:95 для состава 1/13, до 70:30 для составов 5/13, 4/13. Это позволило определить широкий спектр керамики, легированной 5 вес.% (в состоянии шихты) порошков SiC (состав 1/13) до карбидокремниевой керамики с содержанием порошков $Al_2O_3$ 30 вес.% (состав 5/13). При этом содержание в шихте порошка SiC возрастало, начиная с состава 6/13 (40% SiC), через каждые 10 вес.%, а содержание порошков $Al_2O_3$ убывало (с учетом 2 фракций) соответственно с 95 вес.% (состав 1/13) до 30 вес.% (состав 5/13).

*Таблица 1*

**Составы шихт, использованных в исследованиях по получению реакционно-спеченной керамики состава SiC-$Al_2O_3$-Si и удельная поверхность смеси порошков SiC и $Al_2O_3$**

| Номер состава шихты | Содержание порошков SiC и $Al_2O_3$, вес.% | | | Расчетная удельная поверхность смеси порошков | Содержание сажи, вес.% |
|---|---|---|---|---|---|
| | SiC зернистостью М7 | $Al_2O_3$ зернистостью | | | |
| | | М28 | М40 | | |
| 1/13 | 5 | 35 | 60 | 0,316 | 15 |
| 6/13 | 40 | 10 | 50 | 1,153 | |
| 2/13 | 50 | 10 | 40 | 1,393 | |
| 7/13 | 60 | 10 | 30 | 1,633 | |
| 5/13 | 70 | 10 | 20 | 1,879 | |
| 4/13 | 70* | 10 | 20 | 12,54 | |

Примечание – В составе шихты 4/13 порошок SiC получен размолом порошка SiC зернистостью 200 мкм

В свою очередь это позволило выявить влияние на некоторые физико-механические свойства и фазовый состав полученной керамики не только содержания используемых тугоплавких соединений, но и удельной поверхности их смеси в состоянии шихты, которая рассчитывалась с учетом удельной поверхности и массовой доли каждого компонента. Так, удельная поверхность смеси порошков SiC-$Al_2O_3$ для состава шихты 5/13 в 6 раз больше, а для состава 4/13 в 40 раз, чем для состава с 5 вес.% SiC (табл. 1).

В исследованиях были использованы образцы диаметром 41×31×10 мм, полученные по технологии реакционного спекания пористых прессовок из шихт составов 1/13–5/13 (рис. 1). Прессовки получали по технологии полусухого прессования шихты, пластифицированной фенолформальдегидной смолой. Пропитка жидким кремнием проводилась в вакуумной печи при температуре 1500 ± 10°С в течение 60 мин.

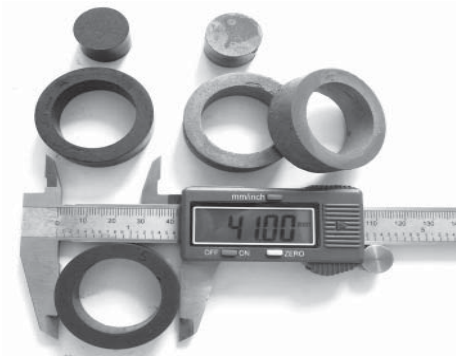


Рис. 1. Вид использованных в исследованиях кольцевых образцов размерами Ø 41×31×10 мм (слева – прессовки, справа – после силицирования)

Изучались плотность, пористость, твердость, микротвердость, фазовый состав и прочность на разрушение кольцевых образцов.

Гранулометрический анализ проводился на дифракционном гранулометре «Analizette 22», удельная поверхность на анализаторе SA3100 «Coulter» (США), элементный состав на рентгенофлуоресцентном спектрометре ЕД 2000 (Англия), фазовый состав на рентгеновском дифрактометре «ДРОН-3» (Россия), испытания на прочность на универсальной испытательной машине «Instron 1195» (Англия), металлографический анализ на микроскопе MEF-3 (Австрия), микротвердость на приборе MVD-K (Швейцария), твердость на приборе ТП-7Р-1 (Россия).

## РЕЗУЛЬТАТЫ ИССЛЕДОВАНИЙ

Основным прикладным результатом проделанной работы является установление возможности получения керамики состава SiC-$Al_2O_3$ реакционным спеканием – пропиткой в широком диапазоне соотношений порошков SiC:$Al_2O_3$ с уровнем физико-механических свойств достаточным для ее использования в качестве конструкционного материала в тяжелонагруженных узлах трения машин и механизмов, например, уплотнений центробежных насосов для перекачки агрессивных жидкостей. Некоторые физико-

механические свойства композитов и их зависимость от массовой доли в шихте порошков SiC и $Al_2O_3$, а также удельной поверхности смеси этих компонентов представлены в табл. 2–5. Так, в табл. 2, представлены результаты эксперимента по влиянию состава шихты и удельной поверхности смеси порошков SiC-$Al_2O_3$ на плотность и пористость полученной керамики. Можно видеть, что с увеличением содержания в шихте порошка карбида кремния и соответственно ростом удельной поверхности смеси порошков SiC-$Al_2O_3$ пористость керамики, по сравнению с составом шихты с содержанием порошков $Al_2O_3$ 95 вес.% снижается в 1,7 раза и составляет ~10% при плотности композита 2,98 г/см$^3$. Это достигается не только за счет более высокой плотности прессовки, но и за счёт более высокой активности тонких порошков SiC при реакционном спекании – пропитке. Надо при этом отметить, что снижение кажущейся плотности смеси порошков SiC-$Al_2O_3$ связано со снижением истинной плотности композитов вследствие различия плотности порошков SiC ($d_u$ = 3,21 г/см$^3$) и $Al_2O_3$ ($d_u$ = 3,92 г/см$^3$). Следует предположить, что дальнейшее снижение пористости можно обеспечить повышением температуры реакционного спекания.

***Таблица 2***

**Зависимость кажущейся и истинной плотности, пористости образцов из реакционно-спеченной керамики состава SiC-$Al_2O_3$-Si от удельной поверхности смеси и содержания в шихте порошков SiC и $Al_2O_3$**

| Номер состава шихты | Удельная поверхность смеси порошков $S_{уд}$, м$^2$/г | Плотность, г/см$^3$ | | Общая пористость, % |
|---|---|---|---|---|
| | | кажущаяся | истинная | |
| 1/13 | 0,316 | 3,21 | 3,85 | 16,9 |
| 6/13 | 1,153 | 3,10 | 3,58 | 13,4 |
| 2/13 | 1,393 | 3,04 | 3,51 | 13,1 |
| 7/13 | 1,633 | 3,01 | 3,42 | 12,3 |
| 5/13 | 1,879 | 2,98 | 3,31 | 9,90 |

***Таблица 3***

**Элементный состав керамики состава 50 вес.% SiC+50 вес.% $Al_2O_3$**

| Спектр | C+O, % | Na, % | Al, % | Si, % | Cl, % | K, % | Ca, % | Интенсивность, имп/с | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | | | | | | | | C | O |
| Спектр 1 | остальное | 0,25 | 12,43 | 27,24 | 0,52 | 0,3 | 0,2 | 1050 | 1576 |
| Спектр 2 | остальное | 0,06 | 11,37 | 22,94 | 0,1 | 0,08 | 0,12 | 515 | 1346 |
| Среднее | остальное | 0,16 | 11,9 | 25,09 | 0,31 | 0,19 | 0,16 | 782 | 1461 |

***Таблица 4***

**Зависимость фазового состава реакционно-спеченной состава SiC-$Al_2O_3$-Si от удельной поверхности смеси и содержания в шихте порошков SiC и $Al_2O_3$**

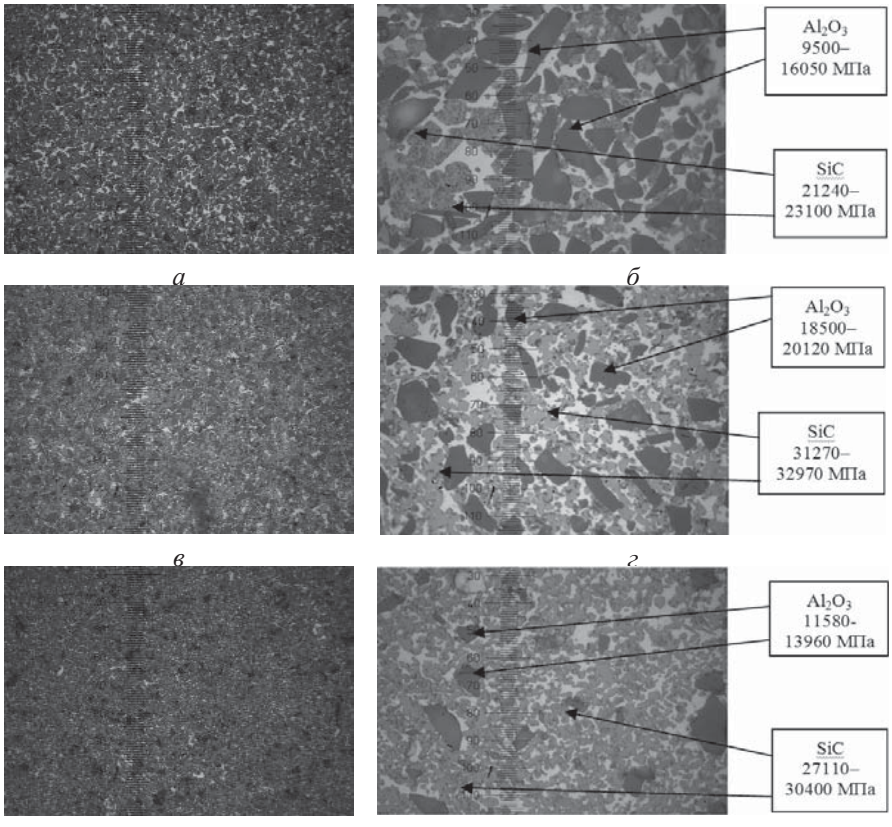
| Номер состава шихты | Удельная поверхность смеси порошков SiC и $Al_2O_3$, $S_{уд}$, м$^2$/г | Суммарное содержание фаз SiC и $Al_2O_3$, вес.% | В том числе | | $Si_{св}$ |
|---|---|---|---|---|---|
| | | | α-SiC | $Al_2O_3$ | |
| 1/13 | 0,316 | 84 | 24 | 60 | 16 |
| 6/13 | 1,153 | 86 | 48 | 38 | 14 |
| 2/13 | 1,393 | 87 | 53 | 34 | 13 |
| 7/13 | 1,633 | 87 | 64 | 23 | 14 |
| 5/13 | 1,879 | 88 | 74 | 14 | 12 |

*Таблица 5*

**Зависимость твердости образцов из реакционно-спеченной керамики состава SiC-$Al_2O_3$-Si от удельной поверхности и содержания в шихте порошков SiC и $Al_2O_3$**

| Номер состава шихты | Удельная поверхность смеси порошков SiC и $Al_2O_3$, $S_{уд}$, $м^2/г$ | Твердость, HRC | |
|---|---|---|---|
| | | Интервал значений | Среднее значение по 3 образцам |
| 1/13 | 0,316 | 50–67 | 58,5 |
| 6/13 | 1,153 | 51–71 | 62 |
| 2/13 | 1,393 | 53–70 | 61 |
| 7/13 | 1,633 | 55–74 | 64 |
| 5/13 | 1,879 | 53–72 | 62,5 |

Микроструктура полученных по разным варьируемым параметрам композитов состава SiC-$Al_2O_3$ также подтверждает факт возможности получения таких материалов реакционным спеканием с высоким уровнем физико-механических свойств. Характерной особенностью микроструктуры таких композитов является ярко выраженная мозаичность входящих в их состав структурных составляющих. Крупные с четкими границами частицы оксида алюминия темного цвета размером от 25 до 100 мкм, хаотично расположены в поле более мелких размером от 2 до 30 мкм, разветвленных сросшихся между собой частиц исходного, перекристаллизованного и вторично образовавшегося карбида кремния. Такие структурные составляющие сцементированы закристаллизованным расплавом кремния, выполняющего роль связующего материала (рис. 2). Сформированная таким образом грубо гетерогенная структура с включениями пор размером до 50 мкм представляет собой «идеальный» материал для торцевых уплотнений пар трений.




*а, б* – 5/95; *в, г* – 50/50; *д, е* – 70/30;
*а, в, д* – ×100; *б, г, е* – ×500

Рис. 2. Микроструктура образцов реакционноспеченной керамики состава SiC-$Al_2O_3$-Si с содержанием вес.%

Микротвердость структурных фаз разработанной керамики составляет: для состава 1/13 (5 вес.% SiC) 21240–23100 МПа зерна SiC, 9500–16050 МПа частицы $Al_2O_3$, 8100–

10450 МПа прослойки кремния; для состава 2/13 (50 вес.% SiC) 31270–32970 МПа зерна SiC, 18500–20120 МПа частицы $Al_2O_3$ и 10500–11570 МПа прослойки кремния; для состава 7/13 (70 вес.% SiC) 27110–30400 МПа зерна SiC, 11580–13960 МПа частицы $Al_2O_3$, 8340–12510 МПа прослойки кремния (рис. 2). Можно увидеть, что наилучшие результаты по микротвердости получены на композите состава, 50 вес.% SiC–50 вес.% $Al_2O_3$. Так же хорошо видно, что содержание зерен $Al_2O_3$ (в плоскости шлифа) существенно снижается по мере увеличения удельной поверхности смеси в шихте порошков SiC и $Al_2O_3$.

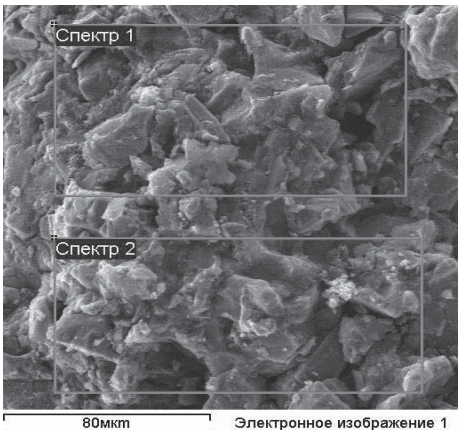



Рис. 3. Микроструктура реакционно-спеченной керамики состава 2/13 (50 вес.% SiC+50 вес.% $Al_2O_3$) после силицирования при 1500°С в вакууме

Проведенный анализ элементного состава керамики состава 2/13 показал, что материал представляет собой смесь карбида кремния, оксида алюминия и углерода, загрязненный натрием, калием и хлором (рис. 3, см. табл. 3).

Микроструктура и фазовый состав являются важнейшими характеристиками металлических и неметаллических материалов и особенно композиционных материалов, отличающихся, как правило, большой неоднородностью размеров, химического и фазового составов, входящих в него структурных элементов, что в конечном итоге определяет уровень его физико-механических и функциональных свойств. К сожалению, разработчики композитов в силу ряда причин не всегда может правильно построить структуру таких материалов и реализовать на практике условия его получения. Сказанное выше в известной мере относиться к рассматриваемым в настоящей работе композитам, полученных в достаточно узком диапазоне удельных поверхностей исходных порошков SiC и $Al_2O_3$, использованием одной температуры силицирования (1500°С), а также недостаточной обоснованностью выбранного варианта полифракционного состава смеси порошков SiC и $Al_2O_3$.

Микроструктура и фазовый состав являются важнейшими характеристиками металлических и неметаллических материалов и особенно композиционных материалов, отличающихся, как правило, большой неоднородностью размеров, химического и фазового составов, входящих в него структурных элементов, что в конечном итоге определяет уровень его физико-механических и функциональных свойств. К сожалению, разработчики композитов в силу ряда причин не всегда может правильно построить структуру таких материалов и реализовать на практике условия его получения. Сказанное выше в известной мере относиться к рассматриваемым в настоящей работе композитам, полученных в достаточно узком диапазоне удельных поверхностей исходных порошков SiC и $Al_2O_3$, использованием одной температуры силицирования (1500°С), а также недостаточной обоснованностью выбранного варианта полифракционного состава смеси порошков SiC и $Al_2O_3$.

Тем не менее, некоторые общие закономерности изменения изучаемых характеристик можно представить в следующем виде. Так, суммарное содержание в композитах тугоплавких соединений (SiC и $Al_2O_3$) находится в пределах 84–88%.

При этом содержание в композитах карбида кремния повышается с увеличением содержания его в шихте, а $Al_2O_3$ соответственно снижается. Так, содержание SiC в композите с удельной поверхностью смеси 0,316 м$^2$/г составляет 24 вес.% SiC и 60 вес.% $Al_2O_3$, а в композите из шихты с $S_{уд}$ = 1,879 м$^2$/г соответственно 74 вес.% SiC и 14 вес.% $Al_2O_3$.

Следует отметить, что содержание вторичного синтезированного из расплава кремния карбида SiC возрастает по мере снижения его содержания в исходной шихте. Таким образом, суммарное содержание в композитах, полученных из шихт с разным соотношением порошков SiC и $Al_2O_3$ выравниваются: при низком содержании в шихте возрастает доля

синтезированного вещества и наоборот. Содержание свободного кремния во всех композитах находится в пределах 12–16 вес.% (см. табл. 4).

Среднее значение твердости разработанных композитов состава SiC-$Al_2O_3$-Si находится в пределах 58,5–62,5 HRC (см. табл. 5). В целом отмеченная выше тенденция некоторого улучшения свойств с повышением содержания в шихте карбида кремния отмечается и в этом случае.

Отмеченный характер изменения свойств полученных композитов относится также и к показателю прочность на радиальное сжатие кольцевых образцов. Так, для композита с содержанием в шихте карбида кремния 5 вес.% прочность находится в пределах 102–156 МПа, то для композита, на основе шихты с 70 вес.% карбида кремния прочность составляет 141–178 МПа (табл. 6). Относительно невысокий уровень прочностных свойств, связан с повышенной пористостью полученных композитов и относительно крупным размером исходных порошков оксида алюминия.

***Таблица 6***

**Зависимость прочности на радиальное сжатие кольцевых образцов из реакционноспеченной керамики состава SiC-$Al_2O_3$-Si от удельной поверхности смеси и содержания в шихте порошков SiC и $Al_2O_3$**

| Номер состава шихты | Удельная поверхность смеси порошков SiC-$Al_2O_3$, $S_{уд}$, $м^2/г$ | Интервал значений прочности, $\sigma_р$, МПа | Среднее значение по 3 образцам | Примечание |
|---|---|---|---|---|
| 1/13 | 0,316 | 102–156 | 129 | |
| 6/13 | 1,153 | 131–157 | 144 | |
| 2/13 | 1,393 | 120–151 | 135 | |
| 7/13 | 1,633 | 130–172 | 150 | |
| 5/13 | 1,879 | 141–178 | 158 | |
| 4/13 | 12,71 | | | Образец имеет трещины |

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Проведенные исследования показали принципиальную возможность получения керамических материалов системы SiC-$Al_2O_3$ методом реакционного спекания в широком диапазоне соотношения в композитах тугоплавких соединений на основе SiC и $Al_2O_3$, что существенно упрощает и удешевляет технологию их получения.

Достигнутый в работе уровень физико-механических свойств композитов после определенной доработки технологии в направлении повышения их плотности для более мелкозернистой структуры, позволит успешно использовать их для производства торцевых уплотнений насосов для перекачки агрессивных и нейтральных жидкостей.

## ЛИТЕРАТУРА


1. **Чичинадзе А.В., Браун Э.Д., Буше Н.А. и др.** Основы трибологии (трение, износ, смазка): Учебник для технических вузов / под общ. ред. А.В. Чичинадзе. 2-е изд., переработ. и доп. М.: Машиностроение. 2001. 664 с.
2. **Довгаль А.Г., Уманский А.П., Тамаргазин О.А. и др.** Патент Украины № 53010. Композиционный износостойкий материал на основе карбида кремния. 2010.
3. **Уманский А.П., Довгаль А.Г., Суботин В.И., Костенко О.Д.** // Вестник Национального авиационного университета. 2011. № 1. С. 65–71.
4. **Панасюк А.Д., Уманский А.П., Довгаль А.Г.** // Адгезия расплавов и пайка материалов. 2010. № 43. С. 55–63.

# ОПЫТ РАССНАРЯЖЕНИЯ ОБЫЧНЫХ БОЕПРИПАСОВ ДЛЯ ПРИМЕНЕНИЯ В ПРОЦЕССАХ ДЕТОНАЦИОННОГО СИНТЕЗА НАНОАЛМАЗОВ

**Ильющенко А.Ф.[1, 2], Корженевский А.П.[3], Коморный А.А.[4], Мурашко В.И.[4], Петров И.В.[4], Русский В.С.[4], Смирнов Г.В.[4], Судник Л.В.[4]**

([1]ГНПО порошковой металлургии, г. Минск, Беларусь;
[2]ГНУ Институт порошковой металлургии, г. Минск, Беларусь;
[3]НП ЗАО СИНТА г. Минск, Беларусь;
[4]ОХП «Научно-исследовательский институт импульсных процессов с опытным производством», г. Минск, Беларусь)
e-mail: Alexil@mail.belpak.by

В работе рассмотрены технологические аспекты применения конверсионных взрывчатых материалов для производства наноалмазов и даны рекомендации по переработке утилизируемого сырья в качественный продукт для детонационного синтеза наноуглеродной алмазосодержащей шихты.

## ВВЕДЕНИЕ

Организация в Республике Беларусь производства дешевого и качественного порошка ультрадисперсных алмазов нанометрового диапазона размеров создает предпосылки для внедрения в производство известных многочисленных разработок по применению наноалмазов (НА) и наноуглерода в различных областях техники. В настоящее время отмечается резкий рост потребления и стоимости НА в мире. Емкость только Российского рынка составляет 25 т НА в год. Анализ научных публикаций Российских и зарубежных изданий показывает, что известные производители и разработчики алмазной продукции, как правило, не имеют собственного производства НА, поэтому разработка технологии получения относительно дешевой шихты для производства НА является актуальной задачей. По оценкам экспертов стоимость качественной шихты составляет сегодня от 300 долларов США за килограмм, а очищенных НА на порядок выше.

Широкие перспективы для производства и снижения стоимости НА и композитов на их основе открывает детонационный синтез – метод получения алмазов при взрыве бризантных взрывчатых веществ (ВВ) из углерода, входящего в состав ВВ [1-4]. При этом большинство известных используемых для этой цели ВВ за рубежом занесены в реестр продукции двойного назначения, импорт которой в настоящее время практически невозможен.

С экономической точки зрения представляется целесообразным использование в качестве энергетического материала и источника углерода взрывчатых веществ устаревших боеприпасов. В Республике Беларусь накоплено огромное количество боеприпасов для снятых с вооружения авиационных, артиллерийских, ракетных и других систем различного типа. Дальнейшее их хранение с каждым годом становится все более затратным, пожаро- и взрывоопасным процессом. Создание производства НА с использованием взрывчатых веществ, высвобождаемых в процессе расснаряжения боеприпасов с истекшим сроком хранения и подлежащих уничтожению, позволяет эффективно решить важную социально-экономическую проблему утилизации боеприпасов.

## ЦЕЛЬ И ЗАДАЧИ

Основная цель работы заключалась в разработке технологической цепочки, включающей:

- расснаряжение авиационных кассет и боеприпасов тротил-гексогенового наполнения с реализацией опытно-промышленной технологии в рамках программы утилизации боеприпасов на РКП ЦУ АСП (г. Городок);

- переработка, исследование свойств и испытание взрывчатых материалов, изготовление устройств и зарядов для детонационного синтеза;
- совершенствование технологии производства наноуглеродной алмазосодержащей шихты и синтеза НА.

Наибольший практический интерес для производства порошков НА представляло расснаряжение малогабаритных противотанковых авиационных боеприпасов, в том числе кассетных авиабомб РБК 250-ПТАБ-2.5М, БКФ-ПТАБ-2.5КО и боеприпасов ПТАБ-2.5М1 и использование для синтеза утилизируемых из них ВВ тротил-гексогенового наполнения наряду с применением взрывчатых материалов, уже производящиеся в республике в рамках программы утилизации боеприпасов на предприятиях ЦУ АСП (г. Городок, Витебской области) и ЦУ АИБ (г. Добруш, Гомельской области). Внедрение НА на основе дешевого сырья получаемого в результате утилизации и с использованием экологически чистых технологий очистки шихты, разрабатываемых в ГНПО ПМ и НП ЗАО «Синта» позволяет рассчитывать на дешевизну и высокую конкурентоспособность продукции, а при правильной организации работы и благоприятных обстоятельствах на ведущее положение предприятия на рынке детонационных НА.

## ПЕРЕРАБОТКА ВЗРЫВЧАТЫХ МАТЕРИАЛОВ БОЕПРИПАСОВ АВИАЦИОННЫХ КАССЕТ

Отсутствие универсального способа расснаряжения боеприпасов вынуждало для каждого конкретного типа боеприпасов с учетом экономической целесообразности и условий безопасности разрабатывать оригинальную технологию извлечения и переработки ВВ. Первичное расснаряжение боеприпасов осуществлялось в строгом соответствии с требованиями нормативных документов, в соответствии с «Правилами по организации и безопасной эксплуатации производств расснаряжения и утилизации обычных видов боеприпасов и изготовлению на их основе промышленных взрывчатых материалов». Для безопасного применения составов требовалось оценить их чувствительность к возникновению горения и взрыва при различных воздействиях, химическую стабильность, стойкость при хранении.

Для боеприпасов, снаряженных тротилом и плавкими ВВ на основе тротила, были разработаны варианты неконтактной и контактной выплавки с использованием нагрева корпуса боеприпаса. Не вызывало сложностей извлечение ВВ из боеприпасов, снаряженных раздельно-шашечным способом на плавком закрепителе. При подогреве корпусов таких боеприпасов закрепитель плавился и заряд извлекался.

Для боеприпасов, снаряженных неплавкими ВВ типа А-IX-1, А-IX-2, запрессованными в корпусе, применялись способы механического расснаряжения, разработанные в ОХП НИИИП с ОП.

Технологический процесс расснаряжения кассет и боеприпасов выполнялся, как правило, в обратной последовательности их снаряжения и сборки, изложенной в соответствующих руководствах. Однако при этом существовало значительно большее количество факторов риска, что делало процесс опасным и создавало высокую степень вероятности ущерба экологии, поэтому разработка технологии и оборудования сопровождалась разработкой комплекса дополнительных мер по охране труда, технике безопасности и промсанитарии. Важным было отсутствие отходов и попадание токсичных веществ в воздух, воду и почву.

На основе изучения возможности и целесообразности утилизации составных частей изделий была принята следующая схема работы:
- извлечение изделий ПТАБ-2.5 из авиационных кассет;
- разборка изделий ПТАБ-2.5 на составные части;
- извлечение боевой части;
- утилизация составных элементов;
- переработка ВВ и его утилизация в процессе детонационного синтеза НА.

Расснаряжение проводилось поэтапно. Работы проводить в специальных[ помещениях, оборудованных для проведения работ по демилитаризации и разборке изделий. До начала работ производилась проверка комплекта поставки согласно паспорту изделия, проверка исправности комплектующих, специализированного инструмента и принадлежностей.

На первом этапе для осуществления демилитаризации кассет и обеспечения максимально безопасных условий расснаряжения, были выполнены проектно-конструкторские работы и изготовлена специальная оснастка для извлечения авиабомб ПТАБ 2.5 из контейнеров и кассет. Оборудование позволяло исключить срабатывание пиропатронов, кассет и взрывателей авиабомб во время демилитаризации и разборки, при сохранении целостности зарядов и составных частей разобранных изделий. Для снятия возможного заряда статического электричества, использовались заземлители, заземленные антистатические браслеты и щетки.

На рис. 1, 2 представлены результаты работы по демилитаризации и разборке изделий БКФ ПТАБ-2.5КО и РБК 250.

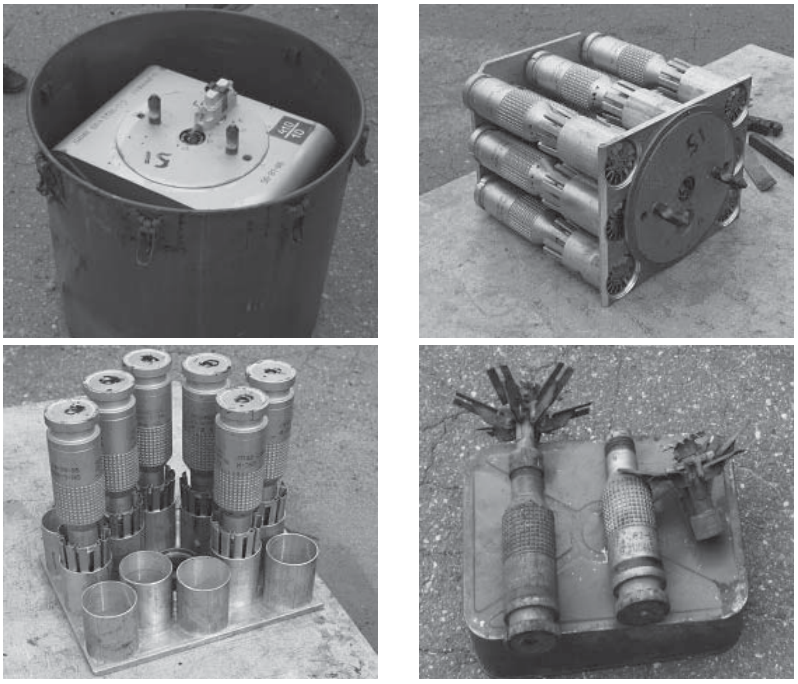
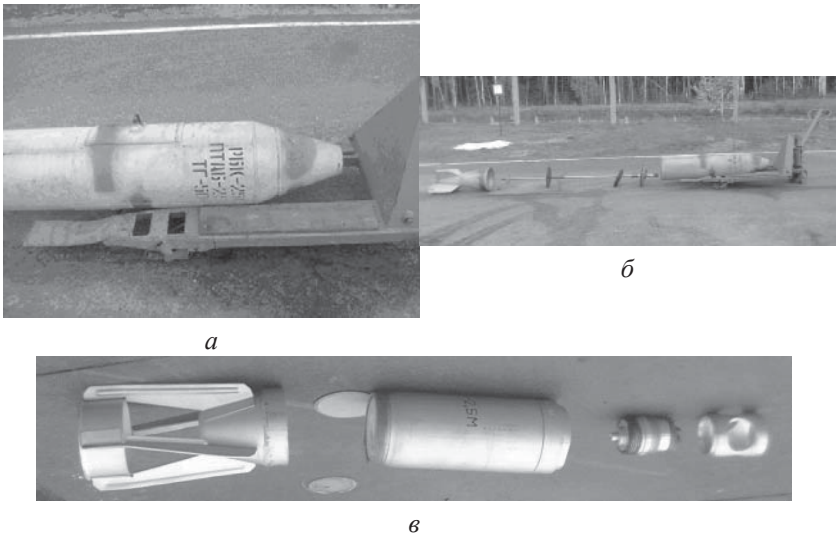


Рис. 1. Общий вид изделия БКФ-ПТАБ 2.5 и последовательность разборки кассет с боеприпасами ПТАБ 2.5 КО



*а* *б*

*в*

Рис. 2. Кассета РБК 250 (*а*), разборка кассет (*б*) с боеприпасами ПТАБ-2.5М (*в*)

В результате разборки кассет на составные части при помощи дистанционного гидравлического съемника головной части с кумулятивной воронкой или устройства отвинчивания стабилизатора авиабомбы открывался доступ к заряду ВВ (рис. 3).

Рис. 3. Боеприпас ПТАБ-2.5 (слева), извлеченное ВВ (в центре), гидравлический съемник головной части (справа)

Технология и оборудование позволяли извлекать разрывные заряды взрывчатых веществ, закрепленных в корпусе на парафиново-церезиновом составе, путем прогрева корпусов боеприпасов паром или в специально сконструированной печи. Было исключено применение пара или горячей воды для непосредственного воздействия на заряд. Прогрев заряда допускался только через корпус изделия.

После извлечения ВВ из корпусов авиабомб оно измельчалось, перерабатывалось в необходимых пропорциях в энергетический материал для детонационного синтеза. Для определения возможности применения ВВ после утилизации боеприпасов устанавливалось влияние продолжительного хранения, окружающей среды и вторичной переработки ВВ на изменение физических, химических и взрывчатых характеристик. Образцы, поступившие на исследования, были подвергнуты стандартным испытаниям и химическому анализу. Испытания конверсионных составов показывали параметры практически те же, что и составов, приготовленных в заводских условиях. Экспериментальная проверка скорости детонации зарядов, извлеченных из конверсионных боеприпасов и переработанных составов, установила, что при плотности зарядов 1,56 г/см$^3$ она достигает 7500 м/с.

После исследования детонационных характеристик ВВ и зарядов они поступали на утилизацию по схеме детонационного синтеза НА.

Основным исходным сырьем для производства УДА было принято взрывчатое вещество тротил-гексоген типа ТГ 50/50 в виде шашек диаметром 60 мм. Испытания оптимального взрывчатого состава ТГ-50/50, полученного при переработке ПТАБ-2,5 показали полноту детонации и соответствие требованиям ТЗ на пригодность к дальнейшему использованию в качестве зарядов детонационного синтеза.

Величина заряда используемого в технологии синтеза была ограничена 1 кг наиболее мощного ВВ (состав ТГ-40/60) и зарядами того же эквивалента меньшей бризантности: типа ТГ50/50, ТГ60/40, ТГ70/30 и т. п.

## ОСОБЕННОСТИ ДЕТОНАЦИОННОГО СИНТЕЗА НА

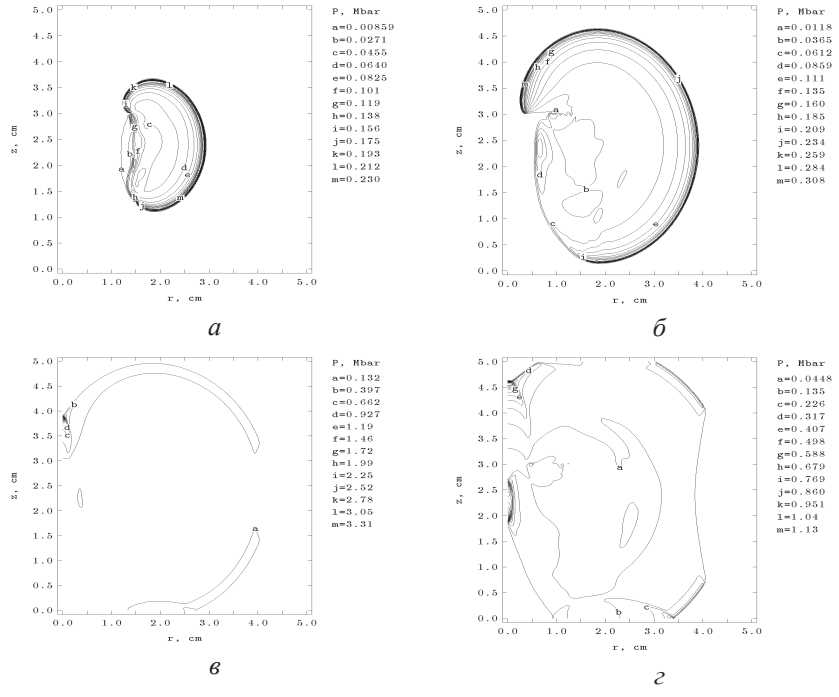
Нанокластеры алмазов образуются при детонационном превращении ВВ и деструкции органических молекул ВВ из паровой углеродной фазы плотных продуктов детонации, находящихся под давлением в 20–25 ГПа и при температуре 3700–3800K. При выходе детонационной волны на поверхность заряда возникает взаимодействие ее со средой, окружающей заряд. Значительная часть углерода при расширении продуктов детонации превращается в графит или сгорает в атмосфере, содержащей кислород. В заполненной воздухом взрывной камере конденсированный углерод, содержащийся в ПД полностью сгорает. Поэтому необходимыми условиями детонационного синтеза алмаза являются:

- наличие защитной атмосферы, среды обеспечивающей высокую скорость охлаждения продуктов взрыва;
- избыточное содержание углерода в заряде взрывчатого вещества (отрицательный кислородный баланс);
- соответствие энергетических характеристик зарядов и термодинамических параметров продуктов взрыва на фронте детонации, области жидкого состояния углерода.

Результаты расчетов параметров детонации смесевых составов тротил-гексоген с избыточным, более 70%, содержанием тротила показывают, что параметры детонационной волны не достигают порогового уровня давлений и температур, характерных для жидкой фазы углерода и несмотря на большое количество свободного углерода детонация тротила не дает заметного выхода алмазной фазы. Для достижения большего выхода НА требуются более мощные составы.

Состав продуктов взрыва рассчитывается, исходя из общих законов химической термодинамики. Решается система уравнений, включающая уравнения материального баланса, химического равновесия, баланса энергии, а также соотношения между термодинамическими параметрами для определения температуры, давления, энтропии и состава в точке Чепмена-Жуге. Максимальное выделение углерода в конденсированной форме в продуктах детонации происходит, когда кислород ВВ окисляет весь водород до воды, а остаток кислорода расходуется на окисление углерода до $CO_2$. Затем отслеживается изменение состава продуктов детонации по мере изоэнтропийного процесса спада давления в продуктах детонации.

Расчеты показывают, что развитие и характер взрывных реакций заметно меняется в зависимости от диаметра заряда, плотности ВВ, способа инициирования взрыва и схемы эксперимента. На рис. 4 приведены поля распределения параметров детонации цилиндрического заряда у границ расположенного внутри заряда углеродного материала диаметром 1 см. Инициирование заряда по периметру верхнего и нижнего торца вставки приводит к столкновению и отражению детонационных волн в плоскости симметрии z = 0, и на оси сечения r = 0. При встрече фронтов в центральной области течения давление максимально, затем оно падает по мере расширении продуктов детонации от оси и центральной плоскости заряда. На фронте сходящихся сначала к оси стержня, а затем к плоскости симметрии заряда параметры ударных волн достигают чрезвычайно больших значений от 330 до 600 ГПа, что определяет развитие процесса и состав продуктов детонационного синтеза.




*а* *б*

*в* *г*

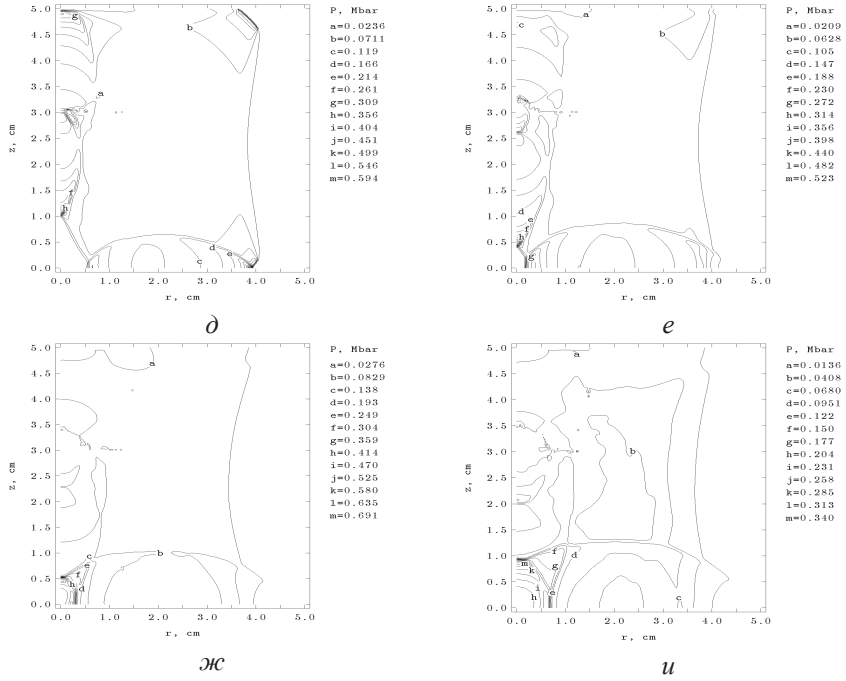
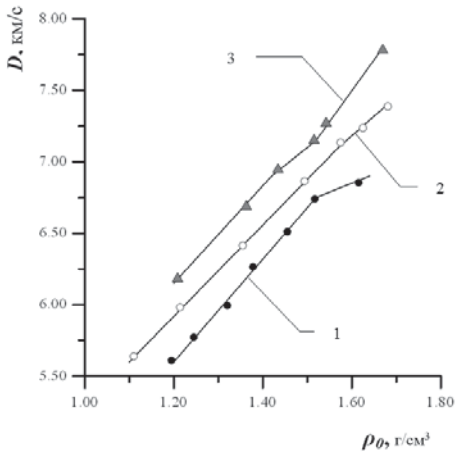



Рис. 4. Параметры детонационных волн при инициировании заряда диаметром 80 мм по периметру верхнего и нижнего торца с координатами z = ±25 мм, r = 15 мм (*а* – *и* – распределение давлений с интервалом 0,5 мкс)




1 – тротил, 2, 3 – ТГ 75, ТГ – 50

Рис. 5. Зависимость скорости детонации экспериментальных составов от плотности заряда

Инструментальные исследования физико-химических явлений, определяющих процесс детонационного синтеза НА затруднены, т. к. процессы, происходящие при детонации конденсированных взрывчатых веществ, скоротечны. Тем не менее, прямыми экспериментами, выполненными недавно в ИЯФ (г. Новосибирск), доказан факт и исключительно высокая скорость образования алмазов в детонационной волне, которое происходит в зоне химпика за время 0,2–0,5 $10^{-6}$ с. В наших экспериментах косвенно зафиксировать экспериментально полиморфное превращение (ПП) было возможно по изменению скорости детонации ВВ *D* от плотности заряда (рис. 5). Излом на кривой зависимости скорости детонации тротила от плотности (кривая 1, рис. 5) в соответствии с термодинамическим расчетом обусловлен началом образования алмаза в зоне химической реакции. Второй обратный излом, связанный с завершением фазового превращения в зоне реакции, который должен отмечаться при большей плотности заряда, при детонации тротила не обнаруживается, т. к. не достигается необходимое для завершения перехода давление. На зависимостях $D(\rho_0)$ для более мощных смесей тротила с гексогеном (ТГ 75 и ТГ 50) заметны по два излома (кривые 2, 3, рис. 5).

Аналогично вели себя зависимости электрического сопротивления продуктов детонации от начальной плотности смесевых составов ТГ 75/25, ТГ 50/50. Рост проводимости с ростом скорости обусловлен ростом давления и возрастанием доли углерода, а падение проводимости продуктов детонации возрастанием доли алмазной непроводящей фазы. Эти эксперименты дают возможность определения оптимального состава и плотности ВВ, соответствующих максимальному выходу НА.

По результатам экспериментов на смесевых ВВ ТГ-75 были обнаружено интенсивное образование алмаза. Зависимость выхода УДА от процентного содержания гексогена достигала максимума при содержании тротила не многим более 50%. Дальнейший рост содержания сенсибилизатора не приводил к увеличению доли алмазной фазы, т. к. уменьшалось количество свободного углерода. Выход алмазного порошка для оптимальных составов ТГ составил до 8% от исходной массы взрывчатых веществ.

## ОСОБЕННОСТИ ТЕХНОЛОГИИ СИНТЕЗА

В основу реального промышленного процесса положены результаты известных теоретических и экспериментальных исследований процесса получения НА в детонационной волне. Вместе с тем практические задачи, связанные с разработкой и совершенствованием оборудования, выбором оптимальных составов, схем и конструкций зарядов детонационного синтеза, снижением вредных выбросов в окружающую среду до нормированных ПДК требовали корректировки.

Анализ различных технологических схем детонационного синтеза показал, что наиболее приемлемым вариантом является процесс с аппаратным разделением операций подрыва заряда и отвода конденсированных продуктов взрыва. Преимуществом такой схемы по сравнению с накоплением конденсированных продуктов во взрывной камере и последующей их выгрузкой является высокая производительность процесса.

Сухой детонационный синтез проводился в специальных биметаллических нержавеющих взрывных камерах, заполненных углекислым газом, который предотвращал окисление алмазных частиц и их превращение в графит. Вместе с тем в качестве среды для проведения синтеза эффективнее было использовать собственные продукты взрыва. Данная среда также является инертной по отношению к алмазу и обеспечивает достаточно хорошее охлаждение продуктов детонации. Это позволило упростить и удешевить процесс, а также повысить производительность вследствие отказа от необходимости создания специальной атмосферы в камере перед подрывом.

В другом варианте «водного синтеза» алмазных порошков из конденсированных взрывчатых веществ с отрицательным кислородным балансом, вода использовалась для охлаждения алмазных частиц и как инертный наполнитель гранулированных ВВ. В этом случае время действия высокого давления в продуктах детонации больше, и в результате выход алмазной фазы увеличивается.

Как показали многолетние исследования, камеры детонационного синтеза, эксплуатируемые на полигоне ОХП НИИИП с ОП длительный период, имеют ограниченный ресурс. Взрывные камеры КВС 01-120 – герметичные сосуды объёмом до 20 м$^3$ были изготовлены из биметалла 09Г2С+12Х18Н10Т в форме цилиндра с полусферическими днищами, внутренним диаметром 3,4 м и толщиной стенок до 30 мм. Камеры, рассчитывались на подрыв зарядов массой не более 2 кг. По результатам испытаний и расчетов были определены величины максимальных амплитуд напряжений для различных значений массы подрываемого заряда.

Анализ напряженно-деформированного состояния камер при взрывном нагружении был выполнен с использованием методов газодинамики взрыва и конечных элементов с учетом характеристик механических свойств материала взрывных камер (стали 09Г2С) и ударной вязкости металла шва (в диапазоне температур от −10°С до +20°С), зависимости предельной пластичности стали от скорости нагружения (скорости деформаций ~10 с$^{-1}$) и напряженного состояния. Расчетом установлены изменения напряжений и деформаций во времени при воздействии импульса давления, раскачки оболочки и затухания колебаний и определены наиболее напряженные зоны: у люков, днищ и патрубков. В максимально нагруженных зонах имело место двухосное напряженное состояние с растягивающими

главными напряжениями, изменяющимися по циклу близкому к симметричному, что свидетельствовало об упругом характере колебаний оболочки. Данные динамических измерений, выполненных на макете взрывной камеры, показали соответствие экспериментальных и рассчитанных значений напряжений. В наиболее нагруженной зоне (днище) отличие составляло 20%.

Анализ циклической долговечности (по моменту образования трещины) взрывных камер при многократных подрывах указал аналогичные расчетным поля наиболее вероятных усталостных повреждений в оболочках камер. Уязвимым местом камер явились два люка: верхний загрузочный, диаметром 140 мм и нижний, разгрузочный люк, диаметром 400 мм, болтовые соединения которых с фланцем камеры создавали критическую нагрузку и требовали периодического ремонта. Предложена новая конструкция люков и соединений, исключающих прямое воздействие нагрузки на камеру и сварные швы. На рис. 6 представлены камеры детонационного синтеза.

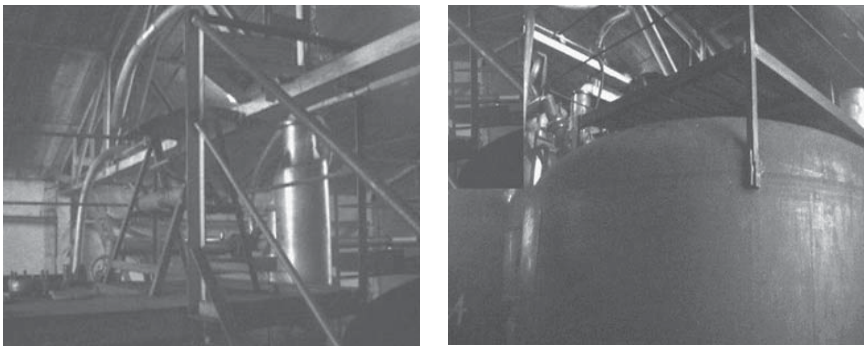


Рис. 6. Камеры детонационного синтеза

Каждая взрывная камера имела в дополнение два выступающих вентиляционных выхода, закрываемых задвижками, и предназначенных для эвакуации газообразных и конденсированных продуктов детонации и синтеза. Колебания камеры и вибрация вентиляционных труб со временем приводили к появлению трещин. Рекомендовано использование гибких и легких сильфонов-компенсаторов.

Установка защитных экранов по периметру у нагруженных зон позволила перераспределить нагрузку и снизить величину максимальных напряжений до 1,5 раз, исключая прямое воздействие ударной волны на уязвимые части поверхности камеры.

Оптимальное число подрывов и масса заряда для состава ТГ50/50, не переводящие расчетные дефекты в разряд критических составило по реальным оценкам для заряда массой 1 кг до 100000 шт. При заданных значениях массы заряда допускается эксплуатации взрывных камер в не отапливаемом помещении или на открытой площадке в диапазоне температур от −10°С до +30°С.

Разработаны конструкция и технология изготовления взрывной камеры из биметалла нержавеющей сталь-сталь, оборудование каталитической очистки шихты и сушки продукта, обеспечивающие полный цикл производства НА. Высокая производительность и удобство работы обеспечивается при подрыве зарядов поочередно в двух взрывных камерах, не менее 3000 кг НА в год.

Процесс синтеза позволял получать первичный углеродный материал — шихту, в состав которой входили НА, графитоподобные структуры и загрязняющие вещества (металлы и их соединения). Продукты взрыва содержали значительное количество свободного углерода, лишь часть которого переходило под высоким давлением и температуре в алмазную конфигурацию. Твердые продукты детонации частично оседали на стенках камеры, но большая часть шихты уносились с газом через отверстие в стенке

камеры при открытии вентиляционной задвижки, где она проходила последовательно через циклоны и фильтры сухой и мокрой очистки.

Шихта, полученная из ВВ каждого испытуемого состава периодически извлекалась из камеры и фильтров и направлялась на обогащение и кислотную очистку и обработку, после которой оценивался процент выхода НА. В результате обработки нанодисперсной шихты при небольшом давлении горячей высококонцентрированной азотной кислотой из нее выделялись НА. Все остальные материалы при таких условиях полностью выгорали.

Выход шихты и НА зависят от схемы взрыва, соотношения массы заряда и объема камеры и условий синтеза (табл. 1).

*Таблица 1*

**Выход шихты и наноалмазов для зарядов ТГ 75/25-ТГ 50/50 в зависимости от состава и инертной среды**

| Параметры выхода | Сухой синтез | Водный синтез |
|---|---|---|
| Выход шихты, мас.% | 3–6 | 6–10 |
| Содержание наноалмазов в шихте, мас.% | 20–40 | 40–50 |
| Выход наноалмазов по отношению к массе ВВ | 1,6–5,0 | 3,5–7,7 |

Синтез в среде собственных продуктов детонации или инертных газов дает минимальный выход. При наличии водной оболочки вокруг заряда ВВ вследствие увеличения времени действия давления в области стабильности алмаза и лучшего охлаждения продуктов взрыва обеспечивается более высокий выход НА.

Реальный выход НА в лабораторных условиях достигал ~7% от веса ВВ. При использовании добавок органических веществ к мощным ВВ (гексогену или октогену) в количестве до 25 об.% выход НА составлял до 8% на единицу массы смеси.

Наилучший результат в производственных условиях достигнут при использовании состава ТГ 50/50. Из 500 кг ВВ данного состава было получено 50 кг наноуглеродной шихты и 27,5 кг неокисленного наноуглерода (рис. 7). Исследования химического состава показали, что содержание углерода составляет 88–92%, азота – 1–3%, водорода – 1–2%, кислорода до 10%.

Рис. 7. Опытно-промышленная партия наноуглеродной шихты

Для сравнения приведем данные по смеси пироксилинового пороха 4/0 (4/1) с водой, которая детонирует в оболочках диаметром от 80 мм со скоростью 7300–7500 м/с при инициировании заряда от навески 20–50 г боевика порошкообразного состава типа окфол, А-IX-1, ТГ 40/60. При этом обеспечиваются все необходимые термодинамические параметры синтеза. В результате из 500 кг пироксилинового пороха получено 70 кг наноуглеродной шихты и 23,1 кг не окисленного наноуглерода.

*Таблица 2*

**Характеристики НА детонационного синтеза**

| Наименование показателей | Ед. измерения | Величина показателя образца |
|---|---|---|
| Зольность | % | не более 1,1 |
| Влажность | % | не более 4 |
| Размер поликристаллов (агрегатов) | мкм | 40–63 – 25%, 63–100 – 30%, более 100 – остальное |
| Вариативность поверхностного заряда (ξ потенциал) | мВ | −50 до −70 |
| Насыпная плотность | г/см$^3$ | 0,116–0,124 |
| Пикнометрическая плотность | г/см$^3$ | 3,1–3,2 |
| Удельная площадь поверхности | м$^2$/г | 250–450 |
| Температура начала окисления на воздухе | °С | 450 |
| Функциональный состав поверхности | | -COOH, -$CH_x$, -$C_6H_x$, -NH, -C-N, -C=N, -C-OH, -C=C-, -ONO, -$ONO_2$ |

Основные характеристики НА сухого детонационного синтеза приведены в табл. 2.

Как видно из табл. 2, наноалмазы сухого синтеза имеют высокоразвитую активную поверхность и адсорбируют разнообразные функциональные группы атомов, образуя агрегаты размером 20–50 нм. При этом доля кубических форм алмаза составляет более 80%, гексагональных – до 20%. Соответственно пикнометрическая плотность наноалмазов – 3,1–3,2 г/см$^3$, насыпной вес – 0,4–0,6 г/см$^3$. Константа кристаллической решетки 0,3573±0,0005 нм меньше, чем у натурального алмаза. Температура начала окисления НА на воздухе также зависит от чистоты и находится на уровне 450°С, температура начала графитизации в вакууме – 1100°С.

Детонационный синтез в водной среде активных восстановителей позволяет получить более совершенные кристаллы, пригодные для использования в процессах синтеза сверхтвердых композиционных материалов.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Применение детонационных НА ограничивается в настоящее время высокой стоимостью их производства и очистки. Выходом из создавшегося положения является использование в качестве сырья взрывчатых веществ, полученных при утилизации боеприпасов. Конверсионные технологии утилизации исключают нанесение экологического ущерба окружающей среде, при этом в хозяйственный оборот возвращаются сотни тонн черных и цветных металлов. Перспективным решением является производство детонационных алмазов в диапазоне размеров частиц от нано- до микрометров методом водного синтеза, что обеспечивает продукцией более широкий круг потребителей, в частности, производителей наноструктурированных алмазных компактов и двухслойных алмазнотвердосплавных пластин для особоизносостойкого режущего инструмента.

## ЛИТЕРАТУРА


1. **Ставер А.М., Лямкин А.И.** Получение ультрадисперсных алмазов из взрывчатых веществ. Ультрадисперсные алмазы: получение и свойства. Красноярск. 1990. 188 с.
2. **Даниленко В.В.** Синтез и спекание алмазов // М.: Энергоатомиздат. 2003. 272 с.
3. **Долматов В.Ю.** // Сверхтвердые материалы. 2009. № 3. С. 26–33.
4. **Бланк В.Д., Голубев А.А., Горбачев В.А. и др.** Детонационный синтез нанороуглеродных материалов при использовании смесей взрывчатых веществ (ВВ) утилизируемых боеприпасов (БП) // Сб. тез. докл. 6-ой Междунар. конф. «Углерод: фундаментальные проблемы науки, материаловедение, технология». Троицк: Изд-во ТИСНУМ. 2009. С. 227.

# СТРУКТУРНЫЕ ФАЗОВЫЕ ПЕРЕХОДЫ У ИНТЕРКАЛИРОВАННЫХ СОЕДИНЕНИЙ ГРАФИТА ДОНОРНОГО И АКЦЕПТОРНОГО ТИПА ПОД ДЕЙСТВИЕМ ДАВЛЕНИЯ

**Ионов С.Г., Авдеев В.В.**
(ФГОУ ВПО «Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова», Химический факультет, г. Москва, Россия)
e-mail: ionov@highp.chem.msu.ru

Наличие большого числа фазовых переходов у интеркалированных соединений графита (ИСГ): типа порядок-беспорядок, сверхпроводящих «двумерного плавления», магнитных, дает обширный материал для исследований в области физики и химии критических явлений. Несомненный интерес представляет проблема воздействия высоких давлений на интеркалированные соединения графита, охватывающая широкий круг вопросов – от фундаментальных задач устойчивости, структурных фазовых превращений до технических и материаловедческих приложений. Использование давления в сочетании с высокими температурами позволило получить метастабильные ИСГ донорного типа с необычайно высоким содержанием металла [1], которые до последнего времени обладали рекордными для интеркалированных соединений графита температурами сверхпроводящего перехода ($T_c$ ~ 5,5K) и только в 2005 г. получены соединения донорного типа $C_6Yb$–$T_c$ = 6,5K; $C_6Ca$–$T_c$ = 11,5K [2] и $Li_3Ca_2C_6$–$T_c$ = 11,15K [3]. Более сорока лет назад В. Пол и Д. Варшауэр ввели термин «спектроскопия давлением», которым подчеркивали важность воздействия давления как мощного и универсального инструмента для изучения электронных свойств твердых тел. Исследования влияния давления на структуру интеркалированных соединений графита акцепторного и донорного типа представляет большой интерес, поскольку высокая электропроводность ИСГ связана с особенностями энергетического спектра носителей тока, а действие давления позволяет установить, как меняется энергетической спектр и является ли равновесная (при атмосферном давлении) структура этих соединений оптимальной с точки зрения электропроводности.

Высокие квазигидростатические давления (до 12 кбар при 4,2K) создаваясь, при помощи камеры фиксированного давления конструкции Е.С. Ицкевича [4]. Основные конструктивные детали модернизированного мультипликатора были выполнены из немагнитного и высокопрочного материала бериллиевой бронзы (БРБ-2), подвергнутой двум циклам термической обработки, что позволило получить твердость деталей ~40 ед. по шкале Роквелла. В качестве рабочей среды, передающей давление на образец, использовался смесь 70% обезвоженного керосина с 30% трансформаторного масла. Для повышения степени гидростатичности давления при низких температурах в процессе охлаждения бомбы образец нагревается таким образом, что слой среды непосредственно около его поверхности остается в жидком состоянии даже при температуре корпуса мультипликатора 77K [5]. В настоящей работе нагрев производился манганиновым нагревателем, служащим также датчиком давления при комнатной температуре. Величина давления при низких температурах определялась по смещению температуры сверхпроводящего перехода оловянного датчика, расположенного в непосредственной близости от образца. Переход оловянной шайбы в сверхпроводящее состояние регистрировался бесконтактным индукционным методом. Специфика низкотемпературных исследований в подобных камерах заключается в том, что из-за различия термических коэффициентов расширения материала корпуса мультипликатора и среды, передающей давление, величина давления при охлаждении до температур ~4,2K падает приблизительно на 3 кбар. Если изменения структуры образца, вызванные давлением, происходят при комнатной температуре и при охлаждении «замораживаются», то необходимо учитывать эту поправку.

В работе исследованы квантовые осцилляция поперечного магнитосопротивления (эффект Шубникова – де Гааза (ШдГ)), электросопротивление у соединений внедрения в графит акцепторного типа второй ступени $C_{16,5}ICl_{1,1}$ и $C_{9,8}CuCl_2$ при гелиевых температурах в магнитных полях $|\vec{B}|$ ~ 6,5 Тесла при давлениях до 12 кбар. При атмосферном давлении осцилляции поперечного магнетосопротивления у ИСГ $C_{16,5}ICl_{1,1}$ и $C_{9,8}CuCl_2$ являются монохроматическими (табл.). При давлении $p \geq 1$ кбар при гелиевой температуре (соответственно $p \geq 4$ кбар при комнатной температуре) у образца $C_{16,5}ICl_{1,1}$ было обнаружено появление новой частоты осцилляций ШдГ, соответствующей экстремальному сечению поверхности Ферми, близкому по величине к $S^1_{3\text{экстр.}}$ у ИСГ третьей ступени $C_{24,8}ICl_{1,1}$ (рис. 1).

*Таблица*

**Параметры энергетического спектра соединений $C_{16,5}ICl_{1,1}$ и $C_{9,8}CuCl_2$ при атмосферном давлении**

| Формула ИСГ | N | $S_{2\text{ экстр.}}$, $10^{-42}$г$^2$см$^2$с$^{-2}$ | $m^*/m_0$ | $\gamma_0$, эВ | $\varepsilon_F$, эВ | $P$, $10^{26}$м$^{-3}$ |
|---|---|---|---|---|---|---|
| $C_{16,5}ICl_{1,1}$ | 2 | 287±3 | 0,132±06007 | 2,5 | −0,36 | 2,6 |
| $C_{9,8}CuCl_2$ | 2 | 180±2 | 0,091±1,005 | 2,7 | −0,25 | 1,3 |

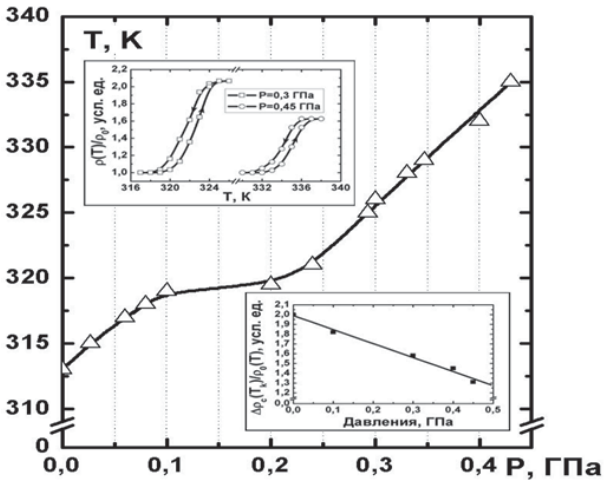



Рис. 1. Осциллирующая часть поперечного магнитосопротивления от давления у ИСГ второй ступени $C_{16,5}ICl_{1,1}$

С ростом давления амплитуда осцилляций Ш$_Д$Г, соответствующих сечению ПФ соединения внедрения в графит монохлорида йода третьей ступени ($S^2_{3\text{ экстр.}}$), увеличивается, а амплитуда квантовых осцилляций, соответствующих ИСГ монохлорида йода второй ступени ($S_{2\text{экстр.}}$) уменьшается. Полученные в настоящей работе экспериментальные данные позволяют сделать вывод об образовании в образцах ИСГ монохлорида йода второй ступени ($C_{16,5}ICl_{1,1}$) под действием гидростатического давления областей третьей ступени, т. е. у соединения $C_{16,5}ICl_{1,1}$ происходит структурный фазовый переход (вторая ступень-третья ступень).

Возрастание $S^1_{3\text{экстр.}}$ при увеличении давления должно приводить к росту концентрации носителей тока в областях третьей ступени. Увеличение концентрации дырок является одной из причин, обуславливающих уменьшение сопротивления ИСГ монохлорида йода под действием давления, несмотря па уменьшение $S_{2\text{экстр.}}$. Уменьшение концентрации носителей тока с ростом давления в областях второй ступени ИСГ монохлорида йода связано, по-видимому, с изменением структуры слоя внедренного вещества, приводящим к понижению числа акцепторов на один атом углерода.

У соединения $C_{9,8}CuCl_2$ при давлениях до 12 кбар никакого качественного изменения осцилляций Ш$_Д$Г обнаружено не было. При воздействии давления у соединений $C_{16,5}ICl_{1,1}$ и $C_{9,8}CuCl_2$ наблюдается уменьшение площадей экстремальных сечений ПФ $S_{2\text{экстр.}}$ с одинаковыми для обоих веществ скоростями: $\partial \ln S_{2\text{экстр.}} / \partial p = -0{,}017$ кбар. Рассчитаны скорость изменения энергии Ферми $\varepsilon_F$ под действием давления $\partial\varepsilon_F / \partial p = 0{,}0065$ эВ×кбар$^{-1}$ и $\partial\varepsilon_F / \partial p = 0{,}0053$ эВ×кбар$^{-1}$ для $C_{16,5}ICl_{1,1}$ и $C_{9,8}CuCl_2$ соответственно. Концентрация областей третьей ступени и их размеры возрастают с увеличением давления, а при снятии давления первоначальная структура образца частично восстанавливается. Такую

перестройку структуры ИСГ обычно объясняют на основе доменной модели ступени соединений внедрения в графит, предложенной Дюма и Эролдом [6]. Образование доменов происходит при интеркалировании графита. Молекулы интеркалята, внедряясь с периферии кристаллитов, могут заполнять межслоевые пространства смещенные друг относительно друга в направлении оси «*c*». При этом образуются домены, границы которых представляют собой изогнутые графитовые слои. Размеры образовавшихся доменов зависят от степени совершенства исходного графита, условий синтеза ИСГ и могут достигать размеров кристаллитов исходного прекурсора. При воздействии давления, в тех ИСГ, у которых молекулы внедренного вещества обладают достаточной подвижностью, может происходить их перемещение в базисной плоскости «*c*» с ответствующим движением доменных границ. На основе этого предположения можно объяснять появление областей третьей ступени у $C_{16,5}ICl_{1,1}$ под давлением и отсутствие структурного фазового перехода у соединения внедрения в графит хлорида меди второй ступени ($C_{9,8}CuCl_2$). ИСГ монохлорида йода синтезировали при температуре ~40°C, выше которой слои интеркалята находятся в неупорядоченной («жидкой») фазе. При комнатной температуре, достаточно близкой к температуре «плавления» слоя внедренного вещества, молекулы монохлорида йода легко поддаются внешним воздействиям и при сжатии образца ИСГ могут перемещаться вдоль графитовых слоев, образуя домены третьей ступени. Изменения структуры ИСГ монохлорида йода, вызванные воздействием давления при комнатной температуре, «замораживаются» при охлаждении и, несмотря на уменьшение давления в камере при понижении температуры, образовавшаяся доменная структура остается стабильной. Соединения внедрения в графит хлорида меди синтезировалось при температуре ~600°C. Комнатная температура ($t$ ~ 20°C) является достаточно низкой по сравнению с температурой «кристаллизации» внедренного слоя. Поэтому даже при давлениях ~15 кбар при $t$ ~ 20°C не происходит движения молекул хлорида меди в базисной плоскости и действие давления приводит только к уменьшению межслоевых расстояний и к измерению структуры внедренного слоя.

Наличие осцилляций Шубникова – де Гааза под давлением, соответствующих экспериментальным сечениям поверхности Ферми соединений ($C_{16,5}ICl_{1,1}$ и $C_{24,8}ICl_{1,1}$) несмотря на ~30% изменение периода идентичности кристаллической решетки ИСГ, свидетельствует о сохранении монокристалличности доменов при структурном ФП. Увеличением относительного объема, занимаемого областями третьей ступени, у ИСГ монохлорида йода при повышении давления можно объяснить изменение соотношения амплитуд квантовых осцилляций поперечного магнитосопротивления, соответствующих сечениям поверхности Ферми $S_{2экстр.}$ и $S^{1}_{3экстр.}$.

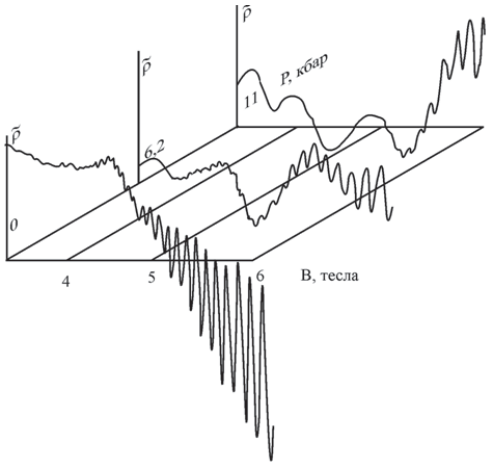



Рис. 2. Зависимость температуры фазового перехода типа двумерного плавления от давления у $C_{16,5}ICl_{1,1}$ ($n$ = 2)

В интервале давлений ($P$) $0{,}1 \le P \le 450$ МПа методом электропроводности исследована барическая зависимость температуры фазового перехода ($T_k$) типа двумерного плавления монохлорида йода в ИСГ состава $C_{16,5}ICl_{1,1}$ ($n$ = 2). Было найдено, что на начальном участке давлений $0{,}1 \le P \le 75$ МПа (рис. 2) производная $dT_k / dp = (8\pm2)10^{-8}$К/Па. С ростом давления температура фазового перехода $T_k$ сдвигается в область более высоких температур. Имея экспериментально определенные $\Delta V$ – изменения объема при фазовом переходе, $\Delta H$ – изменение энтальпии при ФП ($\Delta V$ = 0,77 см$^3$/моль (рассчитано из данных рентгенофазового анализа: скачок толщины заполненного интеркалятом слоя $\Delta d_i$ = 0,06 Å при температуре ФП); по данным ДСК

$\Delta H_{\text{фп}} = -2388$ кДж/моль) Из уравнения Клаузиуса – Клапейрона можно рассчитать:

$$\frac{dT_{\text{k}}}{dp} = -\frac{\Delta V \cdot T_{\text{k}}}{\Delta H}.$$

Экспериментально найденное значение производной по давлению достаточно хорошо согласуется с соответствующим значением, рассчитанным из уравнения Клаузиуса – Клапейрона $dT_{\text{k}} / dp = (9{,}5\pm1)10^{-8}$К/Па. Наблюдаемая аномальная зависимость температуры фазового перехода в области давлений 0,1–0,2 ГПа (рис. 2) по нашему мнению так же связана со структурным фазовым переходом вторая ступень-третья ступень. С ростом давления электропроводность ИСГ в направлении тригональной оси увеличивается, так же как и в исходном графите, а величина скачка $_{\Delta}\rho_{\text{c}}$ уменьшается вследствие увеличения перекрытия $\pi$-орбиталей графита в направлении оси «*c*».

Особый интерес представляет поведение температурной зависимости сопротивления в направлении тригональной оси «*c*» у ИСГ акцепторного типа под давлением, которое имеет четко выраженный металлический характер, как до, так и после фазового перехода типа двумерного плавления в слое интеркалята. Абсолютное значение удельного сопротивления у ИСГ $C_{16,5}ICl_{1,1}$ второй ступени в базисной плоскости $\rho_{\text{a}} \sim 3{,}5$ μОм·см, а $\rho_{\text{c}} \sim 3{,}510^{-2}$ Ом·см. При таких значениях $\rho_{\text{c}}$ длина свободного пробега носителей заряда существенно меньше волны де Бройля дырок, т. е. нарушается правило Иоффе – Регеля. Следует отметить, что во многих экспериментальных работах посвященных исследованию анизотропии электропроводности различных ИСГ акцепторного типа при атмосферном давлении это неоднократно отмечалось. Существующие теоретические модели, описывающие температурную зависимость электропроводности вдоль оси «*c*» по сути дела представляют модель шунтирующего сопротивления, но существование двух независимых групп носителей заряда с разными параметрами энергетического спектра и механизмами электрон-фононного рассеяния ничем не обосновано. Учитывая, что для наиболее совершенных синтетических металлов на основе ИСГ галогенидов элементов низких ступеней (номер ступени (*n*) равен числу графенов между двумя ближайшими слоями интеркалята) температурная зависимость удельного сопротивления ($\rho_{\text{a}}$ и $\rho_{\text{c}}$) описывается полиномом вида: $\rho(T) = \rho_{\text{ост.}}+\alpha T+\beta T^2$, (с различными по величине коэффициенты $\alpha$ и $\beta$ для $\rho_{\text{a}}(T)$ и $\rho_{\text{c}}(T)$) естественно предположить, что носители заряда имеют одинаковую природу электрон фононного рассеяния Остаточное сопротивление ($\rho_{\text{ост.}}$) сильно зависит от совершенства исходной графитовой матрицы и от условий и метода синтеза ИСГ С нашей точки зрения все наблюдаемые результаты можно объяснить моделью предполагающей транспорт носителей заряда по винтовым дислокациям существование которых многократно экспериментально наблюдалось самыми различными методами в искусственных и природных графитах, в ИСГ и в других слоистых матрицах. В этой модели легко получить уравнение описывающее анизотропию сопротивления интеркалированных соединений графита акцепторного типа, объяснить металлический ход температурной зависимости $\rho_{\text{c}}$:

$$\frac{\rho_{\text{c}}}{\rho_{\text{a}}} = \frac{2\pi}{(I_{\text{c}})^2 \cdot \ln\frac{R}{r} \cdot N \cdot k'},$$

где $I_{\text{c}} = d_{\text{i}}+(n-1)d_0$ – период кристаллической структуры интеркалированных соединений графита в направлении тригональной оси (*n* – номер ступени; $d_{\text{i}}$ – толщина слоя интеркалята; $d_0 = 3{,}35$ Å); по модулю $I_{\text{c}}$ равен вектору Бюргерса винтовой дислокации; *r* – радиус ядра винтовой дислокации, а R-ее внешний радиус; *N* – плотность винтовых дислокаций на единицу площади; $k'$ – деформационный коэффициент, частично определяющий величину остаточного сопротивления. С нашей точки зрения предложенная модель может быть использована для объяснения экспериментально наблюдаемых температурных зависимостей электропроводности в направлении оси «*c*» и в других слоистых матрицах (дихалькогениды переходных металлов, гетероструктуры). Кроме того привлечение концепции винтовых

дислокаций позволяет реально с разумной физической точки зрения объяснить механизм последовательного образования ИСГ различных ступеней по схеме: «*n*»-«*n*−1»-«*n*−2»-«*n*−3»-«*n*−4»-...«1» в процессе синтеза, а так же структурные фазовые переходы под действием давления, например образование дробной ступени и получение гетеро ИСГ (рис. 3).

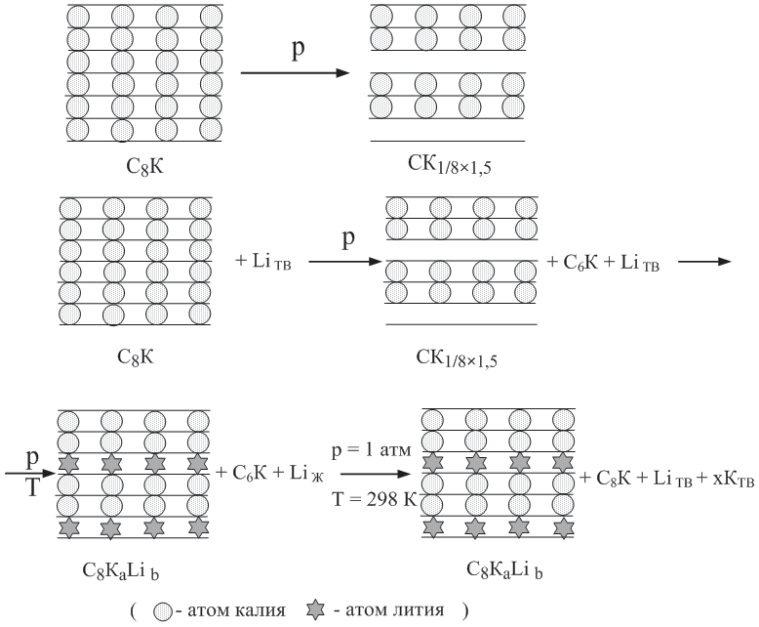



Рис. 3. Изменение структуры ИСГ донорного типа под действием давления и внедрения лития после структурного фазового перехода в $C_8K$

## ЛИТЕРАТУРА


1. **Avdeev V., Nalimova V., Semenenko K.** // High Press. Res. 1990. V. 6. P. 11–25.
2. **Weller T.E., Ellerby M. et al.** // Nature Physics. 2005. V. 1. P. 39–41.
3. **Emery N., Herold C. et al.** / J. of Sol. St. Chem. 2006. V. 179. N 4. P. 1289–1292.
4. **Ицкевич Е.С.** // ПТЭ. 1963. № 4. С. 148–151.
5. **Брандт Н.Б., Кувшинников С.В., Скипетров Е.П. и др.** //ПТЭ. 1974. № 3 С. 160–164.
6. **Daumas N., Herold A.** // C. R. Acad. Sci. C. 1969. V. 268. P. 373–375.

# ВЛИЯНИЕ СВЕРХВЫСОКОЧАСТОТНОГО ИЗЛУЧЕНИЯ НА ВОЛОКНИСТЫЙ ДЕПОЗИТ НА ОСНОВЕ УГЛЕРОДНЫХ НАНОТРУБОК

**Казённов Н.В., Караева А.Р., Митберг Э.Б., Мордкович В.З.**
(ФГБНУ «Технологический институт сверхтвердых и новых углеродных материалов»,
г. Москва, г. Троицк, Россия)
e-mail: kazennov@tisnum.ru

Одним из наиболее распространённых методов синтеза углеродных нанотрубок (УНТ) является метод химического осаждения из газовой фазы (CVD). Наряду с очевидными достоинствами, данный метод обладает также рядом недостатков, таких как длительность процесса и нестабильность его параметров. Сочетание указанных факторов приводит к тому, что углеродный материал, полученный в результате обычного CVD синтеза, демонстрирует значительный разброс, как по размеру, так и по морфологии получаемых углеродных материалов, тем самым приводя к низкому выходу целевого продукта.

Начиная с момента открытия углеродных нанотрубок поиски методов синтеза, свободные от указанных недостатков, продолжаются. Многообещающим методом является синтез УНТ под воздействием сверх- и высокочастотного излучения (СВЧ и ВЧ излучения) с диапазоном частот от 300 МГц до 300 ГГц или радиоволн с диапазоном частот от 30 МГц до 300 ГГц.

Основным преимуществом данного метода является отсутствие необходимости осуществления внешнего термического нагрева каталитической системы, требующего значительных энергозатрат. Применение сверх- и высокочастотного излучения позволяет осуществлять не только прямой, равномерный и быстрый нагрев компонентов каталитической системы, но и вызывает повышение активности, селективности и стабильности катализаторов путем перевода процесса в мягкий режим воздействия электромагнитном СВЧ и ВЧ полем при сохранении или увеличении производительности процесса.

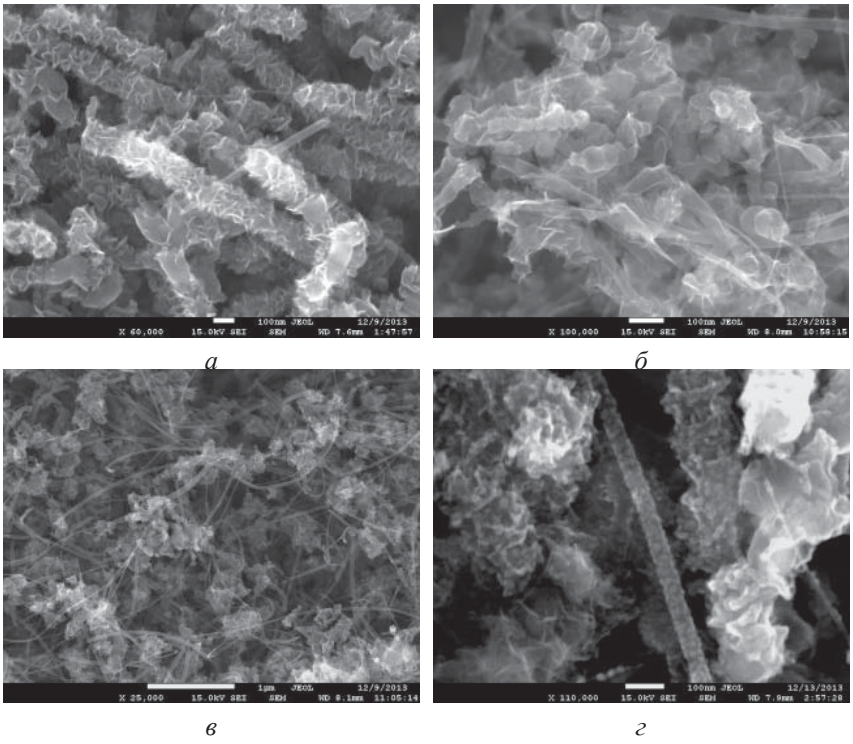
Несмотря на большой объем литературных данных об ускорении химических реакций при СВЧ (ВЧ) или радиочастотном нагреве реакционных смесей, публикации по синтезу УНТ с применением микроволнового излучения носят фрагментарный и противоречивый характер. Основная часть работ посвящена росту УНТ на подложках, где микроволновое излучение используют либо для нагрева активных частиц катализатора, либо для нагрева субстрата, а также для последующей термообработки полученных УНТ [1–4].

С целью исследования воздействия сверхвысокочастотного электромагнитного излучения на углеродные материалы проведена серия экспериментов по обработке УНТ материалов различной структуры и морфологии в инертной атмосфере и на воздухе. Для обработки был выбран образец, предварительно синтезированный на вертикальной CVD установке по ранее разработанной методике [5]. Образец представляет собой смесь войлокообразного и волокнистого углеродных депозитов, а также содержит до 50 об.% нетрубочного материала. Согласно результатам исследования методами просвечивающей (ПЭМ) и растровой электронной микроскопии (РЭМ) в состав волокнистого углеродного депозита входят мало- и многостенные полые углеродные нанотрубки с внешним диаметром от 5 до 100 нм, тогда как в войлокообразном депозите помимо полых нанотрубок, также встречаются углеродные наночастицы с высоким аспектным соотношением, напоминающими пластинчатые или бамбукообразные УНТ [6].

В результате проведенных экспериментов по обработке образца СВЧ излучением установлено, что волокнистый депозит значительно более интенсивно (до 80%) поглощает излучение, чем войлокообразный депозит. Поглощение СВЧ излучения волокнистым депозитом сопровождается значительным выделением тепла, что вызывает растрескивание

алундовой лодки в местах контакта с волокном, а также интенсивным излучением в видимой области спектра. В случае обработки СВЧ излучением войлокообразного депозита интенсивность поглощения и нагрева значительно ниже, и сопровождается ярким свечением только волокнистых (нитевидных) включений.

Сравнительный анализ микрофотографий РЭМ показал, что СВЧ излучение, даже небольшой мощности (0,2–0,5 кВт), оказывает значительное воздействие на структуру и вызывает изменения морфологии поверхности, как УНТ, так и нетрубочного материала. Как представлено на рис. 1, на поверхности углеродных волокон и жгутов наблюдается образование «чешуи» или «пальмового ствола», а на поверхности нетрубочного материала – «лепестков». Причем короткое СВЧ воздействие (менее 15 сек) не оказывает значительного влияния на УНТ с предположительно бездефектной структурой поверхности (рис. 1*в*). В то же время, увеличение мощности или длительности воздействия СВЧ излучения приводит к все более глубокому и разрушающему воздействию на структуру материала (рис. 1*г*).



*а* *б* *в* *г*

Рис. 1. Изменение морфологии поверхности углеродных материалов после обработки СВЧ излучением: *а* – УНТ-материал, 30 сек обработки; *б* – нетрубочный материал, 30 сек обработки; *в* – предположительно бездефектные УНТ, 15 сек обработки; *г* – материал после 300 сек обработки

***Таблица***

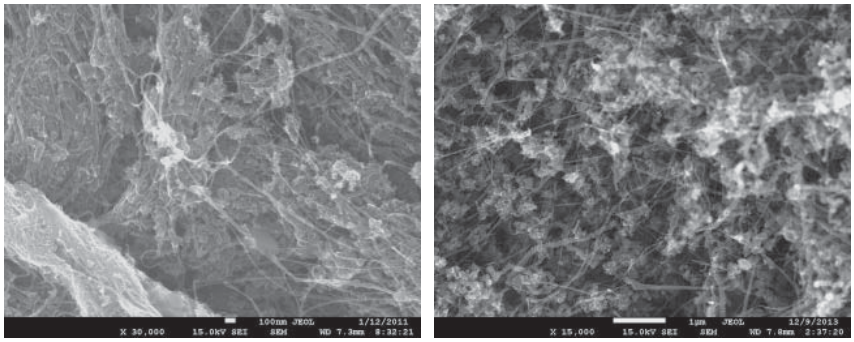
**Сравнение состава образцов до и после СВЧ-обработки**

| Элемент | Исходный | | После СВЧ-обработки | |
|---|---|---|---|---|
| | вес. % | δ, вес. % | вес. % | δ, вес. % |
| C | 81,0 | 0,7 | 62,5 | 0,9 |
| O | 7,4 | 0,7 | 23,2 | 0,9 |
| Si | 6,5 | 0,2 | 14,1 | 0,3 |
| Fe | 5,1 | 0,3 | 0,2 | 0,2 |

Помимо указанного изменения морфологии поверхности, в результате СВЧ обработки наблюдается значительное снижение содержания железа в углеродном материале, что подтверждается результатами измерения содержания железа в СВЧ обработанном материале методом энергодисперсионного анализа (табл.).

Характер структурных изменений поверхности УНТ и нетрубочного материалов при воздействии СВЧ излучения на воздухе аналогичен изменениям, происходящим при обработке в условиях инертной атмосферы,

и сопровождается окислением «чешуи» и «лепестков» кислородом воздуха, что приводит к удалению нетрубочного материала из объема образца (рис. 2).



*а* *б*

Рис. 2. Визуальное сравнение относительного содержания нетрубочного материала в образце: *а* – исходный образец; *б* – образец после обработки на воздухе в течение 90 сек при мощности 0,4 кВт

Таким образом, на основании проведенных исследований показано, что:

- раскрытие поверхности углеродных трубок, нитей и жгутов в виде «чешуи» или «пальмового ствола» в процессе СВЧ обработки, предположительно, происходит вследствие значительной дефектности внешних слоев углеродных нанотрубок;
- короткое СВЧ воздействие (менее 15 сек) не оказывает значительного влияния на углеродные трубки с предположительно бездефектной структурой поверхности;
- снижение количества железа в углеродном материале, возможно, является следствием его испарения в результате СВЧ нагрева;
- СВЧ обработка углеродного материала на воздухе позволяет эффективно удалять нетрубочный материал, а также дефектные внешние слои с поверхности УНТ нитей и жгутов.

## ЛИТЕРАТУРА


1. **Şimon Ş., Biriş A.R., Lupu D.M. et al.** // Rev. Roum. Chim. 2011. V. 56 N 6. P. 651–654.
2. **Ramakrishnan S., Jelmy E.J., Baladandapani A. et al.** // AIP Conf. Proc. 2012. V. 1447. P. 275–276.
3. **Saini V., Biris A.S., Dervishi E. et al.** // Particulate Sci. Technology. 2008. V. 26. P. 521–528.
4. **Vivas-Castro J., Rueda-Morales G., Ortega-Cervantez G. et al.** Synthesis of carbon nanostructures by microwave irradiation. In «Carbon Nanotubes – Synthesis, Characterization, Applications» / ed. by S. Yellampalli. Croatia: InTech. 2011. P. 47–60 (ISBN: 978-953-307-497-9).
5. **Karaeva A.R., Khaskova M.A., Mordkovich V.Z. et al.** // Fullerenes, Nanotubes and Carbon Nanostructures. 2012. V. 20. N 4–7. P. 411–418.
6. **Хасков М.А., Караева А.Р., Мордкович В.З. и др.** // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 2013. Т. 56. Вып. 7. С. 76–79.

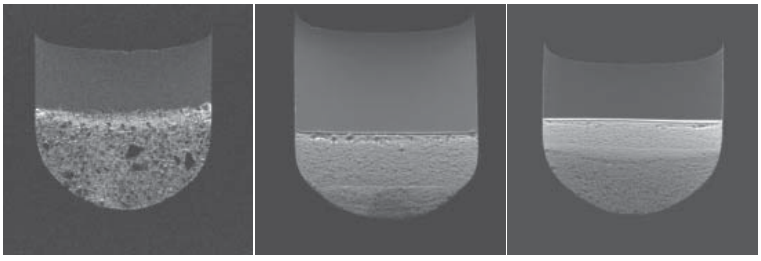
# ИССЛЕДОВАНИЕ ВОДО-УГОЛЬНЫХ ДИСПЕРСНЫХ СИСТЕМ МЕТОДОМ $H^1$ ЯМР-ТОМОГРАФИИ

**Кашкина Л.В.[1], Чичикова Т.О.[3], Стебелева О.П.[1], Петраковская Э.А.[2], Емельянова Т.Ю.[1]**

([1]ФГАОУ ВПО «Сибирский федеральный университет», г. Красноярск, Россия;
[2]ФГБУН Институт физики им. Л.В. Киренского СО РАН, г. Красноярск, Россия;
[3]СКТБ «Наука» КНЦ СО РАН, г. Красноярск, Россия)
e-mail: sfugeo@mail.ru, olessteb@rambler.ru

Водоугольная суспензия (ВУС) – композиционное жидкое топливо, получаемое путем смешивания мелкоразмолотого угля с водой и последующим диспергированием. Содержание твердой фракции от 45 до 70 масс.%. Относится к вязким неньютоновским жидкостям, с физико-химической точки зрения рассматривается как структурированная двухфазная система. Основополагающие параметры при использовании ВУС в качестве энергетического топлива – реологические и седиментационные. Это обусловлено технологическими требованиями при трубопроводном транспортировании, движении в топливном тракте, при хранении в емкостях. При изучении реологии суспензий используют теории контактных взаимодействий (теория ДЛФО и др.). Прочность и число контактов считают изменяющимися в зависимости от физико-химических свойств дисперсионной среды, поверхности частиц и т. д. Существует несколько способов улучшения качества ВУС. Это может быть воздействие на всю водоугольную систему, либо предварительная обработка дисперсной или дисперсионной среды. Метод $H^1$ ЯМР-томографии (МРТ) в настоящее время находится на стадии активного внедрения в область химико-технологических задач [1]. В данной работе представлены результаты ЯМР-томографических исследований ВУС, полученной при смешивании порошка угля и кавитационно-активированной водопроводной воды с последующим диспергированием в гидродинамическом генераторе роторного типа. Использовался Канско-Ачинский уголь (зольность 8%, влажность 20%). Средний размер частиц твердой фазы в ВУС – 15 мкм, система полидисперсная.

На ЯМР-микротомографе на базе Bruker AVANCE DPX 200 (диаметр радиочастотной катушки 25 мм) визуализировалось протоносодержащая дисперсионная среда ВУС. Программное обеспечение PARAVISION 4.0. Спиновая система (система протонов воды) находится во внешнем магнитном поле (4,7 Тл), возбуждается неоднородным полем в виде импульсов, изображение формируется за счет отклика спиновой системы на это возбуждение. За счет присутствия твердых частиц угля изображение неоднородно и несет информацию о состоянии коллоидной системы вода-уголь. На рис. 1 показаны фазы осадка (темная часть) и суспензии переменного состава (светлая часть).



*а* *б* *в*

Рис. 1. ЯМР-томографическое изображение спиновой плотности ядер в системе: *а* – смесь «вода-уголь» простое перемешивание; *б* – ВУС «водопроводная вода-уголь»; *в* – ВУС «кавитационно-активированная вода – уголь» (срез 1 мм, матрица 256×256)

Для количественных характеристик $H^1$ ЯМР-изображений были построены профили интенсивности времени спин-решеточной релаксации Т1 вдоль вертикальной оси образца (рис. 2). Величина Т1 зависит от физико-химических характеристик исследуемого объекта, локальной плотности твердой фазы и т. д.

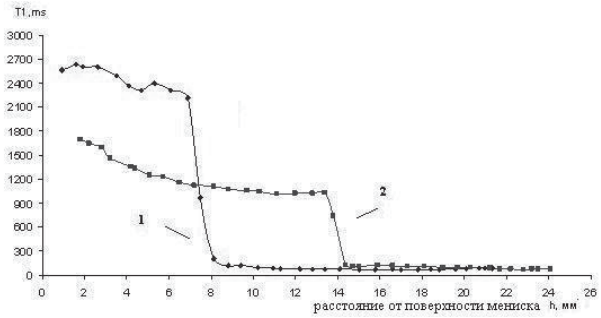



Рис. 2. Вертикальные профили времени Т1 образцов ВУС с различными дисперсионными средами (сутки после приготовления): 1 – вода; 2 – кавитационно-активированная вода

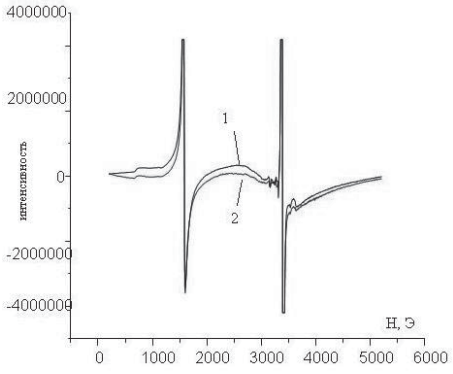



Рис. 3. ЭПР-спектры дисперсной фазы ВУС: 1 – «вода-уголь»; 2 – «кавитационно-активированная вода-уголь»

Изменение физико-химических свойств дисперсионной среды в результате высокоэнергетического кавитационного воздействия влияют на интенсивность контактных взаимодействий в системе ВУС. Как видно на рис. 2, седиментационные свойства образцов 1 и 2 различны. Спустя сутки почти вся твердая фракция в образце 1 выпала в осадок, в образце 2 также наблюдается осадок, но в меньшем количестве. Отличаются в образцах и надосадочные фазы: в образце 1 этот слой небольшой, по релаксационным параметрам близок к чистой воде, в образце 2 этот слой больше и плотнее почти в два раза. Сетчатая структура надосадочнных слоев в образцах 1 и 2 также различна. Это подтверждается данными ЭПР, выполненными для дисперсной фазы ВУС (рис. 3).

Действительно, в спектрах ЭПР образцов 1 и 2 фиксируется изменение состояния наноструктурных образований углерода, что может быть вызвано изменением числа и прочности контактов в структуре ВУС. Полученные в работе результаты подтверждают гипотезу [2] о важной роли свойств дисперсионной среды в формировании свойств ВУС.

Вывод. Проведенные исследования доказывают важную прикладную значимость метода $H^1$ ЯМР-томографии. Это современный информативный метод может эффективно использоваться при решении технологических задач, связанных с приготовлением суспензионных угольных топлив.

## ЛИТЕРАТУРА


1. **Морозов Е.В.** Применение ЯМР томографии для исследования межфазных границ в коллоидных и микрогетерогенных системах. Дис. ... канд. физ.-мат. наук. Красноярск: Ин-т физики им. Л.В. Киренского. 2012. 132 с.
2. **Ходаков Г.С.** // Росс. хим. журн. 2003. Т. XLVII. № 2. С. 33–44.

# ОБРАЗОВАНИЕ НАНОАЛМАЗОВ В АМОРФНОМ УГЛЕРОДЕ ПОД ДЕЙСТВИЕМ ИОНИЗИРУЮЩЕГО ИЗЛУЧЕНИЯ

**Квашнин А.Г.[1, 2], Сорокин П.Б.[1, 2], Billups W.E.[3]**
([1]ФГБНУ «Технологический институт сверхтвердых и новых углеродных материалов», г. Москва, г. Троицк, Россия;
[2]ФГАОУ ВПО «Московский физико-технический институт (государственный университет»), г. Долгопрудный, Московская обл., Россия;
[3]Rice University, г. Хьюстон, США)
e-mail: agkvashnin@tisnum.ru

Метод получения алмазов с использованием химического осаждения из газовой фазы (CVD) в настоящее время является одним из самых эффективных и хорошо изученных методов получения алмазов [1]. Однако, в противоположность к CVD методу, рост алмаза на подложках других составов требует присутствия центров кристаллизации [2].

Контролируемый рост центров кристаллизации алмаза на поверхностях различных составов может быть достигнут путем непосредственной ионной бомбардировки [3] или путем воздействия отрицательно смещенной CVD плазмы на подложку [4, 5].

В данной работе был изучен процесс экспериментальной трансформации антрацита в алмазные кластеры с помощью химически индуцированного фазового перехода [6]. Было проведено восстановительное алкилирование материалов состоящих из аморфного углерода (антрацит [7, 8] и суббитуминозный уголь [9]). В процессе функционализации угля при воздействии электронного пучка было обнаружено формирование нанокластеров алмазов. Данный результат связан с гидрированием углеродных слоёв атомами водорода, получаемых из алкильных групп с помощью эффекта «выбивания» атомов [10].

Просвечивающая электронная микроскопия высокого разрешения (ПЭМВР) позволила идентифицировать в одних областях аморфного углерода слоистую структуру, а в других – слабо ориентированные графитовые границы, как в случае антрацита [8]. Антрацит, функционализированный *n*-додециловыми группами (схема 1) стремится к образованию алмазов под воздействием электронного луча во время съемки с помощью просвечивающей электронной микроскопии. ИК-Фурье, термогравиметрический анализ и спектры комбинационного рассеяния ясно показывают, что антрацит успешно алкилирован *n*-додециловыми группами [7].

Схема 1. Восстановительное алкилирование антрацита [7]

Изображения, полученные с помощью электронной микроскопии высокого разрешения, были записаны с использованием просвечивающего электронного микроскопа JEOL 2100 при ускоряющем напряжении 200 кВ. На рис. 1*а, б* представлены образцы исходного антрацита и антрацита функционализованного *n*-додециловыми группами, соответственно. В случае нефункционализированного антрацита после воздействия электронного пучка алмазы не наблюдались.

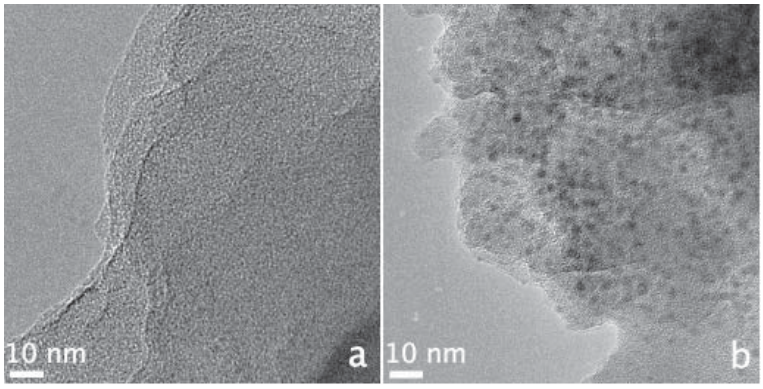



Рис. 1. Изображения, полученные с помощью просвечивающей электронной микроскопии с высоким разрешением в светлых полях (*а*) исходного слоистого антрацита и (*б*) додецилированного антрацита с алмазными кластерами (тёмные области) после воздействия пучка электронов с энергией 200 кВ

Данные проведенного эксперимента демонстрируют важность роли водорода в трансформации $sp^2$-гибридизованного углерода в $sp^3$-гибридизованный. Механизм трансформации $sp^2$ гибридизованных кластеров был описан в рамках теории химически индуцированного фазового перехода [6]. Предполагалось, что углеродные $sp^3$-гибридизованные кластеры могут быть получены из гидрированных многослойных графеновых кластеров путём химического связывания его слоёв во время гидрирования поверхности. На основе экспериментальных данных, кластеры алмаза имеют преимущественно поверхность (111), таким образом, теоретически были исследованы графитовые кластеры, трансформирующиеся в кластеры алмаза, огранённые поверхностью (111), как показано на рис. 2.

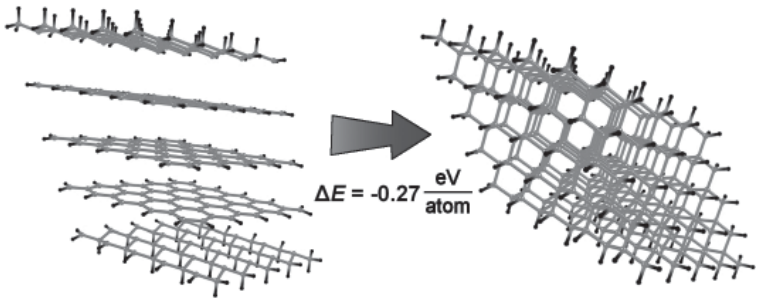



Рис. 2. Атомная структура пятислойного кластера графена с гидрированной поверхностью и соответствующего алмазного кластера, а также разница энергий между двумя структурами. Атомы водорода отмечены черными линиями

Исследования были проведены с использованием программного пакета LAMMPS [11]. В расчетах использовался эмпирический потенциал межатомного взаимодействия ReaxFF [12], который хорошо подходит для моделирования систем, содержащих в себе атомы углерода и водорода.

Была рассчитана зависимость давления фазового перехода от геометрических параметров кластера. Полученные данные позволяют сделать вывод, что активационный барьер перехода графитового кластера в алмазный будет иметь место только для кластеров с размером больше 14 нм, в то время как меньшие частицы могут быть получены только химической функционализацией графеносодержащих материалов. Полученные расчетные данные по размеру получаемых кластеров с помощью химически индуцированного фазового перехода (14 нм) находятся в хорошем согласии с экспериментальными данными

(<20 нм). Разница между расчетными данными и аналитической зависимостью связана, прежде всего, с несферической формой исследуемых наночастиц. Следует также отметить, что полученное давление фазового перехода графит-алмаз является завышенным по сравнению с экспериментом, что ведёт к недооценке критического размера алмазного кластера, который может быть получен с помощью химически индуцированного фазового перехода.

## ЛИТЕРАТУРА


1. **Bundy F.P., Hall H.T., Strong H.M., Wentorf jun. R.H.** // Nature. 1955. V. 176. N 4471. P. 51–55.
2. **Lifshitz Y., Kohler T., Frauenheim T. et al.** // Science. 2002. V. 297. N 5586. P. 1531–1533.
3. **Zhang W.J., Sun X.S., Peng H.Y. et al.** // Phys. Rev. B. 2000. V. 61. N 8. P. 5579–5586.
4. **Yugo S., Kanai T., Kimura T., Muto T.** // Applied Physics Letters. 1991. V. 58. N 10. P. 1036–1038.
5. **Jiang X., Klages C., Zachai R. et al.** // Applied Physics Letters. 1993. V. 62. N 26. P. 3438–3440.
6. **Kvashnin A.G., Chernozatonskii L.A., Yakobson B.I., Sorokin P.B.** // Nano Lett. 2014. V. 14. N 2. P. 676–681.
7. **Sun Y., Kuznetsov O., Alemany L., Billups W.E.** // Energy Fuels. 2011. V. 25. N 9. P. 3997–4005.
8. **Sun Y., Alemany L.B., Billups W.E. et al.** // J. Phys. Chem. Lett. 2011. V. 2. N 20. P. 2521–2524.
9. **Sun Y., Mukherjee A., Kuznetsov O. et al.** // Energy Fuels. 2011. V. 25. N 4. P. 1571–1577.
10. **Krueger A.** // J. Mater. Chem.. 2008. V. 18. P. 1485–1492.
11. **Plimpton S.** // J. Comp. Phys. 1995. V. 117. N 1. P. 1–19.
12. **Van Duin A.C.T., Dasgupta S., Lorant F., Goddard III W.A.** // J. Phys. Chem. A. 2001. V. 105. N 41. P. 9396–9409.

# МОДЕЛЬ УЛЬТРАТВЕРДОГО ФУЛЛЕРИТА. ТЕОРЕТИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ

**Квашнина Ю.А.**[1, 2], **Квашнин А.Г.**[1, 2], **Сорокин П.Б.**[1, 2]
([1]ФГБНУ «Технологический институт сверхтвердых и новых углеродных материалов»,
г. Москва, г. Троицк, Россия;
[2]ФГАОУ ВПО «Московский физико-технический институт (государственный университет»),
г. Долгопрудный, Московская обл., Россия)
e-mail: jakvashnina@tisnum.ru

Изготовление материалов с твердостью выше, чем у алмаза (ультратвердые материалы), существенно расширяет границы применения приборов и инструментов на их основе, увеличивая износостойкость инструментов, а, следовательно, и срок их службы. Широкий спектр применения ультратвердых материалов в промышленности говорит о необходимости проведения исследований в данной области материаловедения и изучения эффектов упрочнения сверхтвердых материалов.

На данный момент большинство известных сверхтвердых материалов (алмаз, лонсдейлит, кубический нитрид бора и др.) имеют монокристаллическую структуру. Кроме хорошо известных монокристаллических материалов, некоторые поликристаллические или аморфные материалы также могут иметь выдающиеся механические характеристики по сравнению с алмазом. Так, результатом экспериментальной работы научно-исследовательских групп ФГБНУ ТИСНУМ стала серия статей [1, 2], где было сообщено о получении сверхтвердой фазы на основе фуллерена $C_{60}$ и алмаза, названной «тиснумитом», с твердостью, значительно превышающей твердость алмаза. Данный материал был получен при давлениях ~13 ГПа и температуре свыше 2100 K. Было сделано несколько предположений, как может выглядеть данная структура, однако ее атомное строение, а также природа ее сверхвысокой твердости до сих пор остаются неизвестными.

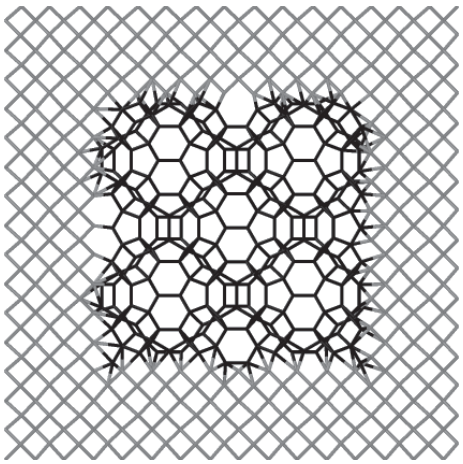


Рис. Атомная структура предполагаемого сверхтвердого углеродного материала

В данной работе предложена модель «тиснумита», как аморфного ультратвердого углеродного нанокомпозита, состоящего из нанокластеров полимеризованных молекул фуллеренов внедренных в кристаллическую/аморфную углеродную матрицу (рис.).

В работе изучены механические и упругие свойства предлагаемой модели «тиснумита», используя метод классической молекулярной динамики, реализованный в программном пакете LAMMPS [3]. Было установлено, что механические свойства (объемный модуль упругости и твердость) зависят от размера области полимеризованных фуллеренов внутри углеродной матрицы. Был определен критический размер области полимеризованных фуллеренов, выше которой объемный модуль становится выше, чем объемный модуль упругости алмаза (более чем на 200 ГПа), что согласуется с экспериментальными результатами. Установлено, что рекордная твердость предложенной модели связана с увеличенной твердостью фуллеренов, составляющих нанокомпозит. Для всех структур, исследованных в работе, была рассчитана плотность фононных состояний и построена картина рентгеновской дифракции, а также проведено сравнение с экспериментальными данными. Детально объяснен эффект увеличения объемного модуля.

## ЛИТЕРАТУРА

1. **Blank V., Popov M., Pivovarov G. et al.** // Diamond and Related Materials. 1998. V. 7. P. 427.
2. **Blank V.D., Buga S.G., Dubitsky G.A. et al.** // Carbon. 1998. V. 36. N 4. P. 319–343.
3. **Plimpton S.** // J. Comp. Phys. 1995. V. 117. N 1. P. 1–19.

# К ВОПРОСУ О ТЕОРИИ МОДИФИЦИРОВАНИЯ ПОЛИМЕРНЫХ МАТЕРИАЛОВ СВЕРХ МАЛЫМИ КОЛИЧЕСТВАМИ МЕТАЛЛ/УГЛЕРОДНЫХ НАНОКОМПОЗИТОВ

**Кодолов В.И.**[1], **Тринеева В.В.**[2]
([1]ФГБОУ ВПО «Ижевский государственный технический университет им. М.Т. Калашникова», г. Ижевск, Россия;
[2]ФГБУН «Институт механики УрО РАН», г. Ижевск, Россия)
e-mail: kodol@istu.ru

В работах [1–7] экспериментально показано на различных полимерных неорганических и органических материалах существенные изменения их структуры и свойств при введении в них сверх малых количеств металл/углеродных нанокомпозитов.

Металл/углеродные нанокомпозиты рассматриваются как «надмолекулы», поэтому их поверхностная энергия, подобно энергии обычных молекул, должна содержать доли энергии, ответственные за поступательное, вращательное, колебательное движения и движение электронов в самой «надмолекуле»:

$$\varepsilon^{НК}_{пов} = \varepsilon_{пост} + \varepsilon_{вр} + \varepsilon_{кол} + \varepsilon_{д.эл.},$$

где $\varepsilon^{НК}_{пов}$ – поверхностная энергия нанокомпозита;

$\varepsilon_{пост}$ – доля поверхностной энергии нанокомпозита, расходуемая на поступательное движение наночастиц;

$\varepsilon_{вр}$ – аналогичная доля энергии, которая затрачивается на вращательное движение;

$\varepsilon_{кол}$ – аналогичная доля энергии, соответствующая колебательному движению нанокомпозита;

$\varepsilon_{д.эл.}$ – доля поверхностной энергии нанокомпозита, которую можно отнести к движению электронов, обеспечивающему взаимодействие с образованием слабых связей с окружающими молекулами среды.

Снижение количества активных наночастиц в среде с достаточно высокой вязкостью и полярностью может значительно уменьшить энергетические доли поступательного и вращательного движения и увеличить существенно долю поверхностной энергии, затрачиваемой на колебательное движение. Как следует из анализа Рамановских и ИК спектров металл/углеродных нанокомпозитов [2], их скелетные колебания по частотам колебаний соответствуют ультразвуковым колебаниям. В свою очередь, величина энергии колебательного движения нанокомпозита определяется не только размером соответствующей наночастицы, но и ее массой, которая в случае металл/углеродного нанокомпозита зависит от его состава и типа кластеров металлсодержащей фазы. Распространение колебаний нанокомпозита в среде определяется ее диэлектрическими характеристиками и наличием в ней соответствующих функциональных групп. Влияние характеристик среды на нанокомпозит приводит в ряде случаев к увеличению доли поверхностной энергии нананокомпозита, ответственной за изменение его электронной структуры и электронной структуры среды, а также за обеспечение взаимодействий нанокомпозита со средой. При повышении доли энергии, затрачиваемой на перемещение электронов в металл/углеродном нанокомпозите, отмечено [6] увеличение атомного магнитного момента металла, что может свидетельствовать об увеличении числа неспаренных электронов. Значительное изменение атомного магнитного момента происходит при введении в металл/углеродные нанокомпозиты функциональных полярных групп (табл.).

Появление или увеличение парамагнитности связано с возможностью образования связей и ростом реакционной способности металл/углеродных нанокомпозитов в полярных средах. Следует отметить, что нанокомпозит, как «надмолекула» с большим дипольным моментом и с магнитным моментом, совершает колебания в поле молекул

*Таблица*

**Атомные магнитные моменты некоторых 3d металлов в металл/углеродных нанокомпозитах и их функционализированных аналогах**

| Металл в металл/углеродном нанокомпозите и его фосфорилированном аналоге | Cu | Ni | Co | Fe |
|---|---|---|---|---|
| Атомный магнитный момент металл/углеродного нанокомпозита | 0,6 | 1,6 | 1,7 | 2,3 |
| Атомный магнитный момент фосфорилированного металл/ углеродного нанокомпозита | 2,0 | 3,0 | 2,5 | 2,5 |

среды, каждая из которых обладает своим электрическим и магнитным полями. В данном представлении металл/углеродный нанокомпозит можно рассматривать как вибратор, излучающий электромагнитные волны. Распространение электромагнитной волны одновременно с направленными ультразвуковыми колебаниями сопровождается ориентацией заряженных химических частиц и диполей в среде, что способствует образованию структурированных участков макромолекул. Передача колебательной энергии в виде электромагнитных волн нанокомпозита на среды подтверждается увеличением интенсивности ИК спектров тонкодисперсных суспензий, содержащих сверх малые количества нанокомпозитов. В зависимости от природы среды устойчивость суспензий меняется и активность, судя по ИК спектрам, тоже меняется. Это характерно для полярных жидкостей. Сохранение такого превышения интенсивности полос ИК спектров в течение определенного времени для разных тонкодисперсных суспензий зависит, по-видимому, от их диэлектрической и магнитной проницаемости, вязкости среды. По прошествии этого времени интенсивность этих полос в спектрах уменьшается до уровня интенсивности полос жидкости, которая не содержит нанокомпозит. В зависимости от свойств среды соотношение между долями поверхностной энергии меняется и на первый план может выйти доля энергии, расходуемая на перемещение электронов. В этом случае возможно образование химических связей между нанокомпозитом и молекулами среды или композиции, в которые вводится «надмолекула». Взаимодействие между нанокомпозитом – «надмолекулой» и молекулами среды (полимерной композиции) приводит к поляризации среды (композиции) даже при использовании сверх малых количеств нанокомпозита. Эти положения подтверждаются исследованиями наноструктурированных материалов и наносистем с помощью рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии и рефрактометрии.

## ЛИТЕРАТУРА


1. **Кодолов В.И., Хохряков Н.В.** Химическая физика процессов формирования и превращений наноструктур и наносистем. Ижевск: Изд-во ИжГСХА. 2009. Т. 1. 361 с. Т. 2. 415 с.
2. **Шабанова И.Н., Кодолов В.И., Теребова Н.С., Тринеева В.В.** Рентгеноэлектронная спектроскопия в исследовании металл/углеродных наносистем и наноструктурированных материалов. Москва-Ижевск: Изд-во «Удмуртский университет». 2012. 252 с.
3. **Chashkin M.A., Kodolov V.I., Zakharov A.I. et al.** // Polymer Research Journal. 2011. V. 5. N 1. P. 5–19.
4. **Pershin Yu.V., Kodolov V.I.** // Polymer Research Journal. 2011. V. 5. N 2. P. 197–202.
5. **Akhmetshina L.F., Kodolov V.I.** // Polymer Research Journal. 2011. V. 5. N 1. P. 41–52.
6. **Shabanova I.N., Terebova N.S.** Dependence of the value of the atomic magnetic moment of d metals on the chemical structure of nanoforms. In book “The problems of nanochemistry for the creation of new materials”. Torun, Poland: IEPMD. 2012. P. 123–131.
7. **Kodolov V.I., Trineeva V.V.** Perspectives of idea development about nanosystems self-organization in polymeric matrixes. In book “The problems of nanochemistry for the creation of new materials”. Torun, Poland: IEPMD. 2012. P. 75–100.

# СОПРОТИВЛЕНИЕ ОКИСЛЕНИЮ УГЛЕРОД-УГЛЕРОДНЫХ КОМПОЗИЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ В ДИАПАЗОНЕ ТЕМПЕРАТУР ДИФФУЗИОННОГО ТОРМОЖЕНИЯ

**Колесников С.А.**
(ОАО «Научно-исследовательский институт конструкционных материалов на основе графита «НИИграфит», г. Москва, Россия)
e-mail: Skolesnikov02@mail.ru

Углеродные конструкционные материалы (УКМ), в том числе углерод-углеродные композиционные материалы (УУКМ), сохраняют востребованность в современных высокотемпературных агрегатах. Основанием сохранения интереса к конструкциям из них в широком диапазоне температур эксплуатации является достаточно долговечное сохранение механических характеристик в объёме материала при постепенном окислении поверхности, сопровождаемым образованием газообразных продуктов.

Механизм окисления углеродных материалов и графита подвергался интенсивному исследованию [1, 2]. Результатом обширных исследований явилась разработка расчётных моделей прогнозирования скорости окисления, в том числе и в диффузионном режиме процесса. Расчётные полуэмпирические методы включали в себя подгоночные константы для оценки факторов, не поддающихся аналитическому расчёту – атомно-молекулярные процессы на гетерогенной поверхности [3–5].

При этом выделены два характерных режима окисления – в области преобладания влияния кинетических параметров на скорость окисления (рабочий интервал температур, как правило, от 750K до 1200K) и области контроля скорости окисления диффузионными явлениями в температурном интервале от 1200K и до температур сублимации углеродного вещества. В современных образцах техники [6, 7] рабочие температуры поверхности после относительно коротких времён нагрева и охлаждения соответствуют диффузионному режиму процесса.

Хотя в этих режимах эксплуатации углеродных материалов скорость окисления существенно зависит от скорости диффузионных процессов в поровой структуре реального материала и в газовой среде окислителя, но сохраняется и значимая роль свойств углеродного вещества, его структуры и состава.

В настоящее время идёт процесс интенсивных разработок новых типов углеродных конструкционных материалов в т.ч. и УУКМ на базе новых типов прекурсоров углеродных наполнителей и матриц. Восстанавливается производство конструкционных марок графитов типа МПГ, ПРОГ-2400, НИГРАН и др.

Интенсивное вторжение импортной углеродной продукции с неизвестной сырьевой базой, чаще всего неизвестного состава, кристаллической структуры на фоне падения отечественного производства создаёт высокую степень риска применения этих материалов в ответственных областях техники. Сырьевая база отечественных материалов разработанных 30–40 лет назад так же существенно изменилась. Назначение материалов, условия их применения и испытаний, возможности экспериментальной базы определения констант кардинально изменились. Эмпирические подгоночные константы, ранее обоснованные и применявшиеся в расчётных выражениях прогнозирования работоспособности, требуют корректировки. В этих условиях необходимы дополнительные исследования работоспособности углеродных композиционных материалов в первую очередь для диапазона температур диффузионного режима окисления.

Целью настоящей статьи является попытка обобщения накопленного экспериментального опыта исследований влияния условий эксплуатации углеродных

материалов и конструкций на их окислительную стойкость.

В докладе изложены результаты определения скорости окисления в лабораторных установках проточного, циркуляционно-проточного типов, лабораторного газодинамического стенда и модельных газогенераторов, работающих на твёрдом топливе [8].

Результаты испытаний в лабораторном газодинамическом стенде представительны для модельного газогенератора и натурных условий. Разработчиками методики [9] проведено сопоставление скорости уноса в газогенераторе и в модельной установке. Совокупность испытанных материалов в газогенераторе показала различие скорости уноса между собой в 32 раз и в газодинамическом стенде – в 19 раз. В результате получено выражение:

$$\left[\dot{m}\right]_{газогенератор} = 0{,}2564 + 0{,}8307\left[\dot{m}\right]_{модельная\ установка}, \qquad (1)$$

с коэффициентом парной корреляции $R^2 = 0{,}9294$.

Испытано семь разновидностей материалов: пиролитический графит, конструкционные графиты и УУКМ. Число однородных опытов для вычисления среднего результата – не менее 3–5.

Полученные результаты испытаний материалов МПГ, ТКМ, Десна Т-1, Десна-4 [10–12], УПА-3М, УПВ-1 представлены на рис. 1 на фоне литературных данных по скорости окисления углеродных материалов других авторов.

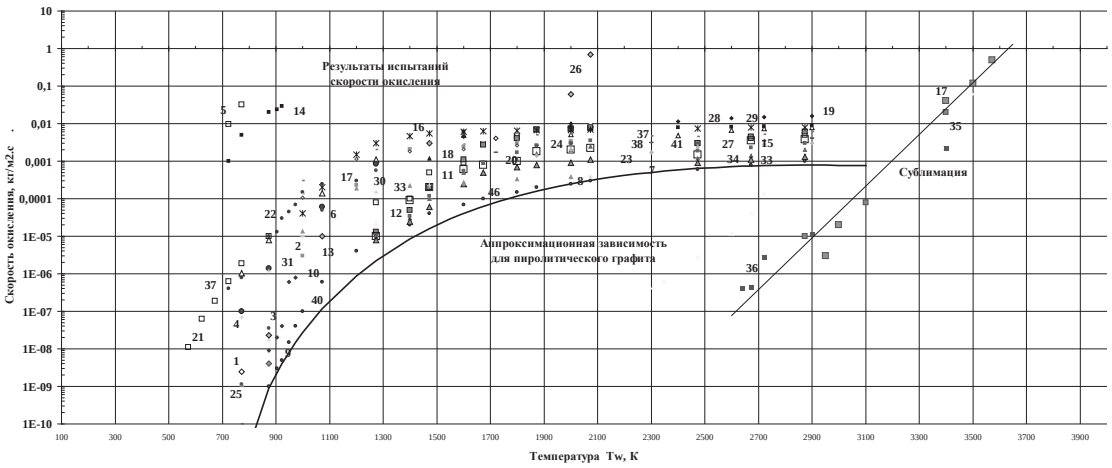



Рис. 1 (Вкладка: стр. III, рис. 17). Экспериментальные результаты испытаний скорости окисления УГМ и УУКМ и аппроксимационная зависимость для эталонного материала на базе пиролитического графита

Аппроксимация зависимости скорости окисления от температуры для пиролитического графита в потоке окислителя перпендикулярно поверхности его осаждения с коэффициентом парной корреляции $R^2 = 0{,}9992$ может быть выполнена в виде вид:

$$\left[\dot{m}\right] = \frac{\Omega}{T_W^n}\exp\left(-\frac{41000}{RT_W}\right), \qquad (2)$$

где $n$ – из экспериментальных данных аппроксимируется выражением

$n = 0{,}0003T_W + 0{,}0133$;

$\Omega$ – оператор, определяющий, что окисление конструкционных графитов и УУКМ при температуре ниже 750–800K отсутствует (при $T_W$ < 750–800K $\dot{m} = 0$), $\Omega = 855{,}27\ln T_W - 5674$.

Комплекс $\frac{\Omega}{T_W^n}$, вероятно, отражает влияние диффузионных процессов на эффективность окисления. Относительное замедление возрастания числителя по мере роста температуры

может быть связано с уменьшение глубины фронта окисления в объёме углеродного материала. Относительное возрастание величины знаменателя комплекса по мере роста температуры может быть связано с изменением механизма диффузии окислителя в пограничном слое.

В выражении (2) общий облик зависимости по Аррениусу второй части выражения, вероятно, означает, что и в диффузионной области окисления сохраняется роль кинетических механизмов горения.

По результатам проведенных испытаний и литературных данных проведен анализ факторов, оказывающих влияние на окислительную стойкость УГМ и УУКМ:

1. Конструкционные графиты и УУКМ всегда сохраняют открытую пористость как результат технологических операций, связанных с выделением газообразных продуктов высокотемпературных операций. Диффузия окислителя в объём углеродного материала может приводить к увеличению гетерогенной поверхности реакции от номинальной поверхности 1-го г (~$4{,}10^{-4}$ м$^2$/г) до полной поверхности стенок порового пространства, определяемой по БЕТ ~0,3–0,5 м$^2$/г.

В кинетическом режиме окисления удельная поверхность углеродного материала по мере роста температуры или во времени окисления возрастает на несколько порядков величины от ~0,3–0,5 м$^2$/г до 18–22 м$^2$/г. И только после потери массы более 50% от исходной величины развитие пористости перестаёт ускоряться.

Так в интервале от 10 до 200 ч при температуре 950K в воздушной среде в циркуляционно-проточной установке совместно с Ю.Н. Васильевым получены данные, которые могут быть аппроксимированы следующими выражениями:

$$\Delta M_{АГ-1500},\% = 0{,}0054\tau^2 + 0{,}0212\tau;\ R^2=0{,}9964, \quad (3)$$

$$\Delta M_{МПГ-7},\% = 0{,}0018\tau^2 + 0{,}0626\tau;\ R^2=0{,}9886, \quad (4)$$

$$\Delta M_{МПГ-8},\% = 0{,}0002\tau^2 + 0{,}0426\tau;\ R^2=0{,}9904, \quad (5)$$

$$\Delta M_{МПГ-6},\% = 0{,}0001\tau^2 + 0{,}0088\tau;\ R^2=0{,}9993, \quad (6)$$

где $\tau$ – время в часах.

Число последовательных испытаний составляло от 4 для материала АГ-1500 до 8 для материала МПГ-6. Число испытаний определялось абсолютной скоростью потери массы для обеспечения достаточно малой погрешности определения общей потери массы образца.

Различная способность развития скорости окисления в период эксплуатации является существенным для практики и приводит к различной скорости потери механической прочности, модуля упругости, теплопроводности и других свойств, величина которых связана с размерами пор и их объёмом.

Принципиальным требованием предпочтений при анализе пригодности новых марок УГМ является сравнительный анализ структуры порового объёма и распределения размеров пор по величине их размеров.

Абсолютное качественное уменьшение сквозного диффузионного потока и соответствующего снижения скорости окисления возможно за счёт значительного уменьшения радиуса пор и переходе к кнудсеновскому механизму организации внутреннего потока окислителя в поровом пространстве.

При атмосферном давлении длина свободного пробега молекул воздуха (двухатомный газ) в интервале температур окисления от 1300K до 3000K составит ~0,72 ± 0,02 мкм. Такой уровень радиуса транспортных пор должен стать преобладающим для УКМ и УУКМ при выборе предпочтительных конструкционных материалов с максимальной долговечностью при их окислении в диффузионном режиме.

Качественным способом ранжирования материалов на практике при подборе углеродного материала из вновь предлагаемых изготовителями может быть нормирование

по газопроницаемости или коэффициенту фильтрации [13]. Эти параметры прямо связаны со структурой порового объёма. Коэффициент фильтрации – $К_ф$ (в см$^2$/с) определяется по диффузионному натеканию газа через стенку в данном случае углеродного материала при разности давлений.

Коэффициент фильтрации связан с объёмом открытой пористости (в см$^3$/г) в соответствии с выражением:

$$\Psi = \frac{\gamma_{ист.} - \gamma_{кажущ.}}{\gamma_{ист.}\gamma_{кажущ.}}, \qquad (7)$$

где $\gamma_{ист.}$ – истинная (пикнометрическая) плотность вещества, не доступная проникновению жидких веществ или газа, г/см$^3$;

$\gamma_{кажущ.}$ – кажущаяся плотность вещества, определяемая из массы и объёма детали, г/см$^3$.

В докладе показано, что выше уровня открытой пористости 0,11 см$^3$/г коэффициент фильтрации лавинно возрастает. Поэтому при валидации новых видов УКМ и УУКМ открытая пористость в см$^3$/г должна быть минимальной и никак не более уровня ~0,11. Для материала с истинной плотностью ~2,17 г/см$^3$ это означает минимальный уровень кажущейся плотности в ~1,79 г/см$^3$.

2. Из этапов процесса гетерогенного взаимодействия с окислителем несколько протекают при активном участии координационно-активных примесей в окисляемой поверхности. К таким примесям относятся зольные примеси. Проведенной нами с применением лабораторной установки проточного типа исследование скорости окисления ($\dot{m}$, кг/м$^2$·с) воздухом от содержания суммы зольных примесей ($C$) в интервале их содержания от 0,04 до 0,45 весовых % для конструкционных графитов типа МПГ-7 и МИГ-1 при температуре ~600°С показало зависимость:

$$\left[\dot{m}\right] = 21{,}717C^{0{,}4088}, \qquad (8)$$

с коэффициентом парной корреляции 0,8977. Число испытанных образцов с различным уровнем содержания зольных примесей N = 11.

В лабораторном газодинамическом стенде установлена близкая по форме степенная зависимость скорости уноса ($\dot{m}$, кг/м$^2$·с) от весовых % титана в форме:

$$\left[\dot{m}\right] = 0{,}0429C^{0{,}465}, \qquad (9)$$

при $R^2$ = 0,934 и N = 15.

Как отмечено выше результаты испытаний в лабораторном газодинамическом стенде полностью моделируют результаты эксплуатации в натурных газогенераторах. Поэтому на основании изложенного для описания закономерностей влияния на скорость окисления углеродных материалов содержания зольных примесей в первом приближении может быть принят степенной закон в виде:

$$\dot{m} = \left[\dot{m}\right]_{эталон}\left(\frac{C_{промышленный}}{C_{эталон}}\right)^{0{,}465}, \qquad (10)$$

где $\left[\dot{m}\right]_{эталон}$ – скорость окисления эталонного углеродного материала, например, пиролитического графита в условиях испытания (см. аппроксимирующее выражение (2));

$\dot{m}$ – скорость окисления в тех же условиях испытываемого вновь предлагаемого изготовителем промышленного образца;

$C$ – соответственно, содержание примесных элементов (общая зольность).

3. При испытании нами образцов углерод-углеродного композиционного материала

типа «Десна Т-1» с различной предельной температурой технологической обработки в указанном выше модельном газогенераторе установлена зависимость константы скорости уноса (К, кг/м$^2$·с) от кристаллографического состояния углеродного вещества, оцениваемого степенью графитации (g, %), так же в форме экспоненциального выражения:

$$K = 9{,}812\exp^{-0{,}0184g}, \qquad (11)$$

при коэффициенте парной корреляции $R^2 = 0{,}8372$ и N = 12.

В промышленной практике эффективным и доступным методом оценки степени завершения кристаллических превращений при высокотемпературной обработке углеродных материалов принято измерение удельного электросопротивления ($\rho$ в мкОм·м). Как известно удельное электрическое сопротивление углеродных материалов находится в явной зависимости от степени графитирования углеродного вещества. Испытаниями образцов из материала МПГ-8 одновременно в газогенераторе, а так же в модельном газодинамическом стенде найдена общая зависимость относительной скорости уноса от абсолютного удельного электрического сопротивления в форме:

$$\zeta = 0{,}2432\exp^{0{,}0933\rho}, \qquad (12)$$

где $\zeta = 1$ при $\rho = 15$ мкОм·м. Коэффициент парной корреляции $R^2 = 0{,}8103$ и N = 16.

Уровень удельного электрического сопротивления для конструкционных графитов, предназначенных к эксплуатации в высокоэнергетических окислительных потоках обычно нормируется ограничением – не более 15 мкОм·м. Уровень удельного электрического сопротивления выбранного эталонного материала – пиролитического графита может быть принят ~5 мкОм·м. В таком случае на этапе предпочтений из ранее не апробированных промышленных материалов можно руководствоваться выражением:

$$\dot{m} = \left[\dot{m}\right]_{эталон} \frac{\exp^{0{,}0933\rho_{промышленный\ образец}}}{\exp^{0{,}0933\rho_{эталон}}}, \qquad (13)$$

где $\left[\dot{m}\right]_{эталон}$ для определённого температурного интервала испытаний принимаем из выражения (2).

4. Следующим этапом априорного анализа возможной окислительной стойкости УКМ и УУКМ является оценка степени влияния разупорядочения структурных фрагментов на сопротивление окислению.

Количественной характеристикой степени разупорядочения макроструктуры углеродных материалов принимается мера связности (коэффициент связности) [14]. Для технических материалов в условиях доступной методической практики предлагается оценивать коэффициент связности через измерение истинной ($\gamma_{ист.}$) и кристаллической ($\gamma_{кристал.}$) плотности [15].

Экспериментальные результаты, полученные в циркуляционно-проточной установке [16] позволяют получить зависимость истинной плотности от связности:

$$\dot{m} = 4{,}05\cdot 10^5 \exp\left(-12{,}524\frac{\gamma_{ист.}}{\gamma_{кристал.}}\right), \qquad (14)$$

с коэффициентом парной корреляции $R^2 = 0{,}894$ при N = 11.

В итоге можно руководствоваться при отбраковке новых материалов зависимостью скоростью окисления в кг/м$^2$·с от коэффициента связности, найденного из уровней кажущейся и истинной плотности.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

1. Пиролитический графит, марки УПВ-1, или УУКМ на его основе, например, материал УПА-3М, как промышленно производимые углеродные вещества по структуре,

составу и свойствам, наиболее близки к монокристаллу графита, могут быть приняты в качестве эталонного материала с минимальной скоростью окисления во всём интервале рабочих температур технической эксплуатации от 800K до 3700K.

2. В техническом интервале рабочих температур применения (до проявления интенсивных процессов сублимации) от 800K до 3300K при относительно низких скоростях потока окисляющей среды (до 200 м/с) эталонная зависимость скорости окисления от температуры поверхности с достаточной для технических задач степенью точности может быть аппроксимирована единым выражением на базе уравнения Аррениуса. Уровень энергии активации процесса может быть принят единым для всех видов материалов в исследуемом интервале температур. При этом чередование качественно различных физических условий диффузионных процессов может быть учтено единой многочленной зависимостью показателя степени при температуре в предэкспоненциальном множителе.

3. Степень увеличения скорости окисления коммерческих промышленных конструкционных графитов и УУКМ от эталонного уровня пиролитического графита может быть оценена и спрогнозирована при предварительном измерении кажущейся плотности по ГОСТ 2409-95, истинной плотности по ГОСТ 2211-65, рентгенографической плотности (практическая плотность кристалла), например, по методике ОАО «НИИграфит» [17], зольности по ГОСТ 22692-77 и удельного электрического сопротивления по ГОСТ 23776-70.

4. При отборе материалов – кандидатов на применение в ответственных изделиях следует отдавать предпочтение материалам с уровнем кажущейся плотности не менее 1,79 г/см$^3$, с коэффициентом фильтрации не более 0,11 и с пористостью преобладающий размер радиусов которых менее 0,75 мкм.

5. Из выражений (10), (13) и (14) могут быть получены коэффициенты эффективного снижения окислительной стойкости УГМ и УУКМ в диффузионном режиме окисления в зависимости от их структурных параметров. Введение этих коэффициентов в выражение (2) может стать базой предпочтительности при выборе материалов и рекомендаций к применению.

## ЛИТЕРАТУРА


1. Химические и физические свойства углерода / под ред. Ф. Уокера. М.: «Мир». 1969. 366 с.
2. **Головина Е.С.** Высокотемпературное горение и газификация углерода. М.: Энергоатомиздат. 1983. 176 с.
3. **Бояринцев В.И, Звягин Ю.В.** // Техника высоких температур. 1975. Т. 13. № 5. С. 1045–1051.
4. **Савенков А.В, Тихонов А.А., Петрикевич Б.Б.** Особенности разрушения УУКМ при взаимодействии с высокоэнтальпийными химически активными газовыми потоками // Сб. тр. 2-ой Междунар. научн. конф. «Ракетно-космическая техника: фундаментальные и прикладные проблемы». М.: Изд-во МГТУ им. Н.Э. Баумана. 2005. С. 165–175.
5. **Горский В.В., Ватолина Е.Г., Реш В.Г.** // Инженерный журнал: наука и инновации. 2013. Вып. 7 (http://engiornal.ru/catalog/matmodel/aero/839.html).
6. Материалы и покрытия в экстремальных условиях. Взгляд в будущее: В 3-х т. Т. 1. Прогнозирование и анализ экстремальных воздействий / Ю.В. Полежаев, С.В. Резник, Э.Б. Василевский и др.; под ред. С.В. Резника. М.: Изд-во МГТУ им. Н.Э. Баумана. 2002. 224 с.
7. Advanced Hypersonic Weapon: [Электронный ресурс]. URL: http://ru.wikipedia.org/wiki/Advanced_Hypersonic_Weapon.
8. **Проценко А.К., Колесников С.А.** Окисление углеродных материалов в диффузионной области // Сб. тез. докл. 8-ой Междунар. конф. «Углерод: фундаментальные проблемы

науки, материаловедение, технология». Троицк: Тровант. 2012. С. 387–390.
9. **Сергеев В.М., Бовина Т.А., Звягин Ю.В.** Экспериментальное исследование эрозионной стойкости углеграфитовых материалов в высокотемпературном окислительном потоке // Сб. матер. IV Всесоюз. конф. «Горение твёрдого топлива». Новосибирск: Наука. 1974. Т. 2. С. 3–8.
10. УУКМ марок «Десна-4», КМ-ВМ-4Д, КМ-ВМ-2Д и «Десна Т-1»: [Электронный ресурс]. URL: http://www.Niigrafit.ru.
11. **Соколов А.И., Проценко А.К., Колесников С.А.** // Новые промышленные технологии. 2009. № 3. С. 29–32.
12. **Додин В.П., Клейман В.Л., Крымский И.М.** Применение композиционных материалов типа 4КМС-Л в разработках КБ им. Академика В.П. Макеева (http://makeyev.msk.ru/pub/msys/1994/compozit.html).
13. **Островский В.С., Виргильев Ю.С., Костиков В.И., Шипков Н.Н.** Конструкционный графит. М.: Металлургия. 1986. 272 с.
14. **Котосонов А.С.** // Доклады АН СССР. 1982. Т. 262. № 1. С. 133–135.
15. **Котосонов А.С.** Соотношение между структурой и физическими свойствами углеродных материалов // Сб. тез. докл. 8-ой Междунар. конф. «Углерод: фундаментальные проблемы науки, материаловедение, технология». Троицк: Тровант. 2012. С. 265–267.
16. **Елисеев Ю.С., Крымов В.В., Колесников С.А., Васильев Ю.Н.** Неметаллические композиционные материалы в элементах конструкций и производстве авиационных газотурбинных двигателей: Учебное пособие для ВУЗов. М.: Изд-во МВТУ им. Н.Э. Баумана. 2007. 368 с.
17. **Нагорный В.Г., Котосонов А.С., Островский В.С. и др.** Свойства конструкционных материалов на основе углерода: Справочник / под ред. В.П. Соседова. М.: Металлургия. 1975. 336 с.

# АВТОЭЛЕКТРОННАЯ ЭМИССИЯ НЕКОТОРЫХ ВИДОВ ПОЛИАКРИЛОНИТРИЛЬНЫХ УГЛЕРОДНЫХ ВОЛОКОН

**Колодяжный А.Ю., Шешин Е.П.**
(ФГАОУ ВПО «Московский физико-технический институт (государственный университет»), г. Долгопрудный, Московская обл., Россия)
e-mail: kolodyazhnyj@gmail.com

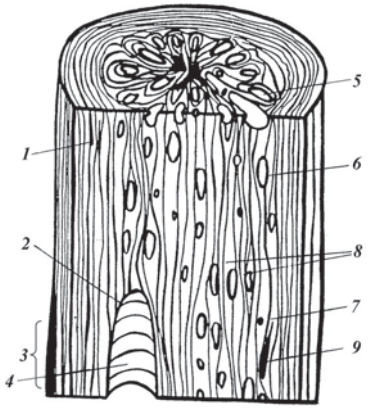
С развитием автоэмиссионных технологий открываются новые области применения, где катодолюминесцентные источники света (КИС) могут реализовать все свои преимущества, такие как: высокая экологичность, устойчивость к механическим вибрациям, низкая инерционность, широкий диапазон рабочих температур и диапазон цветности, высокая яркость, долговечность, отсутствие греющихся частей.

В настоящее время активно ведутся исследования автоэмиссионных свойств различных материалов с целью их практического использования. Особое место в этих исследованиях занимают углеродные материалы [1], в том числе углеродные волокна (УВ).

На данный момент наиболее распространенными из УВ являются полиакрилонитрильные (ПАН) УВ [2], что объясняется в первую очередь их доступностью и высокой повторяемостью свойств. ПАН УВ — это продукты пиролиза полимерных волокон на основе полиакрилонитрила и их последующей высокотемпературной обработки. УВ имеют диаметр 6–10 мкм и состоят на 99,9% из углерода.

Получение полиакрилонитрильного углеродного волокна состоит из следующих операций технологических операций [3–5]:

- Вытягивание синтетического полимера и формирование волокна.
- Натягивание на специальные рамки и прогрев до 90°С.
- Обработка в течение нескольких часов в окислительной атмосфере в интервале 200–300°С в натянутом состоянии (для предотвращения усадки и для вытяжки).
- Карбонизация окисленного волокна без натяжения при температуре 1000–1500°С в инертной атмосфере.
- Графитизация до различных температур вплоть до 3000°С.




1 – микротрещины; 2 – оболочка трещин и пор; 3 – выпуклости на волокне; 4 – крупная пора; 5 – мелкая пора; 6 – микровключения кристаллического графита; 7 – крупный кристалл графита; 8 – межфибрильные прослойки в средней части волокна; 9 – микротрещина

Рис. 1. Структура УВ

В ходе данных операций линейные полимерные молекулы преобразуются в ориентированные вдоль оси волокон циклические, благодаря чему повышается упругость и прочность волокон. Во время карбонизации из волокон удаляются практически все химические элементы, кроме углерода. При графитизации повышается степень ориентации циклических углеродных структур, и дополнительно возрастает модуль упругости, в то время как удельное электросопротивление волокна падает. По окончании всех операций содержание углерода в волокнах становится более 99,9%.

Современная модель волокна [3] показана на рис. 1.

Цель настоящей работы заключается в проведении сравнительного анализа автоэмиссионных свойств ПАН УВ различных видов и заключении о возможности их использования

в автоэмиссионных приборах. Для этого на основе данных УВ были изготовлены автоэмиссионные катоды.

В ходе работы было проведено сравнение структуры эмитирующей поверхности исследуемых УВ по РЭМ снимкам, сделанным при различных увеличениях (рис. 2).

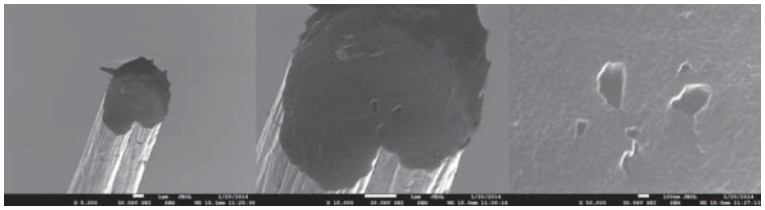


Рис. 2. РЭМ снимки исследуемого ПАН УВ, сделанные при различных увеличениях

На основе автокатодов были собраны диодные узлы, в которых в качестве анода использовалось стекло, покрытое проводящим слоем ITO и люминофором. Расстояние анод-катод составляло ~5 мм.

Несколько таких узлов было помещено в вакуумную камеру с давлением остаточных газов ~$10^{-6}$ Торр с целью получения автоэмиссионных изображений УВ, а так же для определения критического эмиссионного тока, при котором происходит разрушение эмитирующей поверхности катода.

Согласно полученным результатам, значение критического эмиссионного тока для всех исследуемых видов УВ находится в одном диапазоне и составляет ~150 мкА. Автоэмиссионные изображения (рис. 3) так же достаточно похожи, отличаясь лишь некоторыми деталями, объясняемыми морфологией эмитирующей поверхности конкретного образца.

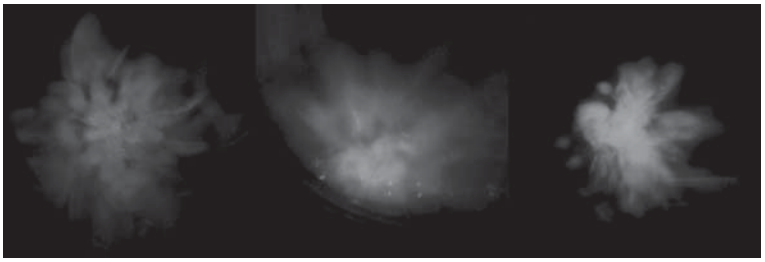


Рис. 3 (Вкладка: стр. III, рис. 16). Автоэмиссионные изображения трех типов исследуемых ПАН УВ, полученных при одинаковом эмиссионном токе

Большая же часть узлов была установлена в электровакуумные приборы для проведения долговременных испытаний: определения срока службы и изменения структуры эмитирующей поверхности автокатода при работе в условиях высокого вакуума в отпаянных приборах. Долговременные испытания, на данный момент, находятся на начальном этапе.

Известно, что существенные результаты по стабилизации тока автокатода из углеродных волокон дает предварительная токовая тренировка. С физической точки зрения, при токовой тренировке происходит разрушение нестабильных участков углеродного волокна и выделение «скелетной» структуры [6]. Было отмечено, что после тренировки микроструктура рабочей поверхности, а, следовательно, и стабильность эмиссионного тока релаксирует к некоторому оптимальному значению [7].

С этой целью перед проведением исследований была проведена токовая тренировка всех автокатодов при фиксированном значении токоотбора (~10 мкА).

Согласно теории Фаулера-Нордгейма [8], из зависимости плотности эмиссионного

тока от напряженности электрического поля можно определить такие параметры автокатода, как площадь его эмитирующей поверхности и форм-фактор.

Поэтому, в ходе проведения исследований, с автокатодов периодически снимались ВАХ, что позволяло быстро выявить произошедшие с его эмитирующей поверхностью изменения.

Согласно результатам испытаний, проведенных в вакуумной камере, автоэмиссионные свойства исследуемых волокон достаточно близки друг к другу. Основной интерес представляют определение срока службы, и изменение структуры эмитирующей поверхности УВ с течением времени. Таким образом, какие-либо выводы можно будет сделать лишь по окончании долговременных испытаний автокатода при работе в условиях высокого вакуума в отпаянных приборах.

## ЛИТЕРАТУРА


1. **Kroto H.W., Heath J.R., O'Brien S.C. et al.** // Nature. 1985. V. 318. P. 162–163.
2. **Watt W.** // Proc. Roy. Soc. A. 1970. V. 319. N 1536. P. 5–15.
3. Углеродные волокна и углекомпозиты: пер. с англ. / под ред. Э. Фитцера. М.: Мир. 1988. 336 с.
4. **Honda H.** // Carbon. 1988. V. 26. N 2. P. 139–156.
5. **Ergun S.** in Vol. 3; **Ruland W.** in Vol. 4; **McKee D.W.** in Vol. 4; **Mimeault V.J.** in Vol. 8; **Bacon R.** in Vol. 9; **Reynold W.N.** in Vol. 11 // Chemistry and physics of carbon. Marcel Dekker, New York. 1973.
6. **Бондаренко Б.В., Рыбаков Ю.Л., Шешин Е.П.** // Радиотехника и электроника. 1982. Т. 27. Вып. 8. С. 1593.
7. **Бондаренко Б.В., Шешин Е.П. и др.** // Электронная техника. ЭРГП. 1986. Т. 4. Вып. 3. С. 8–12.
8. **Fowler R.H., Nordheim L.W.** // Proc. Roy. Soc. A. 1928. V. 119. P. 173.

# ГИБРИДНЫЕ СТЕКЛОПЛАСТИКИ ДЛЯ ЭКРАНИРОВАНИЯ ЭЛЕКТРОМАГНИТНОГО ИЗЛУЧЕНИЯ

**Кондрашов С.В.[1], Колесов В.В.[2], Фионов А.С.[2], Юрков Г.Ю.[1], Соловьянчик Л.В.[1]**
([1]ФГУП «Всероссийский институт авиационных материалов», г. Москва, Россия;
[2]ФГБУН Институт радиотехники и электроники им. В.А.Котельникова РАН,
г. Москва, Россия)
e-mail: stasru_59@mail.ru

Придание полимерным композиционным материалам конструкционного назначения дополнительных функциональных свойств, таких как электропроводность, экранирование электромагнитных волн радиодиапазона, является одной из приоритетных задач современного материаловедения [1]. Одним из возможных вариантов решения данной задачи является разработка гибридных полимерных композиционных материалов (ГПКМ), в которых наряду с традиционными армирующими наполнителями (стекло- или углеволокно) используют различные функциональные наполнители: углеродные нанотрубки (УНТ) [2].

В работе исследована новая возможность получения электропроводящих ГПКМ с высокой степенью наполнения углеродными нанотрубками путем получения покрытий на поверхности армирующего материала из сильно разбавленных дисперсий, содержащих УНТ и эпоксидную полимерную матрицу, с последующим прессованием композиции. Представлены результаты исследования влияния технологических параметров изготовления электропроводящих ГКПМ на их структурные и функциональные свойства (электропроводность, диэлектрическая проницаемость, экранирование электромагнитного излучения сверхвысоких частот).

## МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ

Для получения ГПКМ использовали углеродные нанотрубки Таунит М, поверхность которых была функционализирована карбоксильными группами (ФУНТ) (производство ОАО «Нанотехцентр». г. Тамбов). В качестве армирующего наполнителя была выбрана стеклоткань марки Т-64(ВМП)-270.

Для изготовления образцов серии ГПКМ-1 в качестве связующего была использована композиция эпоксидной смолы ЭД-22 и отвердителя 4,4 диаминодифенилсульфона, которые были взяты в стехиометрическом соотношении.

В образцах серии ГПКМ-2 то же связующее, перед растворением, подвергалось термообработке при температуре 100°С в течение 120 мин.

Для серии образцов ГПКМ-3 в качестве матрицы была выбрана смесь из исходного и термообработанного связующего в соотношении 75:25 по массе.

Для приготовления ГПКМ необходимое количество ФУНТ диспергировалось в 50 мл ацетона с использованием ультразвуковой ванны «Сапфир» в течение 40 мин. В полученную дисперсию добавляли связующее. После этого композиция подвергалась УЗ диспергированию в течение 20 мин. Раствор модифицированного ФУНТ связующего наносился на стеклоткань. Покрытие формировалось в процессе испарения ацетона. Пластины стеклоткани с нанесенным покрытием выдерживались при нормальных условиях в течение 48 ч, собирались в пакет, а затем прессовались по режиму: 120°С – 60 мин; 180°С – 240 мин. Толщина отпрессованного пластика составляла 0,21–0,3 мм.

Для измерения электрической проводимости вдоль плоскости укладки наполнителя ($\rho$) между пластинами стеклоткани с покрытием перед прессованием прокладывали

параллельные шины из никелевой фольги. Величина удельной проводимости ГПКМ $\sigma$ оценивалась по формуле:

$$\sigma = \frac{1}{\rho} \cdot \frac{S}{l},$$

где $S$ – площадь поперечного сечения образца;

$l$ – расстояние между шинами.

В работе были измерены диэлектрическая проницаемость (ε) и тангенс угла потерь (tgδ), а также коэффициенты прохождения (T), отражения (R) и поглощения (L) мощности электромагнитного излучения (ЭМИ) в диапазоне частот 25,86–37,5 ГГц (пересчет выполнен на трех частотах диапазона – 27; 30,5 и 34 ГГц). Измерения проводили в волноводном тракте сечением 7,2×3,4 мм$^2$, при этом образец в виде пластинки 10×30 мм$^2$ и толщиной 0,2–0,3 мм помещали между волноводными фланцами.

## ЭЛЕКТРОДИНАМИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ

В табл. 1 приведены электрофизические характеристики образцов ГПКМ-1: омическое сопротивление между шинами (R), коэффициенты пропускания (T), отражения (R) и поглощения (L), величина диэлектрической проницаемости (ε) и тангенса угла диэлектрических потерь (tgδ) электромагнитного излучения (ЭМИ) на частотах (f) 27; 30,5; 34 ГГц. В качестве исходного материала приведены характеристики ПКМ, который был получен аналогичным способом.

***Таблица 1***

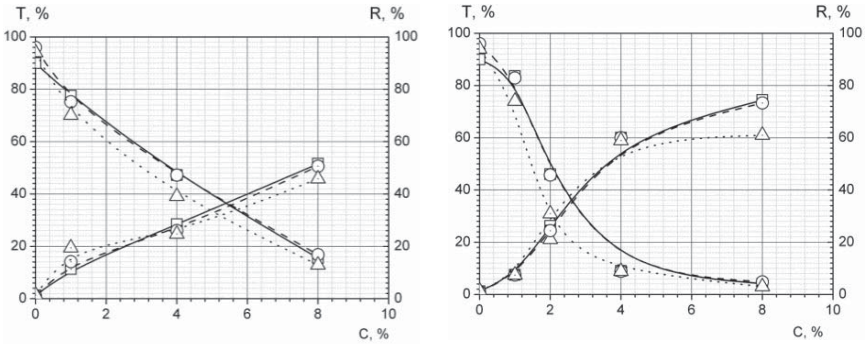
**Электрофизические характеристики образцов ГПКМ с различной концентрацией ФУНТ**

| Нанокомпозит | C, % | R, Ом | f, ГГц | ε | tgδ | T, % | R, % | L, % |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| Исх | 0 | – | 27,0 | 4,3 | 0,07 | 90 | 1,2 | 8,8 |
| | | | 30,5 | 5,0 | 0,14 | 96 | 1,0 | 3 |
| | | | 34,0 | 4,9 | 0,24 | 94 | 1,4 | 4,6 |
| ГПКМ-1 | 8 | $2{,}73 \cdot 10^4$ | 27,0 | 28,8 | 1,78 | 15,5 | 51,5 | 33 |
| | | | 30,5 | 22,7 | 1,57 | 16,8 | 50,6 | 32,6 |
| | | | 34,0 | 19,9 | 2,76 | 12,9 | 45,8 | 41,3 |
| ГПКМ-1 | 4 | $0{,}66 \cdot 10^6$ | 27,0 | 25,1 | 0,7 | 47,2 | 28,4 | 24,4 |
| | | | 30,5 | 20,6 | 0,75 | 47,2 | 26 | 26,8 |
| | | | 34,0 | 18,4 | 1,18 | 39,1 | 24,7 | 36,2 |
| ГПКМ-1 | 1 | $3{,}77 \cdot 10^7$ | 27,0 | 12,7 | 0,34 | 77,5 | 11,3 | 11,2 |
| | | | 30,5 | 11,1 | 0,41 | 75,2 | 14,1 | 10,7 |
| | | | 34,0 | 12,0 | 0,51 | 70,1 | 19,4 | 10,5 |

Примечание: C – концентрация; R – омическое сопротивление; f – частота диапазона; ε – величина диэлектрической проницаемости; tgδ – величина тангенса угла диэлектрических потерь электромагнитного излучения; T – коэффициент пропускания; R – коэффициент отражения; L – коэффициент поглощения

Как видно из приведенных данных, использование описанного выше способа позволяет получить электропроводящие ГПКМ с удельной проводимостью вдоль плоскости укладки армирующего наполнителя $5{,}8 \cdot 10^{-4}$ См·см при концентрации ФУНТ 3 масс.% (по массе ГПКМ). Пластина из такого композиционного материала толщиной

0,3 мм обладает коэффициентом отражения ЭМИ в диапазоне 27,0–34,0 ГГц 51,5–48,5%, пропуская при этом 15,5–12,9% падающей мощности. С уменьшением концентрации ФУНТ проводимость ГПКМ-1 уменьшается, коэффициент отражения ЭМИ падает, а пропускание увеличивается (рис. 1*а*).




*а* *б*

Рис. 1. Зависимость коэффициентов прохождения (T – фигуры без точек) и отражения (R – фигуры с точками) образцов от концентрации наполнителя: ГПКМ-1 (*а*); ГПКМ-3 (*б*). Рабочая частота: квадратики – 27 ГГц; кружочки – 30,5 ГГц; треугольники – 34 ГГц

В табл. 2 приведены электрофизические характеристики образцов ГПКМ-2, ГПКМ-3.

***Таблица 2***

**Электрофизические характеристики образцов ГПКМ-2 и ГПКМ-3**

| Нанокомпозит | C, масс. % | R, Ом | f, ГГц | ε | tgδ | T, % | R, % | L, % |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| ГПКМ-2 | 8 | $5{,}67\cdot10^{3}$ | 27,0 | 32,5 | 1,79 | 19,3 | 48,1 | 32,6 |
| | | | 30,5 | 33,5 | 1,83 | 19,8 | 43,1 | 37,1 |
| | | | 34,0 | 26,1 | 2,43 | 17 | 45 | 38 |
| ГПКМ-3 | 8 | $1{,}26\cdot10^{3}$ | 27,0 | 46,4 | 6,41 | 4,1 | 74,4 | 21,5 |
| | | | 30,5 | 40,1 | 3,47 | 4,8 | 73,3 | 21,9 |
| | | | 34,0 | 42,4 | 6,9 | 3,0 | 61 | 35,2 |
| ГПКМ-3 | 4 | $0{,}83\cdot10^{5}$ | 27,0 | 72,4 | 3,18 | 9,0 | 60,0 | 31,0 |
| | | | 30,5 | 49,6 | 4,36 | 8,8 | 60,0 | 31,2 |
| | | | 34,0 | 37,6 | 5,7 | 8,8 | 58,9 | 32,3 |
| ГПКМ-3 | 2 | $3{,}19\cdot10^{7}$ | 27,0 | 26,6 | 0,89 | 46,0 | 26,2 | 27,8 |
| | | | 30,5 | 20,3 | 0,99 | 45,7 | 24,4 | 29,9 |
| | | | 34,0 | 15,9 | 1,8 | 39,0 | 21,1 | 30,9 |
| ГПКМ-3 | 1 | $3{,}86\cdot10^{8}$ | 27,0 | 7,2 | 0,26 | 83,6 | 7,5 | 8,9 |
| | | | 30,5 | 6,4 | 0,26 | 82,9 | 7,4 | 9,7 |
| | | | 34,0 | 6,9 | 0,49 | 74,0 | 7,4 | 18,6 |

Примечание: обозначения аналогичны обозначениям в табл. 1

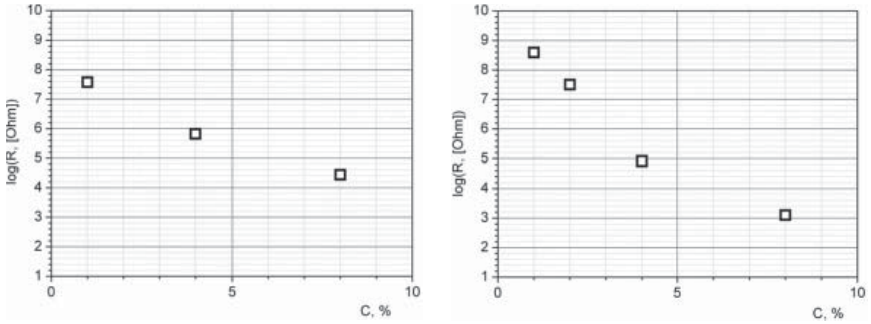
Как следует из представленных данных, электрофизические свойства образца ГПКМ-3 существенным образом отличаются от свойств ГПКМ-1 и ГПКМ-2. Так величина проводимости нанокомпозита ГПКМ-3, при концентрации ФУНТ 8 масс.% (по массе связующего) составляет $1{,}6\cdot10^{-2}$ См·см, что почти на два порядка больше проводимости

нанокомпозита ГПКМ-1. Однако при малых концентрациях ФУНТ (1 масс.% от массы связующего) проводимость композита ГПКМ-1 оказывается на порядок больше, чем проводимость ГПКМ-3 ($4{,}14 \cdot 10^{-7}$ и $5{,}39 \cdot 10^{-8}$ Ом·см соответственно).

Диэлектрическая проницаемость композита ГПКМ-3 с концентрацией 8 масс.% на частоте 27,0 ГГц составляет 46,4, в то время как для композитов ГПКМ-2, ГПКМ-1 эта величина равна 32,5 и 28,8 соответственно. Тангенс угла диэлектрических потерь ГПКМ-3 (6,41 на частоте 27,0 ГГц) также оказывается существенно выше, чем для образцов ГПКМ-2, ГПКМ-1 (1,79 и 1,78 соответственно).

Величина коэффициента поглощения ЭМИ радиодиапазона для композита ГПКМ-1 монотонно уменьшается при уменьшении концентрации, то для композита ГПКМ-3 коэффициент поглощения вначале растет, достигает максимума при концентрациях ФУНТ 4 масс.% – 31%, а затем уменьшается. Данный эффект связан с увеличением глубины проникновения ЭМИ в объем образца с уменьшением концентрации углеродсодержащего носителя.

На рис. 2*а*, *б* представлены концентрационные зависимости величины электрического сопротивления при постоянном токе от концентрации наполнителя для образцов ГПКМ-1, ГПКМ-3.




*а* *б*

Рис. 2. Зависимость сопротивления образцов от концентрации ФУНТ: ГПКМ-1 (*а*); ГПКМ-3 (*б*)

Характер концентрационных зависимостей сопротивления, а также коэффициентов пропускания и отражения образцов ГПКМ-2 и ГПКМ-3 принципиально различны. В случае ГПКМ-2 наблюдается почти линейная зависимость исследованных параметров от концентрации, в то время как в случае ГПКМ-3 наблюдаются сильно нелинейные зависимости с пороговым характером (при концентрации 2%) и выходом на насыщение. Такой характер зависимости может проявляться в том случае, если при увеличении концентрации наполнителя в ГПКМ-3 образуется связная структура проводников, при которой основной вклад в электропроводящие и электродинамические свойства начинают вносить области контакта частичек наполнителя. Такая структура является аналогом «плохого металла», и проявляет себя в увеличении коэффициента отражения и соответствующем уменьшении коэффициента пропускания. Коэффициент поглощения при этом практически не меняется (начиная с пороговой концентрации).

При отсутствии связной структуры частичек наполнителя (ГПКМ-2) увеличение концентрации (вплоть до 8%, по крайней мере) приводит к реализации все более «плохого диэлектрика» со слабо нелинейным увеличением коэффициентов отражения и поглощения и уменьшением коэффициента пропускания.

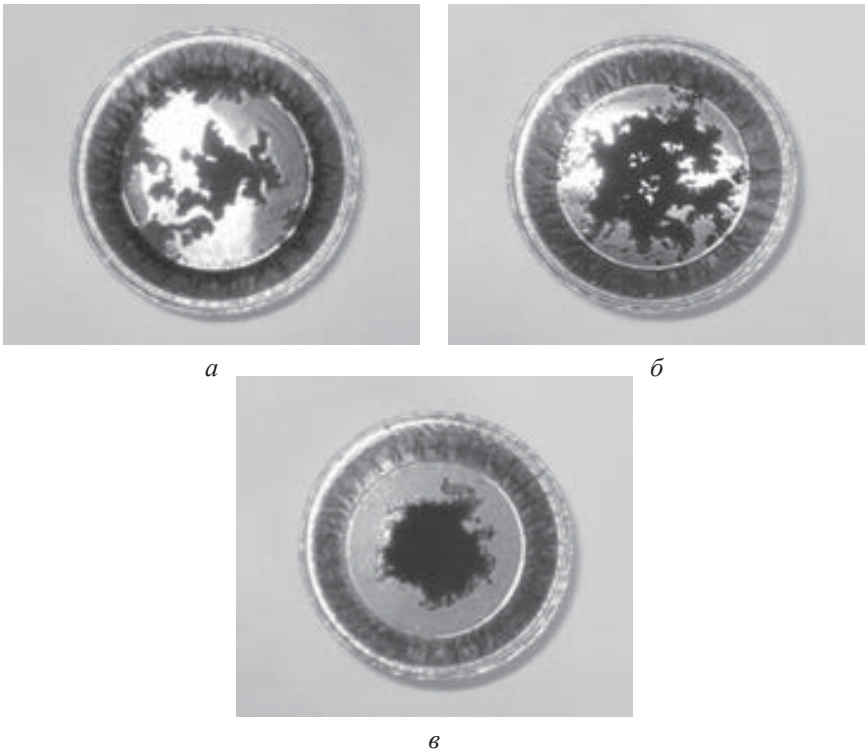
## ОСОБЕННОСТИ СТРУКТУРЫ ГИБРИДНЫХ СТЕКЛОПЛАСТИКОВ

Возможной причиной различия электродинамических характеристик ГПКМ, имеющих один и тот же состав, является различная структурная организация функционального

наполнителя в исследованных материалах.

Для получения информации об образовании покрытий было проведено сравнительное изучение их морфологии. Для чего в чашки из алюминиевой были налиты дисперсии с разной концентрацией ФУНТ, использованные для получения препрегов ГПКМ.

На рис. 3 представлены данные о морфологии покрытий, которые образовались после испарения ацетона.



*а* *б*

*в*

Рис. 3. Морфология покрытий после испарения ацетона из дисперсий:
*а* – ГПКМ-1 (2% ФУНТ); *б* – ГПКМ-2 (2% ФУНТ);
*в* – ГПКМ-3 (2% ФУНТ)

Как видно из представленных фотографий структура покрытий ГПКМ-1, ГПКМ-2 (рис. 3*а*, *б*) имеет вид характерный для спинодального распада дисперсий, в то время как покрытие ГПКМ-3 (рис. 3*в*) представляет сплошную пленку.

Различие в морфологии покрытий вероятно связано с различной силой взаимодействия ФУНТ/ФУНТ, ФУНТ/матрица для различных вариантов ГПКМ. В случае ГПКМ-3 силы взаимодействия между нанотрубками настолько велики, что препятствуют действию диффузионных потоков, которые возникают вследствие испарения растворителя и стремятся нарушить сплошность покрытия. В то время как, более сильное взаимодействие ФУНТ/матрица в ГПКМ-3 приводит к нарушению целостности покрытия.

Слабое взаимодействие ФУНТ с матрицей приводит к уменьшению толщины слоя полимера, который окружает нанотрубку, а, следовательно, к уменьшению величины контактного сопротивления между ФУНТ и увеличению проводимости нанокомпозита ГПКМ-3 по сравнению с ГПКМ-1, ГПКМ-2 [3].

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Таким образом, различные технологические режимы получения модифицированных ФУНТ связующих позволяют получать ГПКМ, которые в одном случае могут быть характеризованы как «плохой металл», а в другом – как «плохой диэлектрик». Оба варианта полученных ГПКМ являются востребованными и перспективными для применения в качестве конструкционных и функциональных радиотехнических материалов.

В работе показано, что гибридные полимерные материалы функционального назначения с высокой степенью наполнения могут быть изготовлены путем получения покрытий, содержащих углеродные нанотрубки функционализированные карбоксильными группами и эпоксидную композицию, на слоях армирующего наполнителя с его последующим прессованием. Удельная проводимость ГПКМ, полученных таким способом достигает величины $1{,}6 \cdot 10^{-2}$ См·см$^{-1}$.

Использование в составе матрицы смеси олигомеров с различным молекулярным весом изменяет структуру покрытия, которая оказывает влияние на комплекс электрофизических свойств.

Сделано предположение о том, что механизм формирования структуры покрытия определяется силой взаимодействия ФУНТ друг с другом и с эпоксидной матрицей.

Работа выполнена при поддержке проектов РФФИ № 13-03-00922а и № 13-03-12039 офи-м.

## ЛИТЕРАТУРА

1. **Каблов Е.Н., Кондрашов С.В., Юрков Г.Ю.** // Российские нанотехнологии. 2013. Т. 8. № 3–4. С. 28–46.
2. **Lubineau G., Rahaman A.** // Carbon. 2012. V. 50. P. 2377–2395.
3. **Zeng Y., Liu P., Du J. et al.** // Carbon. 2010. V. 48. P. 3551–3558.

# СПЕКТРОСКОПИЯ ОБРАЗОВАНИЯ НАНОАЛМАЗОВ И АЛМАЗОПОДОБНЫХ ФАЗ В ЛУКООБРАЗНОМ УГЛЕРОДЕ И РАЗУПОРЯДОЧЕННОМ ГРАФИТЕ

**Корниенко Н.Е.[1], Рудь А.Д.[2], Кириченко А.Н.[3]**
([1]Киевский национальный университет им. Тараса Шевченко, г. Киев, Украина;
[2]Институт металлофизики им. Г.В. Курдюмова НАН Украины, г. Киев, Украина;
[3]ФГБНУ «Технологический институт сверхтвердых и новых углеродных материалов»,
г. Москва, г. Троицк, Россия)
e-mail: nikkorn@univ.kiev.ua

## ВВЕДЕНИЕ

В последнее время большой интерес вызывают исследования наноструктурных углеродных материалов (фуллерены, нанотрубки, наноалмазы, луковичные и графеноподобные структуры и др.). Это связано как с практическими применениями, так и с более глубоким изучением фундаментальных свойств конденсированных сред, включая наноструктурные и экстремальные состояния вещества. Особое место занимает лукообразный углерод (ЛОУ), который может объединять свойства фуллеренов, графита и наноалмазов (НА). Известно, что ЛОУ образуется при интенсивном облучении пучком электронов частиц сажи в колонне просвечивающего электронного микроскопа (ПЭМ), при дуговом разряде между угольными электродами, погруженными в воду, отжиге НА при 940–1600°С или обработке фуллеритов $C_{60}$ и $C_{70}$ в газостате (1,80–2,2 кбар, 900–1750°С) [1–4]. ЛОУ устойчив до давлений 150 кбар и температур до 1450°С [1, 5]. Практически важным способом синтеза ЛОУ может быть электроразрядная обработка углеводородов [6–8 и др.].

Под влиянием более высоких давлений и сдвиговых деформаций происходить образование аморфного и алмазоподобного углерода, но могут образовываться и более крупные луковицы, чем в исходной структуре [1, 5]. Преобразование большой лукообразной наночастицы в НА возможно при облучении ЛОУ пучком электронов в ПЭМ (100 А/см$^2$, 600°С) или ионами, например $Ne^+$ [9]. По данным электронной микроскопии в больших ЛОУ (30–50 оболочек) расстояние между слоями уменьшается от 0,36 нм для внешних оболочек до 0,22 нм для центральной части. Для подобного сжатия графита необходимо давление ~100 ГПа [9], однако механизмы возникновения такого самосжатия до настоящего времени остаются малоизученными.

Для разупорядоченного графита, углеродных нанотрубок, графена и аморфного углерода известна заметная частотная перестройка ряд колебательных полос в спектрах комбинационного рассеяния (КР) при изменении частоты возбуждающего лазерного излучения $\nu_L$. В частности, полоса D~1350 см$^{-1}$ смещается на ~50 см$^{-1}$/eV, а обертон 2D~100 см$^{-1}$/eV, что объясняется в модели двойного электронно-колебательного резонанса [10–12]. Однако при изучении углеродных наноструктур мало внимания уделяется изучению тонкой структуры известных D и G полос, изменению их формы и интенсивностей при перестройке $\nu_L$ [13, 14]. Кроме того, нами обнаружен ряд аномалий в изменении частот и интенсивностей D и G полос в ЛОУ, которые не согласуются с общепринятой концепцией двойного резонанса.

Цель данной работы – детальные спектральные исследования ЛОУ и развитие обобщающего подхода, позволяющие более глубоко изучить физические механизмы взаимопревращений графит → алмаз и причины возникновения внутреннего самосжатия, а также наблюдаемой более сложной частотной перестройки D и G полос в КР и ИК спектрах. На основе спектральных исследований и нелинейно-волновой концепции нами развиваются новые нелинейно-квантовые представления в материаловедении. Для наноструктурных сред ключевую роль играют нелинейные резонансные волновые взаимодействия колебательных мод. Это связано с тем, что для волновых нелинейностей (в отличие от локальных нелинейностей) характерно пространственное накопление эффектов и даже слабая

волновая нелинейность может приводить к значимым эффектам. При этом существенны эффекты сильного колебательно-электронного взаимодействия (КЭВ) [15–17], которые и приводят к коллективным изменениям гибридизации $sp^2 \rightarrow sp^3$ и изменениям графито- и алмазоподобных состояний. Приводятся спектральные доказательства образования алмазоподобных состояний в ЛОУ.

## МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА И ЧИСЛЕННОЙ ОБРАБОТКИ СПЕКТРАЛЬНЫХ ДАННЫХ

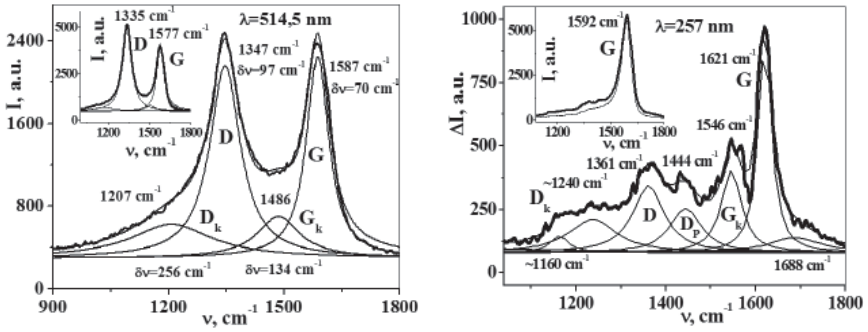
Образцы лукообразного углерода были синтезированы методом электроразрядной обработки жидких и газообразных углеводородов ($C_6H_6$, $C_6H_{12}$, $C_{12}H_{26}$ и др.) [6–8]. Данная технология не требуют специальной подготовки исходного сырья и вакуумирования реактора, а также позволяет получать наноматериалы в количествах, достаточных для их промышленного использования. Энергия, необходимая для модификации вещества, вводилась посредством мощных (до 1МА) импульсов тока с частотой их следования 0,2–1 Гц [6–8]. На коаксиальную электроразрядную систему подавалось до $2 \cdot 10^4$ импульсов тока (энерговвод до 2 МДж/л). Данные электронной микроскопии показали присутствие в высушенном агломерированном порошке с поверхностью ~150–300 $м^2/г$ совокупности ЛОУ размером ~20 нм, состоящих из фуллереноподобных оболочек, центрального ядра диаметром ~5 нм и разупорядоченного графита.

Спектры КР исследовались при комнатной температуре с использованием спектрометров Horiba Jobin Yvon T64000 и TRIAX 552, Jobin Yvon с CCD детекторами при возбуждении 514,5; 325 и 257 нм в геометрии обратного рассеяния. Режим исследования микрообразцов позволял выбирать исследуемые участки с разрешением 1 мкм. Мощность излучения $\nu_L$ составляла 0,2–2 мВт, фокусировка 2 мкм, спектральное разрешение 1 $см^{-1}$. ИК спектры были получены на Фурье спектрометре Thermo Nicolet Nexus 470 FT-IR. При численной обработке спектров проводилось их оптимальное численное сглаживание. Все колебательные полосы выделялись на широкополосном фоне в КР и ИК спектрах. Проводилось детальное численное разложение колебательных полос на отдельные спектральные составляющие.

## НАБЛЮДЕНИЕ ДОПОЛНИТЕЛЬНЫХ КОМПОНЕНТ D И G ПОЛОС В СПЕКТРАХ КР ЛОУ

В спектрах КР ЛОУ кроме известных D и G полос углеродных материалов наблюдаются дополнительные низкочастотные компоненты этих полос $D_k$ и $G_k$, что показано на рис. 1*а*. Можно доказать, что полосы $D_k$ и $G_k$ относятся к колебательным состояниям в области больших волновых векторов на границе зоны Бриллюэна (ЗБ). Их проявление в колебательных спектрах может быть связано с возрастанием размеров элементарных ячеек при разупорядочении наноструктурных сред и процессами «сложения» фононных ветвей. В этом случае состояния на границе ЗБ трансформируются в центр зоны и разрешаются в спектрах КР света и ИК поглощения. Но некоторый вклад в наблюдение как D полосы, так и дополнительных спектральных компонент $D_k$ и $G_k$, вносит нарушение строгих правил отбора по волновому вектору в результате дефектности структуры вещества и малых размеров нанообъектов [11, 12].Частоты обнаруживаемых компонент $D_k$ и $G_k$ изменяются, соответственно, в интервалах 1170–1240 $см^{-1}$ и 1485–1520 $см^{-1}$.

Значительная сложность в идентификации D полосы ЛОУ связана с близостью колебательных частот алмазоподобных и разупорядоченных графитовых материалов, а также необычным изменением интенсивностей D полос при изменении $\nu_L$. Характерно, что с ростом размеров ЛОУ, что сопровождается возрастанием интенсивностей D и G полос (см. вставку на рис. 1*а*), интенсивности дополнительных полос $D_k$ и $G_k$ заметно ослабляются. Однако при этом интенсивность D полосы не только не уменьшается, но даже заметно возрастает, что указывает на ее другую природу.



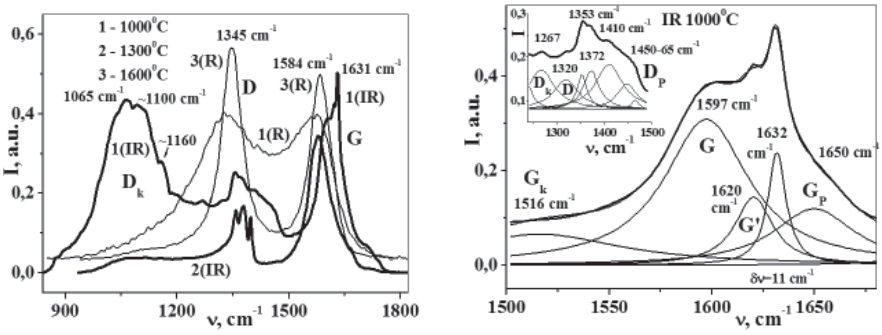

*а* *б*

Рис. 1. Результаты численного разложения наблюдаемых D и G полос в спектрах КР ЛОУ при возбуждении 514,5 нм на составные компоненты лоренцевой формы (*а*), а также структура разностного спектра КР ЛОУ в случае возбуждения 257 нм (*б*)

Известно, что интенсивность алмазной D полосы около 1332 см$^{-1}$ возрастает при повышении частоты $\nu_L$, что связано с ростом сечения КР в УФ области. Однако в спектрах КР изученных нами образцов ЛОУ при УФ возбуждении 325 нм интенсивность D полосы значительно уменьшается, а при 257 нм D полоса наблюдается только в виде слабого плеча на низкочастотном крыле G полосы (см. вставку на рис. 1*б*). На рис. 1*б* показаны результаты численного анализа разностного спектра двух близких по свойствам образцов ЛОУ. Видно, что и в этом случае также обнаруживаются D, $D_k$ и $G_k$ полосы. Следует отметить и появление дополнительной компоненты $D_P$ с ВЧ стороны от D полосы, что связано с действием внутреннего давления и будет рассмотрено далее.

## СРАВНЕНИЕ ПРОЯВЛЕНИЙ ГРАФИТО- И АМЛАЗОПОДОБНЫХ СТРУКТУР В КР И ИК СПЕКТРАХ И ДВОЙСТВЕННАЯ ПРИРОДА D ПОЛОС

Большие противоречия в интерпретации природы D полосы связаны с тем, что в кристаллах графита частоты продольных акустических мод (LA), а также поперечных и продольных оптических мод (TO и LO) на границе ЗБ очень близки к частоте разрешенных в спектрах КР фундаментальных колебаний алмаза $\nu_D$ = 1332 см$^{-1}$ в центре ЗБ. Эти противоречия мы решаем на основе модельных экспериментов по контролируемому превращению алмаз → ЛОУ при нагревании ультрадисперсных НА [1, 2]. Сравнение выделенных в КР и ИК спектрах колебательных полос в области D и $D_k$, $G_k$ и G мод при нагревании НА показано на рис. 2*а*. Здесь приведены ИК и КР спектры при 1000°С (полосы 1(IR) и 1(R)), а также ИК полоса при 1300°С и КР полоса при 1600°С, когда образуется хорошая структура ЛОУ.




*а* *б*

Рис. 2. Сравнение выделенных в ИК (толстые линии) и КР спектрах (возбуждение 514,5 нм) колебательных полос в области D и G полос ЛОУ, образованного при нагревании ультрадисперсных алмазов (УДА) до температур 1000°С (1), 1300°С (2) и 1600°С (3) (*а*) и результаты численного разложения фрагментов ИК спектров в области G и D (вставка) полос при нагревании УДА до 1000°С на компоненты лоренцевой формы (*б*)

Известно, что колебательные моды алмаза и в некоторой степени и графита хорошо проявляются в КР спектрах, и хуже в ИК спектрах. Колебательные состояния алмаза могут проявляться в ИК спектре только при наличии примесей (например, азота) или дефектов. Характерной особенностью промежуточных алмазо- и графитоподобных состояний при превращении НА → ЛОУ есть хорошее проявление их колебательных мод как в КР, так и в ИК спектрах (см. рис. 2*а*). Это связано с особыми экстремально-метастабильными состояниями вещества при фазовых переходах (ФП). Показательно, что при 1000°С в ИК спектре максимальную интенсивность имеет полоса $D_k$, наиболее слабая в КР спектре. Это указывает на разделение зарядов в области края ЗБ алмазоподобной структуры, чего нет в чистых алмазе и графите. Таким образом, в ЛОУ существуют особые измененные состояния графита и алмаза, что связано как с КЭВ и проявлением внутреннего самосжатия, так и тесным взаимодействием и взаимопревращением этих аллотропных модификаций углерода.

Интенсивная и широкая ИК полоса $D_k$ на рис. 2*а* содержит максимумы 1065, 1100 и 1160 $см^{-1}$, что свидетельствует о значительной неоднородности изучаемой наноструктуры. Это подтверждается наличием ряда спектральных компонент в D и G полосах, что показано на рис. 2*б*. В ИК спектре вместе с $G_k$ полосой 1516 $см^{-1}$ хорошо проявляется ряд линий G полосы. Причем вместе с обычной компонентой 1597 $см^{-1}$ и узкими компонентами 1620 и 1632 $см^{-1}$ наблюдаются более высокочастотные компоненты $G_p$ с частотами 1650 $см^{-1}$ и больше, что связано с действием внутреннего давления.

На вставке рис. 2*б* показана сложная структура наблюдаемой в ИК спектре полосы D при переходе НА → ЛОУ. Здесь вместе с известными полосами $D_k$ и D с частотами 1267 и 1320 $см^{-1}$ внутреннего НА наблюдаются более узкие линии 1353 и 1372 $см^{-1}$, а также более высокочастотные компоненты 1410, 1450 и 1465 $см^{-1}$, соответствующие полосе $D_p$ на рис. 1*б*. Следует отметить, что в ИК полосе при 1300°С узкие линии 1356, 1373 и 1397 $см^{-1}$ в области D полосы наблюдаются более отчетливо (см. рис. 2*а*). При этом интенсивность полосы $D_k$ сильно уменьшается как в ИК, так и в КР спектре, что связано с практическим исчезновением центрального НА. Поэтому узкие линии в центральной части D полосы при Т≥1000°С должны относиться к графитоподобной оболочке ЛОУ. Мы относим их к ТО состояниям в точке К ЗБ, LO и ТО состояниям в точке М, что согласуется с данными фононной дисперсии графита. Таким образом, мы впервые сумели разделить близкие по частоте колебательные состояния алмаза и графита в области D полосы.

## АНОМАЛИИ КОЛЕБАТЕЛЬНОГО АНГАРМОНИЗМА И ВНУТРЕННЕЕ САМОСЖАТИЕ В ЛУКООБРАЗНЫХ УГЛЕРОДНЫХ НАНОСТРУКТУРАХ

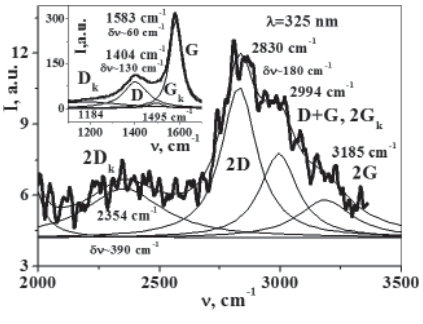



Рис. 3. Результаты численного разложения полосы КР второго порядка, а также D и G полос (вставка) в спектре КР ЛОУ на составные компоненты лоренцевой формы

В КР спектрах ЛОУ нами обнаружена перестройка D и G полос при неизменной частоте $\nu_L$. Из-за этого в ЛОУ наблюдается и более сильная, чем в других графитовых материалах и УНТ, перестройка D и G полос при изменении $\nu_L$, что связано с наличием сильного внутреннего самосжатия. В спектральном доказательстве существования самосжатия ЛОУ и понимания механизмов его возникновения важное значение имеет изучение полос 2-го порядка. Результаты численного анализа типичной структуры колебательных полос в области обертонов 2D и 2G в спектре КР ЛОУ при возбуждении 325 нм показаны на рис. 3. В высокочастотной (ВЧ) области кроме обертонов 2D и 2G наблюдается также суммарный тон D+G, близкий по частоте к $2G_k$, а в низкочастотной области – обертон $2D_k$. Для сравнения на вставке рис. 3 показана структура соответствующих D и G полос в фундаментальной области.

Важно, что в спектрах ЛОУ по мере роста внутренних НА отрицательные значения ангармонических сдвигов D и G полос $\Delta\nu = \nu(2D) - 2\nu(D) < 0$, $\nu(2G) - 2\nu(G) < 0$ сменяются аномальным положительным ангармонизмом $\Delta\nu > 0$. При этом наблюдаемые частоты обертонов 2D и 2G, а также суммарного тона D+G, превышают соответствующие расчетные частоты. Причем ВЧ сдвиги полос $\Delta\nu$ достигают 10–20 $см^{-1}$, что заметно превышает неточности эксперимента. Это связано с усилением химических связей в метастабильных колебательно-электронных состояниях, что ведет к самосжатию ЛОУ и является причиной образованию внутренних НА без использования внешнего давления. Характерно, что для обертонов 2D (а иногда и $2D_k$) алмазоподобной структуры положительные сдвиги $\Delta\nu$ и внутреннее самосжатие меньше, чем для графито-фуллереновых оболочек ЛОУ.

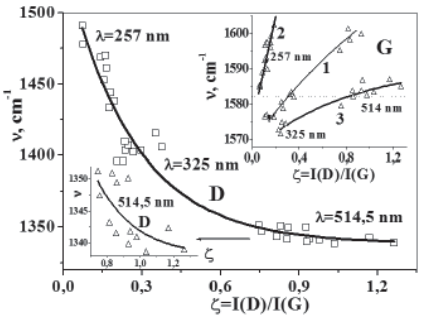



Рис. 4. Зависимости частот максимумов полос D и G (верхняя вставка) в спектрах КР разных ЛОУ от отношения пиковых интенсивностей D и G полос $\zeta = I(D)/I(G)$

Перестройка положений D и G полос для различных ЛОУ при трех фиксированных частотах излучения $\nu_L$ показана на рис. 4. Впервые установлена взаимосвязь частот $\nu_D$ и $\nu_G$ с отношением интенсивностей этих полос $\zeta = I(D)/I(G)$. Существенно, что наблюдаемые вариации частот полос D при трех длинах волн возбуждающего излучения 514,5; 325 и 257 нм описываются одной функцией $\nu_D = A + B\exp(-a\zeta)$, показанной на рис. 4. В случае возбуждения 257 нм перестройка D полосы ЛОУ достигает 60 $см^{-1}$, а при 514,5 нм превышает 12 $см^{-1}$, что показано на нижней вставке рис. 4. Отметим, что при переходе от 325 нм к более высокоэнергетическому возбуждению 257 нм D полоса в ЛОУ согласно нашим данным смещается на ~100 $см^{-1}$, в то время как ожидаемое смещение согласно концепции двойного резонанса равно 50 $см^{-1}$. Эти факты указывают на существование дополнительного механизма перестройки частоты D полосы. Он приводит и к значительному смещению графитовых G полос, что показано на верхней вставке рис. 4.

Мы связываем обнаруженные дополнительные механизмы перестройки с действием нелинейного колебательно-электронного сжатия вещества (см. следующий раздел). Наблюдаемое нами смещение D полосы ~60 $см^{-1}$ при фиксированном возбуждении 257 нм, а также дополнительное ее смещение при изменении длины волны возбуждения 325 нм → 257 нм позволяют сделать корректную оценку величины внутреннего самосжатия. С использованием значения барического сдвига полосы алмаза 1332 $см^{-1}$ ~0,29 $см^{-1}$/кбар находим величину внутреннего давления 170–210 кбар. Этого давления вполне достаточно для синтеза алмазов.

## ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ И ВЫВОДЫ

На принадлежность наблюдаемой в ЛОУ D полосы (рис. 1*а*) не к графито-, а к алмазоподобной структуре указывает ряд факторов:

1) интенсивность D полосы ведет себя противоположным образом по сравнению с $D_k$ и $G_k$ полосами;

2) наблюдение полосы $D_k$ и ее обертона $2D_k$, которые отсутствуют в графите. Существование обертона $2D_k$ в спектре алмаза согласуется с правилами отбора по волновому вектору. Ранее полоса $D_k$ называлась T полосой и эмпирически была установлена ее связь с $sp^3$ гибридизацией [10, 11], хотя объяснение этого феномена отсутствовало;

3) положение максимума D полосы существенно изменяется даже при фиксированной частоте возбуждения (1347, 1361, 1405 $см^{-1}$) и при упорядочении структуры ЛОУ приближается к частоте алмазной полосы $\nu_D$ (1335 $см^{-1}$ на вставке рис. 1*а*).

Проведенный детальный анализ структуры D и G полос, а также их обертонов позволяет сравнить общие дисперсии фононных веток графито- и алмазоподобных структур. В изученных лукообразных наноструктурах разности частот $\nu(G)-\nu(G_k)$ изменяются в интервале 70–100 $см^{-1}$, а $\nu(D)-\nu(D_k)$ – в пределах 140–220 $см^{-1}$, что связано с более сильной дисперсией фононных веток алмазных структур. Согласно данным рис. 3 разность частот $\nu(2D)-\nu(2D_k)$ равна 476 $см^{-1}$, что соответствует фононной дисперсии в области D полосы 238 $см^{-1}$. Таким образом, ширина фононных веток в области обертонов оказывается большей, чем в фундаментальной области. Это ясно указывает на усиление межчастичных взаимодействий в области возбужденных колебательных состояний.

Неравновесные возбуждения высших колебательных состояний (обертонов и суммарных тонов) генерируются при нелинейном резонансном взаимодействии термически возбужденных низкочастотных колебательных мод. Аномальному усилению нелинейно-волновых взаимодействий способствуют особые свойства переходных экстремальных форм веществ в области ФП (см. рис. 2*а*), множественные колебательные резонансы [16] графито- и алмазоподобных состояний углерода, а также пространственное накопление нелинейных волновых процессов, что в итоге приводит к существенным явлениям. Высшие колебательные состояния приближаются к электронным состояниям и эффективно взаимодействуют с ними, что ведет к явлению сильного КЭВ [15–17]. Явление гигантского самосжатия вещества связано с КЭВ. Оказывается, что возбуждение высших колебательных уровней приводит к изменению более высокоэнергетичных электронных состояний и изменению химических связей [18, 19]. Методы колебательной спектроскопии в наибольшей степени и наиболее просто отражают особые свойства алмазо- и графитоподобных состояний при ФП. Обнаруженные дополнительные механизмы перестройки частот D и G полос позволяют находить величины внутренних давлений самосжатия.

Согласно данным вставки на рис. 4, частота G полосы перестраивается более чем на 30 $см^{-1}$. При этом состояния с $\nu(G)>\nu_{G0}$ = 1582 $см^{-1}$ относятся к сжатым состояниям графитовых оболочек, а при $\nu(G)<\nu_{G0}$ – к растянутым из-за превращения ЛОУ в НА. Растяжение внутренних оболочек, близких к ядру НА, связано с большей плотностью алмаза по сравнению с графитом (2,26 $г/см^3 \rightarrow$ 3,51 $г/см^3$) и соответствующим уменьшением объема. Наблюдение трех дискретных веток частот G полос графитоподобного состояния связано с особыми свойствами углерода в экстремальных условиях. Ветки 1 и 2 мы связываем с различными твердотельными состояниями, а низкочастотную ветку 3 – с квазижидким состоянием, в котором и реализуется изменение типа связей $sp^2 \rightarrow sp^3$. Существование различных алмазо- и графитоподобных состояний в луковицах углерода подтверждается данными электронной микроскопии.

Теоретически концепция нелинейного самосжатия обосновывается с использованием модели квантового ангармонического осциллятора [18, 19]. При этом учитывались 5–8 колебательных уровней и ангармонические слагаемые в потенциале $V = \gamma X^n$, где X – колебательная координата, а показатель нелинейности колебаний n изменялся от 3 до 10. Изменения волновых функций в каждом из колебательных состояний находились по теории возмущений. Показано, что для низших колебательных уровней (v = 1–3) наблюдается тепловое расширение, а при возбуждении высших колебательных состояний – коллапс волновых функций, что и объясняет механизм внутреннего самосжатия [18, 19]. В целом, лукообразные структуры действуют как нанореакторы для синтеза наноалмазов.

## ЛИТЕРАТУРА

1. **Blank V.D., Denisov V.N., Kiricheko A.N. et al.** // Nanotechnology. 2007. V. 18. N 34. P. 345601.

2. **Tomita S., Sakurai T., Ohta H. et al.** // Journal of Chemical Physics. 2001. V. 114. N 17. P. 7477.
3. **Kuznetsov V.L., Chuvilin A.L., Butenko Yu.V. et al.** // Chemical Physics Letters. 1994. V. 222. P. 343–348.
4. **Amer M.S.** Raman Spectroscopy, Fullerenes and Nanotechnology. UK, Cambridg: The Royal Society of Chemistry. 2010. 303 p.
5. **Blank V.D., Kirichenko A.N., Aseev A.K. et al.** // Proceedings of the International Conference Nanomaterials: Applications and Properties. 2012. V. 1. N 1. P. 01NDLCN02(3 pp.).
6. **Кускова Н.И., Рудь А.Д., Иващук Л.И., Бакларь В.Ю.** // ЖТФ. 2010. Т. 80. Вып. 9. С. 57–62;
   **Kuskova N.I., Rud A.D., Ivaschuk L.I., Baklar V.Yu.** // Zhurnal Tekhnicheskoi Fiziki. 2010. V. 80. N 9. P. 57–62 (in Russian).
7. **Рудь А.Д., Иващук Л.И., Кускова Н.И. и др.** // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 2010. Т. 53. Вып. 10. С. 38–43;
   **Rud A.D., Ivaschuk L.I., Kuskova N.I. et. al**. // Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. 2010. V. 53. N 10. P. 38–43 (in Russian).
8. **Рудь А.Д., Кускова Н.И., Бакларь В.Ю. и др.** // Известия РАН. Сер. физическая. 2011. Т. 75. № 11. С. 1526–1532;
   **Rud A.D., Kuskova N.I., Baklar V.Yu. et al.** // Izvestiya RAS. Physics Series. 2011. V. 75. N 11. P. 1526–1532 (in Russian).
9. **Krueger A.** Carbon Materials and Nanotechnology. WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim. 2010. 491 p.
10. **Thomsen C., Reich S.** // Phys. Rev. Lett. 2000. V. 85. P. 5214–5216.
11. **Ferrari A.C., Robertson J.** // Phil. Trans. R. Soc. Lond. A. 2004. V. 362. N 1824. P. 2477–2512.
12. **Ferrari A.C.** // Solid State Com. 2007. V. 143. P. 47–57.
13. **Naumenko A.P., Kornienko N.E., Yashchuk V.M. et al.** // Ukr. J. Phys. 2012. V. 57. N 2. P. 197–207.
14. **Naumenko A.P., Korniyenko N.E., Yaschuk V.N. et al.** Raman Spectroscopy for Nanomaterials Characterization. Chapter 7. Raman Spectroscopy of Carbon Nanostructures: Nonlinear Effects and Anharmonicity / ed. by C.S.S.R. Kumar. Springer-Verlag Berlin Heidelberg. 2012. P. 137–165.
15. **Korniyenko N.E.** // Physics of the Alive. 2009. V. 17. N 1. P. 5–43; N 2. P. 5–39.
16. **Korniyenko N.E., Kulish M.P., Alekseev S.A. et al.** // Optiks and Spectroscopy. 2010. V. 109. N 5. P. 803; Ukr. J. Phys. 2010. V. 55. N 6. P. 732.
17. **Kornienko M.E., Sheiko N.L., Kornienko O.M., Nikolaenko T.Yu.** // Ukr. J. Phys. 2013. V. 58. N 2. P. 151–162.
18. **Корниенко Н.Е., Григорук В.И., Корниенко А.Н.** // Вестник Тамбовского университета. 2010. Вып. 3. С. 953–954;
   **Kornienko N.E., Grigoruk V.I., Kornienko A.N.** // Herald the University of Tambov. 2010. N 3. P. 953–954 (in Russian).
19. **Kornienko N.E., Grigoruk V.I., Kornienko A.N.** // Proceedings of International conference «Actual problems of Solid State Physics». Minsk. 2011. V. 1. P. 26–28.

# РЕЗОНАНСНЫЕ КОЛЕБАТЕЛЬНО-ЭЛЕКТРОННЫЕ НЕУСТОЙЧИВОСТИ, РАСЩЕПЛЕНИЕ КОЛЕБАНИЙ И ВОЗРАСТАНИЕ ИНТЕНСИВНОСТЕЙ ПОЛОС В КОЛЕБАТЕЛЬНЫХ СПЕКТРАХ РАЗЛИЧНЫХ ФУЛЛЕРЕНОВ

**Корниенко Н.Е., Брусенцов В.А., Момот А.И., Павленко Е.Л.**
(Киевский национальный университет им. Тараса Шевченко, г. Киев, Украина)
e-mail: nikkorn@univ.kiev.ua

## ВВЕДЕНИЕ

Проблеме фуллеренов и различных материалов на их основе посвящена обширная литература [1–6]. В настоящее время спектральные исследования дают наиболее полную информацию о мало изученных коллективных свойствах химических связей и нелинейно-квантовых свойствах сложных молекул, а также фуллеритов $C_{60}$ и их полимерных форм. В результате высокой симметрии молекулы $C_{60}$ большинство её колебаний имеют значительное вырождение: 15 пятикратно вырожденных мод типа Hg(1–8) и Hu(1–7), 12 четырехкратно вырожденных мод Gg(1–6) и Gu(1–6), 16 трехкратно вырожденных колебаний T1g(1–3), T2g(1–4), T1u(1–4) и T2u(1–5). И только три колебания Ag(1, 2) и Au являются невырожденными. Симметричные колебания Ag(1, 2) и Hg(1–8) активны в спектрах комбинационного рассеяния (КР), а несимметричные колебания T1u(1–4) – разрешены в спектрах ИК поглощения. Таким образом, из 46 нормальных колебаний фуллерена $C_{60}$ неактивны в колебательных спектрах 32 колебания, что усложняет проблему их точной идентификации. С предельно высокой степенью вырождения колебаний фуллерена $C_{60}$ связана высокая чувствительность его колебательных спектров к действию сравнительно слабых возмущений, которые приводят к понижению симметрии. В результате таких воздействий вырождения колебаний снимаются, что проявляется в расщеплении соответствующих колебательных полос.

Мы детально анализируем аномалии в изменении частот и интенсивностей колебательных полос в спектрах КР и ИК поглощения фуллеренов $C_{60}$, которые к настоящему времени не имеют надлежащего понимания на фундаментальном уровне. При этом широко используются как результаты собственных экспериментальных исследований, так и результаты других авторов, а также производится сравнение наблюдаемых закономерностей с результатами первопринципных квантово-химических расчетов (КХР). Ключевое значение в понимании природы многих наблюдаемых спектральных аномалий фуллеренов $C_{60}$ играют корреляции обнаруживаемых аномалий с множеством последовательных колебательных резонансов: Hg(1)+Hg(2) = Hg(3), Hg(1)+Ag(1) = Hg(4), 2Hg(3) = Hg(7), Hg(3)+Hg(4) ≈ Ag(2), 2Hg(4) ≈ Hg(7), установленных нами ранее [7–9]. На примере фуллеренов $C_{60}$ и сред на их основе развиваются принципиально новые нелинейно-квантовые представления о свойствах многочастичных связанных систем. Изучена роль изотопозамещения $^{12}C \rightarrow {}^{13}C$, изоэлектронного замещения $2C \rightarrow BN$, взаимодействия фуллеренов $C_{60}$ с атомами металлов, а также дефектности структуры фуллеренов на расщепление частот колебаний с образованием колебательных мультиплетов и их смещения, а также повышение интенсивностей колебательных полос в КР и ИК спектрах различных фуллеренов. Изучается роль нелинейного резонансного взаимодействия колебательных мод (НРВКМ) и сильного колебательно-электронного взаимодействия (КЭВ) [7–14] в физике углеродных материалов, что имеет общее значение для современного материаловедения.

## АНОМАЛИИ В КОЛЕБАТЕЛЬНЫХ СПЕКТРАХ ФУЛЛЕРЕНОВ $C_{60}$

Проведено сравнение экспериментально наблюдаемых частот активных колебаний $C_{60}$ типа Hg(k), T1u(j) и Ag(1, 2) и рассчитываемых значений частот. Расчеты различных типов фуллеренов $C_{60}$ проводились с использованием программы Gaussian03 методом

Хартри – Фока (HF) и функционала плотности (B3LYP) с использованием различных базисов. Согласно данных рис. 1*a* разности рассчитываемых и экспериментальных частот $\Delta\nu = \nu(\text{calc}) - \nu(\text{exp})$ активных колебаний $C_{60}$ типа Hg(k), T1u(j) и Ag(1, 2) резко возрастают с ростом частоты $\nu$, достигая очень больших для спектроскопии величин ~200 $см^{-1}$. В связи с этим в КХР для согласования расчетных значений частот с наблюдаемыми величинами используются масштабирующие множители ~0,90–0,95, необходимость введения которых до настоящего времени не получила должного обоснования. Отношения экспериментальных и расчетных частот активных колебаний $C_{60}$ $\nu(\text{exp})/\nu(\text{calc})$ показаны на вставке рис. 1*a*. Видно, что эти отношения изменяются в значительных пределах и не могут быть учтены введением постоянного масштабирующего множителя.

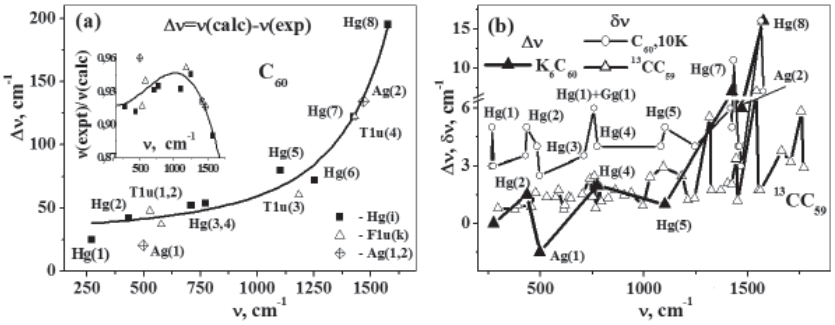



Рис. 1. Спектральные зависимости низкочастотных сдвигов наблюдаемых частот КР и ИК активных колебаний фуллерена $C_{60}$ по сравнению с результатами квантово-химических расчетов *(a)* и разностей частот КР активных колебаний чистых фуллеренов $C_{60}$ и их композитов с калием согласно данным [15, 16], а также экспериментально наблюдаемых полуширин колебательных полос $\delta\nu$ монокристалла $C_{60}$ при 10K и возбуждении 514,5 нм [17] и расчетных значений величин $\delta\nu$ для изотопозамещенного фуллерена $^{13}CC_{59}$ *(b)*

Аналогичные закономерности наблюдаются и для разностей экспериментальных частот чистого фуллерита $C_{60}$ и их композитов с калием $K_6C_{60}$ (см. рис. 1*b*) или рубидием $RbC_{60}$, $Rb_6C_{60}$ согласно данным [15, 16]. Эти факты никак не связаны с КХР и показывают объективность существенных изменений в области высокочастотных (ВЧ) колебаний. Подобное смягчение частот колебаний $C_{60}$ наблюдается и при использовании высоких давлений и полимеризации фуллеренов. Это показывает существование системных факторов, связанных со «смягчением» частот ВЧ колебаний, которые не учитываются в современных КХР. Характерно, что в ВЧ области возрастают и полуширины колебательных полос $\delta\nu$ в спектре КР монокристалла $C_{60}$, что в случае возбуждения 514,5 нм и температуре фуллерита 10K согласно численным данным [17] также показано на рис. 1*b*. Здесь для полос КР Hg(1, 2, 5, 7, 8) наблюдается ряд спектральных компонент, что связано с расщепление вырожденных колебаний. Отметим наличие полосы суммарного тона Hg(1)+Gg(1) между колебаниями Hg(3, 4), что показывает значимую роль колебательного ангармонизма.

Проведенные нами КХР изотопозамещенной молекулы $^{13}C^{12}C_{59}$ с использованием метода HF показали, что расщепления всех вырожденных в $C_{60}$ колебательных мод $\delta\nu$ также имеет выраженную тенденцию к возрастанию при повышении частоты $\nu$, что показано на рис. 1*b*. Резкое возрастание сдвигов частот $\Delta\nu$ и расщеплений колебаний $\delta\nu$ именно в ВЧ области указывает на существенную роль высших колебательных состояний. Они приближаются к электронным состояниям и приводят к эффектам сильного КЭВ [7–14]. При этом возможно существенное изменение электронных состояний, а также химических связей, что и проявляется в изменениях частот и особенно интенсивностей колебательных полос. Наблюдение смягчения частот колебаний в фуллеритах $C_{60}$, легированных атомами щелочных металлов, в связи с обнаружением в них сверхпроводимости при критических температурах $T_C$ = 19–33K [6], также подтверждает развиваемую нами концепцию индуцированного изменения именно электронной подсистемы.

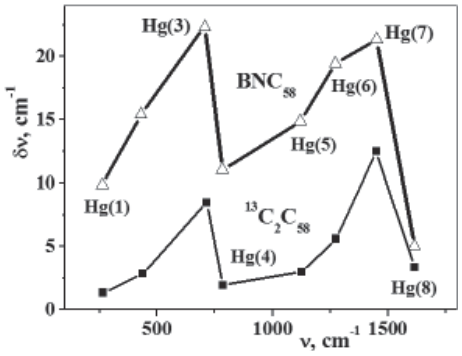



Рис. 2. Спектральные зависимости рассчитанных расщеплений δ$\nu$ для КР активных колебаний типа Hg(k) фуллеренов $^{13}C_2C_{58}$ и $BNC_{58}$

Кроме молекулы $^{13}CC_{59}$ проведены КХР с использованием метода HF для молекул $^{13}C_2C_{58}$ и $BNC_{58}$. Спектральные зависимости величин расщеплений δ$\nu$ для колебаний типа Hg(k) показаны на рис. 2. Здесь четко проявляются два максимума величины δ$\nu$ для колебаний Hg(3) и Hg(7), где δ$\nu$ достигает значений 8,5–12,5 и 22,4–21,3 см$^{-1}$. Это связано с нелинейной резонансной связью 2Hg(3) ≈ Hg(7) [8, 9]. Действительно обертон 2Hg(3) ~1417–1418 см$^{-1}$ хорошо наблюдается в области полосы Hg(7) 1424 см$^{-1}$ [17, 18]. Причем избыточные вариации интенсивности обертона 2Hg(3) подтверждают нелинейную природу этой полосы. К суммарному тону Hg(3)+Hg(4) относится высокочастотная полоса 1482 см$^{-1}$ около наиболее сильной полосы Ag(2) 1469 см$^{-1}$ [13, 19]. Нелинейная генерация высокочастотных колебательных мод в области Hg(7) и Ag(2) вместе с резонансным взаимодействием низкочастотных мод Hg(1)+Hg(2) ≈ Hg(3), Hg(1)+Ag(1) ≈ Hg(4) способствует преобразованию тепловой энергии из низкочастотной области в высокочастотную [7–9].

При КХР обычно рассчитываются нормальные колебания молекул, но в сложных молекулах с большой плотностью колебательных мод колебательная подсистема есть единой связанной системой. В малых молекулах с небольшим числом степеней свободы нормальные колебания с большой точностью являются независимыми.

Однако в больших молекулах из-за малых интервалов между частотами колебаний реальный ангармонизм приводит к взаимосвязи близких нормальных колебаний. В связи с этим при стандартных КХР взаимодействие колебаний все же частично учитывается даже без явного учета нелинейного взаимодействия колебательных мод и неучете колебаний второго и более высокого порядков. Поэтому и наблюдаются максимумы δ$\nu$ для резонансно связанных мод Hg(3, 7).

Резонансное взаимодействие колебаний фуллерена $C_{60}$ проявляется и при сравнении интенсивностей колебательных полос в спектрах КР при резонансном возбуждении 488 нм и длинноволновом возбуждении излучением Nd:YAG лазера 1064 нм, что иллюстрируется рис. 3*а*. При этом использовались результаты наших исследований спектров КР пленки фуллерита $C_{60}$ толщиной 2 мкм на кристаллическом Si(100) при 488 нм и табличные результаты работы [20] в случае возбуждения 1064 нм. В этом случае резонансное возрастание интенсивностей полос Hg(3, 7) проявляется еще более отчетливо.

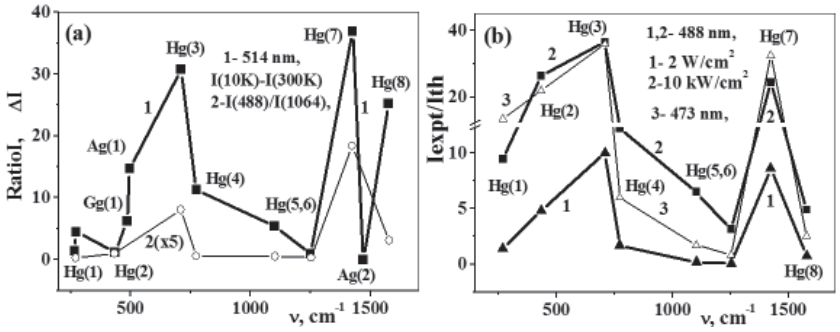



Рис. 3. Спектральные зависимости разности интенсивностей колебательных полос Hg(k) в спектрах КР фуллерита $C_{60}$ при 10K и комнатной температуре [17, 21] и возбуждении 514,5 нм (1) и отношений интенсивностей этих полос КР при возбуждении 488 и 1064 нм (2) *(a)*, а также отношений Iexp/Ith при возбуждении 488 нм и интенсивности ~2 Вт/см$^2$ (1) и 10 кВт/см$^2$ (2), а также при возбуждении 473 нм (3) [22] *(b)*

Резонансное возрастание интенсивностей полос Hg(3) и Hg(7) наблюдается и в разности спектров $\Delta I$ КР $C_{60}$ при 10K и 300K согласно данным [17, 21] (рис. 3*a*).

Использование адиабатического приближения в современных программах КХР делает невозможным последовательный учет КЭВ. С этим связаны существенные различия наблюдаемых и расчетных интенсивностей колебательных полос различных фуллеренов. На рис. 3*b* показаны спектральные зависимости отношения экспериментальных и теоретических значений интенсивностей КР активных полос Hg(k) Iexp/Ith при возбуждении 488 нм (кривые 1 и 2) и 473 нм [22]. Для уменьшения влияния лазерного излучения и предотвращения фотополимеризации $C_{60}$ использовалась цилиндрическая фокусировка возбуждающего излучения (размер пятна 0,3×2,5 мм$^2$), его интенсивность была ~2 Вт/см$^2$. КХР выполнены с использованием метода HF и базиса 6–31G*. Для сравнения спектры КР предварительно нормировались на интенсивности наиболее сильных полос Ag(2). Видно, что отношения Iexp/Ith для обеих длин волн возбуждения достигают максимумов именно для резонансных колебаний Hg(3) и Hg(7) (2Hg(3) ≈ Hg(7)). Причем величины отношений Iexp/Ith возрастают с ростом энергии возбуждающих фотонов и достигают значений около 10 и 37. При фокусировке излучения $\lambda_L$ до диаметра ~2 мкм интенсивность возбуждающего излучения превышает 10 кВт/см$^2$. В этом случае интенсивности полос Hg(3,7) значительно возрастают, что связано с изменением электронных поляризуемостей и подтверждает нелинейную природу КЭВ.

## РЕЗОНАНСНО-КОЛЕБАТЕЛЬНАЯ НЕСТАБИЛЬНОСТЬ МОЛЕКУЛ $C_{60}$

Мы провели сравнение рассчитанных на основе метода HF частот колебаний высоко- и низкосимметричных молекул $C_{60}$ и $^{13}CC_{59}$. Разности частот $\Delta\nu$ соответствующих колебаний $C_{60}$ и $^{13}CC_{59}$ показаны на рис. 4*a*. Несмотря на относительное малое изменение массы ~1/720 из-за замены одного атома $^{12}C \rightarrow {}^{13}C$ наблюдается очень большое изменение частот колебаний – величины $\Delta\nu/\nu$ во многих случаях превышают 4%, а для некоторых колебаний достигают 6%. Это характеризует резонансно-колебательную нестабильность (РКН) фуллеренов, в результате которой небольшие возмущения высокосимметричной структуры $C_{60}$ приводят к значимым изменениям электронных и колебательных состояний. Это позволяет объяснить очень большие вариации частот «немых» колебаний в работах различных авторов. Ведь в реальности одновременно присутствуют молекулы $C_{60}$ и $^{13}CC_{59}$ в сравнимом количестве, для которых пары «немых» колебаний различаются на 10–60 см$^{-1}$.

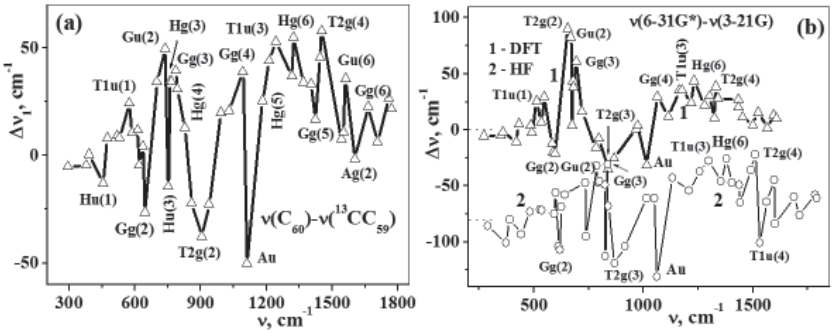



Рис. 4. Разности вычисленных частот всех колебаний фуллеренов $C_{60}$ и $^{13}CC_{59}$ (метод HF) *(a)*, а также вычисленных с использованием методов DFT (кривые 1) и HF (2) и двух базисов 6–31G* и 3–21G [23]. Нижняя кривая смещена на -80 см$^{-1}$ *(b)*

Установлено, что КРН связан с особыми свойствами больших молекул с высокой плотностью колебательных состояний. Прежде всего, следует выделить коллективные свойства колебательных мод и существование множества колебательных резонансов, которые ведут к аномальному усилению НРВКМ и КЭВ. Важную роль играет реальный ангармонизма, который из-за малых интервалов между колебаниями приводит к

взаимосвязи близлежащих нормальных колебаний. Особенно ясно проявление РКН для фуллерена $C_{60}$ можно продемонстрировать путем сравнения результатов КХР на основе методов HF и DFT, с использованием различных базисов. Изменение базиса приводит к изменению частот колебаний даже в высокосимметричных молекулах $C_{60}$, что убедительно демонстрирует РКН. Аналогичные аномально сильные вариации частот при изменении базиса проявляются и в работе [23], однако отсутствие точных значений частот всех «немых» колебаний не позволяет выбрать оптимальный базис. Существование двух хорошо выраженных максимумов огибающих $\Delta\nu$ в области колебаний Hg(3,7) (рис. 4*a*,*b*) убедительно подтверждает влияние колебательных резонансов на результаты КХР фуллеренов $C_{60}$. При этом в области колебаний T2g(2) и Gu(2) в случае метода DFT величины $\Delta\nu$ достигают 80 см$^{-1}$, а $\Delta\nu/\nu \approx 14\%$.

Неслучайный характер наблюдаемых смещений частот колебаний подтверждается также величинами расщеплений колебаний $\delta\nu$ даже для симметричной молекулы $C_{60}$. Хотя величины $\delta\nu$ при этом достаточно малы (~0,01 см$^{-1}$), но они аналогично рис. 2 для несимметричных молекул $^{13}C_2C_{58}$ и $BNC_{58}$ также имеют максимумы в области колебаний Hg(3, 7), что характеризует разнообразные проявления резонансного взаимодействия колебательных мод и проявлений РКН. Характерной особенностью колебательной нестабильности молекул $C_{60}$ есть чередование знаков смещений частот $\Delta\nu$ при практической неизменность всех химических связей.

Корреляция максимумов смещений частот $\Delta\nu$, в том числе при изотопозамещении, с максимумами спектральных расщеплений колебаний $\delta\nu$ и максимумами отношений Iexp/Ith (все имеют выраженные максимумы в области резонансных колебаний Hg(3) и Hg(7)) позволяет более глубоко понять механизмы особой нестабильности сложных молекул и структурных углеродных образований. Они связаны с последовательностями колебательных резонансов, которые усиливают нелинейное взаимодействие колебательных мод, и ведут к сильному КЭВ. Следует думать, что обнаруженная нами РКН является начальным этапом общей колебательно-электронной нестабильности конденсированного состояния вещества [24, 25].

## ГИГАНТСКИЕ РАСЩЕПЛЕНИЯ КОЛЕБАНИЙ И ВОЗРАСТАНИЕ ИНТЕНСИВНОСТЕЙ КОЛЕБАТЕЛЬНЫХ ПОЛОС В ФУЛЛЕРЕНАХ РАЗЛИЧНЫХ ТИПОВ

Расщепления и смещения частот колебательных мод фуллеренов существенно усиливаются при замещении атомов углерода на азот или бор или взаимодействии фуллерена $C_{60}$ с атомами металлов. Это иллюстрируется рис. 5*a*, где показано расщепление КР активных колебательных полос Hg(k) для фуллерена $C_{58}N_2$ и комплекса $C_{60}Sn$. Рис. 5*a* показывает общие черты расщеплений колебаний в различных фуллеренах, а также демонстрирует усиление расщеплений в ВЧ области, что связано с усилением КЭВ. Видно, что в этом случае величины расщеплений $\delta\nu$ существенно больше, чем при изотопном или изоэлектронном замещении (сравни с рис. 2), а также больше чем частотные интервалы между соседними колебаниями (5–50 см$^{-1}$). Таким образом, большинство колебательных мультиплетов сильно перекрываются, что ведет к возрастанию числа резонансно взаимодействующих колебаний. На рис. 5*b* показано смягчение большинства частот в комплексе $C_{60}Sn$. В ВЧ области оно достигает 80 см$^{-1}$ и превышает величины расщеплений колебаний $\delta\nu$. Это смягчение частот связано с переносом заряда $-0{,}977|e|$ от атома Sn к фуллерену и примерно равномерным распределением дополнительной электронной плотности по всей молекуле.

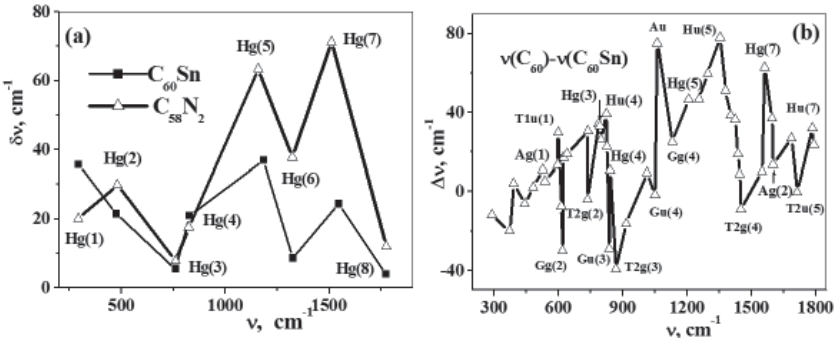



Рис. 5. Спектральные зависимости расщепления частот колебаний в азотозамещенном фуллерене $C_{58}N_2$ и взаимодействии $C_{60}$ с атомом олова *(a)* и смещения частот всех колебаний комплекса и $C_{60}Sn$ в низкочастотную область по сравнению $C_{60}$ *(b)*

Целостное представление об изменении частот и величин расщеплений в колебательных мультиплетах для ряда простейших фуллеренов $C_{60}$, $^{13}CC_{59}$, $^{13}C_2C_{58}$ и $BNC_{58}$, а также изменении интенсивностей их максимальных компонент дают рис. 6*a,b*. Эти результаты получены на основе детальных КХР с использованием метода HF. На рис. 6*a* показано уменьшение частот наиболее интенсивных компонент в мультиплетах T1u(1) и Hu(2) (толстые линии) и возрастание их общего расщепления (тонкие линии) в рассматриваемом ряду замещенных фуллеренов. В данном ряду фуллеренов с ростом величины расщепления $\delta\nu$ наблюдается большее перекрытие 3 спектральных составляющих мультиплета T1u(1) и 5 компонент другого мультиплета Hu(2), что способствует усилению их резонансного взаимодействия.

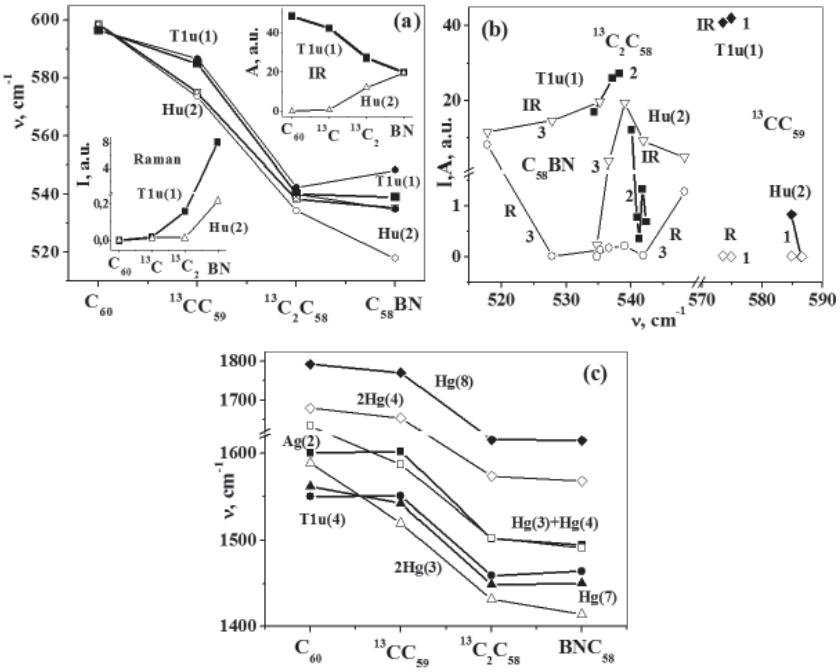



Рис. 6. Рассчитанные изменения частот и интенсивностей максимальных *(a)* и всех компонент *(b)* полос T1u(1) и Hu(2) в ИК и КР спектрах ряда замещенных фуллеренов $^{13}CC_{59}$, $^{13}C_2C_{58}$, $C_{58}BN$. Теоретические значения частот *(c)* основных колебаний T1u(4), Hg(7), Ag(2), Hg(8) (толстые линии) и резонансных с ними обертонов 2Hg(3), 2Hg(4) и суммарного тона Hg(3)+Hg(4) в ряде замещенных фуллеренов

На верхней вставке рис. 6*a* показано изменение максимальных активностей A в ИК спектре для мультиплетов T1u(1) и Hu(2) рассматриваемого ряда молекул, а на нижней вставке – аналогичные изменения в спектрах КР. Видно, что поглощение наиболее сильной в ИК спектре полосы T1u(1) при переходе $C_{60} \rightarrow BNC_{58}$B уменьшается более

чем в два раза, а для «немого» колебания Hu(2) существенно возрастает и приближается к полосе T1u(1). Одновременно резко возрастают интенсивности полос T1u(1) и Hu(2) в спектре КР (нижняя вставка). На рис. 6*b* показано изменение частот и интенсивностей всех компонент мультиплетов T1u(1) и Hu(2) для молекул фуллеренов $^{13}CC_{59}$(1), $^{13}C_2C_{58}$(2) и $BNC_{58}$(3). Для молекулы $^{13}CC_{59}$ наблюдаются малые расщепления частот колебаний. При этом ИК интенсивности показаны черными символами, а интенсивности в спектре КР – светлыми символами. Для фуллерена $^{13}C_2C_{58}$ частоты колебаний T1u(1) и Hu(2) уменьшаются от 575–585 $см^{-1}$ до 535–540 $см^{-1}$, а расщепления $\delta\nu$ возрастают, что позволяет различать все компоненты данных мультиплетов. В данном случае расчеты выполнены для диаметрально противоположного расположения двух изотопов $^{13}C$. В этом случае центр инверсии сохраняется, и данные колебания разрешены только в ИК спектре. В молекуле $BNC_{58}$ замещающие атомы B и N располагались рядом и в результате понижения симметрии оба рассматриваемые колебания активны в ИК и КР спектрах. Из рис. 6*b* видно сильное возрастание расщеплений в мультиплетах T1u(1) и Hu(2) для фуллерена $BNC_{58}$. Причем интенсивности спектральных компонент полосы T1u(1) в ИК спектрах плавно уменьшаются в ряду $^{13}CC_{59}$, $^{13}C_2C_{58}$ и $BNC_{58}$, а интенсивности компонент мультиплетов Hu(2) возрастают и изменяются более сложным образом.

Представляет интерес рассмотреть изменение условий колебательных резонансов в наиболее высокочастотной области спектра для рассматриваемого ряда замещенных фуллеренов $C_{60}$, $^{13}CC_{59}$, $^{13}C_2C_{58}$ и $BNC_{58}$. Изменение средних частот вычисленных мультиплетов основных колебаний T1u(4), Hg(7), Hg(8) колебания Ag(2) в данном ряду показано на рис. 6*c*. Здесь же тонкими линиями показаны вычисленные частоты обертонов 2Hg(3), 2Hg(4) и суммарного тона Hg(3)+Hg(4). Видно, что для полос 2-го порядка 2Hg(3) и Hg(3)+Hg(4) резонансные условия для замещенных фуллеренов даже улучшаются, чему должны способствовать и спектральные расщепления данных колебаний. Все это ведет к усилению колебательно-электронного взаимодействия и модификации свойств фуллеренов.

Аналогичный анализ изменения колебательных мультиплетов и смещения их центров «тяжести» проведен для всех 46 колебательных мультиплетов фуллерена $C_{60}$, что позволило провести более точную идентификацию множества «немых» колебаний и уточнить их частоты. В качестве примера на рис. 7*a, b* показаны спектральные зависимости индуцированных интенсивностей *I* «немых» колебаний в КР спектрах и их активностей A в ИК спектрах для изотопозамещенной молекулы $^{13}CC_{59}$ и дефектного фуллерена $C_{58}$. Здесь курсивом указаны несимметричные колебания, которые имеют большие интенсивности в КР спектрах, и симметричные колебания с высокими активностями в ИК спектрах. Видно, что для некоторых колебаний в $^{13}CC_{59}$ интенсивности ранее «немых» колебаний сравниваются по интенсивности с активными колебаниями. A в дефектном фуллерене $C_{58}$ для большинства «немых» колебаний индуцированные величины *I*, A сравниваются с типичными значениями для активных колебаний и даже превышают значения *I*, A для наиболее сильных активных колебаний T1u(1) и Hg(1, 6–8). Причем согласно КХР в ВЧ области несимметричные колебания T2u(3), Hu(5), Gu(5), Gu(6), T2u(5) и Hu(7) имеют аномально большие интенсивности в спектре КР (рис. 7*b*).

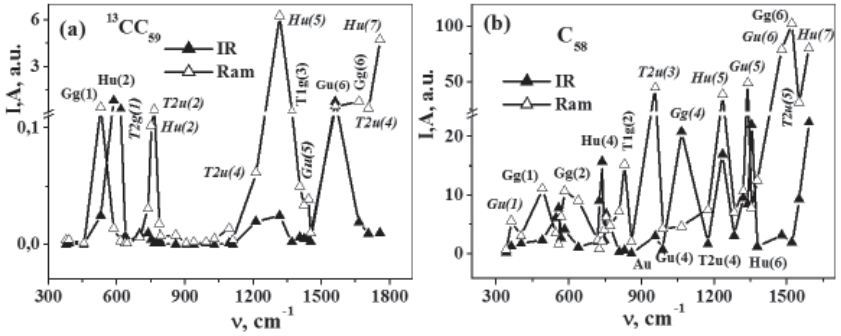



Рис. 7. Спектральные зависимости индуцированных интенсивностей в ИК и КР спектрах множества «немых» колебаний фуллерена $C_{60}$ в изотопозамещенной молекуле $^{13}CC_{59}$ *(a)* и дефектном фуллерене $C_{58}$ *(b)*

Мы развили новый поход для более наглядного представления результатов КХР интенсивностей колебательных линий в КР и ИК спектрах для всей совокупности разрешенных 174 нормальных колебаний замещенных фуллеренов. Он связан с большой плотностью колебательных состояний, которая еще возрастает при анализе различных композитов с участием нескольких молекул фуллеренов $C_{60}$. Например, в комплексе $C_{60}SnC_{60}$ общее число нормальных колебаний $3n-6$ равно 357 и прямое представление результатов, аналогичное рис. 7*a, b*, становится затруднительным. В связи с этим для различных типов фуллеренов мы проводим усреднение по группам из 10 последовательных колебаний, а для комплексов $C_{60}SnC_{60}$ – по 20 последовательным колебаниям. И этим группам колебаний приписывается номер *N*.

Полученные таким образом результаты по возрастанию средних интенсивностей групп близких колебаний показаны на рис. 8*a, b*. На рис. 8*a* проведено сравнение активностей в ИК спектрах всей совокупности колебаний изотопозамещенного $^{13}C_2C_{58}$ и дефектных фуллеренов $C_{59}$ и $C_{58}$, в которых при радиационном облучении выбиты один или два атома углерода. Видно, что в дефектных фуллеренах ИК поглощение в низкочастотной области около колебания T1u(1) уменьшается, а в ВЧ области значительно возрастает. При этом максимумы в низкочастотной области уширяются и смещаются в сторону больших частот.

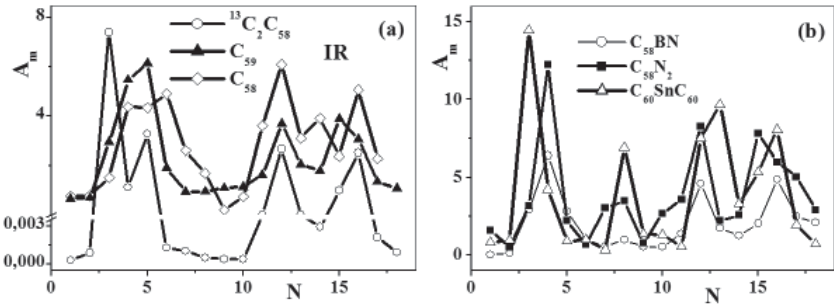



Рис. 8. Усредненные по группам колебаний вычисленные активности в ИК спектре всех нормальных колебаний изотопозамещенного фуллерена $^{13}C_2C_{58}$ и дефектных фуллеренов $C_{59}$, $C_{58}$ *(a)*, а также $C_{58}BN$, $C_{58}N_2$ и композита $C_{60}SnC_{60}$ *(b)*

На рис. 8*b* проведено сравнение ИК активностей в случае изоэлектронного замещения в фуллерене $C_{58}B$, наличии двух соседних атомов азота в молекуле фуллерена $C_{58}N_2$ и композита $C_{60}SnC_{60}$. Видно, что в этом случае почти в два раза возрастает интенсивность низкочастотного максимума. Причем при взаимосвязи фуллерена с атомом олова этот пик смещается в область более низких частот. Примерно в два раза возрастает интенсивность двух высокочастотных максимумов и проявляется дополнительный максимум в области средних частот. Эти результаты могут иметь практическое применения для формирования отражательных покрытий из углеродных фуллереноподобных материалов.

## ВЫВОДЫ

Теоретически установлено явление резонансно-колебательной нестабильности (РКН) высокосимметричных молекул типа $C_{60}$, когда небольшие возмущения приводят к значимым изменениям колебательных и электронных состояний. РКН связана с множественными колебательными резонансами и сильными колебательно-электронными взаимодействиями, которые не учитываются в современных методах квантово-химических расчетов.

Впервые показано, что в больших молекулах с высокой плотностью колебательных состояний из-за малых интервалов между частотами колебаний реальный ангармонизм приводит к взаимосвязи близких нормальных колебаний. Это проявляется в существовании максимумов спектральных расщеплений колебаний фуллеренов $^{13}C_2C_{58}$ и $BNC_{58}$ для колебаний Hg(3) и Hg(7), связанных резонансным условием 3Hg(3) ≈ Hg(7).

Установлено, что отношения экспериментальных и теоретических величин интенсивностей полос Hg(k) Iexp/Ith также имеют выраженные максимумы для колебаний Hg(3) и Hg(7). Эти максимумы усиливаются с ростом интенсивности возбуждения КР, что согласуется с нелинейно-волновой природой явления.

В замещенных фуллеренах $^{13}C_2C_{58}$, $BNC_{58}$, $N_2C_{58}$ и их комплексах с металлами расщепления колебаний достигают 40–80 $см^{-1}$, что ведет к сильному перекрытию различных мультиплетов и значительному усилению резонансного взаимодействия колебаний. В замещенных и дефектных фуллеренах $C_{59}$ и $C_{58}$ интенсивности «немых» колебаний сильно возрастают и могут превышать интенсивности активных колебательных полос.

Развиваемая нелинейно-квантовая физика идет на смену статистической физике и термодинамике и имеет важное значение, не только для физики и современного материаловедения, но и для химии и биологии.

## ЛИТЕРАТУРА


1. **Menéndez J., Page J.B.** Vibrational Spectroscopy of $C_{60}$. Light Scattering in Solids VIII. In Topics in Applied Physics. Springer-Verlag: Berlin Heidelberg. 2000. V. 76. P. 27–95.
2. **Dresselhaus M.S., Dresselhaus G., Eklund P.C.** Science of Fullerenes and Carbon Nanotubes. Academic Press, San Diego. 1996. 965 p.
3. **Макарова Т.Л.** // Физика и техника полупроводников. 2001. Т. 35. Вып. 3. С. 257–293;
   **Makarova T.L.** // Fizika i tekhnika poluprovodnikov. 2001. T. 35. N 3. C. 257–293 (in Russian).
4. Fullerene polymers and fullerene polymer composites / eds. by P.C. Eklund, A.M. Rao. Springer series in materials science. Berlin, Springer-verlag. 2000. 395 p.
5. **Krueger A.** Carbon Materials and Nanotechnology. WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim. 2010. 491 p.
6. **Елецкий А.В., Смирнов Б.М.** // УФН. 1993. Т. 163. № 2. С. 33–60;
   **Eletski AV., Smirnov B.M.** // Uspekhi Fizicheskikh Nauk. 1993. V. 163. N 2. P. 33–60 (in Russian).
7. **Korniyenko N.E., Kulish M.P., Alekseev S.A. et al.** // Optiks and Spectroscopy. 2010. V. 109. N 5. P. 742–752.
8. **Korniyenko N.E., Kulish M.P., Alekseev S.A. et al.** // Ukr. J. Phys. 2010. V. 55. N 6. P. 732–738.
9. **Корниенко Н.Е., Брусенцов В.А., Павленко Е.Л.** // Углеродные наночастицы в конденсированных средах. Сборник научных статей. Минск. 2013. С. 264–270;
   **Kornienko N.E., Brusenzov V.A., Pavlenko E.L.** // Carbon nanoparticles in Condensed Matter. Collected articles. Minsk. 2013. P. 264–270.
10. **Корниенко Н.Е.** // Вестник Киевского университета. Серия: физико-математические науки. 2004. № 4. С. 466–476; 2005. № 3. С. 520–534;
    **Kornienko N.E.** // Bulletin of Kiev University. Series: physical and mathematical sciences.

2004. N 4. P. 466–476; 2005. № 3. P. 520–534.
11. **Корниенко Н.Е.** // Вестник Киевского университета. Серия: физико-математические науки. 2006. № 3. С. 489–499; 2008. N 3. С. 248–256;
**Kornienko N.E.** // Bulletin of Kiev University. Series: physical and mathematical sciences. 2006. N 3. P. 489–499; 2008. N 3. P. 248–256.
12. **Korniyenko N.E.** // Physics of the Alive. 2009. V. 17. N 1. P. 5–43; N 2. P. 5–39.
13. **Kornienko M.E., Sheiko N.L., Kornienko O.M., Nikolaenko T.Yu.** // Ukr. J. Phys. 2013. V. 58. N 2. P. 151–162.
14. **Kornienko M., Naumenko A.** // Ukr. J. Phys. 2014. V. 59. N 3. P. 339–346.
15. **Winter J., Kuzmany H.** // Phys. Rev. B. 1995. V. 52. P. 7115.
16. **Eklund P.C., Zhou P., Wang K.-A. et al.** // J. Phys. Chem. Solids. 1992. V. 53. P. 1391.
17. **Pokhodnia K., Demsar J., Omerzu A., Mihailovic D.** // Phys. Rev. B. 1997. V. 55. N 6. P. 3757–3762.
18. **Peschanskii A.V., Glamazda A.Yu., Fomin V.I., Karachevtsev V.A.** // Low Temperature Physics. 2012. V. 38. N 9. P. 1077–1087.
19. **Dong Z.-H., Zhou P., Holden J.M. et al.** // Phys. Rev. B. 1993. V. 48. P. 2862–2865.
20. **Chase B., Herron N., Holler E.** // J. Phys. Chem. 1992. V. 96. P. 4262.
21. **Meilunas R., Chang R.P.H.** // J. Appl. Phys. 1991. V.70. N 9. P. 5128–5130.
22. **Баран Л.В.** // Углеродные наночастицы в конденсированных средах. Сборник научных статей. Минск. 2013. С. 302–307;
**Baran L.V.** // Carbon nanoparticles in Condensed Matter. Collected articles. Minsk. 2013. P. 302–307.
23. **Xie R.-H., Bryant G.W., Jensen L. et al.** // J. Chem. Phys. 2003. V. 118. N 19. P. 8621–8635.
24. **Корниенко Н.Е., Григорук В.И., Корниенко А.Н.** // Сборник докладов Международной научной конференции «Актуальные проблемы физики твердого тела». Минск. 2011. Т. 1. С. 26–28;
**Kornienko N.E., Grigoruk V.I., Kornienko A.N.** // Proceedings of International conference «Actual problems of Solid State Physics». Minsk. 2011. V. 1. P. 26–28 (in Russian).
25. **Корниенко Н.Е., Григорук В.И., Корниенко А.Н.** // Вестник Тамбовского университета. Серия: Естественные и технические науки. 2010. Т. 15. Вып. 3. С. 953–954;
**Kornienko N.E., Grigoruk V.I., Kornienko A.N.** // Bulletin of the University of Tambov. Series: Natural and engineering sciences. 2010. V. 15. N 3. P. 953–954 (in Russian).

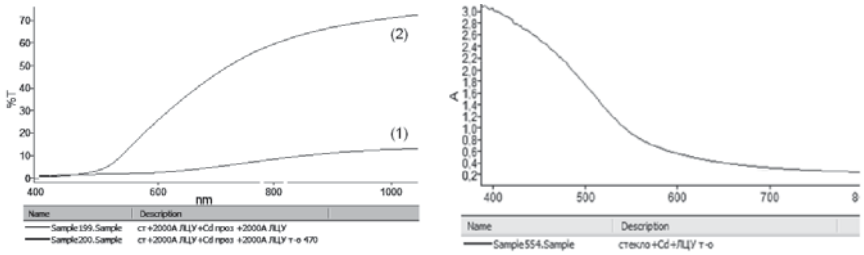
# ОСОБЕННОСТИ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ УГЛЕРОДА В СОСТОЯНИИ Sp1 С КАДМИЕМ

**Кочаков В.Д., Кокшина А.В., Смирнов А.В., Краснова А.Г.**
(ФГБОУ ВПО «Чувашский государственный университет им. И.Н. Ульянова,
г. Чебоксары, Россия)
e-mail: kocherishca@mail.ru

По отношению к углероду химические элементы делятся на две группы: некарбидообразующие и карбидообразующие. В данном исследовании из некарбидообразующих элементов был выбран кадмий (Cd). Исследование прямого взаимодействия пленок Cd с пленками линейно-цепочечного углерода (ЛЦУ) в состоянии $sp^1$ при термическом воздействии представлено в данном сообщении.

Пленки линейно-цепочечного углерода представляют собой двумерную упорядоченную структуру, состоящую из цепочек углеродных атомов, объединенных $sp^1$-гибридизацией. Цепочки углерода ориентированы перпендикулярно поверхности подложки и организованы в гексагональную плотноупакованную решетку.

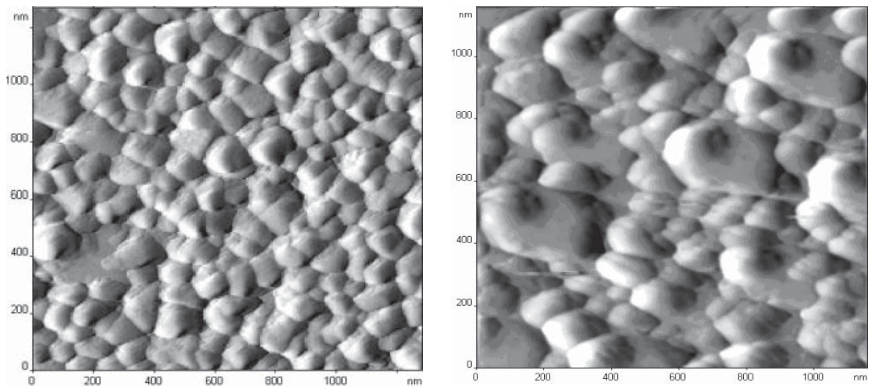
В работе исследовались свойства пленки кадмия (Cd) и пленки ЛЦУ после их совместного отжига при температуре 450°С в вакуумной печи МИМП-ВМ. Было проведено комплексное исследование свойств данной пленки с применением методов атомно-силовой микроскопии, просвечивающей электронной микроскопии, рентгеновской фотоэлектронной и Рамановской спектроскопии, спектрофотометрии. Образец представлял собой двухслойную систему Cd-ЛЦУ нанесенную на подложку из покровного стекла, толщиной 170 мкм. На рис. 1 приведены спектры пропускания системы Cd-ЛЦУ до (1) и после (2) отжига и спектр поглощения данной системы. Спектры получены на спектрофотометре Lambda 25 в диапазоне 200–1000 нм. Из рис. 1 следует, что первоначально пространственно разделенные, слои металла и углерода при отжиге изменяют оптические свойства. Пленочная система Cd-ЛЦУ становится прозрачной.




*а* *б*

Рис. 1. Спектр пропускания пленочной системы Cd-ЛЦУ до (1) и после (2) отжига (*а*) и спектр поглощения системы Cd-ЛЦУ (*б*)

Чтобы выяснить какие структурные изменения происходят при отжиге, поверхность исследовалась на сканирующем зондовом микроскопе в атомно-силовом режиме. Изменение топологии поверхности при отжиге показано на рис. 2.



*а* *б*

Рис. 2. Изменение структуры поверхности системы Cd-ЛЦУ до (*а*) и после (*б*) термообработки

Из рис. 2 видно, что термообработка приводит к глубокому изменению в топологии поверхности пленочной системы Cd-ЛЦУ.

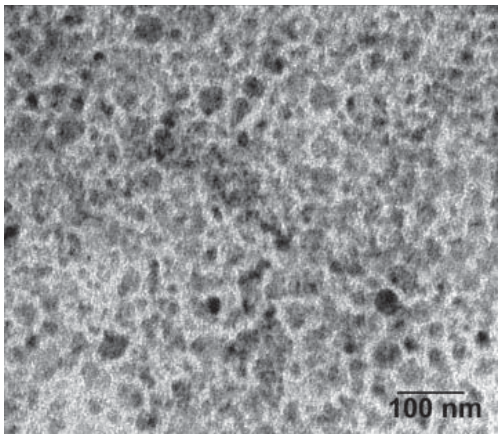
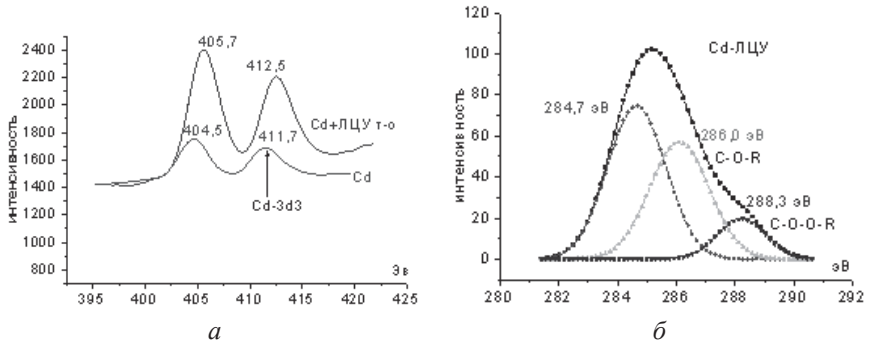



Рис. 3. Структура пленочной системы Cd-ЛЦУ, полученная на просвечивающем электронном микроскопе после отжига

Данная система исследовалась также на просвечивающем электронном микроскопе Jem-2100. На рис. 3 представлена кластерная структура, которая сформировалась в результате термической обработки пленочной системы Cd-ЛЦУ. Полученные экспериментальные данные характерны для твердофазных реакции в тонких пленках, которые сопровождаются перемешиванием фаз. Данная система исследовалась также на просвечивающем электронном микроскопе Jem-2100.

Далее исследования отожженной системы Cd-ЛЦУ. проводились на приборе LAS-3000 («Riber»), оснащенном полусферическим анализатором с задерживающим потенциалом ОРХ-150. Для возбуждения фотоэлектронов использовали рентгеновское излучение алюминиевого анода ($AlK_{\alpha}$ = 1486,6 эВ) при напряжении на трубке 12 кВ и токе эмиссии 20 мА. Калибровку фотоэлектронных пиков проводили по линии углерода С 1s с энергией связи ($E_{св}$) 285 эВ. Результаты представлены на рис. 4.




*а* *б*

Рис. 4. РФЭ-спектры системы Cd-ЛЦУ относительно Cd (*а*) и углерода (*б*)

Стрелкой на рис. 4*а* указан один из максимумов чистого кадмия в состоянии Cd3d3. Верхний спектр на данном рисунке относится к кадмию находящемуся в пленочной системе Cd-ЛЦУ после термообработки. Наблюдается положительный химический сдвиг, равный 0,8 эВ. На спектре углерода наблюдаются два пика который свидетельствует о

возможной реакции присоединения атомов кадмия к линейной цепочке углерода через разрыв π-связи при отжиге.

Химический сдвиг в РФЭ спектрах подтверждается и наблюдается в Рамановских спектрах, полученных на отожженных пленках Cd-ЛЦУ, что показано на рис. 5. Спектр получен на спектрометре LabRam HR800.

Отжиг изменяет и электрические свойства. Вольтамперная характеристика пленки на рис. 6 показывает, что термообработка приводит к увеличению сопротивления с 2,3 до 257,7 Ом.

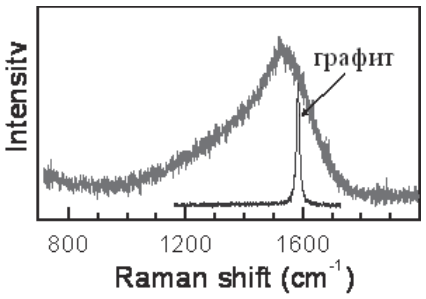



Рис. 5. Рамановский спектр пленочной системы Cd-ЛЦУ после отжига

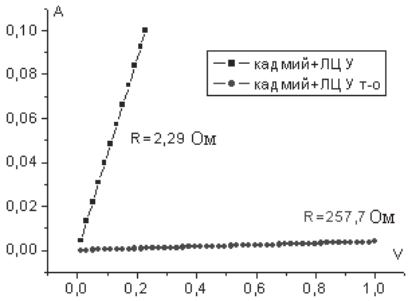
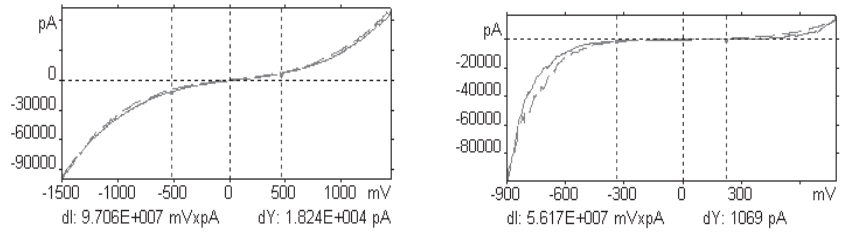



Рис. 6. Изменение вольтамперных характеристик пленочной системы Cd-ЛЦУ до и после отжига

На рис. 7 представлены вольтамперные характеристики системы Cd-ЛЦУ до и после отжига, снятые на сканирующем зондовом микроскопе в туннельном режиме.




*а* *б*

Рис. 7 (Вкладка: стр. IV, рис. 18). Туннельные ВАХ пленочной системы Cd-ЛЦУ до (*а*) и после (*б*) отжига

Вольтамперная характеристика (рис. 7*а*) типична для систем с металлическим типом проводимости, ВАХ (рис. 7*б*) характерна для полупроводников. В нашем случае ВАХ соответствует полупроводнику с дырочной проводимостью.

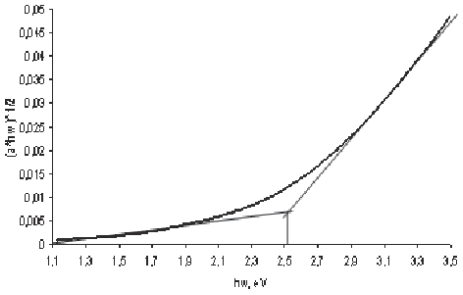


Рис. 8. Определение ширины запрещенной зоны системы Cd-ЛЦУ после термообработки

По краю оптического поглощения (рис. 8) была определена ширина запрещенной зоны исследуемой пленочной системы, которая составила 2,52 эВ.

В наших исследованиях из всех экспериментально изученных металл-углеродных систем система Cd+ЛЦУ имеет лучшие характеристики по фотоактивности. Данная система была применена для создания нелинейного фотоактивного элемента с диодной характеристикой. С этой целью на подложке кремния с n-типом проводимости формировалась двухслойная пленка кадмий-ЛЦУ. Результаты проведенных измерений вольтамперных

характеристик Cd-ЛЦУ/n-Si в темновом режиме и при освещении источником ОВС-1 показаны на рис. 9 и 10.

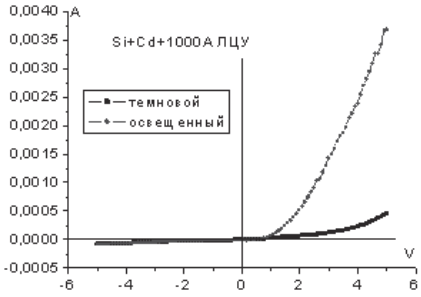



Рис. 9. Фотоотклик системы Si-Cd-ЛЦУ после термообработки

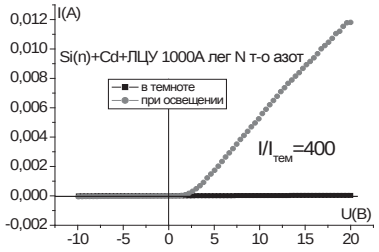



Рис. 10. Фотоотклик системы Si-Cd-ЛЦУ лег. N после термообработки

Для определения времени жизни носителей заряда и быстродействия фоточувствительной системы образец освещается прямоугольными световыми импульсами, излучаемыми светодиодом D, который питается от генератора прямоугольных импульсов. Расчет показывает [3], что время жизни носителей заряда в системе Si(n)+Cd+ЛЦУ1000Å легированный азотом составляет $\tau$ = 2,9 мкс.

Таким образом, синтезированная система Cd-ЛЦУ может быть использована в оптоэлектронике.

## ЛИТЕРАТУРА


1. **De León-Gutiérrez L.R., Cayente-Romero J.J., Peza-Tapia J.M. et al.** // Mater. Lett. 2006. V. 60. N 29−30. P. 3866–3870.
2. **Najdoski M.Z., Grozdanov I.S., Minceva-Sukarova B.** // J. Mater. Chem. 1996. V. 6. N 5. P. 761–764.
3. **Васильев А.И., Смирнов А.В., Кочаков В.Д.** // Вестник «Чувашского государственного педадогического универитета им. И.Я. Яковлева». Сер.: «Естественные и технические науки». 2012. № 3. С. 43–46.

# ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА НИЗКОПЛОТНЫХ УГЛЕРОДНЫХ МАТЕРИАЛОВ ПОЛУЧЕННЫХ ТЕРМООБРАБОТКОЙ ПРОПИТАННЫХ ВОДОЙ ГРАФИТОВЫХ ФОЛЬГ

**Кошина Н.А., Калашник А.В., Архангельский И.В., Ионов С.Г.**
(ФГОУ ВПО «Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова»,
г. Москва, Россия)
e-mail: natali.koshina@gmail.com

Терморасширенный графит (ТРГ), получаемый, как правило, термической деструкцией гидролизованных интеркалированных соединений графита с рядом сильных кислот Бренстеда, достаточно давно вызывает интерес у химиков, физиков и материаловедов. Одним из важных свойств ТРГ является способность при холодной прокатке без связующего образовывать гибкую графитовую фольгу (ГФ), которая находит широкое практическое применение в качестве уплотнительного материала, экранов от электромагнитного излучения, резистивных элементов в гибких электрических нагревателях, газодиффузионных слоях и биполярных пластинах в водородно-воздушных топливных элементах и др. Однако при производстве изделий из ГФ остается большое количество остатков, которые необходимо либо утилизировать, либо вовлекать во вторичный цикл переработки. Целью работы являлась разработка экологически чистых методов вторичной переработки ГФ с применением дистиллированной воды и разбавленных растворов протонных кислот; воды с поверхностно активным веществом (ПАВ) и перекисью водорода и изучение теплофизических и механических свойств полученных материалов. В работе впервые определены оптимальные условия жидкофазной обработки дробленой ГФ в системах: ГФ-вода, ГФ-вода+ПАВ, ГФ-вода+$H_3BO_3$, ГФ-вода+$H_3PO_4$, ГФ-вода+$H_2O_2$ и температурные режимы вспенивания с целью получения минимальной насыпной плотности углеродных материалов. В работе нами были промерены краевые углы смачивания всех исследуемых систем. В качестве тестирующих жидкостей были взяты дистиллированная вода, водный раствор ПАВ (1,6%; Сульфонол-П), водный раствор перекиси водорода $H_2O_2$ (3%), водный раствор ортофосфорной кислоты $H_3PO_4$ (4%) и водный раствор $H_3BO_3$ (4%); исследуемые образцы: высокоориентированный графит УПВ1-ТМО, нитратная и бисульфатная гибкая ГФ.

Показано, что предел прочности при растяжении (σ) и модуль Юнга (E) графитовой фольги из вспененного ТРГ линейно возрастают с увеличением плотности $\sigma(\rho) = k\cdot\rho+b$, причем наблюдается изменение угловых коэффициентов k в уравнениях σ(ρ) в области ρ~1,3 г/см$^3$. Для полученных уравнений значения угловых коэффициентов составляют: $k_1$ = 3,91 МПа·см$^3$/г, $k_2$ = 7,45 МПа·см$^3$/г, $b_1$ = −2,04 МПа, $b_2$ = −6,47 МПа. Также установлено, что начиная с ρ~1,3 г/см3 наблюдается уменьшение упругости графитовой фольги с ростом плотности. Предложена феномелогическая модель объясняющая такое поведение механических свойств новых углеродных материалов. Стоить отметить, что аналогичная зависимость предела прочности на разрыв от плотности наблюдается и для других нанослоистых неорганических материалов, например, для фольги, полученной прессованием ТРГ (излом наблюдается в районе плотности 1,3 г/см$^3$) , и для фольги, полученной прессованием пеновермикулита (излом наблюдается при плотности 1,5 г/см$^3$).

Показано, что температурная зависимость теплоемкости всех исследованных низкоплотных углеродных материалов (НУМ), полученных термодеструкцией пропитанных водой ГФ, описывается уравнением Майера– Келли:

$$C_p(T) = A+BT+CT^{-2}. \qquad (1)$$

Методом термогравиметрического анализа исследовано окисление образцов ГФ, полученной прокаткой без связующего вспененных НУМ в системах ГФ+$H_2O$ и ГФ+$H_3BO_3$.

Показано, что механизм окисления, описывается двумя последовательными стадиями:

- уравнением Праута – Томпкинса реакции n-ого порядка с автокатализом:

$$-\frac{d\alpha}{dt} = A \cdot \exp(-\frac{E_a}{RT}) \cdot (1-\alpha)^n \cdot \alpha^m, \qquad (2)$$

- уравнением реакции n-ого порядка:

$$-\frac{d\alpha}{dt} = A \cdot \exp(-\frac{E_a}{RT}) \cdot (1-\alpha)^n. \qquad (3)$$

Рассчитаны аррениусовские параметры, порядки реакций, а также температуры начала окисления (табл.).

***Таблица***

**Результаты расчета кинетических параметров по кривым окисления.**

| Образец | Кинетическая модель | $E_a$, КДж/моль | logA | Порядок реакции, n | Фактор ветвления, m | Доля реакции |
|---|---|---|---|---|---|---|
| ГФ+$H_2O$ | Bna | 155,4±0,3 | 4,67±0,02 | 0,165±0,004 | 0,027±0,001 | 0,85 |
| | Fn | 201,8±0,5 | 7,05±0,03 | 0,066±0,002 | | 0,15 |
| ГФ+$H_3BO_3$ | Bna | 124,3±0,9 | 2,67±0,04 | 0,23±0,01 | 0,16±0,01 | 0,70 |
| | Fn | 211±4 | 6,9±0,2 | 0,57±0,04 | | 0,30 |

Примечание: Bna, Fn – сокращения, принятые в программе Netzsch «Thermokinetics»; Bna – уравнение Праута – Томпкинса реакции n-ого порядка с автокатализом; Fn – уравнение реакции n-ого порядка

С физической точки зрения уравнение Праута – Томпкинса (2) для исследованной системы говорит о том, что процесс протекает по разветвлённому цепному механизму, по которому существующие активные центры инициируют появление новых. Такой механизм, прежде всего, связан с дефектностью структуры. Поверхность образца ГФ+$H_3BO_3$ в отличие от образца ГФ+$H_2O$ статистически покрыта борным ангидридом и концентрация активных центров мала. Следовательно, до начала процесса активного окисления идет индукционный период (время, в течение которого степень превращения автокаталитической реакции остается ниже уровня чувствительности экспериментальной техники, за который формируется необходимое число активных центров и процесс протекает согласно уравнению Праута – Томпкинса). Уравнение реакции n-ого порядка (3) говорит о том, что реакция начинает идти по всей поверхности. Программа Netzsch «Thermokinetics» позволяет моделировать изотермические процессы. Модельные изотермические кривые для температуры 650°С показали, что степень превращения α = 1% для фольги, выдержанной в воде, достигается через 5,5 мин от начала нагревания, а для фольги, выдержанной в борной кислоте, через 124 мин. На наш взгляд, такая разница является свидетельством наличия индукционного периода при окислении образца с $B_2O_3$.

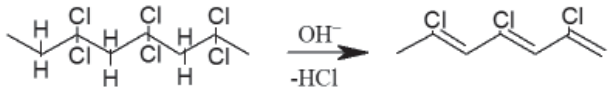
Таким образом, механизмы окисления образцов, выдержанных в дистиллированной воде и растворе борной кислоты, одинаковы; различаются аррениусовские параметры, а также температуры начала окисления и интервалы температур, за которые протекает этот процесс, что мы связываем с наличием у образцов ГФ+$H_3BO_3$ индукционного периода (за счет меньшего количества активных центров на образцах окисление протекает медленнее).

Установлено, что при обработке дробленой графитовой фольги водными растворами слабых протонных кислот с последующим вспенивании и прессованием температура начала окисления новых НУМ смещается на ΔT~100K в случае борной кислоты, на ΔT~110K в случае ортофосфорной кислоты.

# НИЗКОТЕМПЕРАТУРНОЕ ФОРМИРОВАНИЕ УГЛЕРОДНЫХ СТРУКТУР ИЗ РЕАКЦИОННОСПОСОБНЫХ ПОЛИМЕРОВ С СИСТЕМОЙ СОПРЯЖЕНИЯ

**Кряжев Ю.Г.[1, 2], Солодовниченко В.С.[2], Мартыненко Е.С.[2], Арбузов А.Б.[2], Протасова О.В.[2], Дроздов В.А.[1, 2], Лихолобов В.А.[1, 2]**
([1]ФГБУН Омский научный центр СО РАН, г. Омск, Россия;
[2]ФГБУН Институт проблем переработки углеводородов СО РАН, г. Омск, Россия)
e-mail: kriaghev@ihcp.ru

Ранее [1, 2] сообщалось, что реакционноспособные полимеры с системой сопряжения (ПСС)-полихлорвинилены – обладают способностью к трансформации в $sp^2$-углеродные структуры при необычно низких температурах (200–400°С). Известно, что термообработка карбоцепных ПСС при температурах 450–600°С образуют углеродные материалы за счет межцепной конденсации макромолекул с замыканием в конденсированные ароматические системы [3]. Полихлорвинилены-ПСС с атомами Cl в качестве боковых заместителей при полиеновой цепи, были получены нами при дегидрохлорировании карбоцепных хлорполимеров винилового ряда, содержащих в среднем более одного атома хлора в элементарном звене, таких как полимеры и сополимеры винилиденхлорида, хлорированный поливинилхлорид (ХПВХ) в присутствии щелочей в органических средах [1, 2] по следующей принципиальной схеме (на примере поливинилиденхлорида):




поливинилиденхлорид полихлорвинилен

Повышенная реакционная способность атома Cl при кратной связи C=C подтверждается проведенными В.В. Воеводским и В.В. Веденеевым [4] расчетами энергий диссоциации связей C-Cl. Очевидно, что подвижность атомов Cl при цепи сопряженных кратных связей должна возрастать вследствие стабилизации свободных радикалов или ионов, образующихся при распаде связи C-Cl.

Настоящая работа посвящена углубленному исследованию процессов образования полихлорвиниленов и их низкотемпературной карбонизации с применением методов УФ-спектроскопии, спектроскопии КР и просвечивающей электронной микроскопии высокого разрешения. В качестве исходного полимерного материала использовали ХПВХ с содержанием Cl 61,5% масс.

Исследование методом УФ-спектроскопии осуществляли на спектрофотометре UV2501PC фирмы «Shimadzu» в диапазоне 190–900 нм с шагом 1 нм.

Спектры КР записывали на дисперсионном спектрометре DXR Smart Raman фирмы «ThermoScientific», снабженном приставкой для регистрации обратно рассеянного света, в диапазоне 50–3400 $см^{-1}$. В качестве детектора применяли матрицу прибора с зарядовой связью (ПЗС-матрица). Длина волны возбуждающего лазерного излучения для образца 10 составляла 780 нм; для образцов 11, 12 – 633 нм. Мощности лазера соответственно были 24 и 8 мВт. Оцененное спектральное разрешение было 2,4–4,4 $см^{-1}$, диаметр лазера – 3,1 мкм.

Просвечивающую электронную микроскопию высокого разрешения осуществляли на приборе JEM 2100 «JEOL» (ускоряющее напряжение 200 кВ, разрешение по кристаллической решётке 0,14 нм) с энергодисперсионным рентгеновским спектрометром INCA-250 «Oxford Instruments».

Термообработку полученных ПСС осуществляли в трубчатой печи SNOL 7,2/1100 в токе $CO_2$ при 200°С в течение 1 ч, а затем при 400°С в течение 1 ч.

Для исследования процессов формирования ПСС методом УФ-спектроскопии пленку исходного ХПХВ толщиной от 20 нм до 5 мкм наносили «сухим» методом на кремниевую подложку из разбавленных растворов полимера ($10^{-4}$–$10^{-2}$% масс.) в тетрагидрофуране с выдержкой при 50°С до постоянной массы. Дегидрохлорирование нанесенного полимера с целью синтеза полихлорвинилена осуществляли путем обработки насыщенным раствором КОН в смеси изопропанол-диметилсульфоксид 5:1 при 20°С.

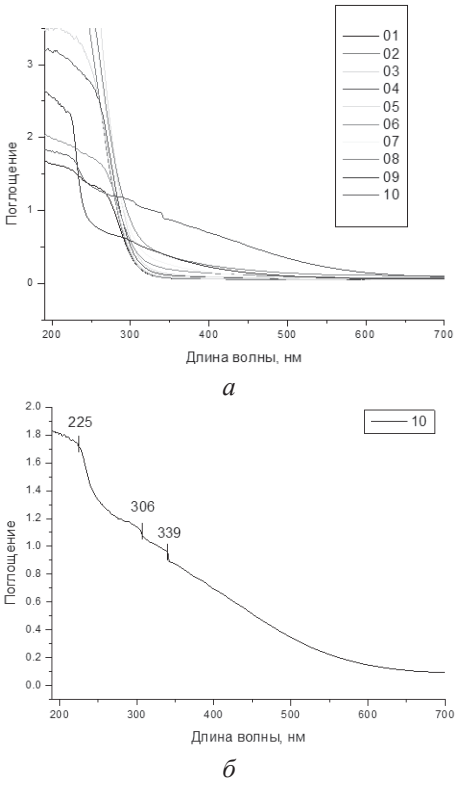
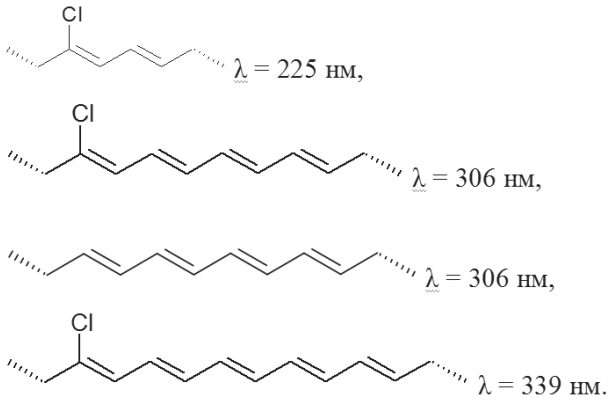



Рис. 1 (Вкладка: стр. IV, рис. 19). Результаты исследования методом УФ-спектроскопии процесса формирования полисопряженных структур при дегидрохлорировании ХПХВ. Спектры поглощения пленок ХПВХ (*а*): исходной (01) и подвергнутых дегидрохлорированию за разные промежутки времени: 02 – 0,5 мин; 03 – 1 мин; 04 – 3 мин; 05 – 5 мин; 06 – 10 мин; 07 – 20 мин; 08 – 25 мин; 09 – 30 мин; 10 – 30 мин (без подложки). Спектр поглощения образца 10 (*б*), 30 мин дегидрохлорирования (без подложки)

Образование полисопряженных систем в полимерном слое в процессе дегидрохлорирования ХПХВ подтверждается результатами УФ-спектроскопии. Так, изменения в структуре начинают проявляться при времени дегидрохлорирования более 20 мин (рис. 1*а*), что выражается в увеличении поглощения в области 300–500 нм. После 30 мин дегидрохлорирования регистрируются полосы поглощения при 225; 306 и 339 нм, соответствующие $\pi \rightarrow \pi^*$ электронным переходам молекул, в структуре которых присутствуют сопряженные связи С=С (рис. 1*б*). Исходя из известного правила Вудворда-Физера, можно рассчитать количество сопряженных связей С=С в молекуле [5]. Так, полоса поглощения при 225 нм относится к электронному переходу $\pi \rightarrow \pi^*$ в молекуле, содержащей 2 сопряженных связи С=С, а при 306 и 339 нм – 5 и 6 сопряженных С=С связей соответственно. Возможные структуры молекул приведены ниже:




Формирование углеродных структур при термообработке полихлорвиниленов, образующихся при дегидрохлорировании ХПХВ, было исследовано методами спектроскопии КР и просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ). Результаты ПЭМ показали, что полученные образцы представляют собой $sp^2$-углеродный материал и имеют однотипную морфологию первичных частиц и структуру графеновых слоёв. В образцах наблюдаются конгломераты частиц произвольной формы. Размер первичных частиц варьируется в диапазоне от 50 до 1000 нм. Как видно из рис. 2, на тонких участках образца проявляется структура графеновых слоёв, обладающая высокой степенью разупорядоченности. Локальный анализ различных участков углеродного композита подтверждает формирование углеродного материала с содержанием С 97% масс.

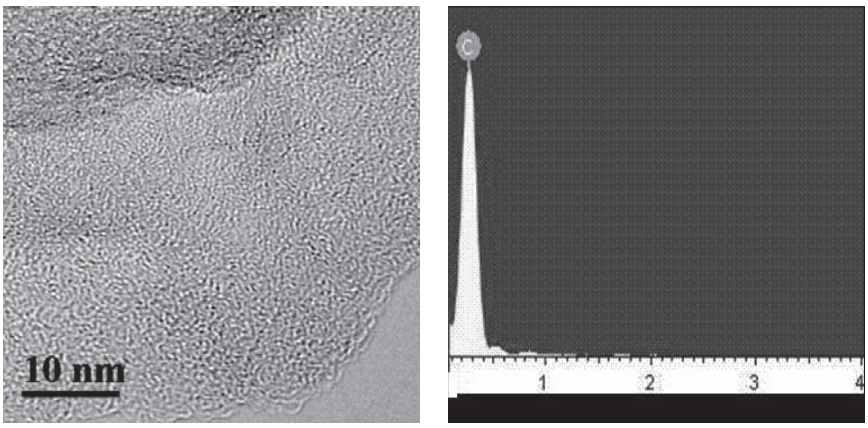



Рис. 2. ПЭМ-ЭДС углеродного слоя, полученного термообработкой покрытия на основе дегидрохлорированного ХПВХ

Исследование образцов методом спектроскопии КР также показывают, что в процессе низкотемпературного синтеза углеродных структур при нагреве дегидрохлорированного ХПХВ происходит образование сильно разупорядоченного углерода.

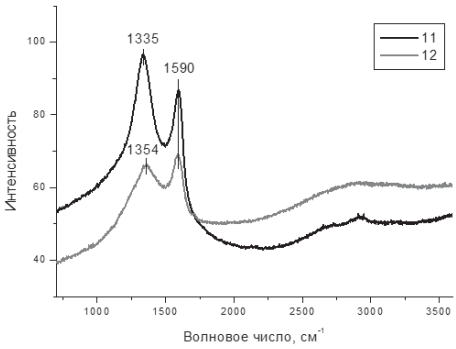



Рис. 3. Спектры КР продуктов термообработки полихлорвиниленов, полученных при различном времени дегидрохлорирования ХПХВ:
образец 11 – 10 мин;
образец 12 – 30 мин

На рис. 3 представлены КР спектры образцов углеродных слоев, полученных термообработкой полихлорвиниленов, которые были получены дегидрохлорированием хлорполимера в течение 10 и 30 мин соответственно. В спектрах проявляются 2 интенсивные полосы, характерные для углеродных материалов и получившие в литературе названия G-полоса (1590 $см^{-1}$) и низкочастотная D-полоса. В табл. приведены интенсивности этих полос и их отношение. Для образца, полученного при меньшем времени дегидрохлорирования ХПХВ, отношение интенсивности D-полосы к интенсивности G-полосы превышает 1, что, согласно литературным данным [6], указывает на более высокую аморфизацию углеродного материала по сравнению с тем, который получен при большей глубине дегидрохлорирования исходного полимера.

***Таблица***

**Интенсивности D- и G-полос продуктов термообработки полихлорвиниленов**

| Длина волны лазера, нм | Интенсивность | | Отношение интенсивностей D- и G-полос |
|---|---|---|---|
| | G-полоса | D-полоса | |
| Образец 11 | | | |
| 633 | 42,645 | 52,453 | 1,23 |
| Образец 12 | | | |
| 633 | 22,874 | 21,556 | 0,94 |

Полученные данные позволяют утверждать, что в выбранных нами условиях формирование углеродных структур из полихлорвиниленов начинается уже при 200 °С, получая существенное развитие уже к 400°С. По нашему мнению, использование реакционноспособных ПСС в качестве прекурсоров углеродных материалов значительно

расширяет возможности модифицирования последних путем встраивания в их структуру различных добавок в мягких температурных условиях. Это было продемонстрировано на примерах синтеза нанокомпозитов с распределенными в объеме аморфной углеродной матрицы наночастицами переходных металлов [2] и глобулярного углерода [7].

## ЛИТЕРАТУРА


1. **Кряжев Ю.Г., Солодовниченко В.С., Антоничева Н.В. и др.** // Физикохимия поверхности и защита материалов. 2009. № 4. С. 366–370.
2. **Кряжев Ю.Г., Солодовниченко В.С., Аникеева И.В.** // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 2013. Т. 56. Вып. 7. С. 90–94.
3. **Берлин А.А. и др.** Химия полисопряженных систем. М.: Химия. 1972. 271 с.
4. **Воеводский В.В., Веденеев В.И.** // Журнал физической химии. 1956. Т. 30. № 4. С. 789–793.
5. **Преч Э., Бюльманн Ф., Аффольтер К.** Определение строения органических соединений. М.: Мир : Бином. 2006. 440 с.
6. **Букалов С.С.** // Российский химический журнал. 2006. № 1. С. 83–91.
7. **Аникеева И.В., Кряжев Ю.Г., Солодовниченко В.С., Дроздов В.А.** // Химия твердого топлива. 2012. № 4. С. 70–73.

# ПОЛИТИПЫ И ДВОЙНИКИ В СИСТЕМЕ АЛМАЗ-ЛОНСДЕЙЛИТ

**Кульницкий Б.А., Пережогин И.А., Бланк В.Д.**
(ФГБНУ «Технологический институт сверхтвердых и новых углеродных материалов»,
г. Москва, г. Троицк, Россия)
e-mail: boris@tisnum.ru

В условиях термобарической обработки из графита был получен порошок, содержащий алмаз и лонсдейлит или гексагональный алмаз. Структуру полученного материала исследовали методами высокоразрешающей электронной микроскопии и EELS. Показано, что материал кроме алмаза содержит крупные фрагменты лонсдейлита размером до десятков ангстрем. Обнаружены политипы в алмазе 4H и 6H. Исследованы некогерентные двойниковые границы в структуре алмаза. Фрагменты лонсдейлита, находящиеся по разные стороны от таких границ могут рассматриваться как находящиеся по отношению друг к другу в двойниковой ориентировке. Плоскостями двойникования лонсдейлита могут являться плоскости $(3\bar{3}08)_{hcp}$ или $(\bar{3}304)_{hcp}$.

Гексагональный алмаз – лонсдейлит – одна из форм углерода была синтезирована Банди и Каспером [1] в лабораторных условиях при статическом давлении, превышающем 13 ГПа при температуре выше 1000°С. Кристаллическая структура лонсдейлита – гексагональная с параметрами a = 2,52 Å и c = 4,12 Å. Отличие алмаза от лонсдейлита заключается в нарушении упаковки слоев. Кристаллическая решетка алмаза обозначается 3C и представляет собой последовательность слоев ABCABC, тогда как кристаллическая решетка лонсдейлита обозначается как 2H и имеет последовательность слоев ABAB. Дефекты упаковки, возникающие в решетке алмаза в процессе роста, содержат прослойки лонсдейлита. Теоретическая плотность лонсдейлита такая же, как и у алмаза 3,51 г/см$^3$. Впервые в природе лонсдейлит был обнаружен в метеорите в 1899 г., а расшифрован значительно позже. Сегодня в лабораторных условиях лонсдейлит получают одновременно с алмазом при высоких статических [2] и динамических давлениях и температурах. В качестве исходного материала обычно используют графит. Лонсдейлит получали также при термобарической обработке и из других исходных углеродных материалов. В [3] следы лонсдейлита были обнаружены в алмазе в результате нагрева. Поскольку лонсдейлит, как в полученный в лабораторных условиях, так и обнаруженный в метеоритах, присутствует обычно в малых количествах и всегда в окружении алмаза, остается много вопросов, касающихся его структурных особенностей.

В настоящей работе методами высокоразрешающей электронной микроскопии исследовали особенности структуры лонсдейлита, полученного при термобарической обработке графита. Поликристаллический порошок, содержащий наряду с алмазом еще и лонсдейлит, был синтезирован из натурального очищенного хорошо кристаллизованного графита (из Завальевского месторождения). Эксперименты проводили при давлении 7–9 ГПа и в области температур 1170–1470К. Электронно-микроскопические исследования проводили на приборе JEM-2010, оборудованном EELS-приставкой.

Исследования показали, что в результате термобарической обработки был получен порошок, частицы которого в большинстве своем содержали алмаз. Реже встречались частицы, в которых внутри алмаза присутствовали слои лонсдейлита. Одна из таких частиц показана на рис. 1. Ось зоны [110]. Видны две системы плоскостей {111} с межплоскостным расстоянием 0,206 нм. Плоскости $(1\bar{1}1)$ и $(1\bar{1}\bar{1})$ алмаза составляют угол в 70°. Прерывистые черные линии показывают изменение структуры, вызванное дефектами упаковки. Прямоугольниками обозначены фрагменты лонсдейлита. Кроме того, на рис. 1 обозначена звездочками некогерентная двойниковая граница. Отличие такой границы от традиционных двойников заключается в том, что нет четкой границы, а есть изломанные линии, обозначенные

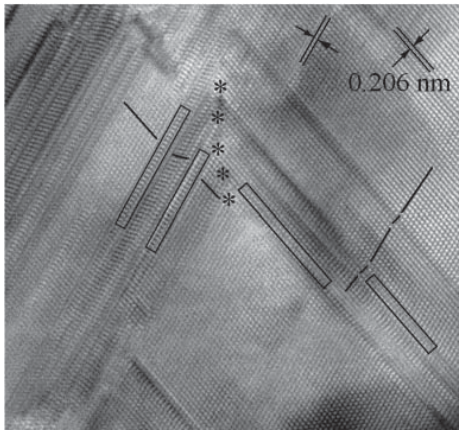



Рис. 1. Структура алмаз-лонсдейлит. Ось зоны [110]. Видны две системы плоскостей {111} с межплоскостным расстоянием 0,206 нм. Прерывистые черные линии показывают изменение структуры, вызванное дефектами упаковки. Прямоугольниками обозначены фрагменты лонсдейлита. Звездочками отмечена некогерентная двойниковая граница

звездочками. Параллелограммами и прямоугольниками обозначены фрагменты образца с решеткой алмаза и лонсдейлита, соответственно. Прямоугольные фрагменты лонсдейлита развернуты на угол в 70°. В такой конструкции они могли бы быть получены зеркальным отражением от плоскости, симметрично расположенной между соседними плоскостями {111} в кристалле алмаза. С учетом оси эоны [110] плоскостью зеркального отражения для лонсдейлита могла являться плоскость $(3\bar{3}08)$ в ГПУ-координатах или (101) в ГЦК-координатах, или $(\bar{3}304)$, соответствующая (010) в ГЦК-координатах. Действительно, она принадлежит оси зоны $[110]_{hcp}$ и составляет углы в 35,30° и 35,25° с $(001)_{hcp}$ и $(\bar{3}302)_{hcp}$, соответственно. Установленные плоскости двойникования $(3\bar{3}08)_{hcp}$ и $(\bar{3}304)_{hcp}$ не являются характерными для кристаллов с ГПУ кристаллической решеткой. Нам известен только один пример существования такого двойникования: в магнии встречается плоскость двойникования $\{30\bar{3}4\}$.

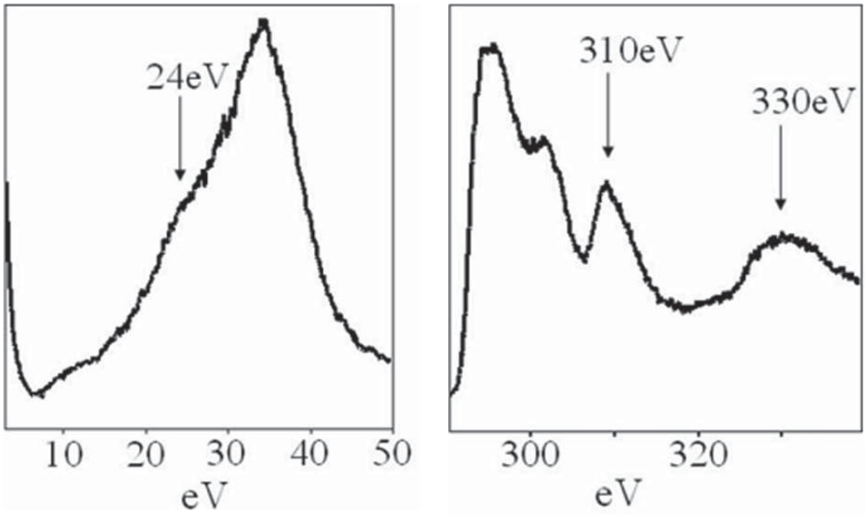
Иногда кроме отдельных слоев лонсдейлита в упаковке алмаза встречались и довольно крупные фрагменты лонсдейлита. Упаковка СВСВСВС соответствует прослойке лонсдейлита.

Кроме лонсдейлита были обнаружены политипы 4Н (периодически повторяющиеся слои СВСА принято называть 4Н политипами в алмазе) и 6Н (последовательность слоев АВСАСВАВСАСВ). Известно, что в разных условиях получают разные политипы в алмазе. Образование политипов зависит от условий роста. В порошках, полученных взрывом, присутствуют, главным образом, 6Н политипы алмаза.

В процессе нагрева в кристалле возникают термоупругие волны и фононный газ. Известно, что плотность энергии фононного газа увеличивается с ростом температуры в биквадратичной пропорции. Частотный спектр ограничен частотой Дебая. Выше температуры Дебая в большинстве своем длины волн фононов не превышают нескольких межатомных расстояний, тогда как при низких температурах длины волн в сотни раз больше. В настоящей работе температура внутри камеры высокого давления была существенно меньше температуры Дебая, но следует учесть, что температура Дебая зависит от размера и формы частиц и уменьшается с уменьшением размера частиц. Поэтому появление 2Н, 4Н и 6Н политипов алмаза может быть связано с фононными волнами вблизи температуры Дебая, которые могут отличаться друг от друга и составлять несколько межплоскостных расстояний.

Методами EELS исследован плазмонный спектр лонсдейлита (рис. 2). Этот спектр отличается от соответствующего пика алмаза тем, в районе точки 24 эВ в спектре есть дополнительная особенность: в случае лонсдейлита центральный пик слегка смещается влево, тогда как особенность спектра в районе 24 эВ у алмаза – ярко выраженное плечо, а у лонсдейлита оно практически незаметно [4].

Механизм двойникования связан с деформацией элементарной кристаллической ячейки под влиянием внешней действующей силы, что приводит к изменению ориентации различных частей кристалла. В реальности развитие деформации возникает как появление и последовательное распространение слоев двойниковой компоненты в исходном кристалле. Двойникование можно рассматривать и как структурообразующую операцию. В этом случае слои, созданные в результате двойникования, могут образовать новую структуру.




*а* *б*

Рис. 2. EELS спектры, полученные с частицы лонсдейлита: *а* – спектр малых потерь энергии (плазмонов); пик расположен в точке 34 eV; плечо в районе 24 eV показано стрелкой; *б* – тонкая структура вблизи К-края поглощения

Таким образом, при обработке в условиях высокими давлениями и высокими температурами лонсдейлит получают в диапазоне давлений 7–13 ГПа, температур 1170–1470K. Все говорит о серьезной пластической деформации во время обработки. Т. е. одновременное воздействие давления, деформации и температуры создает лонсдейлит. При более высоких температурах 1470K и дальше лонсдейлита нет, т. е. происходит отжиг дефектов в сжатом состоянии. Что касается отжига алмазного порошка в вакууме при температуре 1970K, то в этом случае происходят нарушения в решетке алмаза, и структура сваливается в разные стороны: более всего в графит, фрагментами – в лонсдейлит. Отжиг в сжатом состоянии убирает дефекты и создает чистый алмаз, тогда как отжиг несжатого алмаза, наоборот, создает в нем дефекты.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Смесь кубического и гексагонального алмаза получена в результате термобарической обработки графита. Гексагональный алмаз (лонсдейлит) представлял собой как прослойки внутри алмазных частиц, так и отдельные частицы размерами до десятков ангстрем. Структуру полученного материала исследовали методами высокоразрешающей электронной микроскопии и EELS. Обнаружены некогерентные двойниковые границы в структуре алмаза. Фрагменты лонсдейлита, находящиеся по разные стороны от таких границ, могут рассматриваться как находящиеся по отношению друг к другу в двойниковой ориентировке. Определена плоскость двойникования лонсдейлита.

## ЛИТЕРАТУРА

1. **Bundy F.P., Kasper J.S.** // J. Chem. Phys. 1967. V. 46. N 9. P. 3437–3446.
2. **Denisov V.N., Mavrin B.N., Serebryanaya N.R. et al.** // Diamond and Related Materials. 2011. V. 20. N 7. P. 951–953.
3. **Blank V.D., Kulnitskiy B.A., Nuzhdin A.A.** // Diamond and Related Materials. 2011. V. 20. N 10. P. 1315–1318.
4. **Kulnitskiy B.A., Perezhogin I.A., Dubitsky G.A., Blank V.D.** // Acta Cryst. B. 2013. V. 69. Part 5. P. 474–479 (doi: 10.1107/S2052519213021234).

# ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ КАРБОНИЛОВ МОЛИБДЕНА, ХРОМА И ВОЛЬФРАМА НА РОСТ МАССИВОВ ОРИЕНТИРОВАННЫХ УГЛЕРОДНЫХ НАНОТРУБОК

**Куреня А.Г., Абрамов П.А., Окотруб А.В., Булушева Л.Г.**
(ФГБУН Институт неорганической химии им. А.В. Николаева СО РАН,
г. Новосибирск, Россия)
e-mail: Kurenya@gmail.com

Получение массива ориентированных углеродных нанотрубок (УНТ) на поверхности подложки возможно с помощью метода химического осаждения из газовой фазы в присутствии катализатора (CCVD). Этот метод характеризуется большим набором параметров (температура, скорость потока газа носителя, состав реакционной смеси, подложка, частота и длительность впрыска прекурсора в реактор), подбор, которых позволяет управлять процессом роста ориентированных углеродных нанотрубок.

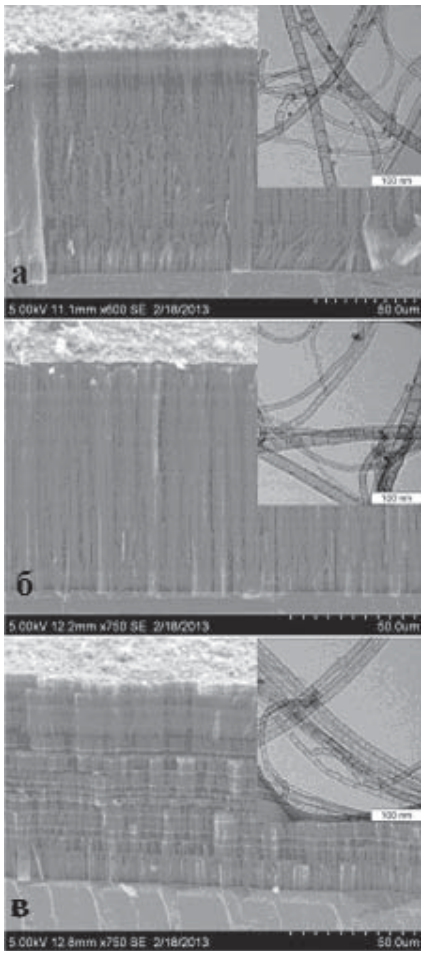



Рис. РЭМ-изображение массива ориентированных углеродных нанотрубок, выращенных на кремниевой подложке путем пиролиза раствора ферроцена в ацетонитриле, с добавлением $Mo(CO)_6$ (*а*), $W(CO)_6$ (*б*), и $Cr(CO)_6$ (*в*). На вставке представлено ТЭМ изображение азотсодержащих УНТ

Синтез осуществлялся в проточном химическом реакторе при разложении паров реакционной смеси – жидкого углеродсодержащего вещества (толуол, ацетонитрил, этанол и др.) с растворённым в нём источником катализатора, в качестве которого использовался ферроцен. Пары реакционной смеси, попадают с потоком газа носителя в реакционную зону реактора, разогретую до температуры синтеза (750–950°C). Ферроцен под действием температуры разлагается на кремниевой подложке с образованием наночастиц железа. Наночастицы железа служат центрами зарождения и последующего роста углеродных нанотрубок. Для улучшения качества образцов применяют различные методики. Одной из таких методик является внесение карбонильной группы в процесс синтеза.

Внедрение карбонильной группы в процесс синтеза осуществлялось путем добавления карбонилов металлов (Mo, Cr и W) в количестве 0,75 весовых процента в 2-х процентный раствор ферроцена в ацетонитриле. Синтез проводился в стандартном газофазном химическом реакторе при температуре 800°C и скорости потока газа носителя 200 мл/мин. В качестве подложек использовались пластины монокристаллического кремния размером 10×10 мм. Подложки размещались на кварцевой лодочке в центре реактора. Прекурсор подавался в объем реактора в виде аэрозоли при помощи инжектора. В результате синтеза на поверхности подложек оседал плотный слой бархатисто черного цвета по структуре напоминающий сажу.

Полученные образцы исследовались методами сканирующей (РЭМ) и просвечивающей (ПЭМ) электронной микроскопии, а так же была измерена их автоэлектронная эмиссия электронов с поверхности образцов. РЭМ микрофотографии полученных образцов представлены на рис. Так же на рис. сделаны вставки просвечивающей электронной микроскопии высокого разрешения.

Из микрофотографий видно, что полученные образцы состоят из УНТ, ориентированных перпендикулярно подложке. Так же видно, что толщина массива УНТ практически не изменяется и составляет ~100 мкм. Диаметр УНТ варьировался от 10 до 40 нм (ПЭМ анализ). Средний диаметр азотсодержащих УНТ, полученных при соответствующих условиях без добавления карбонилов составляет 60–80 нм. Полученный результат говорит об уменьшении среднего диаметра УНТ полученных при использовании карбонилов металлов по сравнению с азотсодержащими нанотрубками без карбонилов.

# КВАНТОВО-ХИМИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ ФТОРОГРАФЕНОВ

**Львова Н.А.[1], Ананьина О.Ю.[2]**
([1]ФГБНУ «Технологический институт сверхтвердых и новых углеродных материалов»,
г. Москва, г. Троицк, Россия;
[2]Запорожский национальный университет, г. Запорожье, Украина)
e-mail: nlvova@tisnum.ru, ananyina@znu.edu.ua

Наноструктуры на основе графена являются предметом интенсивных исследований последнего десятилетия вследствие их примечательных электронных и механических свойств. Особенный интерес представляет химическая функционализация графена, позволяющая модифицировать его энергетический спектр [1]. Фтор, наряду с водородом, является элементом, позволяющим преобразовать бесщелевой чистый графен в полупроводниковый материал [2].

Недавно показана возможность химической модификации графена и мультиграфена в водном растворе плавиковой кислоты [3, 4]. Однако механизм фторирования для данного процесса недостаточно исследован. В диапазоне концентраций водных растворов HF 3–7% максимальное число $n$ молекул HF, объединенных водородными связями в ассоциаты, соответствует $n$~2 [4]. Процесс диссоциации приводит к образованию положительных и отрицательных ионов согласно реакции: $2HF \leftrightarrow FHF^- + H^+$. В водном растворе положительные и отрицательные ионы могут присоединиться как к отдельным молекулам воды, так и их ассоциатам. Кроме того, диссоциация отдельных молекул HF приведет к образованию отрицательных ионов фтора с последующим формированием их ассоциатов с молекулами воды. В данной работе изучалась адсорбция ионов и ассоциатов на поверхности упорядоченного листа графена, а также графена, содержащего межзеренную границу. Моделирование проводилось с использованием полуэмпирических расчетных схем, входящих в программный пакет MOPAC2012 [5]. В качестве модельных объектов использовались кластеры $C_{96}H_{24}$ и $C_{97}H_{24}$, оборванные связи на краях кластеров были насыщены атомами водорода.

В начальном состоянии, ионы и молекулы находились далеко от поверхности кластера. Для исследования процессов адсорбции использовался расчет координаты реакции, в качестве которой было выбрано расстояние между ионом фтора и одним из атомов углерода на поверхности. В результате моделирования адсорбции иона $FHF^-$ на поверхности кластера упорядоченного графена $C_{96}H_{24}$ было получено метастабильное состояние, в котором ион, не теряя своей целостности, адсорбируется на поверхности. Ион фтора образует химическую связь с атомом углерода поверхности графена, оставаясь связанным водородной связью с молекулой HF. Энергия активации $E_{act}$ образования метастабильного состояния составляет 1,01 эВ, энергия связи иона $FHF^-$ с поверхностью кластера 0,31 эВ. Таким образом, понижение полной энергии системы «кластер+ион» вследствие образования связи C-$F^-$, сопровождающееся насыщением избыточным электроном оборванной связи на атоме углерода графена, частично компенсируется возрастанием энергии вследствие ослабления связи $F^-$-HF (порядок связи уменьшается от 0,48 до 0,05), повышением энергии отталкивания электронов, локализованных на графене и возникшими напряжениями в решетке графена. Энергия связи нейтрального атома и отрицательного иона фтора с графеновым листом, рассчитанные в настоящей работе, составляет 1,62 и 1,40 эВ соответственно. Моделирование адсорбции ассоциата, состоящего из иона фтора и молекулы воды, проводилось для устойчивого начального состояния $H_2OF^-$, в котором $F^-$ образует связь с одним из атомов водорода. Для такого процесса $E_{act}$ = 0,27, $E_b$ = 0,31 эВ. В результате адсорбции фтор образует химическую связь с одним из атомов углерода кластера, оставаясь слабо связанным также с H. Энергия активации десорбции нейтральной молекулы воды ($F^-$ остается на кластере) равна 0,27 эВ.

При моделировании ассоциата, состоящего из молекулы воды и иона $FHF^-$, различались две начальные конфигурации $H_2OFHF^-$: один ион фтора образовывал связь с одним атомам водорода из молекулы воды, или два иона фтора соединялись с двумя атомами H. Энергия ассоциата во второй конфигурации на 0,56 эВ ниже, чем в первой. Расчеты показали, что объединение иона $FHF^-$ в ассоциат с одиночной молекулой воды (конфигурация 1) не изменяет значения $E_{act}$. Для конфигурации 2 $E_{act}$ = 0,87 эВ, что на 0,14 эВ меньше, чем для адсорбции иона $FHF^-$. Адсорбция одиночного отрицательного иона фтора на электрически нейтральной поверхности кластера графена приводит к формированию высокоэнергетичных орбиталей. Высшая занятая орбиталь соответствует энергии −3,31 эВ, в исходном кластере графена это значение −8,48 эВ. Заряд на адсорбированном ионе фтора равен −0,215 e, однако суммарный заряд на ближайших к нему 24 атомах углерода равен −0,280 e. Таким образом, отмечается оттягивание избыточного отрицательного заряда от адсорбированного фтора к краям кластера. В экспериментах по фторированию в водных растворах FH [3, 4] пленки графена находились на кремниевой подложке, покрытой слоем $SiO_2$. Согласно работе [6], дефекты на поверхности подложки из $SiO_2$ формируют примесные состояния в энергетическом спектре графена. Молекулы воды, находящиеся между графеном и подложкой, создают локальные электростатические поля, что может приводить к сдвигу примесных зон и *p*-допированию графена. В результате избыточный электрон может быть захвачен на дефектные состояния, локализованные на подложке. Для нейтральной системы энергия десорбции ассоциата $H_2OHF$ от поверхности кластера с атомом фтора равна 0,14 и 0,05 эВ (конфигурации 1, 2). Десорбция молекулы воды от нейтрального атома фтора на поверхности кластера нуждается в малой энергии активации 0,01 eV. Далее было изучено влияние наличия адсорбированных нейтральных атомов фтора на энергетические характеристики адсорбции $H_2OFHF^-$. В результате расчетов было получено значение $E_{act}$ = 0,09 эВ, что существенно ниже $E_{act}$ для чистой поверхности кластера. Таким образом, наличие хемосорбированного фтора на поверхности графена снижает энергию активации для адсорбции последующих ионов.

Исследование адсорбции ассоциатов на поверхность кластера чистого графена $C_{97}H_{24}$ с межзеренной границей (угол относительного вращения соседних зерен 16°) показало, что наиболее активным центром адсорбции является атом кластера в составе восьмиугольника, образующий две связи с соседними атомами и имеющий оборванную связь. Для данного атома значения $E_{act}$ адсорбции $H_2OFHF^-$ в различных конфигурациях равны 0,55 и 0,88 эВ. В результате образуется состояние, в котором ион фтора хемосорбируется на кластере, связь между $F^-$ и фрагментом $H_2OHF$ разрывается. Следует отметить, что, как и в случае упорядоченного графена, присоединения атомов H и O не происходит. Проведенные расчеты энергетических характеристик адсорбции ионов $F^-$ $FHF^-$, а также иона гидроксония позволяют сделать заключение о возможных механизмах функционализации графена в водных растворах плавиковой кислоты.

## ЛИТЕРАТУРА


1. **Boukhvalov D.W., Katsnelson M.I.** // J. Phys.: Condens. Matter. 2009. V. 21. P. 344205.
2. **Ribas M.A., Singh A.K., Sorokin P.B., Yakobson B.I.** // Nano. Res. 2011 V. 4. P. 143.
3. **Nebogatikova N.A., Antonova I.V., Volodin V.A., Prinz V.Ya.** // Physica E. 2013. V. 52. P. 106.
4. **Nebogatikova N.A., Antonova I.V., Prinz V.Ya. et al.** // Nanotechnologies in Russia. 2014. V. 9. P. 51.
5. **Stewart J.J.P.** MOPAC2012. Stewart Computational Chemistry. Version 12.357W, 14.083W: [Электронный ресурс]. URL: http://OpenMOPAC.net.
6. **Wehling T.O., Lichtenstein A.I., Katsnelson M.I.** // Appl. Phys. Lett. 2008. V. 93. P. 202110.

# ЛЕЗВИЙНЫЕ АВТОКАТОДЫ ИЗ ТРГ

**Макарова О.Э., Шешин Е.П.**
(ФГАОУ ВПО «Московский физико-технический институт (государственный университет», г. Долгопрудный, Московская обл., Россия)
e-mail: oksa.makarova@gmail.com

На сегодняшний день актуальной задачей является создание и введение в пользование энергосберегающих, долговечных и экологически безопасных источников света. Этим требованиям соответствуют катодолюминесцентные лампы, принцип действия которых основан на явлении автоэлектронной эмиссии. Благодаря ряду достоинств, среди которых можно выделить низкую потребляемую мощность, широкий температурный диапазон, высокое быстродействие и благоприятный для визуального восприятия спектральный состав, а также отсутствие проблем при утилизации, эти источники могут применяться в качестве осветительных ламп, элементов подсветки дисплеев, резервного освещения.

В технологии изготовления автоэмиссионного катода целесообразно использовать наноструктурированные углеродные материалы, такие как фуллерены, нанотрубки, углеродные волокна, графиты, т. к. изготовленные из них катоды долговечны, термостойки, а также экономичны. Наноуглеродные материалы устойчивы к бомбардировке ионами остаточных газов, что немаловажно при работе приборов в условиях технического вакуума и высоких напряжений.

Одной из наиболее важных характеристик автокатодов является максимально достижимое значение автоэмиссионного тока. Эта величина зависит от плотности тока и от площади эмитирующей поверхности. Увеличение плотности автоэмиссионного тока происходит при уменьшении значений работы выхода электронов материала катода, а также при увеличении напряженности поля. Известно, что малыми значениями работы выхода обладают материалы на основе тугоплавких металлов переходных групп, для длительного существования которых идеальными условиями являются очень низкие температуры и абсолютный вакуум. В реальных условиях такие катоды быстро разрушаются, и их возобновление возможно лишь за счет процесса термодиффузии, который возможно активировать только при повышенных температурах. Увеличение же напряженности поля ограничивается механической прочностью материала катода. Таким образом, наиболее перспективным способом увеличения эмиссионного тока является увеличение площади эмитирующей поверхности, что становится выполнимым в случае использования лезвийных и многолезвийных катодов.

В данной работе в качестве материала катода был использован терморасширенный графит (ТРГ). Терморасширенный графит изготавливается из графита путем его быстрого нагрева и последующей прессовки. Автоэмиссионные свойства катода, такие как величина эмиссионного тока, стабильность работы катода, во многом определяются микроструктурой его эмитирующей поверхности, поэтому важным этапом является предварительная обработка материала. Для получения равномерной эмитирующей поверхности используются различные методы механической и термической обработки. В данной работе использовалась обработка катода коронным разрядом.

Целью данной работы является изучение свойств лезвийного катода, изготовленного из ТРГ. В ходе эксперимента был изготовлен катодно-модуляторный узел (КМУ), который является основой для создания катодолюминесцентной лампы общего освещения. Катодно-модуляторный узел представляет собой триодную конструкцию, где в качестве катода используется фольга из ТРГ толщиной 0,2 мм. Катод был помещен в никелевую трубку диаметром около 1 мм, выступающая часть катода имеет форму полукруга радиусом 0,5 мм. Модулятор был изготовлен из вольфрамовой проволоки диаметром 0,3 мм в

форме петли. Расстояние от эмитирующей части катода до модулятора составило ~1 мм. Катодно-модуляторный узел помещался в стеклянную колбу с проводящим покрытием из ITO (Indium tin oxide), на которую предварительно был нанесен люминофор, таким образом, что расстояние между катодом и анодом составило ~150 мм.

Испытания производились в вакуумной камере при давлении ~$10^{-6}$ Торр. В ходе опыта осуществлялось наблюдение эмиссионной картины, были сняты вольт-амперные характеристики, а также произведена оценка стабильности работы катода. Максимальная величина эмиссионного тока составила 1,5 мА при анодном напряжении 12 кВ и напряжении на модуляторе около 5 кВ.

## ЛИТЕРАТУРА


1. **Егоров Н.В., Шешин Е.П.** Автоэлектронная эмиссия. Принципы и приборы. Долгопрудный: Издательский дом «Интеллект». 2011. 704 с.
2. **Лейченко А., Шешин Е., Щука А.** Электроника: Наука, Технология, Бизнес. 2007. № 6. С. 94–101.
3. **Лейченко А.С., Лупарев Н.В., Стариков П.А. и др.** Альтернативная энергетика и экология: Международный научный журнал. 2010. № 3. С. 26–29.

# ТЕРМОЛИЗ ГРАФИТА, ИНТЕРКАЛИРОВАННОГО АЗОТНОЙ КИСЛОТОЙ, В РАЗЛИЧНЫХ ГАЗОВЫХ СРЕДАХ

**Максимова Н.В., Авдеев В.В., Сорокина Н.Е.**
(ФГОУ ВПО «Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова»,
г. Москва, Россия)
e-mail: nsorokina@mail.ru

Одним из низкоплотных углеродных материалов, созданных почти полвека назад и не исчерпавшим до сих пор свой потенциал, является пенографит. Пенографит (ПГ) привлекателен тем, что сохраняет все свойства графита, и благодаря специфической морфологии и пористой структуре способен прессоваться без связующего с образованием графитовой фольги, из которой изготавливают различные уплотнительные изделия. Пенографит образуется в результате быстрого нагрева интеркалированного графита, стадия терморасширения является важнейшей составляющей в цепочке получения этого материала. Необходимым условием расширения является высокое давление в графитовой матрице, создаваемое газообразными продуктами термолиза интеркалированных соединений. В связи с этим, установление взаимосвязи между условиями терморасширения, свойствами пенографита и составом выделяющихся газов имеет фундаментальный и прикладной интерес.

Впервые с использованием разработанной методики анализа газов in situ проведено комплексное определение состава выделяющейся газовой фазы при термолизе графита, интеркалированного азотной кислотой. Показано, что смена атмосферы вспенивания в ряду воздух-аргон-метан сдвигает равновесие $NO/NO_2$ и $CO/CO_2$ в сторону монооксидов. При применении атмосферы метана почти половина выделяющихся токсичных NO и $NO_x$ восстанавливается до $N_2$. Обнаружено, что терморасширение в восстановительной атмосфере (3,6% $CH_4$, 96,4% Ar) увеличивает степень расширения пенографита на 10-50%, удельную поверхность на 20%, выход по углероду на 10-30% по сравнению с атмосферой воздуха. В связи с этим, можно рекомендовать применение восстановительной среды при термолизе интеркалированного графита, что может быть реализовано в условиях газопламенного вспенивания.

Показано, что двухстадийный характер газовыделения при термолизе нитрата графита связан с особенностями его строения. Первая стадия сопровождается деинтеркалированием азотной кислоты из сольватной оболочки внедренного слоя интеркалята. На второй стадии происходит миграция азотной кислоты, причем частично в межкристаллитные области с образованием нитратного аддукта. Термолиз окисленного графита характеризуется одностадийным газовыделением, связанным с деструкцией нитратного аддукта. Установлено, что последний отвечает за расширение и нитрата графита, и продукта его взаимодействия с водой – окисленного графита.

Прессование пенографита, полученного в инертной и восстановительной атмосферах, обеспечивает улучшение механо-прочностных характеристик графитовой фольги – до 13,1 МПа прочности на разрыв и 20% упругости, что в 2–3 раза превышает характеристики существующих аналогов. Модифицирование окисленного графита борной кислотой повышает температуру начала окисления углеродных материалов на 200°С, не снижая механо-прочностных характеристик графитовой фольги.

# МАТЕМАТИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ ПРОЦЕССОВ КАРБОНИЗАЦИИ И АКТИВАЦИИ УГЛЕРОДОСОДЕРЖАЩИХ МАТЕРИАЛОВ

**Маликов И.Н., Кураков Ю.И.**
(Шахтинский институт (филиал) ФГБОУ ВПО «Южно-Российский государственный технический университет (Новочеркасский политехнический институт) им. М.И. Платова», г. Шахты, Россия)
e-mail: phisycs@yandex.ru

Основными стадиями процессами химико-техническими при производстве фильтрантов, адсорбентов, термоантрацитов и другой углеродной продукции является карбонизация исходного углеродосодержащего сырья.

Карбонизация представляет собой сложный технологический процесс пиролиза, при котором термическая деструкция соседствует с синтезом веществ, составляющих органическую массу углеродосодержащего сырья. Протекают параллельно-последовательные реакции термодеструкции, дегидрополиконденсации, реакции образования радикалов и их рекомбинации.

Активация карбонизованного материала осуществляется двумя основными приёмами: физическая активация и химическая активация. Если химическая активация – это обработка карбонизованного материала солями, растворами, кислотами при температуре 200–700°С, то физическая активация – это обработка карбонизированного материала газообразными окислителями (пары воды, диоксид углерода) при температуре 700-900°С [1].

При активации в местах вскрытия пор, образованных при термическом разложении исходного органического вещества, происходит частичное превращение твёрдой фазы в газовую. В карбонизированном материале формируется пористая структура. Газификация вызывает значительную эрозию углеродной поверхности. Так как процесс идёт с поглощением энергии, то его интенсивность зависит в том числе и от транспорта энергии – она выше в локально более горячих точках. Это способствует глубокому развитию пор и, одновременно, сохранению стенок между порами, которые были охлаждены ранее реализованными эндотермическими актами. В данном процессе одновременно происходит: *а* – подвод энергии к месту реакции по углеродному материалу и *б* – его поступление вместе с реагентом. Если вклад *а* превалирует, то идёт процесс глубокого растворения пор. Если вклад *б* превалирует, то идёт равномерный обгар поверхности и прогар перегородок пор. Прогрев и активация углеродосодержащего материала происходит по математически подобным законам [2, 3].

Решение задачи о прогреве углеродсодержащего материала базируется на теории теплопроводности. Поток тепла в твердом теле определяется законом Фурье:

$$\frac{dQ}{dt} = \int_s dS_i \lambda_{ik} \nabla_k T, \qquad (1)$$

где $\lambda_{ik} = diag(\lambda_\parallel \lambda_\parallel \lambda_\perp)$ – матрица теплопроводности (определяется коэффициентами теплопроводности вдоль слоистости материала $\lambda_\parallel$ и поперек слоистости $\lambda_\perp$);

$\nabla_k T$ – градиент температуры.

Поток тепла определяет рост температуры тела:

$$\frac{dQ}{dt} = \int_v dV \rho c \frac{\partial T}{\partial t}. \qquad (2)$$

Из этих уравнений (1) и (2) получаем:

$$\int_s dS_i \lambda_{ik} \nabla_k T = \int_v dV \rho c \frac{\partial T}{\partial t}, \qquad (3)$$

$$\int_V dV \nabla_i \lambda_{ik} \nabla_k T = \int_V dV \rho c \frac{\partial T}{\partial t}, \qquad (4)$$

$$\nabla_i \lambda_{ik} \nabla_k T = \rho c \frac{\partial T}{\partial t}. \qquad (5)$$

Вводя обозначение для коэффициента температуропроводности $a^2 = \lambda/\rho c$ (при изотропном и однородном строении вещества), получаем уравнение температуропроводности однородного слоистого материала:

$$\frac{\partial T}{\partial t} - a_{ik}^2 \nabla_{ik} \nabla_k T = 0 \qquad (6)$$

или

$$\frac{\partial T}{\partial t} - a_{\parallel}^2 \left( \frac{\partial^2 T}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 T}{\partial y^2} \right) - a_{\perp}^2 \frac{\partial^2 T}{\partial y^2} = 0. \qquad (7)$$

При решении конкретных задач, может быть полезной замена $x \to a_{\parallel} x, \quad y \to a_{\parallel} y, \quad z \to a_{\perp} z$, приводящая уравнение к виду:

$$\frac{\partial T}{\partial t} - \Delta T = 0. \qquad (8)$$

При решении задач теплопроводности в каждом конкретном случае учитываются краевые условия.

## ЛИТЕРАТУРА


1. **Фиалов А.С.** Процессы и аппараты производства углеграфитовых материалов. М.: Аспект Пресс. 2008. 687 с.
2. **Миснар А.** Теплопроводность твёрдых тел, жидкостей, газов и их композиций. М.: Мир. 1968. 464 с.
3. **Зисман Г.А., Тодем О.М.** Курс общей физики. Т. 1. М.: Наука. 1974. 336 с.

# МОЛЕКУЛЯРНЫЕ СИТА НА ОСНОВЕ АНТРАЦИТОВ ДОНБАССА

**Маликов И.Н., Кураков Ю.И.**
(Шахтинский институт (филиал) ФГБОУ ВПО «Южно-Российский государственный технический университет (Новочеркасский политехнический институт) им. М.И. Платова», г. Шахты, Россия)
e-mail: phisycs@yandex.ru

Молекулярные сита – это сорбенты, поглощающие из окружающей среды жидкие или газообразные вещества, молекулы которых меньше размеров пор сорбента. Различают органические и неорганические молекулярные сита. В настоящее время молекулярные сита нашли широкое применение для очистки веществ от нежелательных примесей, разделения (фракционирования) жидких и газовых смесей на компоненты, хромотографического разделения углеродов, гормонов и другого.

Антрациты Донбасса представляют собой блестящие угли, степень блеска которых снижается лишь при повышении количества минеральных примесей сильной трещиноватости. Все антрациты имеют мелкопористую структуру. В структуре наблюдаются отдельные каналы, представляющие собой цепочки сближенных или соединённых пор при переходе от менее метаморфизованных антрацитов к более метаморфизованным.

Ископаемые угли являются перспективным сырьём для производства молекулярных сит, так как пористая структура углей обладает тенденцией к микропористости с ростом метаморфизма. Наличие в антрацитах микропор с узким распределением по размерам говорит о перспективности этого сырья для производства молекулярных сит.

Для разделения воздуха на азот и кислород необходимо учитывать размеры молекул этих газов. Так, эффективный диаметр молекулы кислорода составляет 0,28 нм, азота – 0,30 нм. Молекулярное сито должно иметь поры 0,29 нм. При таком условии молекулы азота будут задерживаться ситом, а молекулы кислорода проходить через него.

Исследования пористой структуры антрацитов десяти шахтопластов Донбасса позволило выбрать антрациты пласта $К_2$ (шахта «Дальняя»). Проводилась частичная газификация проб антрацита до степеней обгара, при котором сохранялись его молекулярно-ситовые свойства.

Была изучена возможность увеличения объёмов пор и входов в них для антрацита шахты «Дальняя», для чего осуществлена частичная газификация антрацита до степеней обгара, при которых сохраняются его молекулярно-ситовые свойства. С этой целью три пробы антрацита определенной массы подвергали окислительной модификации на воздухе в течение 1,5; 2,0 и 2,5 ч при 430±5°С и далее обрабатывали в течение 3 ч в атмосфере азота при 950°С. Нагрев в воздухе предполагает образование кислородных комплексов на поверхности антрацита, которые затем удаляются при высоких температурах в виде CO и $CO_2$, частично газифицируя уголь. Газифицированные образцы охлаждали и взвешивали для определения степени газификации или обгара. Были получены термоантрациты с тремя степенями обгара: 6,9%, 8,0% и 9,1%.

*Таблица 1*

**Удельная поверхность образцов газифицированного антрацита**

| Степень обгара, % (№ образца) | Удельная поверхность, $м^2/г$, по: | | |
|---|---|---|---|
| | $CO_2$ | $N_2$ | н-пентан |
| 7,0 (1) | 128 | 41 | 0,8 |
| 10,5 (2) | 185 | 59 | 5,5 |
| 12,0 (3) | 207 | 87 | 87 |

Определяли удельную поверхность образцов по адсорбции азота при −195°С и по н-пентану по методу БЭТ. Удельная поверхность образцов по $CO_2$ при 26°С определялась в установке высокого давления. Результаты измерений приведены в табл. 1.

Как видно из данных таблицы, во всех случаях поверхность по азоту меньше, чем по

диоксиду углерода, что объясняется высокой энергией активации $N_2$. По мере увеличения степени обгара резко возрастает (~100 раз) удельная поверхность по н-пентану вследствие увеличения размеров пор и входов в них, в результате чего поры становятся доступны молекулам крупного сорбата. В значительно меньшей степени это сказывается на сорбции более мелких молекул азота и углекислоты, поэтому определенная по этим сорбатам поверхность возрастает в 2,1 и 1,6 раз, соответственно. Можно сказать, что после обгара образца антрацита =10,5% ситовые свойства по этим молекулам начинают уменьшаться.

По уравнению Баррера рассчитывали дифференциальный параметр $D^{1/2}\cdot r_0$ ($D$ – коэффициент диффузии; $r_0$ – длина свободного пробега молекулы сорбата в микропорах). Для расчета коэффициента диффузии $D$ необходимо определить значение $r_0$, для чего было сделано допущение, что микропоры в активированных образцах антрацита имеют сферическую форму. Тогда объем микропор составит: $V = 4/3\ \pi\ r_0^3$; $S = 4\ \pi\ r_0^2$, следовательно, $r_0 = 3V/S$. Значение объёма $V$, найденные по гелию, для всех исследуемых образцов, мало изменяются от степени обгара, оставаясь равными примерно 0,235 $см^3/г$. В расчетах использовали значения поверхности $S$, определенные по азоту и н-пентану. В табл. 2 приведены результаты расчетов длины свободного пробега в микропорах $r_0$ и коэффициента диффузии $D$ при температуре 25°С.

***Таблица 2***

**Расчетные значения $r_0$ и $D$ для газифицированного антрацита**

| Исследуемый показатель для каждого из сорбатов | Величина показателя для образца с обгаром: | | |
|---|---|---|---|
| | 7,0% | 10,5% | 12,0% |
| Азот: | | | |
| - $r_0$, $см\cdot10^5$ | 0,35 | 0,24 | 0,16 |
| - $D$, $см^2/с\cdot10^6$ | 0,57 | 2,5 | 14,5 |
| Н-пентан: | | | |
| - $r_0$, $см\cdot10^5$ | 17,0 | 2,6 | 0,16 |
| - $D$, $см^2/с\cdot10^4$ | 13,6 | 2,9 | 0,15 |

Проведенные исследования показали, что в результате незначительной газификации можно получить термоантрациты с молекулярно-ситовыми свойствами, при этом эти свойства напрямую зависят от степени газификации. Однако в данном исследовании для получения УМС на основе антрацита использовали не термоантрациты, а продукты его активации водяным паром, позволяющей достичь таких же, как при газификации, результатов (увеличения объёмов пор и входов в них) в одностадийном процессе.

С целью определения возможности применения антрацита шахты «Дальняя» и продуктов его переработки в качестве углеродных молекулярных сит для получения азота исследовали на разделительную способность по воздуху исходный антрацит, карбонизат антрацита и сорбенты на его основе с показателями качества.

# ВЛИЯНИЕ ТЕПЛОВЛАЖНОСТНОГО СТАРЕНИЯ НА СВОЙСТВА ЭПОКСИНАНОКОМПОЗИТА С УГЛЕРОДНЫМИ НАНОТРУБКАМИ

**Мараховский П.С., Большаков В.А., Шведкова А.К., Валевин Е.О., Кондрашов С.В., Меркулова Ю.И., Юрков Г.Ю.**
(ФГУП «Всероссийский институт авиационных материалов», г. Москва, Россия)
e-mail: stasru_59@mail.ru

## ВВЕДЕНИЕ

Благодаря высокой механической прочности, большому соотношению длины к диаметру, высокой удельной поверхности, возможности ковалентной модификации функциональными группами, высокой электро- и теплопроводности углеродные нанотрубки (УНТ), рассматриваются в настоящее время, как один из наиболее перспективных наполнителей для создания полимерных нанокомпозитов [1].

Основное внимание исследователи уделяют возможности увеличения физико-механических свойств нанокомпозитов [2], приданию им функциональных свойств [3].

Значительное место в ряду этих исследований занимают эпоксинанокомпозиты [4], что в первую очередь связано с широким использованием эпоксидных олигомеров в различных отраслях промышленности.

Активно исследуется способы получения и физико-механические свойства гибридных полимерных композиционных материалов (ГПКМ), где наряду с традиционным армирующим наполнителем для дополнительного армирования используются углеродные нанотрубки, которые образуют 3-D структуры [5, 6].

Однако, наряду с высокими физико-механическими свойствами современные полимерные композиционные материалы (ПКМ) должны сохранять их при совокупном действии климатических факторов окружающей среды.

В работах [7, 8] установлено, что поглощенная материалами вода вызывает ослабление межмолекулярного взаимодействия в полимерной матрице (эффект пластификации), способствуя увеличению молекулярной подвижности, что приводит к снижению прочностных характеристик материала. Одновременно область стеклования смещается в зону более низких температур. За счет диффузии атмосферной влаги, сорбируемой из окружающей среды, вследствие пластифицирующего эффекта полимерной матрицы, нарушения адгезии на границе матрица/наполнитель происходит снижение деформационно-прочностных характеристик ПКМ на 30% и более, температуры стеклования связующих – на 25ºК и более.

Таким образом, исследование влияния тепловлажностного старения на свойства эпоксинанокомпозитов с углеродными нанотрубками и ГПКМ на их основе, которому посвящена данная работа, является крайне актуальным.

## ПРИГОТОВЛЕНИЕ ЭПОКСИНАНОКОМПОЗИТА С УГЛЕРОДНЫМИ НАНОТРУБКАМИ И ГИБРИДНОГО ПОЛИМЕРНОГО КОМПОЗИЦИОННОГО МАТЕРИАЛА НА ЕГО ОСНОВЕ

Для приготовления модифицированного связующего были использованы углеродные нанотрубки «Таунит М» ковалентнофункционализированные амидными группами (УНТ-$CONH_2$) [9]. Для изготовления концентрата УНТ-$CONH_2$/ЭД-22 использовали способ смешения с использованием трехвалковой мельницы EXAKT 80E. Концентрация функционализированных нанотрубок в концентрате составляла 1,5 масс.%.

Связующее для получения ГПКМ получали путем смешения концентрата с эпоксиаминофенольной смолой УП-610 в массовом соотношении 1:1, с помощью

верхнеприводной мешалки при нормальных условиях в течение 10 мин. На конечной стадии в связующее добавляли отвердитель (смесь 2- и 4-аминобензиланилинов, 4,4'-диаминодифенилметана и высших полиаминобензиланилинов (Бензам Аба)), взятых в эквимолярных соотношениях. Конечная концентрация УНТ-$CONH_2$ в модифицированном связующем составляло 0,55 масс.%.

В качестве образца сравнения было выбрано связующее аналогичного состава, которое не содержало функционализированных нанотрубок.

Для исследования характеристик связующих, его разливали в формы и после вакуумирования отверждали по режиму: 100°С – 120 мин, 150°С – 240 мин.

## МЕТОДИКИ ПРОВЕДЕНИЯ ИСПЫТАНИЙ

Моделирование воздействия факторов теплого влажного климата на образцы нанокомпозитов и ПКМ проводили в автоматической климатической камере «Climatsexcal» EX-5411-HA при температуре 60°С и относительной влажности φ = 85%. Сорбцию влаги образцами определяли путем периодического взвешивания на весах GR-300.

Для определения предела прочности при трехточечном изгибе использовали испытательную машину ИР 5047-50. Испытания проводили по ГОСТ 9550-81, скорость нагружения 10 мм/мин.

Для определения термомеханических характеристик отвержденных связующих (динамический модуль упругости при трехточечном изгибе, температура стеклования) использовали прибор для динамического механического анализа марки DMA 242 C фирмы «Netzch» скорость нагрева 5°К/мин, частота 1 Гц.

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ

На рис. 1 представлены графики сорбции влаги образцами исходного и модифицированного связующих.

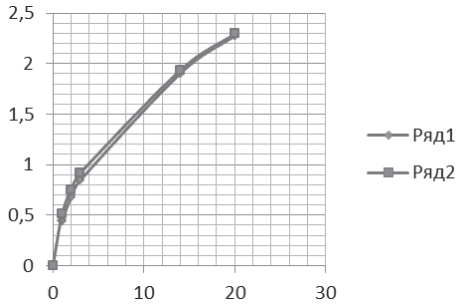



Рис. 1 (Вкладка: стр. IV, рис. 20). Кривые сорбции влаги исходным (ряд 1) и модифицированным (ряд 2) связующими

Как видно из представленных графиков модификация связующего функционализированными нанотрубками практически не влияет на сорбцию влаги связующими и пластиками на их основе. Привес массы связующих через 20 суток экспонирования составляет 2,3 масс.%.

На рис. 2 представлены температурные зависимости динамического модуля упругости и тангенса угла механических потерь при трехточечном изгибе для образцов исходного и модифицированного УНТ $CONH_2$ связующих до и после воздействия тепла и влаги.

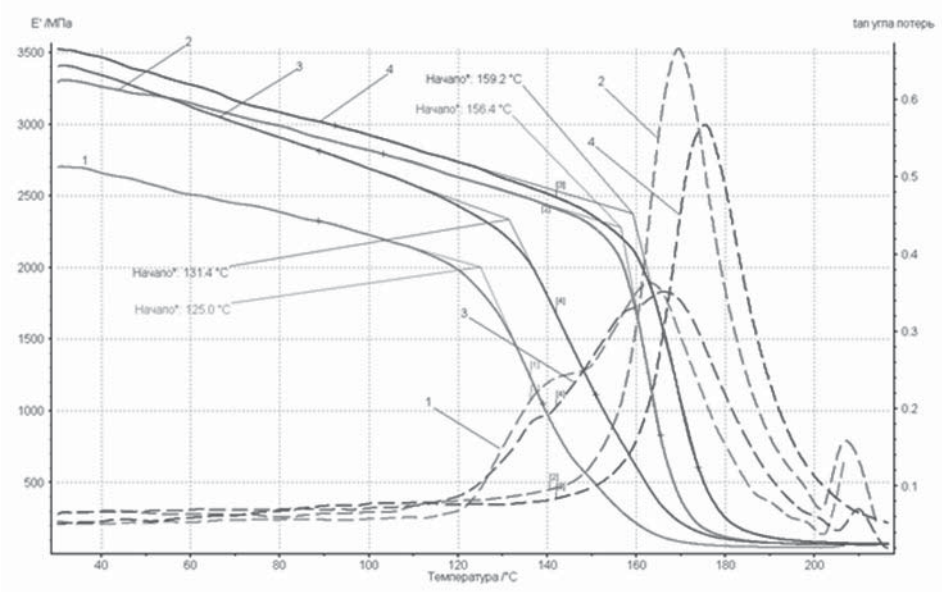



Рис. 2 (Вкладка: стр. IV, рис. 21). Термомеханические характеристик исходного и модифицированного связующих до (кривые 4, 2 соответственно) и после воздействия факторов тепла и влаги (кривые 1, 3 соответственно)

Как видно из представленных результатов воздействие факторов тепла и влаги приводит к уменьшению температуры стеклования, как для исходных, так и для модифицированных образцов. Это свидетельствует о том, что влага оказывает пластифицирующее действие. Однако если для исходных образцов температура стеклования ($T_g$) уменьшается с 159°С до 125°С (т. е. на 34°С), то для образцов эпоксинанокомпозита уменьшается в меньшей степени с 156°С до 131°С (на 25°С).

После влагонасыщения, на кривой тангенса угла механических потерь для исходного связующего помимо основного максимума при температуре 163°С появляется еще один максимум при температуре 137°С. Так как исходное связующее содержит два олигомера, которые имеют различную кинетику отверждения, то возможно предположить, что появление низкотемпературного максимума связано с наличием двух фаз в структуре исходного связующего, которые проявляются при уменьшении взаимодействия между фазами в присутствии влаги.

На кривой тангенса угла механических потерь для модифицированного связующего после влагонасыщения помимо основного максимума (166°С) и низкотемпературного максимума (140°С) имеется еще один максимум при температуре 155°С. Наличие этого максимума связано с уменьшением взаимодействия на границе углеродная нанотрубка/матрица в присутствии влаги.

В табл. приведены данные об изменении физико-механических характеристик отвержденных исходном и модифицированном связующем после воздействия тепла и влаги.

***Таблица***

**Изменение физико-механических характеристик исходного и модифицированного связующего после влагонасыщения**

| Образец | До влагонасыщения | | | После влагонасыщения | | |
|---|---|---|---|---|---|---|
| | σ, МПа | E, МПа | h, мм | σ, МПа | E, МПа | h, мм |
| Исходный | 134±31 | 2770±460 | 7,4±1,6 | 98±17,5 | 2400±360 | 5,3±1,4 |
| Модифицированный | 118±20 | 2520±380 | 7,1±1,8 | 113,4±19 | 2535±320 | 6,8±0,8 |

Примечание: σ – предел прочности; E – модуль упругости; h – стрела прогиба

Как видно из приведенных данных модификация связующего амидированными нанотрубками при исследованной концентрации УНТ $CONH_2$ (0,55% масс.) приводит к некоторому уменьшению предела прочности, что вероятно, связано с процессами агрегации нанотрубок.

После насыщения влагой величина модуля упругости и предел прочности для исходного связующего уменьшаются на 13% и 26,8%. В отличие от исходного в модифицированном связующем эти величины в пределах точности измерений остаются постоянными.

## ВЫВОДЫ

Таким образом, несмотря на то, что образцы исходного и модифицированного связующего сорбируют одинаковое количество влаги, её влияние на изменение физико-механических свойств эпоксинанокомпозита сказывается в меньшей степени. Возможной причиной этого эффекта является изменение структуры эпоксидной матрицы при отверждении в присутствии функционализированных нанотрубок [10].

Работа выполнена при поддержке проектов РФФИ № 13-03-00922а и № 13-03-12039 офи-м.

## ЛИТЕРАТУРА

1. **Du J.-H., Bai J., Cheng H.-M.** // eXPRESS Polymer Letters. 2007. V. 1. №. 5. P. 253–273.
2. **Jin Fan-Long, Park Soo-Jin** // Carbon Letters. 2011. V. 12. N 2. P. 57–69.
3. **Bauhofer W., Kovacs J.Z.** // Composites Science and Technology. 2009. V. 69. P. 1486–1498.
4. **Иржак В.И.** // Успехи химии. 2011. № 8. С. 821–839.
5. **Lubineau G., Rahaman A.** // Carbon. 2012. V. 50. P. 2377–2395.
6. **Rachmadini Y., Tanandt V.B.C., Tay E.** // Journal of reinforced plastics and composites. 2010. V. 29. N 18. P. 2782–2807.
7. **Каблов Е.Н., Деев И.С., Ефимов В.А. и др.** // Сб. докладов VII научной конференции по гидроавиации «Гидроавиасалон-2008». М.: Изд. ЦАГИ. 2008. С. 279–286.
8. **Кириллов В.Н., Ефимов В.А., Шведкова А.К.** // Пластические массы. 2012. № 2. С. 3–7.
9. **Аносова И.В., Горский С.Ю., Дьячкова Т.П. и др.** // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 2013. Т. 56. Вып. 5. С. 82–87.
10. **Кондрашов С.В., Грачев В.П., Акатенков Р.В. и др.** // Высокомолекулярные соединения. Серия А. 2014. Т. 56. № 3. С. 316-322.

# ИЗМЕРЕНИЕ ТВЕРДОСТИ МАТЕРИАЛОВ В ПРОЦЕССЕ КОНТАКТНОГО СКАНИРОВАНИЯ

**Масленников И.И.[1], Решетов В.Н.[2], Усеинов А.С.[3]**
([1]ФГАОУ ВПО «Московский физико-технический институт (государственный университет»), г. Долгопрудный, Московская обл., Россия;
[2]ФГАОУ ВПО «Национальный исследовательский ядерный университет «МИФИ», г. Москва, Россия;
[3]ФГБНУ «Технологический институт сверхтвердых и новых углеродных материалов», г. Москва, г. Троицк, Россия)
e-mail: igor.maslenicov@gmail.com

Определение механических свойств функциональных материалов важная часть процесса характеризации их физических свойств. Прямое получение диаграммы напряжения-деформации является чрезвычайно сложным в случае, когда характерные размеры гетерогенных компонент исследуемых материалов лежат в нанометровом диапазоне. В связи с этим обстоятельством для изучения свойств материалов широко применяют метод инструментального наноиндентирования. Данная методика позволяет получить две механических характеристики материала: локальные значения твердости и модуля упругости. Такой подход позволяет провести измерения в нескольких точках образца и построить карты твердости и модуля упругости по поверхности образца, а также изучить изменение механических свойств с глубиной. Подобное картографирование может потребовать проведение сотен или даже тысяч единичных измерений, что занимает значительное время. Измерение механических свойств возможно без применения многоточечного метода измерительного индентирования: соответствующая методика реализована на нанотвердомерах, оснащенных модулем для сканирования формы поверхности, и предполагает сканирование поверхности образца с поддержанием постоянной силы прижима, модулированной по синусоидальному закону [1]. Соответствующие измерения амплитуды и фазы динамической составляющей перемещения острия индентора дают информацию о модуле упругости образца. Похожие методики, использующие детальную информацию о параметрах движения кантилевера в процессе его отскока от поверхности, активно развивают производители атомно-силовых микроскопов [2].

В данной работе рассматривается способ картографирования локальной твердости исследуемого материла в ходе измерения его топографии в режиме постоянного сдвига резонансной частоты колебаний пьезокерамического зонда. Сканирование выполняется с помощью пьезорезонансного зонда камертонной конструкции, работающего в автогенераторном режиме. Такие зонды являются стандартными для приборов семейства «НаноСкан». Предлагаемый метод также может быть использован для получения информации о зависимости твердости от глубины индентирования. В обоих случаях для измерения твердости требуется априорная информация о модуле упругости материала. Подобные знания необходимы и для ультразвуковых твердомеров, чьи принципы функционирования сходные с рассматриваемыми в настоящей работе. Эти устройства работают на частотах колебаний от 10 до 100 кГц, что весьма близко к частоте, используемой в камертонном зонде. В отличие от ультразвуковых твердомеров, для которых диапазон прикладываемых сил находится в интервале от 1 до 100 Н, пьезокерамические зонды работают с силами от 0,01 до 100 мН при глубинах внедрения от 0,01 до 10 мкм, что соответствует типичным нагрузкам и перемещениям, используемым в традиционных нанотвердомерах. В результате разрешение приборов семейства «НаноСкан», и соответственно, рассматриваемого метода превышает разрешение классических

твердомеров, и смещается в сторону величин, разрешаемых методами атомно-силовой микроскопии.

В основе зависимостей, позволяющих производить картографирование и описанные выше измерения механических свойств от глубины лежит соотношение, полученное в работе [3] и выражающее зависимость жесткости начального участка разгрузочной кривой от величины модуля упругости и твердости материала, а также от величины текущей силы прижима. Существенной особенностью данного соотношения является независимость входящих в него величин от площади контакта, что в свою очередь снижает влияние неровностей поверхности на получаемый результат. Данная величина контактной жесткости может быть получена из экспериментальных данных на основе данных о сдвиге резонансной частоты колебаний зонда. Такая зависимость также нашла свое применение в методе измерения модуля упругости с помощью кривых подвода, соответствующие данные представлены в работе [4]. Используя данные уравнения, можно получить выражение для вычисления твердости:

$$H = \frac{F}{\pi}\left(\frac{f_0}{\Delta f}\frac{E}{k}\right)^2,$$

где $F$ и $\Delta f$ – измеряемые во время сканирования сила и сдвиг резонансной частоты колебаний;

резонансная частота колебаний свободного зонда и его динамическая жесткость.

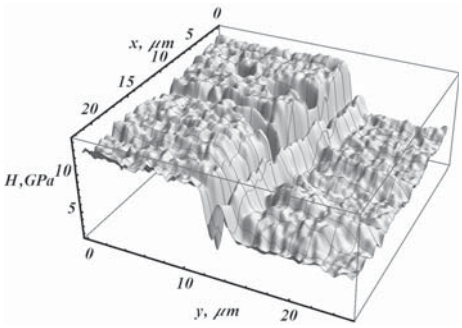



Рис. Карта твердости, полученная на границе нанесения платины на стекло

Таким образом, используя измеряемые во время сканирования величины, а также априорную информацию о модуле упругости исследуемого вещества удается построить карту твердости образца. Пример такой структуры представлен на рис. Данное изображение было получено для структуры, представляющей тонкий (около 150 нм) слой платины на поверхности стекла.

В качестве модуля упругости пленки было подставлено значение равное 168 ГПа, в качестве модуля упругости подложки 160 ГПа. Подобная структура уже была исследована ранее методами наноиндентирования и полученные значение значения твердости находятся в соответствии с таковыми, полученными ранее [5].

Полученные экспериментальные результаты и аналитические зависимости позволяют говорить о возможности картографирования твердости материалов, а также об изучении их зависимости от глубины внедрения индентора.

## ЛИТЕРАТУРА


1. **Syed Asif S.A., Wahl K.J., Colton R.J., Warren O.L.** // J. Appl. Phys. 2001. V. 90. N 3. P. 1192.
2. **Pittenger B.E., Erina N., Su C.** Quantitative mechanical property mapping at the nanoscale with PeakForce QNM. Appl. Note Veeco Instruments Inc.: [Электронный ресурс]. URL: http://www.veeco.com/pdfs/appnotes/quantitative-mechanical-property-mapping-at-the-nanoscale-with-peakforce-qnm-an128-lores.pdf.
3. **Oliver W.C., Pharr G.M.** // J. Mater. Res. 2004. V. 19. N 1. P. 3–20.
4. **Useinov A.A.** Nanoindentation Method for Measuring the Young Modulus of Superhard Materials Using a NanoScan Scanning Probe Microscope // Instruments Exp. Tech. 2004.
5. **Усеинов А., Кравчук К., Масленников И.** // Наноиндустрия. 2013. Т. 7. № 45. С. 48–56.

# ИССЛЕДОВАНИЕ НАНОАЛМАЗНОГО ПОРОШКА И КОМПОЗИЦИОННЫХ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИХ ПОКРЫТИЙ, УПРОЧНЕННЫХ НАНОДИСПЕРСНЫМИ АЛМАЗАМИ

**Маслов А.Л., Полушин Н.И., Овчинникова М.С., Кучина И.Ю.**
(ФГАОУ ВПО «Национальный исследовательский технологический университет «МИСиС», г. Москва, Россия)
e-mail: anatmaslov@mail.ru

Использование углеродосодержащих композитов конструкционного назначения является перспективным направлением повышения характеристик на металлической, полимерной и других основах. Из всего спектра углеродных нанокомпозитов стоит отметить такой наноматериал, как наноалмазы.

Использование наноалмазов в роли нанодисперсной фазы дает огромное преимущество для инструмента на металлической связке, полученного гальваническим способом. Согласно теории дисперсного упрочнения, чем меньше размер частицы упрочняющей фазы и чем меньше расстояние между частицами в матрице, тем больше итоговая твердость композита и, как следствие, износостойкость такого инструмента.

Одним из наиболее перспективных методов получения алмазного инструмента является метод гальваностегии, позволяющий производить прецизионный инструмент с любой формой режущей поверхности. В отличие от метода порошковой металлургии, гальваностегия позволяет получать инструмент без нагрева и без применения дорогостоящей пресс-оснастки.

Одной из важнейших характеристик любого инструмента является его износостойкость, поскольку уменьшение износа приводит к увеличению срока службы инструмента. Однако гальванические связки не обладают высокими прочностными характеристиками и износостойкостью. В связи с этим целью работы было использование наноалмазов в качестве упрочняющей фазы.

В работах посвященных исследованию наноалмазов [1–3] было показано, что наноалмазы детонационного синтеза состоят из двух фаз: кристаллической (алмазной) и рентгеноаморфной (рис. 1).

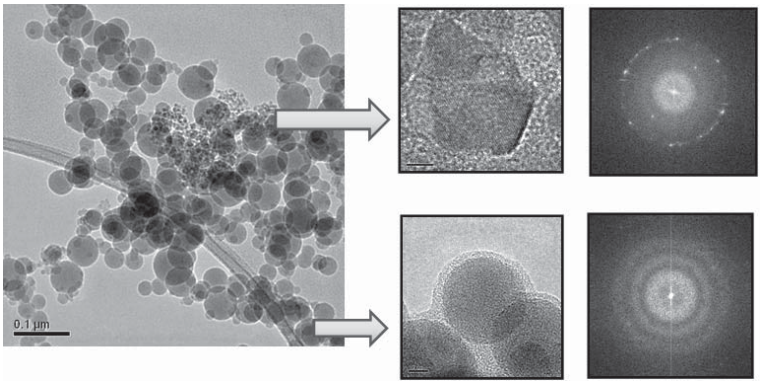



Рис. 1. Общий вид частиц наноалмазов, а также кристаллическая и аморфная фазы с Фурье-образами, содержащихся в исходном порошке

При этом размер кристаллической фазы составляет 4–20 нм. Рентгеноаморфная фаза имеет размер 20–80 нм.

Определение фракционного состава наноалмазов в суспензии на приборе Malvern ZET3600 Nano показано на рис. 2.

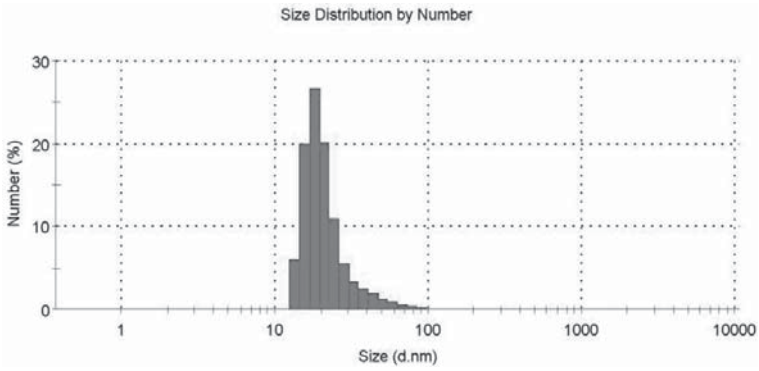



Рис. 2. Распределение частиц наноалмазов в водной суспензии

Средний диаметр частиц нанопорошка составил 15–30 нм, что подтверждается анализом нанопорошка на просвечивающем электронном микроскопе.

На рис. 3 представлена дифрактограмма порошка наноалмазов.

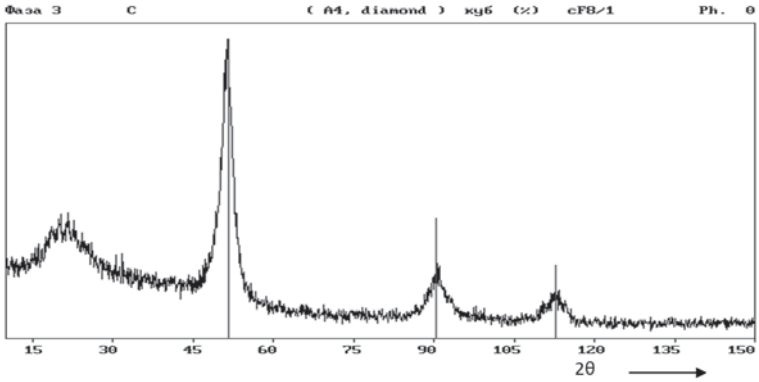



Рис. 3. Дифрактограмма порошка наноалмазов

Рентгенофазовый анализ показал, что нанопорошок наноалмазов состоит из кристаллической и рентгеноаморфной фаз.

Наноалмазы вводили в связку через электролит непосредственно при получении гальванического покрытия, после чего изучали на просвечивающем электронном микроскопе (ПЭМ) путем исследования специально полученной фольги.

На рис. 4 показана структура никеля, упрочненного наноалмазами. На фотографиях видны крупные частицы, соответствующие рентгеноаморфной фазы углерода. Наличие кристаллической фазы было затруднено для определения в никелевой фольге на ПЭМ, поэтому наличие наноалмазов было подтверждено расшифровкой электронограммы с данного участка.

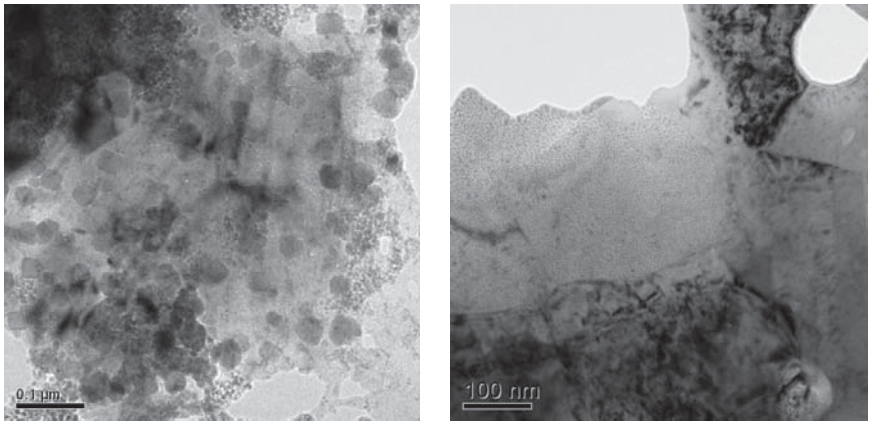
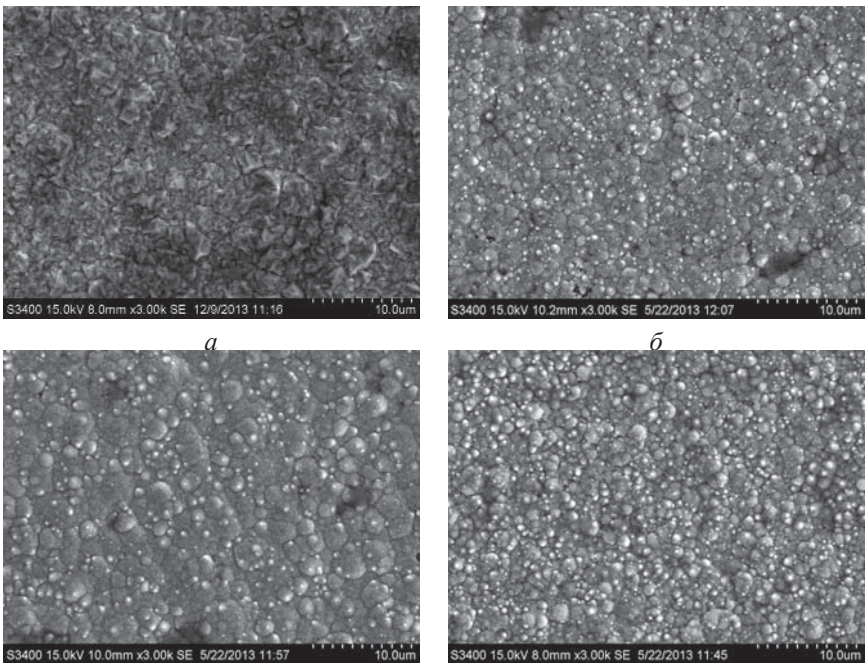



Рис. 4. Фотографии никелевой фольги, упрочненной наноалмазами

Влияние плотности тока на морфологию осадков приведено на рис. 5.




*а* *б*

*в* *г*

Рис. 5. Изображения электрохимических покрытий на СЭМ:
*а* – никелевое электрохимическое покрытие, полученное при 2,0 А/дм$^2$, ОКР 65 нм, микродеформация: хаотическая – 0,82%, однородная – 0,15%; *б* – КЭП с наноалмазами, полученное при 1,3 А/дм$^2$, ОКР 13 нм, микродеформация: хаотическая – 2,61%, однородная – 0,19%; *в* – КЭП с наноалмазами, полученное при 1,7 А/дм$^2$, ОКР 14 нм, микродеформация: хаотическая – 2,54%, однородная – 0,18%; *г* – КЭП с наноалмазами, полученное при 2,0 А/дм$^2$, ОКР 12 нм, микродеформация: хаотическая – 2,40%, однородная – 0,19%

Как видно из рис. 5, наличие нанодисперсной фазы в электролите изменяет морфологию структуры КЭП – покрытие становится более мелкозернистым. Увеличение плотности тока приводит к измельчению зерен никелевой структуры, что хорошо заметно при анализе рис. 5*б*, *в*, *г*.

На рис. 6 представлены микротвердости различных материалов [3, 4], а именно латуни марки Л63, применяемой в качестве корпуса для кольцевых сверл, никель марки Н1, используемый для нанесения покрытий, осажденный никель из сульфатного электролита, а также КЭП с нанодобавками наноалмазов и оксида алюминия при оптимальных концентрациях.

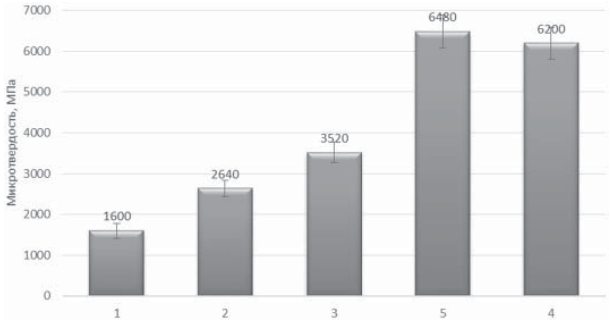



Рис. 6. Микротвердость различных материалов: 1 – латунь Л63; 2 – никель Н1; 3 – никель, осажденный из сульфатного электролита; 4 – КЭП с нанодобавками наноалмазов; 5 – КЭП с нанодобавками нанопорошка оксида алюминия

Как видно из рис. 6, наименьшей микротвердостью обладает латунь марки Л63, примерно в два раза меньше, чем осажденный никель. Поэтому при изготовлении кольцевых сверл гальваническим методом целесообразно уменьшать толщину корпуса, где наносится АКЭП. Уменьшенная толщина стенок корпуса позволит увеличить толщину АКЭП, что положительно скажется на сроке службы такого инструмента. Увеличение микротвердости для КЭП составило примерно 2 раза, поэтому применение КЭП с нанодобавками позволит значительно увеличить срок службы алмазного инструмента.

Приведем сравнительный расчет предела текучести КЭП по теории Ансела – Ленела. При использовании дисперсной фазы важно знать эффективный размер частиц ($d_{max}$), обеспечивающий максимальный эффект упрочнения. Расстояние между частицами ($\lambda$) при этом должно быть близким к размеру частиц, в таком случае выполняется условие:

$$\frac{d_{\max}}{\lambda} = 1. \quad (1)$$

Эффективный размер дисперсных частиц алмаза для никелевой матрицы:

$$d_{\max} \le \frac{2 \cdot G \cdot b}{\sigma_0}, \quad (2)$$

где $G$ – модуль сдвига никеля, ГПа;

$b$ – вектор Бюргерса, нм;

$\sigma_0$ – предел текучести никеля, МПа (для никеля $\sigma_0$ = 120 МПа).

Тогда размер частиц не должен превышать 100 нм (точнее 94 нм). При добавлении более крупных частиц предел текучести материала будет уменьшаться.

Максимальный эффект упрочнения можно рассчитать из условия перерезания частицы дислокацией. Для чего необходимо приложить энергию, достаточную для разрыва связей внутри частицы. Предел текучести материала, упрочненного дисперсной фазой определяется по формуле:

$$\sigma_T = \frac{G^* \cdot d_{\max}}{4 \cdot c \cdot \lambda}, \quad (3)$$

где $\sigma_T$ – предел текучести материала, МПа;

$G^*$ – модуль сдвига материала дисперсной фазы, ГПа;

$c$ – эмпирический коэффициент, $c$ = 30.

Из условия (1) получается:

$$\sigma_T = \frac{G^*}{120}. \quad (4)$$

Модуль сдвига алмаза составляет примерно 440–490 ГПа, тогда предел текучести материала примерно 4000 МПа (что значительно превосходит предел текучести чистого никеля) [1].

Рассчитаем модуль сдвига КЭП, упрочненного наноалмазным порошком основываясь на фотографиях, сделанных просвечивающим электронным микроскопом. Принимая размер частиц за 30 нм, а среднее расстояние между частицами за 50 нм, подставляя эти данные в формулу (3), мы получаем примерное значение модуля сдвига КЭП:

$$\sigma_T = \frac{G^* \cdot d_{\max}}{4 \cdot c \cdot \lambda} = \frac{490000 \cdot 30}{4 \cdot 30 \cdot 50} = 2450 \text{ МПа}.$$

Таким образом, модуль сдвига в 1,6 раза меньше чем теоретически было возможно получить в случае равномерного распределения частиц в матрице. Стоит отметить, что расчет производился для частиц размером более 20 нм (см. рис. 4), так как идентификация наночастиц размером порядка 4 нм было затруднено.

## ЛИТЕРАТУРА


1. **Полушин Н.И., Кудинов А.В., Журавлёв В.В. и др.** // Известия вузов. Порошковая металлургия и функциональные покрытия. 2011. № 4. С. 49–53.
2. **Маслов А.Л., Полушин Н.И., Журавлев В.В. и др.** Композиционные материалы, упрочненные нанодисперсными алмазами на примере гальванической связки алмазного инструмента // Сб. тез. докл. 8-ой Междунар. конф. «Углерод: фундаментальные проблемы науки, материаловедение, технология». Троицк: Тровант. 2012. С. 294–296.
3. **Маслов А.Л., Полушин Н.И., Журавлев В.В. и др.** // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 2013. Т. 56. Вып. 5. С. 124–125.
4. **Маслов А.Л., Полушин Н.И., Овчинникова М.С.** Использование нанодисперсного порошка оксида алюминия в качестве упрочняющей добавки композиционного электрохимического никелевого покрытия // Сб. матер. V Всерос. конф. по наноматериалам «НАНО 2013». М.: ИМЕТ РАН. 2013. С. 187–188.

# НАУЧНО-ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЙ ЦЕНТР ГРУППЫ «ЭНЕРГОПРОМ», НОВЫЕ ИДЕИ ДЛЯ УГЛЕРОДНОЙ ПРОМЫШЛЕННОСТИ

**Матвеев А.В., Дунаев А.В., Фокин В.П.**
(Научно-технологический центр группы «ЭНЕРГОПРОМ», г. Москва, Россия)
e-mail: AMatveev@energoprom.ru

Научно-технический прогресс в большой мере обусловлен прогрессом в области материаловедения. Новые материалы дают возможность инженерам, ученым и изобретателям воплощать в реальности свои идеи и как результат повышать уровень научно-технического развития отрасли и страны. В частности, прогресс в области высоких технологий тесно связан с прогрессом в области углеграфитовых материалов.

В связи с этим группой компаний «ЭНЕРГОПРОМ», ведущим российским производителем углеграфитовых материалов, было принято решение об организации научно-технологического центра (НТЦ). Целью НТЦ группы «ЭНЕРГОПРОМ» является развитие новых направлений и разработка новых технологий производства в области углеграфитовых материалов. Группа нацелена на активное развитие новых продуктов и направлений. За последние три года были запущены два масштабных проекта по организации производства анодных блоков и изостатического графита в Челябинске. НТЦ группы «ЭНЕРГОПРОМ» является резидентом инновационного центра «Сколково». Участие в проекте «Сколково» позволяет НТЦ привлекать дополнительные инвестиции и деловых партнеров для совместного участия в проектах.

Углеграфитовые материалы отличаются уникальным набором физических и химических свойств. Основные из них: малый удельный вес, высокая температура сублимации (порядка 3900 K), отсутствие плавления и низкое давление паров углерода, химическая инертность во многих коррозионно-активных средах, малое значение коэффициента термического расширения, высокие значения сопротивления термическим ударам, абразивному износу, несмачиваемость расплавленными металлами и шлаками, способность к механической обработке и созданию изделий сложной формы, возможность сохранения механических свойств при температурах до 1973 K, возможность получения изделий с заданными показателями пористости и плотности, способность к созданию материалов с высокоразвитой поверхностью и ее физико-химического модифицирования, широким диапазоном удельной электропроводности, неповторимые антифрикционные и электроконтактные свойства, способность к созданию материалов особо высокой чистоты, широко используемый в ядерных установках эффект замедления скорости движения нейтронов, получение высокотемпературных конструкционных деталей, теплоизоляции, эксплуатируемых в интервале от нескольких сотен до 3500 K, – таков неполный перечень характеристик порошковых углеграфитовых материалов, которые делают их незаменимыми в металлургии, электротехнике, химии, машиностроении, ракетно-космической технике, атомной энергетике [1].

В настоящий момент НТЦ работает над рядом проектов по следующим темам:

- изостатический графит;
- анодный материал для литий-ионных батарей;
- контактные вставки электротранспорта;
- силицированный графит;
- покрытия для изостатического графита.

Проект «Изостатический графит» направлен на организацию производства изотропных мелкозернистых графитов изостатического прессования. Мировая потребность в данном материале увеличивается ежегодно, в то время как производится

он всего в шести странах: Японии, США, Германии, Франции, Индии и Китае. С пуском производства мы планируем достичь характеристик на уровне лучших мировых образцов, за счет применения ряда ноу-хау.

На рис. 1 представлен пресс изостатического прессования, установленный в 2014 г. на производстве изостатического графита в г. Челябинске.

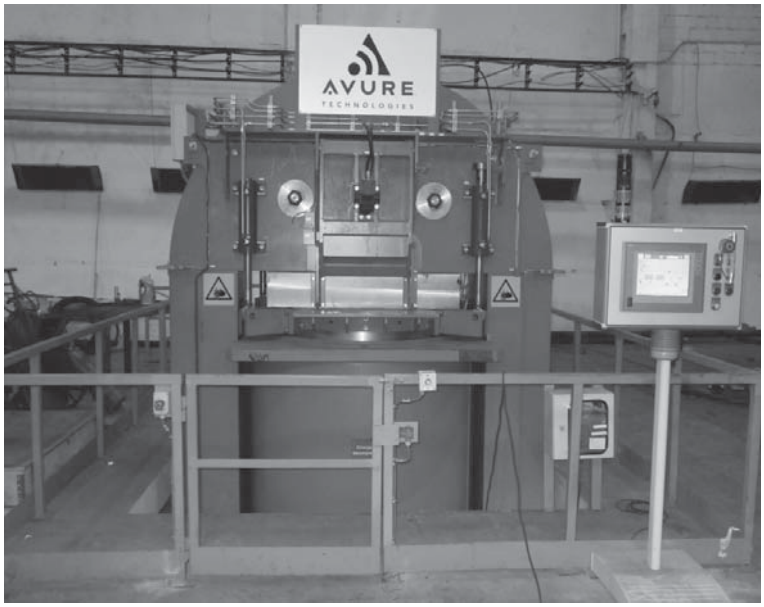



Рис. 1. Пресс изостатического прессования

Запуск производства, запланированный наконец 2014 г., ставит перед исследователями и технологами множество задач. Требуется выбрать соответствующее сырье, оптимизировать состав исходной композиции, отработать режимы прессования, смешения, обжига и графитации. Очевидно, что столь большое разнообразие задач сложно решить в рамках одной компании. Поэтому НТЦ группы «ЭНЕРГОПРОМ» активно привлекает к сотрудничеству научные учреждения. Среди партнеров НТЦ такие учреждения как НИИГрафит, Институт новых углеродных материалов и технологий, R&D Carbon и др.

Как и другие продукты, изостатический графит различается марками и качеством. Наиболее высокие требования предъявляются к подложкам для выращивания кремния методами CVD и MOCVD, а также ряда других применений в полупроводниковой промышленности. На поверхность изделий, используемых в данной области, зачастую необходимо наносить тонкое покрытие из SiC и других карбидов для повышения устойчивости к окислению, загрязнению примесями и взаимодействию с кремнием. Развитие технологии нанесения покрытий на углеродные изделия является следующей частью проекта «Изостатический графит». В настоящий момент мы находимся в поиске потенциальных партнеров в области нанесения покрытий для реализации данного проекта.

Наиболее актуальным трендом последнего времени является производство, накопление, сохранение и экономия энергии. Углеродные материалы активно используются и в данной области. Мировая потребность в графите для химических источников тока (ХИТ) оценивается в 85 000 тонн в 2011 г., из которых около 65% составляет природный графит, 35% искусственный графит. В ближайшей перспективе ожидается рост потребления в данной области на уровне 11% в год до 2016 г., связанный с ростом потребления щелочных батарей и литий-ионных аккумуляторов [2]. Наряду с этим, во многих исследовательских работах именно с материалами на основе графена связывают прогресс в сфере материалов для литий-ионных батарей и суперконденсаторов [3].

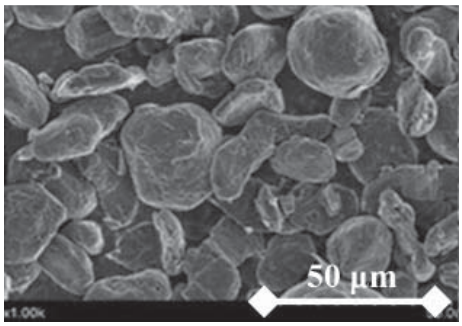
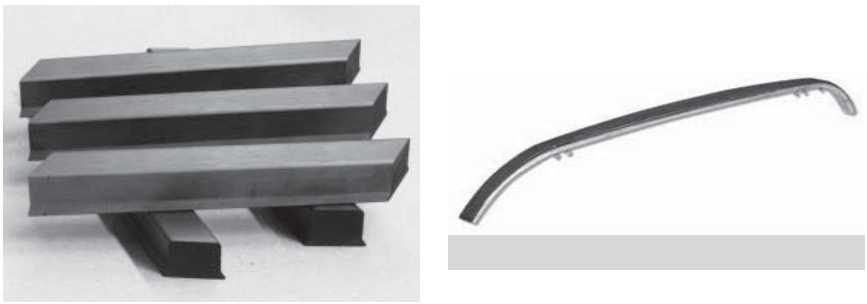



Рис. 2. Изображение типичного анодного материала для литий-ионных батарей, полученное с помощью растровой электронной микроскопии

В настоящий момент НТЦ группы «ЭНЕРГОПРОМ» запущен проект, направленный на организацию производства анодного материала для литий-ионных аккумуляторов (рис. 2). Целью проекта является разработка технологии получения анодного материала на основе искусственного графита высокой чистоты. Для производства данного материала используют как природные, так и искусственные графиты. Натуральные графиты обладают лучшими выходными характеристиками и обеспечивают большую мощность. Искусственные же графиты обеспечивают более эффективный цикл зарядки-разрядки, используются для высокопроизводительных батарей. По прогнозам доля анодного материала на основе искусственного графита в ближайшее время будет увеличиваться. В настоящий момент нами проводится изготовление пробной партии материала и поиск новых возможностей в области его тестирования.

Также новые виды композиционных металлографитовых материалов требуются для железнодорожного транспорта нового типа. В настоящий момент группа «ЭНЕРГОПРОМ» является основным поставщиком контактных вставок для РЖД (рис. 3). Однако новые типы локомотивов: высокоскоростные и более мощные, – предъявляют повышенные требования к материалу контактных вставок и их конструкции. В настоящий момент этот сегмент рынка обеспечивается за счет импорта. Однако зачастую иностранные вставки не могут обеспечить требуемой длительности пробега в силу сложных климатических условий, которые наблюдаются на территории нашей страны. Планируется, что в результате выполнения проекта будут удовлетворены предъявляемые потребителями повышенные требования, организовано производство новых видов продукции.



*а* *б*

Рис. 3. Внешний вид используемых в настоящий момент контактных вставок железнодорожного транспорта (*а*) и контактных вставок для новых поездов (*б*)

В партнерстве с ведущим российским институтом в области углеродных материалов «НИИГрафит» мы развиваем проект, посвященный разработке технологии производства силицированных графитов. В процессе силицирования пористая графитовая матрица пропитывается расплавленным кремнием. В результате этого процесса кремний проникает в поры графитовой матрицы и реагирует с ней с образованием карбида кремния. Получаемый в итоге композиционный материал, состоящий из мягкого углерода и жесткого карбида кремния, приобретает новые свойства.

Карбид кремния придает силицированному графиту низкую газопроницаемость и окисляемость, высокую жаропрочность и жаростойкость, превосходную износостойкость, а графит – высокую стойкость к многократным теплосменам и отличные антифрикционные

свойства. Силицированный графит выгодно отличается от несилицированного достаточно высокой стойкостью к взаимодействию различных агрессивных сред: концентрированных кипящих кислот, растворов щелочей и солей.

Рис. 4. Пары трения и торцевые уплотнения, изготовленные из силицированного графита

Поэтому материал широко применяется для изготовления узлов трения, (уплотнительные кольца, подпятники, подшипники скольжения) в насосах, реакторах, сепараторах и другом оборудовании, работающем в жестких условиях (рис. 4). То есть при высоких температурах, давлениях, в условиях гидроабразивного и коррозионного воздействия агрессивных сред. Также изделия из силицированного графита применяются в металлургии.

Новая технология позволит управлять процессом силицирования и за счет этого еще больше увеличить прочность, коррозионную стойкость и жаростойкость материала. Также применение новой технологии позволит увеличить выход годного материала и габаритные размеры получаемых заготовок. В совокупности реализация проекта позволит создать промышленную технологию производства крупногабаритных изделий из силицированного графита, которые могут заместить на рынке изделия из уплотнительных и антифрикционных материалов предыдущих поколений.

Наряду с указанными проектами нами проводится постоянная работа по поиску новых идей, которые бы могли быть реализованы в производстве. Мы будем рады рассмотреть и обсудить Ваши предложения в области углеродных материалов.

## ЛИТЕРАТУРА


1. **Фиалков А.С.** Процессы и аппараты производства порошковых углеграфитовых материалов. М.: Аспект Пресс. 2008. 687 с.
2. Natural & Synthetic Graphite: Global Industry Markets and Outlook Eighth Edition // Roskill Information Services Ltd, 2012 (http://www.roskill.com).
3. **Novoselov K.S., Falko V.I., Colombo L. et.al.** // Nature. 2012. V. 490. P. 192–200.

# ПСЕВДОИЗОТРОПНЫЕ КОКСЫ РАЗНОЙ ПРИРОДЫ ИСХОДНОГО СЫРЬЯ: СТРУКТУРНЫЕ ОСОБЕННОСТИ И ИХ ВЛИЯНИЕ НА ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ С КАМЕННОУГОЛЬНЫМ ПЕКОМ, ЕГО КОМПОНЕНТАМИ И ИНЫМИ АГЕНТАМИ

**Мизитов Е.Л.[1], Бейлина Н.Ю.[2]**
([1]ОАО «Научно-исследовательский институт электроугольных изделий»,
г. Электроугли, Россия;
[2]ОАО «Научно-исследовательский институт конструкционных материалов на основе графита «НИИграфит», г. Москва, Россия)
e-mail: e.mizitov@niiei.ru, beilinan@mail.ru

Технология производства конструкционных искусственных графитов в СССР базировалась на использовании в качестве наполнителя кокса нефтяного пиролизного специального (КНПС), получаемого из керасино-газойлевых фракций низкосернистых нефтей. В начале 90-х годов производство КНПС было прекращено из экономических соображений. Прекращение производства кокса КНПС поставило перед отечественной промышленностью задачу организации производства конструкционных графитов с заданными свойствами с использованием новых коксов-наполнителей.

Системное решение проблемы организации производства графитов с заданными свойствами на основе новых наполнителей должно базироваться на представлении о различиях между коксами разной природы, но близкой степени анизотропии. Выявление данных различий принципиально важно для разработчиков технологии производства искусственных графитов, т. к. оно позволяет существенно сократить длительность и стоимость подбора кокса-наполнителя для производства искусственных графитов с требуемыми физико-химическими и механическими характеристиками.

Настоящая работа, начатая в 2000 году в ФГУП «НИИграфит», была направлена на выявление структурных различий между псевдоизотропными коксами разной природы исходного сырья. В качестве объектов исследования были выбраны псевдоизотропные коксы: кокс пековый (из каменноугольного пека) изотропный, кубовый (истинная плотность 2050 кг/м$^3$), кокс смоляной (из окисленного остатка атмосферной дистилляции сланцевой смолы) изотропный, кубовый (истинная плотность 2070 кг/м$^3$) и кокс КНПС – нефтяной пиролизный специальный, кубовый, (истинная плотность 2060 кг/м$^3$).

Было проведено исследование морфологии коксов. Параметры структуры коксов определяли в соответствии с ГОСТ 26132 «Кокс нефтяной игольчатый. Метод оценки микроструктуры». Этот стандарт разработан для нефтяного игольчатого кокса и используется также для факультативной характеристики коксов не игольчатой (регулярной и изотропной структуры).

Проведенное исследование показано, что средний балл микроструктуры для смоляного изотропного кокса составляет 2, для кокса КНПС – 2,1, для пекового изотропного кокса – 2,2, т. е. изучаемые псевдоизотропные коксы чрезвычайно близки по этому показателю.

С целью более глубокого изучения особенностей структуры псевдоизотропных коксов, все они были подвергнуты термической обработке в промышленных печах графитации ООО «ГрафитЭлМЭЗ» при 2500°С. Действительная плотность на графитированных коксах была определена и составила 2160 кг/м$^3$ для смоляного изотропного кокса, 2090 кг/м$^3$ для пекового изотропного кокса и 2200 кг/м$^3$ для КНПС.

Далее микроструктура графитированных коксов была изучена методом электронного парамагнитного резонанса (ЭПР). Количественным показателем текстуры в данном методе исследования является текстурный параметр $\langle \sin^2\theta \rangle$, где $\theta$ – угол между осью текстуры и нормалью к слоям графитовой структуры (графеновым слоям) [1]. Текстурный параметр $\langle \sin^2\theta \rangle$ составил 0,46 для смоляного изотропного кокса, 0,42 для пекового изотропного кокса

и 0,36 для КНПС. Полученные на графитированных псевдоизотропных коксах значения $\langle \sin^2\theta \rangle$ показывают, что наименьшую склонность к образованию текстуры плоскостного типа проявляет смоляной изотопный кокс, а наибольшую – КНПС.

Далее для исследуемых коксов методом рентгеноструктурного анализа были определены высота кристаллитов $L_C$ и среднее межплоскостное расстояние $d_{002}$.

*Таблица*

**Высота кристаллитов и среднее межплоскостное расстояние графитированных псевдоизотропных коксов**

| Образец | Высота кристаллитов, $L_C$, нм | Среднее значение $d_{002}$, нм |
|---|---|---|
| Кокс смоляной изотропный | 28,3 | 0,3380 |
| Кокс пековый изотропный | 43,6 | 0,3375 |
| Кокс КНПС | 47,9 | 0,3376 |

Из полученных результатов (табл.) видно, что смоляной изотропный кокс имеет наименее совершенную графитовую структуру (наименьший размер кристаллитов $L_C$ и наибольшее межплоскостное расстояние), а средние межплоскостные расстояния для пекового изотропного кокса и КНПС сопоставимы, хотя КНПС имеет несколько больший размер кристаллитов.

Подводя итоги структурных исследований можно сделать вывод, что, несмотря на то, что по результатам исследования традиционными методами (средний балл микроструктуры и истинная плотность) псевдоизотропные коксы в непрокаленном состоянии выглядят очень близкими, более глубокое исследование структуры данных коксов после графитации, позволяет выявить четкое различие между ними. Так, смоляной изотропный кокс, отличается значительно меньшим структурным совершенством по всем определенным показателям ($d_{002}$, $L_C$, $\sin^2\theta$). КНПС же, напротив, имеет наименьший $\sin^2\theta$ и наибольший $L_C$, что указывает на самую высокую степень структурного совершенства данного кокса в ряду изучаемых изотропных наполнителей.

Далее в ходе работы предполагалось изучить взаимодействие графитированных псевдоизотропных коксов с различными реагентами. В рамках изучения взаимодействия графитированных псевдоизотропных коксов с различными агентами были проведены эксперименты лабораторные эксперименты:

- по определению адсорбционной способности по отношению к β- и γ-фракциям среднетемпературного каменноугольного пека;
- по изучению спекаемости графитированных коксов со среднетемпературным каменноугольным пеком;
- по изучению смачиваемости подложек на основе графитированных коксов каменноугольным пеком.

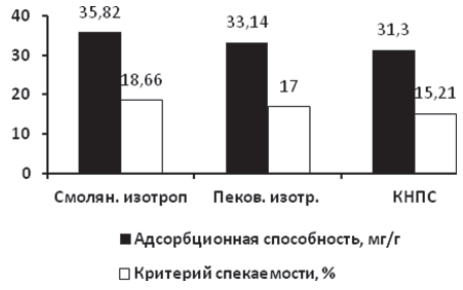



Рис. 1. Адсорбционная способность к β- и γ-фракциям среднетемпературного каменноугольного пека и спекаемость с каменноугольным пеком псевдоизотропных графитированных коксов

Адсорбционную способность по отношению к β- и γ-фракциям пека определяли, сравнивая методом фотоэлектрокалориметрии оптические плотности раствора β- и γ-фракций пека в толуоле до и после его взаимодействия с фракцией кокса.

Критерий спекаемости (ΔК) определяли по приросту коксового остатка из пека в смеси углеродный наполнитель-кокс по отношению к коксовому остатку из пека без наполнителя.

Результаты определения адсорбционной способности и критерия спекаемости приводятся на рис. 1.

Согласно полученным результатам, увеличение степени совершенства графитовой структуры графитированных псевдоизотропных коксов приводит к снижению интенсивности взаимодействия данных коксов как с отдельными компонентами

среднетемпературного каменноугольного пека (адсорбционная способность к β- и γ-фракциям), так и с самим пеком в целом (спекаемость).

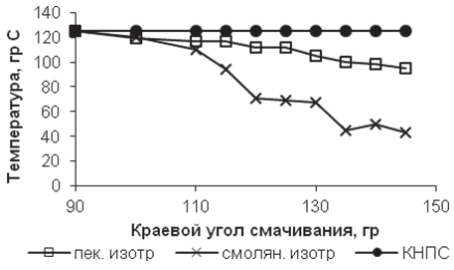



Рис. 2. Политермы смачивания каменноугольным пеком подложек на основе графитированных псевдоизотропных коксов

Смачиваемость подложек на основе графитированных коксов каменноугольным пеком изучалась с использованием методики определения краевого угла смачивания углеродных подложек среднетемпературным каменноугольным пеком по методу лежащей капли [2].

Политермы смачивания подложек на основе графитированных псевдоизотропных коксов приводятся на рис. 2.

Анализ полученных политерм смачивания показывает снижение интенсивности взаимодействия псевдоизотропных графитированных коксов с каменноугольным пеком по мере увеличения степени совершенства графитовой структуры графитированных псевдоизотропных коксов.

В качестве прикладных экспериментов с графитированными псевдоизотропными коксами были выбраны:

- синтез алмазов из псевдоизотропных графитированных коксов;
- взаимодействие искусственных графитов, на основе псевдоизотропных коксов с расплавом кремния в установках выращивания монокристаллического кремния.

Синтез алмазов[1] осуществлялся в камере типа тороид в присутствии Ni-Mn катализатора при давлении от 40 до 60 ГПа, и температуре 1200–1300°С. Степень превращения графит/алмаз для графитированных псевдоизотропных коксов составила 41,6% для смоляного изотропного кокса, 39,2% для пекового изотропного кокса и 29,6% для КНПС. Таким образом, полученные в результаты, демонстрируют снижение степени превращения графит/алмаз по мере роста степени совершенства графитовой структуры графитированных псевдоизотропных коксов.

Соответственно, структурные параметры графитированных коксов (такие как $\sin^2\theta$ и $L_C$), и характер взаимодействия графитированных псевдоизотропных коксов с каменноугольным среднетемпературным пеком или его компонентами, могут быть информативны для подготовки предварительного заключения о пригодности конкретного графитированного псевдоизотропного кокса для синтеза алмазов.

Взаимодействие искусственных графитов, на основе псевдоизотропных коксов с расплавом кремния, изучалось в установках выращивания монокристаллического кремния. Сначала, по технологии производства графита МПГ-6 в ОАО «НИИграфит» были получены заготовки искусственных графитов на основе смоляного изотропного и пекового изотропного коксов. Далее в установках выращивания монокристаллического кремния по методике ОАО «ПХМЗ» было осуществлено опробование стойкости полученных графитов к расплаву кремния на модельных образцах [3].

По итогам эксперимента, в результате взаимодействия с расплавом кремния, в опытных образцах графитов на основе пекового и смоляного изотропного коксов, имело место возникновение трещин направленных под углом к оси прессования заготовок. Характер трещинообразования совпадал с направлением пор заготовок графитов, прессованных в «глухую» матрицу (технология производства графита МПГ-6).

Полученные результаты эксперимента показали, что при подборе графита для изготовления изделий, подверженных риску воздействия расплава кремния, не принципиально, какова была природа исходного сырья изотропного кокса-наполнителя (при условии близости среднего балла микроструктуры коксов). Графиты при попадании

[1] Синтез алмазов проводился в НИТУ «МИСиС»

расплава кремния разрушаются в результате распространения расплава кремния по направлению структурных дефектов (пор) и разрушающего воздействия расплава кремния на кокс связующего, а не наполнителя. Таким образом, при подборе графитов для повышения стойкости изделий к воздействию расплава кремния, необходимо уделять внимание методу прессования графита и размеру зерна кокса-наполнителя. При малой протяженности пор, их малом диаметре и при отсутствии преимущественного направления ориентации пор распространение расплава кремния в объеме графитовой заготовки будет существенно затруднено, что приведет к существенному повышению стойкости материала. Перечисленным требованиям удовлетворяют мелкозернистые графиты изостатического прессования.

Таким образом, в результате проведенных работ:

- были выявлены существенные различия коксов близкой анизотропии, но разной природы исходного сырья. Псевдоизотропные коксы из исходного сырья разной природы после графитации продемонстрировали существенные структурные отличия как на надкристаллитном ($\sin^2\theta$), так и на кристаллитном ($d_{002}$, $L_C$) уровне. Традиционными методами оценки кокса (определение действительной плотности и распределения структурных составляющих) выявить наличие данных различий не представляется возможными;

- было показано, что выявленные структурные различия оказывают существенное влияние на взаимодействие графитированных псевдоизотропных коксов с каменноугольным пеком и его компонентами, при этом снижение степени совершенства графитовой структуры приводит к увеличению интенсивности взаимодействия;

- была продемонстрирована возможность прогнозирования интенсивности превращения графит/алмаз, основываясь на структурных характеристиках графитированных псевдоизотропных коксов или на интенсивности взаимодействия данных коксов с каменноугольным пеком и его отдельными компонентами;

- было показано, что при взаимодействии искусственных графитов с расплавом кремния, решающее значение имеет технология производства искусственного графита, в частности – метод прессования. Природа используемого псевдоизотропного кокса не имеет решающего значения, т. к. разрушение графита происходит в результате распространения расплава по порам кокса связующего.

## ЛИТЕРАТУРА


1. **Рубинчик П.М., Котосонов А.С., Остронов Б.Г., Володина И.С.** // Завод. лаб. 1987. № 8. С. 62.;
   **Rubtnchik P.M., Kotosonov A.S., Ostronov B.G., Volodina I.S.** //Zavod. lab. 1987. № 8. P. 62 (in Russian).
2. **Бейлина Н.Ю., Мизитов Е.Л., Бубненков И.А.** // Химия твердого топлива. 2006. № 1. С. 49–55;
   **Beylina N.Yu., Miziov E.L., Bubnenkov I.A.** // Khimia tverdogo topliva. 2006. № 1. P. 49–55 (in Russian).
3. **Мизитов Е.Л., Качергинов А.Н., Бейлина Н.Ю. и др.** // Сб. докл. Междунар. конф. «Современное состояние и перспективы развития электродной продукции, конструкционных и композиционных углеродных материалов». Челябинск. 2010. С. 294–306;
   **Mizitov Ye.L., Kacherginov A.N., Beylina N.Yu. i dr.** // Sb. dokl. Mezhdunar. konf. «Sovremennoye sostoyaniye i perspektivy razvitiya elektrodnoy produktsii, konstruktsionnykh i kompozitsionnykh uglerodnykh materialov». Chelyabinsk. 2010. P. 294–306 (in Russian).

# ВЛИЯНИЕ ПРИРОДЫ РАСТВОРИТЕЛЯ НА РАЗМЕР И ФОРМУ АГРЕГАТОВ НАНОЧАСТИЦ ШУНГИТОВОГО УГЛЕРОДА

**Михайлина А.А., Рожкова Н.Н.**
(ФГБУН Институт геологии Карельского научного центра РАН, г. Петрозаводск, Россия)
e-mail: eniaam@list.ru

Для характеристики новых углеродных материалов, к которым относится углерод шунгитовых пород, широко используются подходы, полученные в результате изучения механизмов образования активных (пористых) углеродных материалов. Качественные изменения физико-химических свойств, как отдельных составляющих углеродных материалов, так и создаваемых на их основе композитов возможны при переходе от макрообъектов к наноразмерным частицам. Это хорошо иллюстрируют результаты, полученные на шунгитовом углероде, для которого выделен и стабилизирован основной структурообразующий элемент, графеновый фрагмент ~1 нм, и охарактеризована структурная организация на наноуровне [1].

При исследовании наноуглерода шунгитов интерес представляют структурные модели образования глобулярных частиц аморфного углерода при «сращивании» графеновых кластеров в ассоциаты. В этих моделях графеновые кластеры определены как промежуточные элементы, из которых строится собственно углеродный материал и от характера упаковки которых зависит его текстура [2].

В формировании шунгитовых пород, структуры и электронного строения шунгитового углерода (ШУ) важную роль играет вода [3]. Именно в воде удается выделить и стабилизировать глобулярные кластеры и непланарные графеновые фрагменты ШУ. Из водной дисперсии наночастиц ШУ были получены не только глобулярные, но и игольчатые структуры [4].

Шунгитовый углерод в природе представлен несколькими морфологическими типами: глобулярный, пачечный, чешуйчатый и пленочный. Для всех типов были определены структурные параметры, но только глобулярный углерод детально исследовался в последнее время [5].

Для выделения описанных морфологических типов углерода проводилось окисление, термическая обработка, механическое диспергирование. В большинстве случаев происходит слияние или полиэдризация глобулярных частиц или удаление углерода.

Поэтому в работе была предпринята попытка получить различные типы шунгитового углерода из графеновых фрагментов, выделенных через водную дисперсию.

## ОБЪЕКТЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

Объектами исследования являются дисперсии наночастиц шунгитового углерода: водные и в органических растворителях. Для получения дисперсий использовался шунгит I разновидности (содержание углерода 98 вес.%) месторождения Шуньга.

Наночастицы из водной дисперсии были перерастворены в органических растворителях: изопропиловый спирт (ИПС), четыреххлористый углерод ($CCl_4$), хлороформ и толуол при последовательной замене воды на растворители с понижением полярности, как описано в [6].

Размер частиц в дисперсии и распределение частиц по размерам определяли методом динамического светорассеяния (ДСР) на анализаторе размера наночастиц Zetasizer Nano ZS (Malvern Instruments).

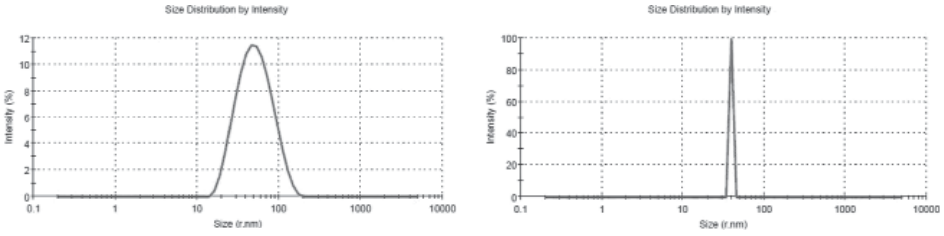
Путем конденсации дисперсий на стеклянной подложке, были получены пленки, морфология, размер агрегатов и толщина которых исследовалась на лазерном сканирующем

3D-микроскопе Keyence серии VK.

При помощи сканирующего электронного микроскопа (СЭМ) VEGA 11 LSH фирмы Tescan с энергетической анализирующей приставкой INCA Energy фирмы Oxford Instruments исследовались структура и морфология агрегатов наночастиц в пленках из дисперсий наночастиц ШУ.

## РЕЗУЛЬТАТЫ

По данным ДСР средний размер углеродных наночастиц в водной дисперсии составляет 50–60 нм (рис. 1*а*), тогда как в ИПС при близком размере кластеров углерода ~80 нм наночастицы имеют более узкое распределение (рис. 1*б*), а в $CCl_4$ получен трехкомпонентный спектр распределения, а в надосадочной части толуольной дисперсии наночастицы имеют размер ~1 нм [6].




*а* *б*

Рис. 1. Распределение по размерам кластеров шунгитового углерода по данным ДСР в устойчивой водной дисперсии (*а*) и ИПС (*б*)

Пленки, полученные из водной дисперсии, представлены разветвленными агрегатными структурами, что видно на снимках 3D-микроскопа (рис. 2*а*). Разрушение связи внутри агрегатов наблюдается в пленках из ИПС дисперсий (рис. 2*б*). Отдельные, разрозненные, более плотные агрегаты получены из дисперсий в $CCl_4$ и в хлороформе (рис. 2*в*, *г*).

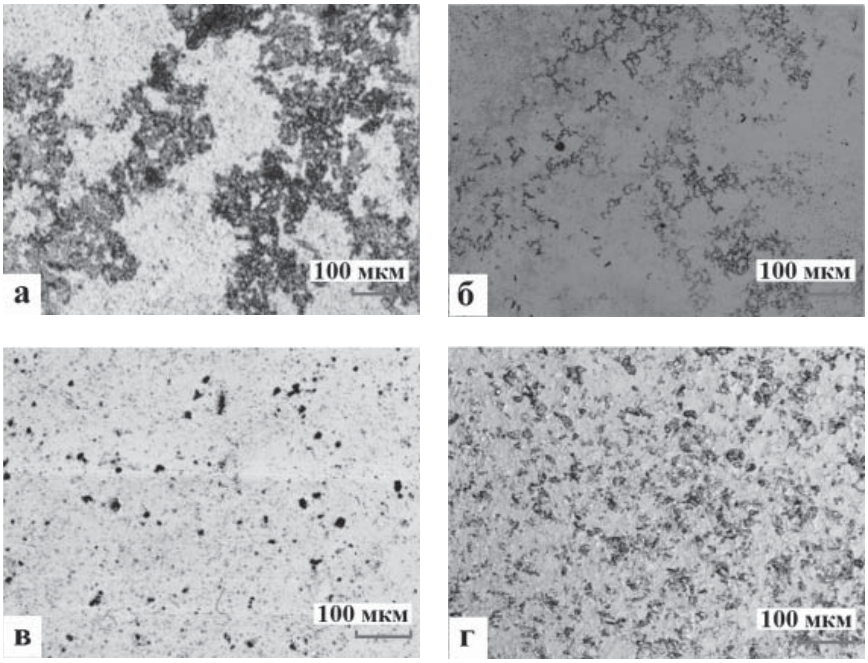



Рис. 2. Структура пленок наночастиц ШУ, полученных на 3D-микроскопе из водной дисперсии (*а*), ИПС (*б*), $CCl_4$ (*в*), хлороформа (*г*)

На снимках пленок из водной дисперсии наночастиц ШУ, полученных с помощью СЭМ, видны структуры, напоминающие сетку. Средний размер глобулярных кластеров

в центре ячеек сетки составляют ~100 нм, размер пор ≤100 нм. Для водных дисперсий отличительной чертой является глобулярная форма агрегатов.

Метод СЭМ показал, что протяженные структуры, напоминающие цепочки, и деформированные сетки наблюдаются только в пленках из ИПС (рис. 3*б*). В пленках дисперсий наночастиц ШУ в $CCl_4$ (рис. 3*в*) появляются агрегаты в виде пачек, тогда как в хлороформенной дисперсии (рис. 3*г*) могут быть получены пленочные структуры. В пленках из толуольных дисперсий можно увидеть слоистые агрегаты (рис. 3*д*).

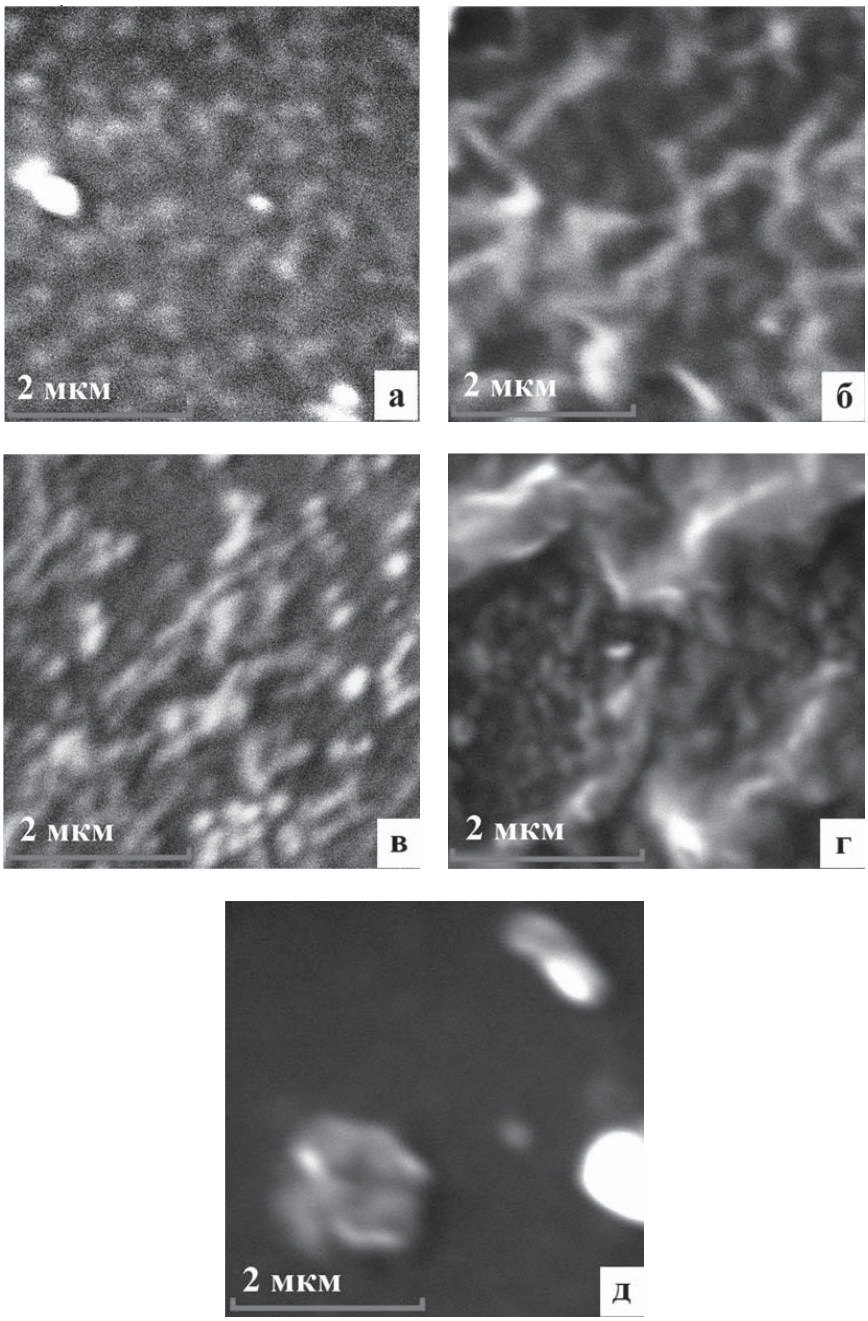



Рис. 3. Микрофотографии пленок дисперсий наночастиц ШУ на стекле из водной дисперсии (*а*), ИПС (*б*), $CCl_4$ (*в*), хлороформа (*г*), толуола (*д*)

## ВЫВОДЫ

Таким образом, из водной дисперсии наночастиц шунгитового углерода всегда получаются однородные сетки, в узлах которых находятся глобулярные частицы ~100 нм.

При замене воды на слабо полярные растворители, например ИПС, глобулярность частиц исчезает, сетка деформируется и рвется.

Полностью связь между наночастицами исчезает в неполярных органических растворителях. Но как раз в неполярных растворителях можно получить пачечные, чешуйчатые и пленочные структуры и выделить графеновый фрагмент шунгитового углерода ~1 нм.

Авторы выражают благодарность А.Н. Терновому, В.А. Колодей и А.С. Горюнову за помощь в проведении экспериментов.

Работа поддержана грантами ОНЗ РАН-5 и РФФИ № 13-03-00422.

## ЛИТЕРАТУРА

1. **Рожкова Н.Н.** Наноуглерод шунгитов. Петрозаводск. 2011. 100 с.
2. **Sheka E.F., Rozhkova N.N.** // Int. J. Smart Nano Mat. 2014. V. 5. N 1. P. 1–16 (DOI:10.1080 /19475411.2014.885913).
3. **Rozhkova N.N., Gribanov A.V., Khodorkovskii M.A.** // Diamond and related materials. 2007. V. 16. N 12. P. 2104–2108.
4. **Рожков С.П., Ковалевский В.В., Рожкова Н.Н.** // Журн. физ. химии. 2007. Т. 81. № 5. С. 1089–1096.
5. **Ковалевский В.В.** // Журнал неорганической химии. 1994. Т. 39. № 1. С. 31–35.
6. **Razbirin B.S., Rozhkova N.N., Sheka E.F. et al.** // ZhETF. 2014. V. 145. N 5. P. 838–850.

# МИКРОВОЛНОВОЕ ВОЗДЕЙСТВИЕ НА УГЛЕРОДНЫЕ НАНОТРУБКИ В УСЛОВИЯХ ПЕРЕМЕННОЙ ЧАСТОТЫ В ДИАПАЗОНЕ ОТ 5,85 ДО 7,0 ГГц

**Мордкович В.З., Караева А.Р., Митберг Э.Б., Казённов Н.В., Жукова Е.А.**
(ФГБНУ «Технологический институт сверхтвердых и новых углеродных материалов»,
г. Москва, г. Троицк, Россия)
e-mail: mordkovich@tisnum.ru

В настоящее время в России исследованиям в области микроволновой химии и вопросам разработки микроволновых установок уделяется гораздо меньшее внимание, чем за рубежом. Большинство публикаций [1–9], особенно в области микроволновой химии, носят фрагментарный характер. Малоизвестны новейшие разработки микроволновых установок лабораторного и промышленного масштаба. До сих пор окончательно не решен вопрос о влиянии волн микроволнового диапазона на организм человека и окружающую среду. И, несмотря на большой объем научных публикаций об ускорении химических реакций при микроволновом нагреве реакционных смесей, до конца причина этого ускорения не ясна. Иногда публикуются противоречивые сведения по этой проблеме. Хотя очевидно, что микроволновое (сверхвысокочастотное) излучение (МВ или СВЧ) СВЧ поглощающих материалов-катализаторов, носителей и реакционной среды, способно вызывать быстрый и равномерный объемный нагрев, модифицировать свойства поверхности. Это отличает действие СВЧ-излучения от традиционного термического воздействия, которое используется и в приготовлении катализаторов и в проведении реакций.

Наибольший интерес вызывают системы микроволнового нагрева с переменной частотой. В отличие от систем с постоянной частотой они обеспечивают равномерный прогрев образца по всему его объёму [10, 11]. Главное преимущество микроволнового облучения переменной частоты заключается в отсутствии локальных перегревов и не возникает дуга, что очень характерно для СВЧ облучения постоянной частоты. На рис. 1 [11] представлена сравнительная модель СВЧ постоянной и переменной частоты. При использовании переменной частоты отсутствие локального перегрева и препятствие возникновению дуги приводит к достаточно равномерному прогреву образца на молекулярном уровне. Происходит развертка частоты в диапазоне от 5,85 до 7,0 ГГц с периодом развертывания 0,1 с. В данный период укладывается 4100 отсканированных частот, где ширина (шаг) каждой частоты составляет 250 Гц за 0,25 мкс (рис. 2).

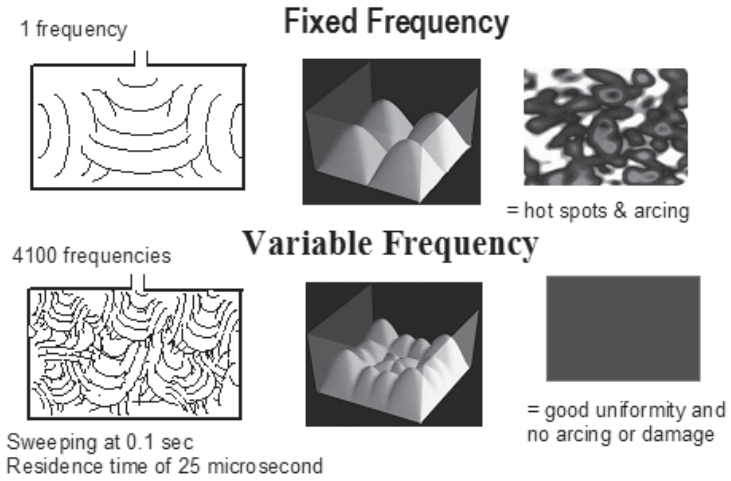



Рис. 1. СВЧ модели постоянной и переменной частот [12]

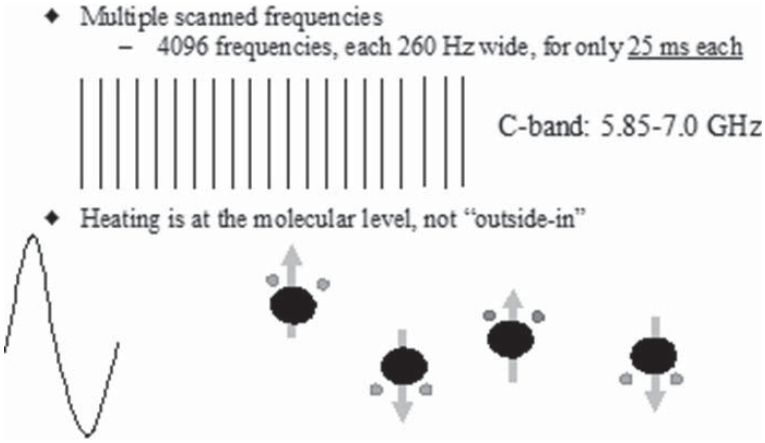



Рис. 2. Преимущества микроволнового нагрева переменной частоты [12]

Целью работы является испытание образцов углеродных нанотрубок путем воздействия переменным сверхвысокочастотным облучением и исследование влияния облучения на характеристики УНТ с помощью TEM и SEM микроскопии.

Для испытаний были выбраны три вида образцов углеродного депозита на основе углеродных нанотрубок (верхний углеродный депозит, нижний углеродный депозит и лес нанотрубок), полученных при различных условиях синтеза и отличающихся между собой количеством выровненных нанотрубок и Non-CNT, содержанием железа и др. Маркировка и краткая характеристика образцов углеродных нанотрубок (УНТ), выбранных для испытаний, представлена в таблице.

***Таблица***

**Маркировка и характеристики образцов углеродных нанотрубок**

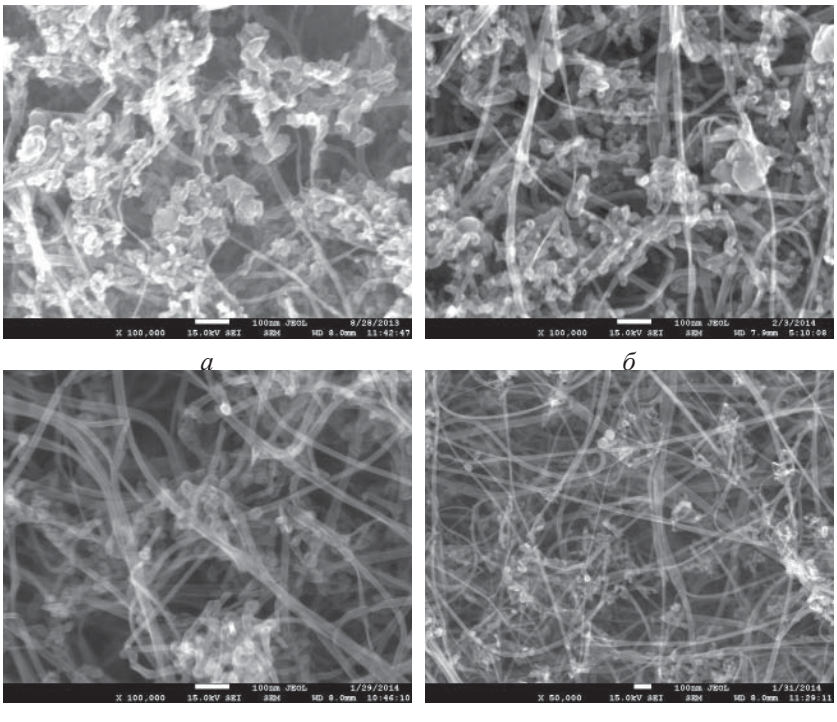
| № | Наименование образца (маркировка/расшифровка) | Соотношение УНТ к Non-CNT | Содержание железа, вес.% | Ссылка |
|---|---|---|---|---|
| 1 | УНТ-ВД (верхний углеродный депозит) | УНТ:Non-CNT = 60:40 | 5–11 | [13] |
| 2 | УНТ-НД (нижний углеродный депозит) | УНТ:Non-CNT = 30:70 | 0,28–1,17 | [13] |
| 3 | CNT forest (Лес УНТ) | УНТ в основном, Non-CNT почти нет | 0,32–4,35 | [14] |

Каждый образец предварительно помещали в кварцевую лодочку, накрывали кварцевой крышкой и размещали в центральную часть камеры MicroCure 3100 (MC3100). СВЧ оборудование MC3100 представляет собой систему микроволнового нагрева с переменной частотой, обеспечивающий равномерный прогрев образца по всему его объёму. Данное оборудование было предоставлено для испытаний наших образцов компанией Лямбда Технологии (Lambda Technologies Inc). Серию образцов подвергали микроволновому нагреву в среде воздуха и азота в диапазоне частот 5,85–7,0 ГГц, при мощности не выше 1,6 кВт и продолжительности облучения 9–240 с. При обработке в среде азота предварительно вакуумировали камеру с образцом до содержания кислорода 25 ppb, затем запускали азот.

Все образцы углеродных нанотрубок, полученные при различных условиях синтеза,

в процессе СВЧ-облучения в кислороде воздуха, ведут себя совершенно по-разному, что зависит, очевидно, не только от условий облучения, но и от структуры УНТ, их массы, объёма, от количества железа в образце и др. Например, в отличие от других видов образцов, цельный образец CNT forest, после облучения растрескался и распался на мелкие кусочки. Особенно сильно отличились образцы УНТ-ВД с высоким содержанием железа. Образцы УНТ-ВД нагреваются до значительно более высоких температур, чем образцы УНТ-НД. Этот эффект объясняется большим СВЧ поглощением из-за высокой концентрации наночастиц Fe (катализатора). Наночастицы Fe плавятся и сливаются в кристаллиты, осаждаются в виде оксида железа (III) на стенках кварцевой лодки. Нагрев происходит из-за частиц катализатора по магнитному механизму, поскольку частицы катализатора являются ферромагнетиками. Кроме того образцы в объеме сильно уменьшились и как следствие уплотнились. Наличие оксида железа (III) и уплотнение образцов было подтверждено результатами SEM и TEM.

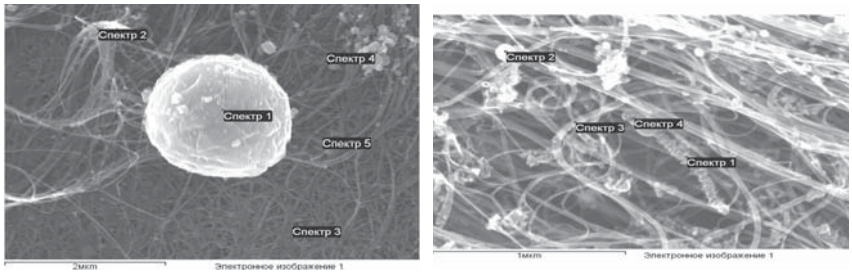
SEM исследования образцов УНТ-ВД и УНТ-НД показали, что морфология и структура образцов после СВЧ облучения как на воздухе, так и в атмосфере азота сильно меняется. Образцы стали чище, чем исходный образец, а количество Non-CNT уменьшилось (рис. 3). Структура нанотрубок в образцах, облученных в атмосфере азота, стала более разрозненной, структура густых клубочков Non-CNT тоже поредела. В образцах появились сферические образования различного размера. При этом сферических образований в образцах, облученных в атмосфере воздуха, существенно больше и в диаметре достигают 3,9 мкм с содержанием Fe до 75% вес., чем в атмосфере азота, где размер сферических образований в диаметре не выше 100 нм с содержанием Fe до 1,44% вес (рис. 4).



*а* *б*

*в* *г*

Рис. 3. SEM фотография образцов УНТ. Образцы УНТ-ВД:
исходный (*а*), облученный на воздухе (*б*), облученный в азоте (*в*).
Образец УНТ-НД, облученный в азоте (*г*)

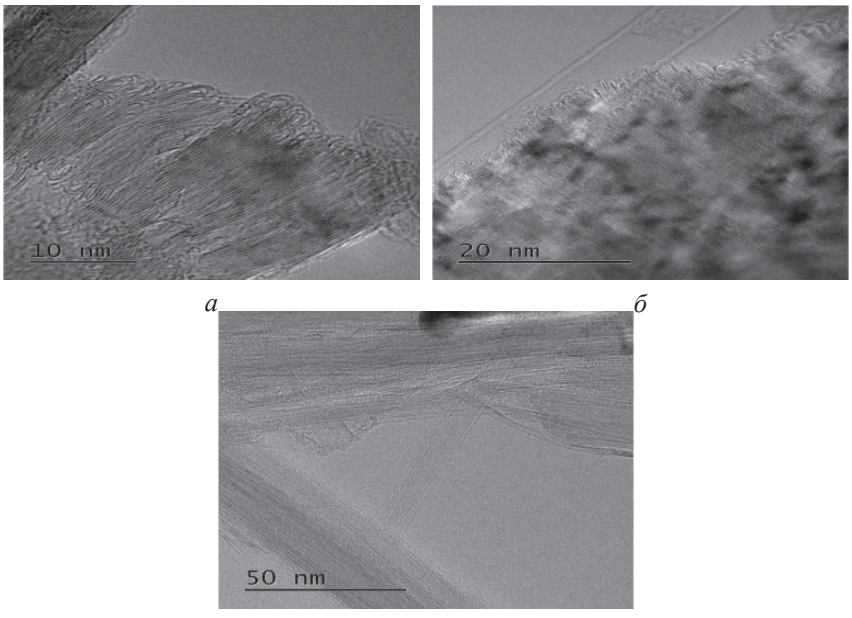



*а* *б*

Рис. 4. SEM фотография образцов УНТ. Образец УНТ-ВД, облученный на воздухе (*а*): спектр 1 – содержание Fe – 49,07% вес., спектр 2 – 25,02% вес., спектр 3 – 25,71% вес., спектр 4 – 32,03% вес., спектр 5 – 29,32 % вес. Образец УНТ-НД, облученный в азоте (*б*): – спектр 1 – содержание Fe – 1,40 % вес., спектр 2 – 1,44 % вес., спектр 3 – 1,39 % вес., спектр 4 – 1,43% вес.

SEM исследования облученных образцов леса УНТ показали, что морфология их изменилась в худшую сторону в сравнении с исходным образцом. Пучки УНТ стали более беспорядочными и запутанными, появились сферические образования и агломераты. При этом после облучения на воздухе в образце появились большие агломераты с D = 700-2300 нм, содержащие, согласно EDS в точках, 17,43–41,62% вес. Fe, а после облучения в среде азота, в образцах CNT forest появилось много сферических образований, которые согласно результатам EDS, содержат 7,06% вес. Fe.

По результатам исследований методом TEM облученных образцов обнаружены образцы малостенных и многостенных УНТ, в т. ч. со структурой «herringbone» – елочка, замкнутые структуры большого диаметра, неровные, многостенные и толстые. В образцах УНТ-ВД и УНТ-НД часто встречаются структуры, которые называют «пакетами зародышей» нанотрубок или сколлапсировавшиеся УНТ (рис. 5*а, б*). Тонкие УНТ, состоящие из 2-х и более слоев, встречаются довольно редко (рис. 5*в*).




*а* *б*

*в*

Рис. 5. TEM фотография образцов УНТ-ВД после СВЧ облучения: *а* – в атмосфере воздуха; *б* – в атмосфере азота; *в* – в атмосфере воздуха

В результате проведенных исследований можно заключить, что СВЧ облучение переменной частоты оказывает разнородное влияние на нанотрубки различного происхождения.

Авторы работы выражают благодарность сотрудникам ТИСНУМа проводившим измерения по тематике данной работы, в частности Кульницкому Б.А., Иванову Л.А. и Пережогину И.А.

## ЛИТЕРАТУРА


1. **Mingos D.M.P., Baghurst D.R.** // Chem. Soc. Rev. 1991. V. 20. N 1. P. 1–47.
2. **Strauss C.R., Trianor R.W.** // Aust. J. Chem. 1995. V. 48. N 10. P. 1665–1692.
3. Microwave-enhanced chemistry: Fundamentals, Sample Preparation, and Applications / ed. by H.M. Kingston, S.J. Haswell. American Chemical Society. 1997. 772 p.
4. Microwaves in organic synthesis / ed. by A. Loupy. WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim. 2002. 517 p.
5. **Hayes B.L.** Microwave Synthesis: Chemistry at the Speed of light. CEM Publishing, Matthews, NC. 2002. 295 p.
6. **Бердоносов С.С., Бердоносова Д.Г., Знаменская И.В.** // Хим. Технология. 2000. № 3. С. 2–8.
7. **Salema A.A., Ani F.N.** Heating characteristics of biomass and carbonaceous materials under microwave radiation. // 2011 IEEE First Conference on Clean Energy and Technology (CET). P. 72–77.
8. **Folz D.C.** Variable frequency microwave curing of polyurethane // Thesis submitted to the faculty of the Virginia Polytechnic Institute and State University in partial fulfillment of the requirements for the degree of Master of Science in Materials Science and Engineering. Blacksburg, Virginia. 2011. 115 p.
9. **Hotta M., Hayashi M., Lanagan M.Th. et. al.** // ISIJ International. 2011. V. 51. N 11. P. 1766–1772.
10. **Lin W., Moon K.-S., Zhang Sh. et. al.** // ACS Nano. 2010. V. 4. N 3. P. 1716–1722.
11. Компания«LambdaTechnologies».URL:http://www.microcure.com/pdf/MICROWAVE%20FUNDAMENTALS,VFM&MATERIALSHEATING.pdf.
12. Presentation of Lambda Technologies, 2014. URL: http://lambdajam.yowconference.com.au/call-for-presentations/.
13. **Хасков М.А., Караева А.Р., Мордкович В.З. и др.** // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 2013. Т. 56. Вып. 7. С. 76–79.
14. **Zhang M., Atkinson K.R., Baughman R.H.** // Science. 2004. V. 306. N 5700. P. 1358–1361.

# ИССЛЕДОВАНИЕ ВОЗМОЖНОСТИ ПОЛУЧЕНИЯ ИЗОТРОПНЫХ КОКСОВ НА ОСНОВЕ КАМЕННОУГОЛЬНЫХ ПЕКОВ

**Москалев И.В., Кисельков Д.М., Петровых А.П.**
(ФГБУН Институт технической химии УрО РАН, г. Пермь. Россия)
e-mail: moskaleviv@yandex.ru

В качестве сырья для производства конструкционных углеродных материалов (КУМ) используют коксы изотропной микроструктуры для обеспечения оптимального соотношения тепло-электрофизических и прочностных свойств КУМ [1]. До середины 1990-х годов для производства КУМ использовали кокс нефтяной пиролизный специальный (КНПС). Технология получения данного кокса заключалась в пиролизе керосино-газойлевых фракций с получением гидравличной смолы и последующим ее коксованием [2]. Недостатками данного способа являются использование в качестве сырья дефицитных и дорогостоящих дистиллятных нефтяных фракций, низкий выход кокса из исходного сырья, периодичность процесса пиролиза в связи с быстрым закоксовыванием реакционной аппаратуры. По технико-экономическим причинам производство КНПС в настоящее время отсутствует.

В работах [3–10] в качестве сырья для производства КУМ были испытаны пековые коксы, полученные в промышленных условиях в коксовых батареях. Характеристики КУМ на основе промышленных пековых коксов имеют невысокие физико-механические свойства. Это связано с неравномерностью свойств пековых коксов, получаемых в коксовых камерах, неоднородностью структуры, сравнительно высоким содержанием анизотропных структурных элементов и др.

В работах [11, 12] получали экспериментальные партии коксов с повышенным выходом летучих и изотропной микроструктурой. В данных работах технология получения коксов предполагает использование в качестве сырья промышленные высокотемпературные каменноугольные пеки. Свойства промышленных пеков, однако, достаточно сильно варьируются при изменении условий их получения: изменении состава угольной шихты, режима коксования, режима перегонки смолы и условий термоокисления.

В связи с отсутствием комплексных исследований получения коксов изотропной микроструктуры из каменноугольных пеков нами проведена поэтапная экспериментальная работа анализа влияния режимов коксования и термоокисления на микроструктуру получаемых коксов.

Авторами в работе [13] в качестве сырья для получения коксов использовали высокотемпературный пек (ВТП) производства ОАО «Северсталь», обладающий следующими свойствами: $T_p$ = 197,3°С, $V^{daf}$ = 39,0%, $A^d$ = 0,1%, содержание α-фракции 59,9%, содержание $\alpha_1$-фракции 44,3%, содержание β-фракции 27,6%, содержание γ-фракции 12,5%. Из всех пеков, выпускаемых промышленностью РФ, данный пек имеет наивысшие температуру размягчения и содержание α-, $\alpha_1$-фракций, что является благоприятным условием для формирования изотропной структуры коксов [14–19]. ВТП подвергался коксованию в различных условиях: при атмосферном давлении при скоростях нагрева от 0,1 до 10°С/мин; при атмосферном давлении и выдержках по 10 ч в температурном интервале 290–490°С; при избыточном давлении до 5 МПа. В результате проведенных исследований установлено, что варьирование условий коксования ВТП не приводит к образованию изотропного кокса, пригодного для использования в производстве конструкционных графитов. В среднем балл микроструктуры колебался в интервале 3,5–4,5.

При термоокислении среднетемпературного пека (СТП) нами были получены несколько серий образцов ВТП. Частично результаты исследований представлены в работе [20], где ориентиром для получения изотропного кокса служил показатель содержания веществ, нерастворимых в хинолине, температура размягчения и т. п. В настоящей работе уточнены многие характеристики пеков, а также определены показатели микроструктуры.

В качестве сырья использовали СТП с температурой размягчения 65,8°С, выходом летучих веществ 62,5%, содержанием γ-фракции 24,4%; β-фракции 54,5%; α-фракции 24,5%; $\alpha_1$-фракции 6,7%; $\alpha_2$-фракции 17,8%. Элементный состав был следующим: углерода 90,10%; водорода 4,63%; азота 2,03%; серы 0,31%; кислорода 2,86% (по разнице). Средний балл микроструктуры кокса из СТП составлял 4,1. В табл. 1 представлены результаты анализа характеристик ВТП, полученных при различной продолжительности термоокисления.

***Таблица 1***

**Основные характеристики пеков, полученных при 370°С, расходе воздуха 100 л/кг·ч и различной продолжительности процесса**

| Образец | $T_{РАЗМ}$, °С | $V^{daf}$, % | Содержание фракций, % (масс.) | | | | | Микроструктура кокса, балл |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | | | α | $\alpha_1$ | $\alpha_2$ | β | γ | |
| 370/1-100 | 123,8 | 50,0 | 45,1 | 16,0 | 29,1 | 44,4 | 10,5 | 4,2 |
| 370/1,5-100 | 147,0 | 47,0 | 48,7 | 26,0 | 22,7 | 35,1 | 14,6 | 3,6 |
| 370/2-100 | 166,2 | 44,5 | 53,5 | 33,7 | 19,8 | 30,1 | 16,4 | 3,2 |
| 370/3-100 | 190,2 | 41,7 | 59,2 | 48,3 | 10,9 | 25,5 | 15,3 | 2,7 |
| 370/3,5-100 | 239,0 | 35,6 | 67,7 | 58,2 | 9,5 | 22,3 | 10,0 | 3,0 |

При высоких температурах и расходе воздуха происходит интенсивный отгон и быстрое расходование γ-фракции, которая пополняет β- и $\alpha_2$-фракции, а они в свою очередь непрерывно расходуются в условиях увеличения продолжительности процесса. Содержание α- и $\alpha_1$-фракций непрерывно возрастает. Наиболее резкое изменение в содержании фракций происходит при переходе от СТП к образцу 370/1-100. Балл микроструктуры коксов имеет тенденцию к снижению, но не достигает уровня изотропного кокса даже в случае образца ВТП 370/3,5-100, имеющего крайне высокие температуру размягчения и содержание $\alpha_1$-фракции. На гистограммах (рис. 1) с увеличением продолжительности процесса наблюдается накопление изотропных структурных элементов (1 и 2 балла) с сохранением высокого содержания анизотропных структурных элементов. При использовании оптического микроскопа отчетливо наблюдаются изотропные и анизотропные области в шлифах данных коксов. Такую неоднородность структуры можно объяснить следующим образом: при очень высоких температурах и расходе воздуха происходит быстрое локальное накопление карбоидных частиц, которые не успевают равномерно распределиться в объеме пека и при карбонизации образуют области с изотропной микроструктурой в коксе.

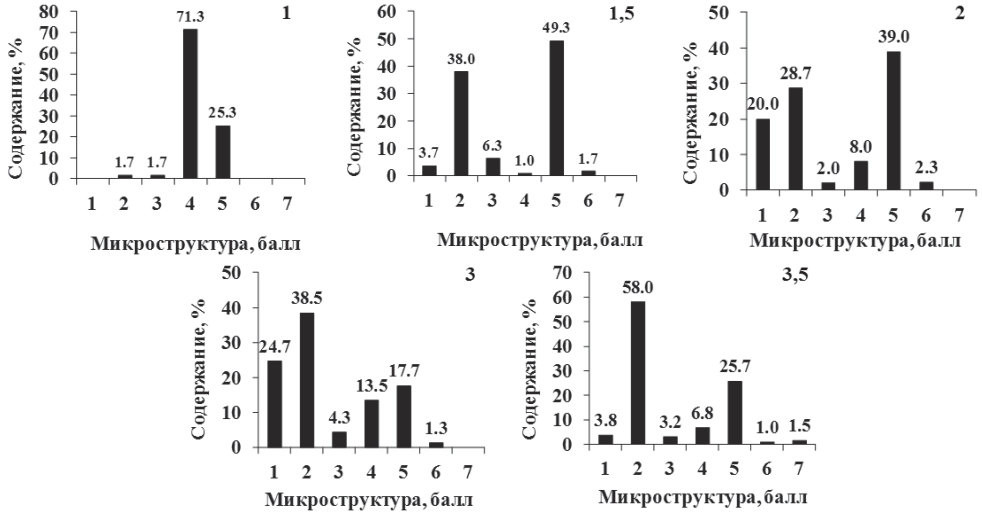



Рис. 1. Гистограммы распределения структурных элементов коксов из ВТП 370/Х-100 (в верхнем правом углу гистограмм указана продолжительность процесса, ч)

Термоокисление при низкой температуре 300°С (табл. 2) приводит к более плавному приросту $\alpha_1$-фракции, и незначительному расходованию $\alpha_2$-фракции. Как и в предыдущей серии образцов, наиболее резкое изменение в содержании фракций происходит при переходе от СТП к первому образцу ВТП. Микроструктура коксов с увеличением степени конденсированности не имеет тенденции к возрастанию степени изотропии. Во всех образцах преобладающими являются анизотропные структурные элементы (рис. 2).

***Таблица 2***

**Основные характеристики пеков, полученных термоокислением при 300°С, расходе воздуха 100 л/кг·ч и различной продолжительности процесса**

| Образец | $T_{РАЗМ}$, °С | $V^{daf}$, % | Содержание фракций, % (масс.) | | | | | Микроструктура кокса, балл |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | | | α | $\alpha_1$ | $\alpha_2$ | β | γ | |
| 300/3-100 | 117,0 | 53,1 | 39,4 | 10,0 | 29,4 | 44,2 | 16,4 | 3,8 |
| 300/4-100 | 122,0 | 51,6 | 42,4 | 14,1 | 28,3 | 44,4 | 13,2 | 3,8 |
| 300/5-100 | 138,0 | 49,5 | 46,6 | 18,0 | 28,6 | 40,9 | 12,5 | 4,2 |
| 300/6-100 | 148,7 | 48,6 | 51,8 | 23,0 | 28,8 | 34,9 | 13,3 | 3,7 |
| 300/7-100 | 163,0 | 47,0 | 52,6 | 31,4 | 21,2 | 32,4 | 15,0 | 4,0 |

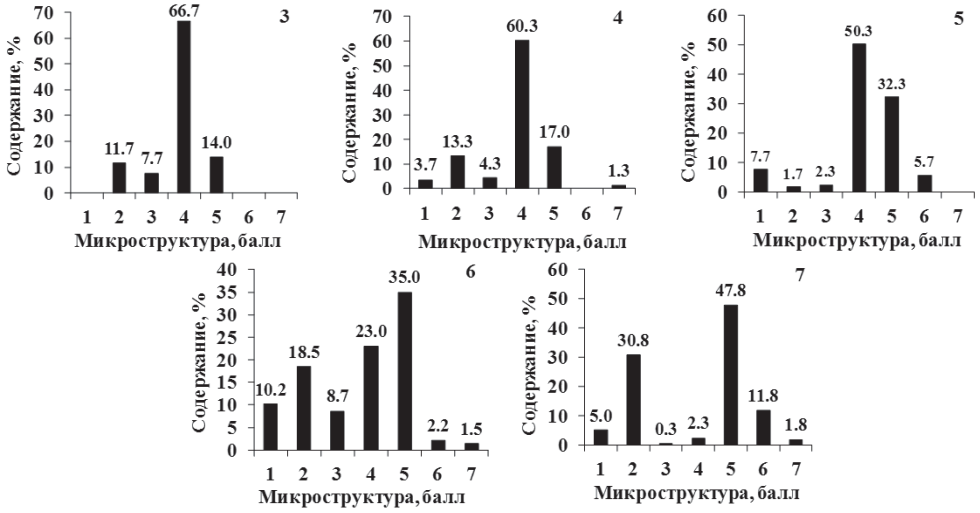



Рис. 2. Гистограммы распределения структурных элементов коксов из ВТП 300/Х-100 (в верхнем правом углу гистограмм указана продолжительность процесса, ч)

Образцы 370/2-100 и 300/7-100 имеют весьма близкие характеристики, однако микроструктура коксов отличается значительно, что говорит о различной степени участия мезогенных компонентов пеков в реакциях с кислородом воздуха. Мезогенные свойства пеков при низкотемпературном окислении практически не меняются.

Термостатирование приводит к несущественному изменению содержания фракций и балла микроструктуры кокса (табл. 3). С увеличением расхода реакционного воздуха содержание β-фракции непрерывно снижается, содержание $\alpha_2$-фракции достигает максимума при подаче воздуха 50 л/кг·ч, при дальнейшем увеличении расхода воздуха снижается. Заметное снижение балла микроструктуры коксов начинается при расходе воздуха выше 50 л/кг·ч, что коррелирует со скачкообразным изменением содержания $\alpha_1$-фракции, накопление которой обусловлено вступлением в реакции конденсации $\alpha_2$-фракции. На рис. 3 представлены гистограммы распределения структурных элементов коксов из ВТП 370/2-0, 370/2-30, 370/2-50 и 370/2-70.

*Таблица 3*

**Основные характеристики пеков, полученных при 370°С, продолжительности процесса 2 ч и различном расходе воздуха**

| Образец | $T_{РАЗМ}$, °С | $V^{daf}$, % | Содержание фракций, % (масс.) | | | | | Микроструктура кокса, балл |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | | | α | $\alpha_1$ | $\alpha_2$ | β | γ | |
| 370/2-0 | 87,0 | 58,2 | 27,3 | 8,8 | 18,5 | 54,7 | 18,0 | 4,1 |
| 370/2-30 | 118,0 | 51,0 | 40,1 | 17,3 | 22,8 | 43,7 | 16,2 | 4,2 |
| 370/2-50 | 134,5 | 48,4 | 46,4 | 18,5 | 27,9 | 40,6 | 13,0 | 3,8 |
| 370/2-70 | 148,5 | 46,3 | 48,9 | 30,2 | 18,7 | 39,9 | 11,2 | 3,6 |
| 370/2-100 | 166,2 | 44,5 | 53,5 | 33,7 | 19,8 | 30,1 | 16,4 | 3,2 |

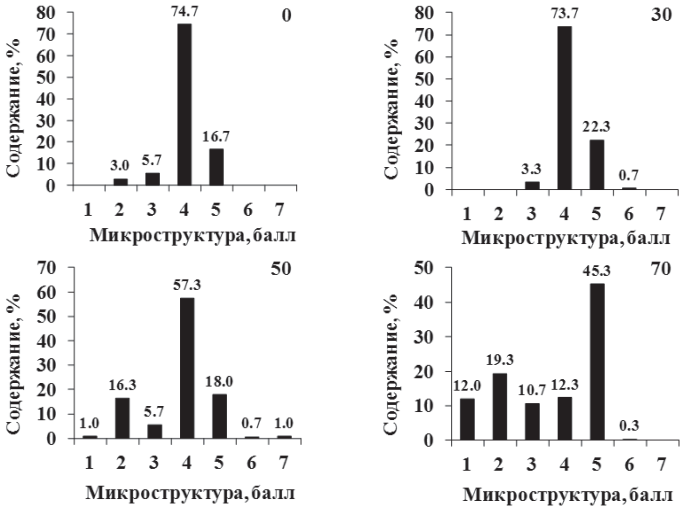



Рис. 3. Гистограммы распределения структурных элементов коксов из ВТП 370/2-Х (в верхнем правом углу гистограмм указан расход реакционного воздуха, л/кг·ч)

С увеличением температуры термоокисления существенно изменяется фракционный состав пеков, температура размягчения, выход летучих веществ (табл. 4). Балл микроструктуры начинает снижаться при температуре выше 340°С. На рис. 4 представлены гистограммы распределения структурных элементов коксов из ВТП 320/3-100 и 340/3-100.

*Таблица 4*

**Основные характеристики пеков, полученных термоокислением при продолжительности процесса 3 ч, расходе воздуха 100 л/кг·ч и различной температуре**

| Образец | $T_{РАЗМ}$, °С | $V^{daf}$, % | Содержание фракций, % (масс.) | | | | | Микроструктура кокса, балл |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | | | α | $\alpha_1$ | $\alpha_2$ | β | γ | |
| 300/2-100 | 117,0 | 53,1 | 39,4 | 10,0 | 29,4 | 44,2 | 16,4 | 3,8 |
| 320/2-100 | 123,5 | 49,4 | 48,0 | 22,0 | 26,0 | 38,9 | 13,1 | 3,8 |
| 340/2-100 | 154,0 | 47,1 | 53,7 | 39,5 | 14,2 | 30,3 | 16,0 | 3,3 |
| 370/2-100 | 190,2 | 41,7 | 57,1 | 48,3 | 9,1 | 25,5 | 15,3 | 2,7 |

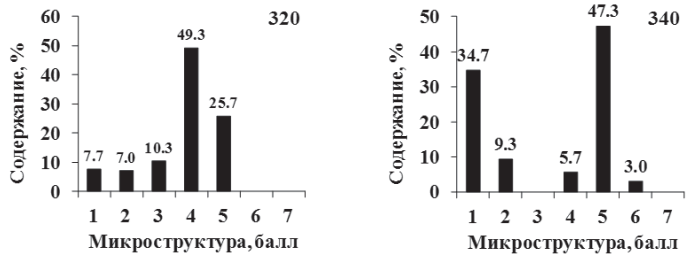



Рис. 4. Гистограммы распределения структурных элементов коксов из ВТП Х/З-100 (в верхнем правом углу гистограмм указана температура процесса, °С)

Таким образом, на мезогенные свойства пеков существенное влияние оказывают режимы термоокисления – температура, продолжительность и расход реакционного воздуха. Все образцы ВТП не образовывали коксов с однородной изотропной микроструктурой, пригодных для получения качественных высокоплотных и высокопрочных конструкционных графитов. В связи с этим, необходим поиск новых эффективных «рычагов» управления структурными характеристиками коксов.

## ЛИТЕРАТУРА


1. **Островский В.С., Виргильев Ю.С., Костиков В.И., Шипков Н.Н.** Искусственный графит. М.: Металлургия. 1986. 272 с.
2. **Сабаненков С.А., Рабинович И.С., Селиверстов М.Н.** // Обзорная информация. Серия: Переработка нефти. ЦНИИТЭнефтехим. Вып. 9. 1989. 108 с.
3. **Островский В.С., Бейлина Н.Ю., Липкина Н.В., Синельников Л.З.** // ХТТ. 1995. № 1. С. 56–61.
4. **Шеррюбле В.Г., Селезнев А.Н.** Пековый кокс в углеродной промышленности. Челябинск: Издатель Татьяна Лурье. 2003. 296 с.
5. **Селезнев А.Н., Шеррюбле В.Г.** // ХТТ. 1997. № 6. С. 71–78.
6. **Бейлина Н.Ю., Синельников Л.З., Липкина Н.В., Островский В.С.** // Цв. металлы. 1997. № 7. С. 46–47.
7. **Селезнев А.Н., Шеррюбле Вик.Г., Шеррюбле Вал.Г.** // Цв. металлы. 1998. № 9. С. 49–53.
8. **Шеррюбле Вик.Г., Селезнев А.Н.** // Цв. металлы. 1998. № 10–11. С. 75–80.
9. **Шеррюбле Вал.Г., Селезнев А.Н.** // Цв. металлургия. 1999. № 5–6. С. 29–34.
10. **Железняк А.Ю., Селезнев А.Н., Бухарова А.А. и др.** // Российский химический журнал. 2004. № 5. С. 76–81.
11. **Селезнев А.Н., Шерюббле В.Г.** // Цв. металлургия. 2001. № 7. С. 27–29.
12. **Селезнев А.Н., Свиридов А.А., Бухарова А.А. и др.** // Цв. металлургия. 2004. № 3. С. 28–32.
13. **Москалев И.В., Кисельков Д.М., Лыкова К.А.** Влияние условий коксования промышленного пека на микроструктуру получаемого кокса // Тез. докл. III Всерос. симпозиума с международным участием «Углехимия и экология Кузбасса». 2013. С. 33.
14. **Brooks J.D., Taylor G.H.** // Carbon. 1965. V. 3/ N 2. P. 185–193.
15. **Mochida I., Korai Y., Fujitsu H. et al.** // Fuel. 1981. V. 60. N 5. P. 405–412.
16. **Дровецкая Л.А., Сысков К.И., Царев В.Я.** // ХТТ. 1976. № 6. С. 126–128.
17. **Whittaker M.P., Grindstaff L.I.** // Carbon. 1972. V. 10. P. 165–171.
18. **Moriyama R, Hayashi J., Chiba T.** // Carbon. 2004. V. 42. P. 2443–2449.
19. **Tillmanns H., Pietzka G., Pauls H.** // Fuel. 1978. V. 57. N 3. P. 171–173.
20. **Москалев И.В., Кисельков Д.М., Саенко Е.В. и др.** // Химическая технология. 2012. № 4. С. 216–220.

# РАСПРОСТРАНЕНИЕ УЛЬТРАЗВУКОВЫХ ВОЛН В КОКСАХ

**Негуторов Н.В.**[1], **Пыхова Н.В.**[2]
(*ФГБОУ ВПО «Южно-Уральский государственный университет» (национальный исследовательский университет), г. Челябинск, Россия;
[2]ФГБОУ ВПО «Челябинский государственный университет», г. Челябинск, Россия)
e-mail: negutorov44@mail.ru

Коксы и пеки, используемые в качестве сырьевых материалов для получения разнообразных по назначению углеродных-углеродных композитов, существенно различаются по строению и свойствам. В силу этого они, как правило, изучаются методами, основанными на различных физических принципах. Различие в методах затрудняет изучение особенностей совместных превращений разнородных сырьевых материалов, происходящих при формировании их композиций, с позиций единого методологического подхода.

Для изучения различных сырьевых углеродных материалов и их композиций с практической, а также научной точки зрения важно рассмотреть возможность применения методов, имеющих единую физическую основу. Определенной универсальностью применительно к материалам, находящимся в различных физико-химических, а также структурно-реологических состояниях, обладают акустические методы. Применение акустических методов основывается на зависимости параметров, характеризующих явления прохождения, рассеяния и поглощения упругих волн от параметров физико-химического состояния, а также структуры материалов. Экспериментально наиболее просто определяется величина скорости распространения акустических волн, которая тесно связана с характеристиками физико-химического состояния и структурой материалов.

В настоящей работе для изучения коксов применяли ультразвуковой импульсный теневой способ соосного прозвучивания на частоте 60 кГц. Информативным параметром являлась величина скорости распространения ультразвуковых волн (УЗВ). Величину скорости ($V$, м/с) распространения определяли по времени прохождения УЗВ ($\tau$) и размеру образца ($l$) в направлении распространения волн:

$$V = \frac{l}{\tau}. \qquad (1)$$

В качестве объектов исследования были выбраны образцы ряда прокаленных нефтяных коксов: крекингового, пиролизного и двух игольчатых. Выбранные коксы являются характерными твердыми наполнителями для производства электродных графитов различного назначения, поэтому заметно различаются по параметрам структуры, технологическим и физическим свойствам. Крекинговый кокс относится к рядовым коксам и имеет структуру близкую к изотропной с малым количеством вытянутых структурных элементов. Напротив, игольчатые коксы являются анизотропными, отличаются существенной текстурой (выраженной волокнистостью) на уровне микроскопических составляющих и в целом по всему материалу.

Из кусков каждого кокса с учетом направления, параллельного оси преимущественной укладки структурных элементов, вырезали по 30 образцов размерами 30×30×30 мм и определяли кажущуюся плотность ($Д_к$). У каждого образца измеряли время распространения УЗВ и рассчитывали величину скорости распространения УЗВ в направлениях параллельном и перпендикулярных оси преимущественной укладки структурных элементов. По результатам измерения всех образцов данного кокса определяли среднюю скорость в параллельном ($V_1$) и перпендикулярном ($V_2$) направлениях и рассчитывали средний коэффициент анизотропии ($К_{ан}$) скорости в относительных единицах (о. е.):

$$К_{ан} = \frac{V_1}{V_2}. \qquad (2)$$

Истинную плотность ($Д_и$) определяли пикнометрическим методом. Пористость рассчитывали по формуле:

$$П = \frac{(Д_и - Д_к)}{Д_и \cdot 100}, \%. \quad (3)$$

*Таблица 1*

**Характеристики прокаленных коксов**

| Тип кокса | $Д_и$, г/см$^3$ | Структура, балл | П, % | $V_1$, м/с | $К_{ан}$, о. е. |
|---|---|---|---|---|---|
| Крекинговый | 2,10 | 4,4 | 50 | 1670 | 1,22 |
| Пиролизный | 2,08 | 4,5 | 62 | 2120 | 1,48 |
| Игольчатый (1) | 2,13 | 5,7 | 54 | 2340 | 2,0 |
| Игольчатый (2) | 2,13 | 6,2 | 54 | 3490 | 2,87 |

Характеристики, усредненные по всем исследованным образцам каждого кокса, приведены в табл. 1.

В силу структурной неоднородности отдельные образцы, вырезанные из каждого кокса, отличались между собой величиной кажущейся плотности и скорости распространения УЗВ. Причем величина дисперсии оказалась достаточно большой, что предполагает определенную взаимозависимость этих свойств. Зависимости скорости распространения УЗВ от плотности $Д_к$ у всех прокаленных коксов представляют собой прямые линии с коэффициентами корреляции не менее 0,9. Уравнение связи плотность-скорость в направлении преимущественной укладки структурных элементов имеет вид: у пиролизного кокса $V = 2272\ Д_к - 28$, у игольчатого кокса (2) $V = 3670\ Д_к - 1340$.

Величина скорости распространения УЗВ формируется под влиянием ряда структурных параметров. Безусловно, плотность упаковки вещества кокса ($Д_и$) оказывает существенное влияние на скорость УЗВ в коксе. Однако в направлении преимущественной укладки структурных элементов, связь скорости УЗВ наблюдается только с коэффициентом анизотропии и структурированностью (бальностью) кокса.

С физической точки зрения коксы представляют собой капиллярно-пористые тела с арочной структурой вещества, образованной стенками пор [1]. В такой структуре наблюдается чередование газообразных (воздушных) и твердых (коксовых) слоев. В силу малости размеров пор по сравнению с длиной УЗВ, влияние пористости на скорость можно рассматривать в виде интегрального фактора, уменьшающего величину аддитивной скорости в структурно неоднородном теле. Без учета эффектов реверберации УЗВ, скорость в полостях пор можно принять соответствующей скорости распространения в нестесненном воздушном пространстве.

Основной канал акустической проводимости формируется из коксовых прослоек – вещества, образующего стенки пор. Следовательно, геометрия и степень совершенства коксового вещества стенок должны определять максимально возможную величину скорости в данном коксе. От сюда следует, что важной характеристикой степени совершенства углеродного материала кокса может являться скорость в «беспористом» углеродном каркасе ($V_и$), которая соответствует истинной плотности кокса $Д_и$. При этом понятие «беспористый» применительно к коксам должно содержать определенные ограничения. Во-первых, любой кокс содержит поры, недоступные для пикнометрического определения. Во-вторых, влияние этих, как правило, достаточно мелких пор, на величину скорости УЗВ в условиях, принятых в настоящей работе, несущественно.

Для установления величины $V_и$ экспериментальные зависимости $V_к = f(Д_к)$, полученные для каждого кокса, экстраполировали на нулевую пористость ($П \to 0$, $Д_к \to Д_и$) и определяли величину скорости в «беспористом» материале каркаса. Например, в «беспористом» материале пиролизного и игольчатого (2) коксов скорость распространения УЗВ заметно различается и соответственно равна 4600 и 6000 м/с, что согласуется со степенью структурированности (баллом) кокса и коэффициентом анизотропии скорости распространения УЗВ. Вместе с тем, истинная плотность, отражающая плотность упаковки вещества кокса, такой

зависимости не имеет. Величины скорости, полученные в «беспористом» веществе коксов, имеют порядок, типичный для совершенных, плотных и, как правило, кристаллических материалов, что указывает на значительную структурированность вещества в стенках. Величина скорости, полученная таким способом, вероятно, также может являться одной из важнейших характеристик кокса.

Зависимость скорости от свойств упругой гетерогенной среды, применительно к коксам, может быть описана физической моделью, предполагающей аддитивные вклады твердых и газообразных объемов [2]:

$$V_к = C_к V_и + C_в V_в, \qquad (4)$$

где $V_и$ и $V_в$ – величины скорости в углеродном материале «беспористых» стенок кокса и воздухе, находящемся в порах;

$V_к$ – скорость в коксе, имеющем плотность $Д_к$;

$C_в$ – объемная концентрация воздуха, соответствует объемному содержанию пор – пористости П,% при кажущейся плотности $Д_к$;

$C_к$ – объемное содержание вещества стенок пор.

С учетом полученной выше величины $V_и$ по соотношению (4) для известной величины кажущейся плотности рассчитывали величину скорости $V_{расчет.}$, и сравнивали ее с экспериментально определенной величиной скорости $V_{измер.}$. Примеры расчетов для двух коксов, отличающихся анизотропией, приведены в табл. 2.

*Таблица 2*

**Скорость распространения УЗВ в коксах**

| Тип кокса | $V_и$, м/с | П, % | $V_{расчет.}$, м/с | $V_{измер.}$, м/с |
|---|---|---|---|---|
| Пиролизный | 4600 | 50 | 2470 | 2160 |
| Игольчатый (2) | 6000 | 41 | 3680 | 3330 |

Наблюдаемые расхождения рассчитанных и экспериментальных величин скоростей не превышают 15%. Они обусловлены, с одной стороны, определенным завышением рассчитанных величин скоростей $V_и$, а с другой – не учетом влияния формы, размеров и ориентации пор и особенно трещин, рассекающих материал стенок кокса.

Первая причина обусловлена наличием высоко и низко структурированных (волокнистых и точечных) структурных составляющих, а также связанных с ними искривлением и удлинением пути УЗВ в стенках пор. Соотношение двух структурных составляющих, оцениваемое в баллах [3], находится в хорошей связи со скоростью. С ростом величины балла увеличиваются $К_{ан}$ и $V_1$, но уменьшается $V_2$. В целом, для всех изученных коксов справедлива общая закономерность - повышение истинной плотности, а также степени текстурированности приводит к увеличению скорости распространения УЗВ в направлении преимущественной укладки структурных элементов и ее уменьшению в перпендикулярном.

Заметное влияние также оказывают не учитываемые ограничения распространению УЗВ в узких стенках арочного углеродного вещества коксов. Длина волны УЗВ, составляющая десятки миллиметров, значительно превышает характерные поперечные размеры проводящего канала в структуре коксов (10–250 мкм) и, следовательно, на снижение скорости УЗВ оказывает влияние поперечная деформация волны в стенках пор [4].

*Таблица 3*

**Влияние пропитки пеком на свойства коксов**

| Обработка | Свойство | Тип кокса | |
|---|---|---|---|
| | | Игольчатый (2) | Пиролизный |
| До пропитки | $V_1$, м/с | 3100 | 2100 |
| | $К_{ан}$ | 1,7 | 1,3 |
| После пропитки | $V_1^{пр}$, м/с | 5300 | 3900 |
| | $К_{ан}$ | 1,3 | 1,1 |

Дополнительные данные о степени влияния пористости и структуры на скорость, а также о ее максимальной величине, можно получить путем заполнения пор кокса различными веществами. Заполнение пор кокса каменноугольным пеком (табл. 3) заметно снижает влияние открытой

пористости на скорость и коэффициент ее анизотропии, которые в этом случае зависят, в основном, от параметров структуры углеродного каркаса кокса. Наблюдаемое неполное соответствие расчетных $V_и$ и экспериментальных ($V_1^{пр}$) значений скорости в «беспористом» каркасе кокса, связано с ограниченным заполнением порового пространства кокса пеком, а также существованием пор, недоступных для импрегната.

В работе [5] показано что, при увеличении степени заполнении пор пеком, значение скорости приближается к максимальной расчетной величине.

Известно, что в процессе прокаливания сырых нефтяных коксов увеличивается общая пористость материала и одновременно увеличивается плотность углеродного скелета [6]. Исходя из вышеизложенных соображений, можно предположить, что величина скорости в коксе после прокаливания должна заметно уменьшиться. Однако уплотнение вещества в каркасе кокса заметно превалирует над влиянием пористости. Например, пористость крекингового кокса в процессе прокаливания при 1300°С увеличилась с 35% до 50%. Однако в тоже время скорость возросла с 1200 до 1660 м/с. Следовательно, скорость в первую очередь характеризует упругие свойства кокса, уровень которых возрастает с повышением структурной организации углеродного материала.

Рассматривая коксы как капиллярно-пористые тела с арочной структурой на основании полученных расчетно-экспериментальных результатов можно сделать следующее обобщение. Стенки пор в коксах образованы упругим углеродным материалом, в котором затухание УЗВ незначительно, так как вязкого поглощения нет. Потеря энергии УЗВ в коксах происходит по механизму рассеяния на порах и трещинах. Максимальная скорость распространения достигается при геометрическом и структурном улучшении канала акустической проводимости, образованного стенками пор, по которым распространяются УЗВ.

Важнейшие механизмы улучшения канала акустической проводимости: уплотнение и структурирование (повышение упругости) углеродного материала стенок пор; увеличение толщины стенок (уменьшение степени стеснения УЗВ в стенках); увеличение протяженности стенок в направлении распространения УЗВ (увеличение прямолинейности распространения волн без преломления); сокращение количества и размеров пор и трещин (уменьшение препятствий, рассеивающих энергию УЗВ). Упругие свойства углеродного материала и геометрия каркаса кокса определяют возможный верхний предел величины скорости распространения УЗВ, а пористость и трещиноватость задает нижний предел.

Полученные результаты и доступность ультразвуковых методов в аппаратурном и методическом отношении позволяют рассматривать эти методы в качестве эффективного инструмента исследования прокаленных нефтяных коксов.

## ЛИТЕРАТУРА


1. **Красюков А.Ф.** Нефтяной кокс. М.: Химия. 1966. 160 с.
2. **Стрелов К.К.** Теоретические основы технологии огнеупоров. М.: Металлургия. 1982. 208 с.
3. ГОСТ 26132-84. Кокс нефтяной игольчатый. Метод оценки микроструктуры. М.: Изд-во стандартов. 1984. 8 с.
4. **Бергман Л.** Ультразвук и его применение в науке и технике / пер. с нем. М.: Издатинлит. 1957. 726 с.
5. **Бондарчук В.И.** Особенности формирования структуры углеродных материалов и их связь с акустическими параметрами: Автореф. дис… канд. техн. наук. Свердловск. 1990. 21 с.
6. **Проходенко Н.Т., Бронз Б.И.** Получение и переработка нефтяного кокса. М.: Химия. 1986. 312 с.

# ХАРАКТЕРИСТИКИ И МЕХАНИЗМЫ ТЕРМОСТАБИЛЬНОСТИ ГИДРИРОВАННЫХ МОНО- И ПОЛИСЛОЙНЫХ ГРАФЕНОВЫХ НАНОСТРУКТУР, В СВЯЗИ С ПРОБЛЕМОЙ ХРАНЕНИЯ ВОДОРОДА В ЭКОАВТОМОБИЛЯХ С ТОПЛИВНЫМИ ЭЛЕМЕНТАМИ

**Нечаев Ю.С., Филиппова В.П.**
(ФГУП «Центральный научно-исследовательский институт черной металлургии им. И.П. Бардина», Институт металловедения и физики металлов им. Г.В. Курдюмова, г. Москва, Россия)
e-mail: yuri1939@inbox.ru

Настоящее аналитическое исследование основано на работах [1, 2] и посвящено актуальной проблеме разработки прорывной нанотехнологии хранения водорода в углеродных наноматериалах (для использования в экоавтомобилях с топливными элементами и в других устройствах водородной энергетики). Как показано в [1, 2], в данной области знаний существует ряд рассматриваемых ниже «открытых» фундаментальных вопросов, которые предстоит решить в обозримом будущем.

## ТЕРМОДИНАМИЧЕСКАЯ СТАБИЛЬНОСТЬ И СООТВЕТСТВУЮЩИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ НЕКОТОРЫХ ГИДРИРОВАННЫХ ГРАФЕНОВЫХ И УГЛЕРОДНЫХ НАНОСТРУКТУР, В СВЯЗИ С ПРОБЛЕМОЙ ЭФФЕКТИВНОГО ХРАНЕНИЯ ВОДОРОДА

Рассматриваются результаты [1, 2] определения характеристик и механизмов термодинамической стабильности и соответствующих термодинамических характеристик ряда гидрированных моно- и полислойных графеновых наноструктур, а именно:

- гидрированный (с обеих сторон) графен состава CH (теоретический графан [3] и экспериментальный графан [4]);
- теоретический гидрированный (с одной из сторон) графен состава CH;
- теоретический гидрированный (с одной из сторон) графен состава $C_2H$ (графон);
- экспериментальные гидрированные эпитаксиальный графен, двухслойный эпитаксиальный графен и многослойный эпитаксиальный графен (на $SiO_2$ или другой подложке);
- экспериментальные и теоретические гидрированные углеродные однослойные нанотрубки и экспериментальный гидрированный фуллерен $C_{60}H_{36}$;
- экспериментальные графеновые поверхностные «наноблистеры», гидрированные с их внутренней стороны (до графанового состава) и содержащие «интеркалированный» газообразный молекулярный водород высокого давления, образующиеся на поверхности высоко ориентированного пиролитического графита (HOPG) или эпитаксиального графена при их обработке атомарным газообразным водородом;
- экспериментальные гидрированные (до графанового состава) графитовые нановолокна с «интеркалированными» в них нанообластями твердого (или жидкого) молекулярного водорода с высокой плотностью, что связано с разработкой прорывной нанотехнологии [1, 2] хранения водорода в экоавтомобилях с топливными элементами и другими проблемами водородной энергетики.

Показана необходимость проведения дальнейших исследований.

## ОПРЕДЕЛЕНИЕ ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИХ ХАРАКТЕРИСТИК ГИДРИДОВ ГРАФЕНА

Рассматриваются результаты [1, 2] анализа и сопоставления теоретических, экспериментальных и полуэмпирических результатов из работ [3–11] по определению

термодинамических характеристик гидридов графена, включая энергию их образования из графена и атомарного газообразного водорода, энергию разрыва C-H $sp^3$-связей ($\Delta H$(C-H)), энергию образования гидридов графена из атомарного газообразного углерода и атомарного газообразного водорода, энергию разрыва C-C $sp^3$-связей ($\Delta H$(C-C)), а также некоторые другие характеристики, представленные в таб. 1. Проведено, в частности, критическое сопоставление теоретических и экспериментальных данных с целью определение погрешностей теоретических оценок.

***Таблица 1***

**Аналитические (an.) и другие характеристики (из [1])**

| Материал | Величина/Количество | | | | |
|---|---|---|---|---|---|
| | $\Delta H_{(C-H)}$ (эВ) | $\Delta H_{(bind.)}$ (эВ) | $\Delta H_{(C-C)}$ (эВ) | $\Delta H_{(des.)}$ (эВ) | $K_{0(des.)}$ ($c^{-1}$) |
| Графан [3] | $(2,5\pm0,1)_{an.}$ | 6,56 | $(2,7)_{an.}$ | $(2,5)_{an.}$ | – |
| Графан [5] | 1,50 | 5,03 | $(2,35)_{an.}$ | $(1,5)_{an.}$ | – |
| Графан [6]<br>Графан $[6]_{an.}$ | 2,46±0,17<br>2,46±0,17 | – | – | 2,46±0,17<br>2,46±0,17 | $(2,1\pm0,5)\times10^{17}$<br>$2,0\times10^{15}$ |
| Графановая мембрана $[4]_{an.}$ | 2,5±0,1<br>2,6±0,1 | – | – | 2,5±0,1<br>2,6±0,1 | $7\times10^{12}$<br>$5\times10^{13}$ |
| Графан эпитаксиальный $[4]_{an.}$ | 1,84<br>1,94 | – | – | 1,84<br>1,94 | $7\times10^{12}$<br>$5\times10^{13}$ |
| Графан эпитаксиальный, TDS пик #1 $[4]_{an.}$ | – | – | – | 0,6±0,3 | $2\times10^{7}$ |
| Графан эпитаксиальный, TDS пик #2 $[4]_{an.}$ | – | – | – | 0,6±0,3 | $1\times10^{6}$ |
| Графан эпитаксиальный, TDS пик #3 $[4]_{an.}$ | – | – | – | 0,23±0,05 | 2,4 |
| Графен [5] | – | 7,40 | $(4,93)_{an.}$ | – | – |
| Графан [7–9] | 2,6 | 9,95 | 4,9 | 2,6 | – |
| Графит [7–9] | – | 7,41±0,05 | 4,94±0,03 | – | – |
| Алмаз [7–9] | – | 7,38±0,04 | 3,69±0,02 | – | – |
| Гидрофулерен $C_{60}H_{36}$ [10] | 2,64±0,01 | – | – | – | – |
| Гидрированные углеродные нанотрубки ($C_2H$) [11] | 2,5±0,2 | – | – | – | – |

В свете анализа [1, 2], рассматриваются два «открытых» вопроса, сформулированных К.С. Новоселовым и др. (2009 г.) [4], а именно:

- Является ли теоретический графан (CH) [3] «до-сих-пор-теоретическим материалом»?

- Может ли в экспериментальном графане (CH) [4] иметь место более сложное взаимодействие с водородом, чем предполагается теорией [3]?

Обсуждаются также два других фундаментальных «открытых» вопроса [1, 2], а именно:

- Могут ли существовать гидрированные слоистые углеродные структуры и наноструктуры (полислойные гидриды графена) с энергией C-C $sp^3$-связи, близкой к таковой в графене?

- Можно ли «интеркалировать» в гидрированные графитовые нановолокна нанофазу нанообласти, состоящие из твердого (или жидкого) молекулярного водорода?

## ОБРАБОТКА И ИНТЕРПРЕТАЦИЯ НЕКОТОРЫХ ДАННЫХ [12–20] (STM, STS, HREELS/LEED, PES, ARPS, RAMAN SPECTROSCOPY) ПО СОРБЦИИ ВОДОРОДА ЭПИТАКСИАЛЬНЫМ ГРАФЕНОМ

В рамках формальной кинетики определены [1, 2] (в аппроксимации реакции первого порядка) характеристики процессов сорбции водорода [12–20] (рис. 1): константа скорости реакции ($K_{(des.)} = 1/t\ 0{,}63_{(des.)}$), энергия активации ($\Delta H_{(des.)}$), предэкспоненциальный фактор ($K_{0(des.)}$) константы скорости (табл. 2, 3).

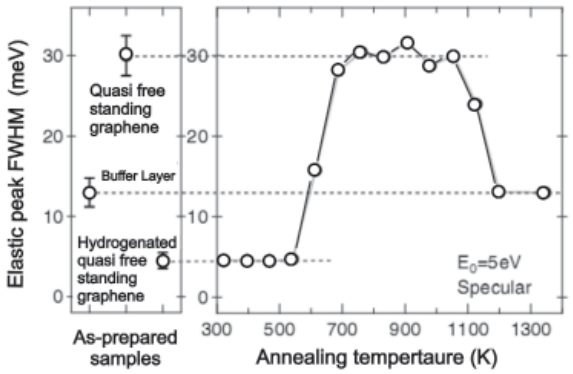



Рис. 1. Оценка FWHM упругого HREELS пика гидрированного графена на SiC подложке (SiC-D/QFMLG-H) при отжиге. Неопределенность в определении температуры отжига составляет ±5%. Представленный ±σ-разброс FWHM определен по измерению на нескольких образцах [14]

***Таблица 2***

**Аналитические результаты (из [1])**

| Материалы | Величины/Количества | | |
|---|---|---|---|
| | $\Delta H_{(des.)}$ (эВ) | $K_{0(des.)}$ ($c^{-1}$) | $\tau_{0,63(des.)553K}$ (с) |
| Графен/$SiO_2$ [12] | 0,11±0,07 | 0,15 | 70 |
| Графен/Ni [13] | – | – | 130 |
| HOPG [13] | – | – | 130 |
| (SiC-D/QFMLG-H) [14] | 0,7±0,2 | $9\times10^2$ | – |
| (SiC-D/QFMLG) [14] | 2,0±0,6 | $1\times10^6$ | – |

***Таблица 3***

**Некоторые другие аналитические результаты (an.) (из [1])**

| Образцы | Величины/Количества | | | |
|---|---|---|---|---|
| | $\Delta H_{(des.)I}$ (эВ) | $\Delta H_{(des.)I}$ (эВ) | $\Delta H_{(des.)II}$ (эВ) | $\Delta H_{(des.)II}$ (эВ) |
| 1LG-15W (графен) [15] | 0,6±0,2 | $2\times10^4$ | 0,19±0,07 | $3\times10^{-2}$ |
| 2LG-15W(би-графен) [15] | – | – | 0,9±0,3 | $1\times10^3$ |
| 1LG-5W (графен) [15] | 0,15±0,04 | $2\times10^{-2}$ | 0,31±0,07 | $5\times10^{-1}$ |
| 2LG-5W (би-графен) [15] | 0,50±0,15 | $2\times10^3$ | 0,40±0,15 | 1 |
| HOPG [16], TDS-пики I, II | 0,6±0,2 | $1{,}5\times10^4$ | 1,0±0,3 | $2\times10^6$ |
| Графен/SiC [17] | – | – | 3,6 | $2\times10^{14}$ |
| HOPG[18], TDS-пики I, II | 2,4 [48] | – | 4,1 [48] | – |
| HOPG [18], TDS-пики I | $(2{,}4\pm0{,}5)_{an.}$ | $(2\times10^{10})_{an.}$ | – | – |
| GNF [19, 20], TDS-пики I, II | $(2{,}4\pm0{,}5)_{an.}$ | – | – | – |

Некоторые модели (рис. 2) и характеристики [21] хемосорбции водорода на графите (на базальных и краевых плоскостях) использованы для интерпретации результатов обработки данных [12–17], в связи с проблемой накопления и хранения водорода. Показана

необходимость проведения дальнейших исследований.

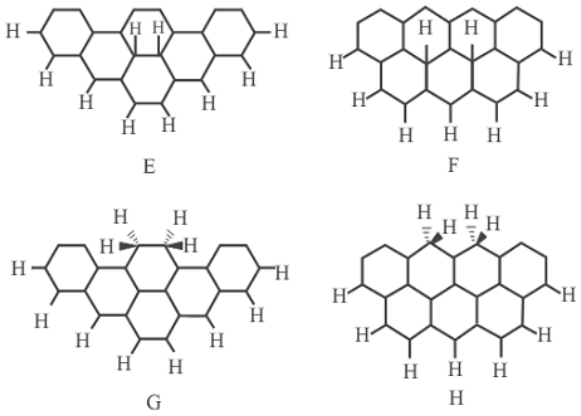



Рис. 2. Схематическое изображение некоторых теоретических моделей хемосорбции атомарного водорода на базальных и краевых плоскостях графита [21]

## ФИЗИКА «ИНТЕРКАЛЯЦИИ» ВОДОРОДА В ПОВЕРХНОСТНЫЕ ГРАФАНОПОДОБНЫЕ НАНОБЛИСТЕРЫ В ПИРОЛИТИЧЕСКОМ ГРАФИТЕ И ЭПИТАКСИАЛЬНОМ ГРАФЕНЕ

В свете аналитических результатов [1, 2], рассматривается физика спонтанных процессов ([16, 22, 23] и др.) по «интеркаляции» молекулярного газообразного водорода высокого давления в наноблистеры (наноразмерные поверхностные вздутия с однослойными графаноподобными «стенками»), которые формируются на поверхности сильно ориентированного пиролитического графита (HOPG) или эпитаксиального графена (при определенных условиях наводороживания в газообразном атомарном водороде), рис. 3–5.

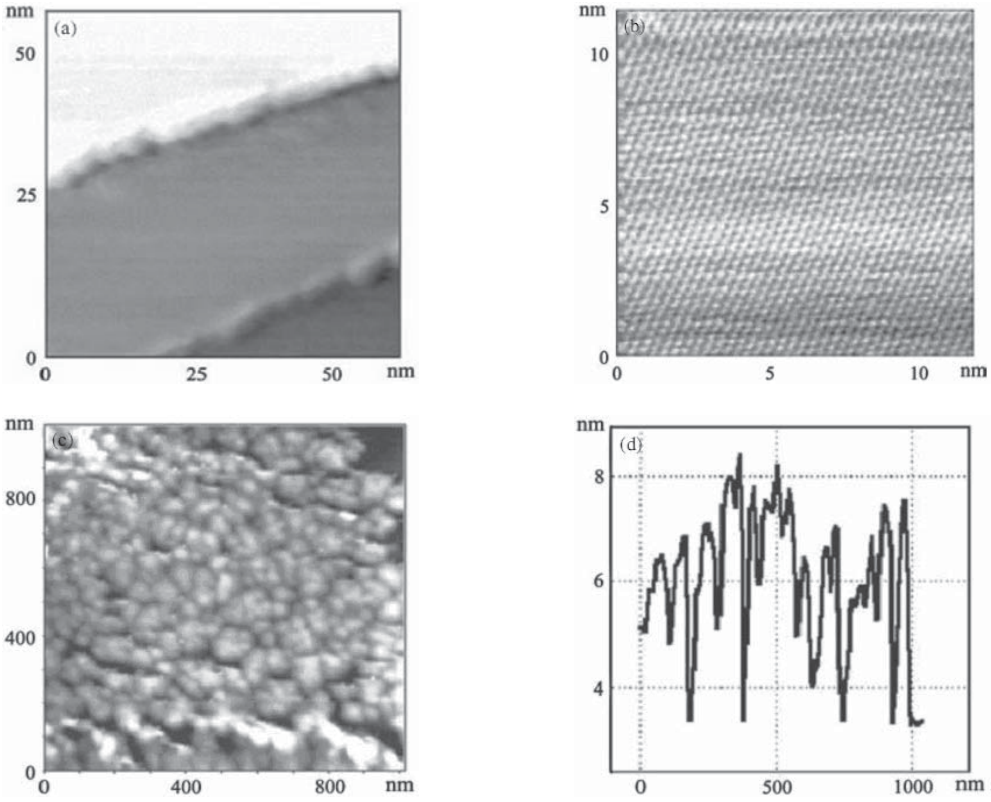
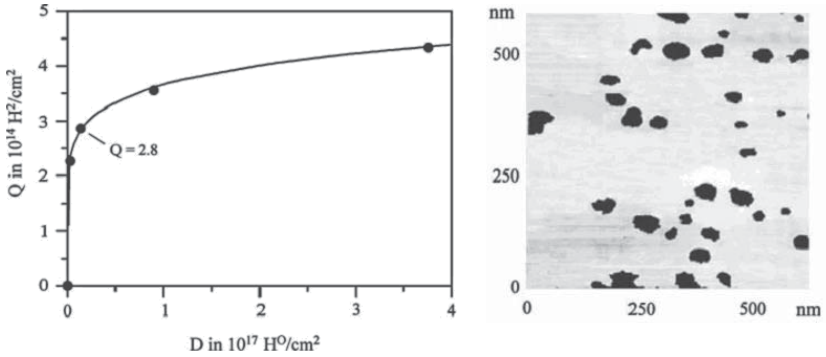



Рис. 3. STM (сканирующая электронная микроскопия) изображения необработанных HOPG образцов [22], полученных с поверхности площадью:
*a* – 60,8×60,8 нм; *b* – 10,9×10,9 нм; *c* – AFM (атомно-силовая микроскопия) изображение (площадь 1×1 нм) HOPG образцов, подвергнутых воздействию атомарным водородом при дозе $1{,}8 \cdot 10^{16}$ $H_0/см^2$; *d* – профиль поверхности (*c*) в AFM изображении. Напряжение и ток, использованный при STM съемке: $V_{beam}$ = 50–100 мВ и $I_t$ = 1,0–1,5 мА, соответственно




*a* *b*

Рис. 4. Эффективность хранения водорода для HOPG образцов [22], как количество выделившегося водорода (Q) в зависимости от дозы (D) воздействия атомарным водородом *(a)*. STM изображение для поверхности площадью 600×600 нм HOPG образцов, подвергнутых воздействию атомарного водорода дозой $1{,}8 \cdot 10^{16}$ $H_0/cm^2$ (после термодесорбции водорода) (*b*)

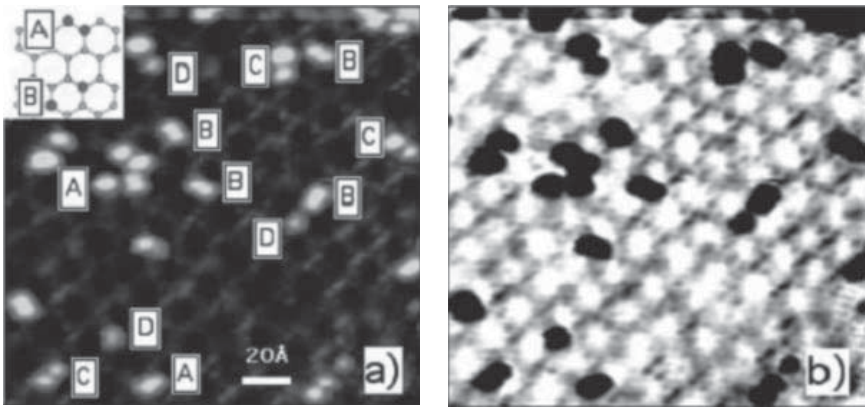



Рис. 5. STM изображение гидрированного графена [23] (*a*). Яркие выступы, видимые на изображении (*a*), являются структурами, адсорбирующими атомарный водород, идентифицированные как: A – орто-димеры, B – пара-димеры, C – протяженные димеры, D – мономеры (параметры изображения: $V_t = -0{,}245$ мВ, $I_t = -0{,}26$ мА). Вставка в (*a*): схема конфигурации A орто- и B пара-димеров на решетке графена. Инверсное (*b*) изображение (*a*), позволяющее выделить участки адсорбции атомарного водорода по площади 6×6 на SiC (0001)-(1×10). Доза водорода (при $T_{beam} = 1600$ K, t = 5 с) $F = 10^{12}$–$10^{13}$ атом/см$^2$с

Обсуждается, в частности, «открытый» фундаментальный вопрос [1, 2, 24]: «Может ли атомарный газообразный водород проникать через монослой совершенного графена?». Авторы работы [24] отмечают, что их тестовые вычисления показывают, что величина энергетического барьера проникновения атомов водорода через графеновую структуру превышает 2,0 эВ. Поэтому они полагают, что при комнатной температуре атомам водорода практически невозможно проникнуть через графен (частное сообщение от H.G. Xiang и M.-H. Whangbo). Однако, в свете анализа [1, 2] ряда последних экспериментальных исследований, такая возможность существует, благодаря дефектам кристаллической решетке графена (границы зерен, их тройные стыки, вакансии).

## УПРУГАЯ И ПЛАСТИЧЕСКАЯ ДЕФОРМАЦИИ ГРАФАНОПОДОБНЫХ «СТЕНОК» В ГИДРИРОВАННЫХ ГРАФИТОВЫХ НАНОВОЛОКНАХ

Рассматриваются результаты термодинамического анализа [1, 2, 25] уникальных данных [19, 20, 26, 27] по упругой и пластической деформации графаноподобных «стенок»

в гидрированных графитовых нановолокнах – GNFs (рис. 6, 7), в связи с проблемой накопления и хранения водорода. Показана необходимость проведения дальнейших исследований.

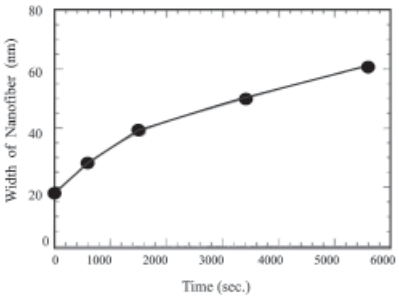



Рис. 6. Увеличение толщины GNF из-за адсорбции $H_2O$ [20]

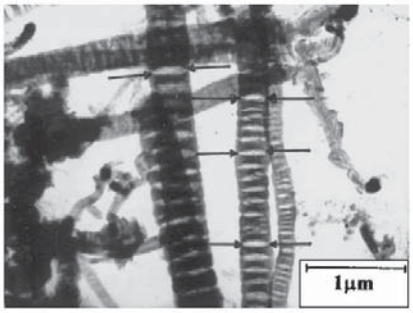



Рис. 7. TEM (трансмиссионная электронная микроскопия) изображение в дегидрированных GNFs [19]

## ФИЗИКА ПРОРЫВНОЙ ТЕХНОЛОГИИ КОМПАКТНОГО И ЭНЕРГЕТИЧЕСКИ ЭФФЕКТИВНОГО ХРАНЕНИЯ ВОДОРОДА В ГИДРИРОВАННЫХ ГРАФИТОВЫХ НАНОВОЛОКНАХ

В свете конструктивного критического анализа [1, 2] полного набора экстраординарных экспериментальных данных [19, 20, 26, 27] (до сих пор никем не воспроизведенных [28]), рассматриваются фундаментальные основы создания прорывной технологии компактного и энергетически эффективного хранения водорода в гидрированных графитовых нановолокнах – GNFs (рис. 8).

Насколько известно, авторы работ [20, 26] (1998-2005 гг.) и авторы работ [19, 27] (2000-2006 гг.) никогда не отказывались от своих экстраординарных и никем не воспроизведенных [28] экспериментальных результатов. С другой стороны, в Scopus работа [26] цитировалась 168 раз (в период 1998-2013 гг.), а статья [20] – 196 раз. Однако насколько мы знаем, никто не анализировал и не интерпретировал полный набор данных [19, 20, 26, 27].

Как показано в настоящем исследовании, недавние негативные тест-результаты [28], касающиеся данных [19, 20, 26, 27], могут быть вызваны использованием не вполне адекватных GNF образцов (включая образцы и режимы, предоставленные для тестов самими авторами работы [26] (Rodriguez и Baker)).

Некоторые этические и гносеологические аспекты этой затянувшейся ситуации также обсуждаются.

Отметим, что принимая во внимание многочисленные известные результаты экспериментальных и теоретических исследований (2000-2013 гг.) материалов и технологий для хранения водорода в экоавтомобилях с топливными элементами, Министерство энергетики США (DOE) сформулировало соответствующие целевые требования на 2017 г., в частности, в отношении гравиметрической (массовой) накопительной плотности, или накопительной емкости системы, – 5,5 масс.% $H_2$ (от массы системы), и волюметрической (объемной) плотности (емкости), – 40 кг($H_2$)/м$^3$ (системы). Следует подчеркнуть, что аналитические результаты [1, 2] (рис. 8) по молекулярному твердому водороду, интеркалированному в гидрированные графитовые нановолокна (GNF), значительно превышают целевые DOE требования на 2017 г. как в отношении гравиметрической накопительной плотности системы, так и в отношении волюметрической накопительной плотности системы. При этом результаты [1, 2] (рис. 8) соответствуют целевым DOE требованиям в отношении «обратимости» и чистоты водорода, а также в отношении возможности многократного проведения процесса «зарядка-разрядка».

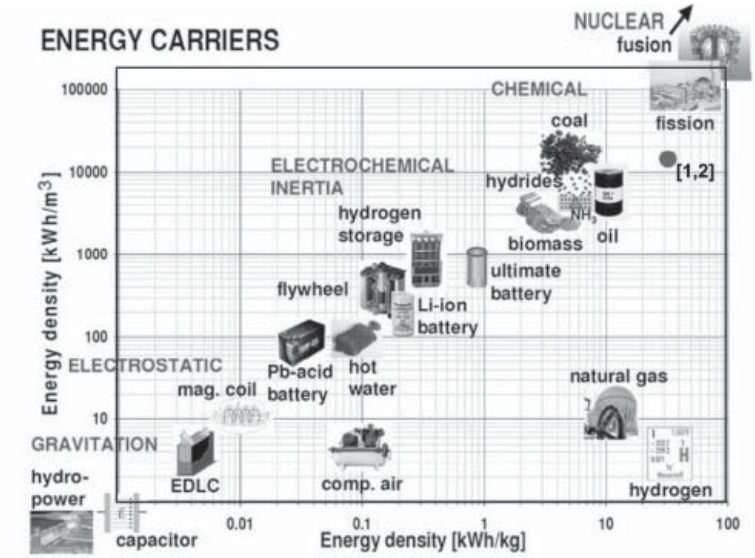



Рис. 8. Известные данные по гравиметрической (массовой) и волюметрической (объемной) энергетической плотности различных энергетических носителей. Дополнительная «черная метка» соответствует аналитическим результатам [1, 2] (анализ экстраординарных данных [19, 20, 26, 27]) по молекулярному твердому водороду, интеркалированному в гидрированные графитовые нановолокна (GNFs)

## ВЫВОДЫ

1. Показано, в свете анализа [1, 2], что существует ряд «открытых» фундаментальных вопросов, связанных с созданием прорывной технологии компактного и эффективного хранения водорода в гидрированных графитовых нановолокнах (рис. 7, 8), требующих дальнейшего изучения.

2. Поставленные фундаментальные «открытые» вопросы [1, 2, 7–9] могут быть решены в ближайшие несколько лет.

3. Конструктивная дискуссия и, возможно, международная кооперация для решения рассмотренных выше «открытых» вопросов представляется целесообразной, особенно в плане создания прорывной нанотехнологии ([1, 2], рис. 8) для хранения водорода в экоавтомобилях с топливными элементами и других применений в области водородной энергетики.

Данная работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (Проект № 14-08-91376).

## ЛИТЕРАТУРА

1. **Nechaev Yu.S., Veziroglu T.N.** // Advances in Materials Physics and Chemistry. 2013. V. 3. N 5. P. 255–280.
2. **Nechaev Yu.S., Veziroglu T.N.** // The Open Fuel Cells Journal. 2013. V. 6. P. 21–40.
3. **Sofo J.O., Chaudhari A.S., Barber G.D.** // Phys. Rev. B. 2007. V. 75. N 15. Article ID: 153401.
4. **Elias D.C., Nair R.R., Mohiuddin T.M.G. et al.** // Science. 2009. V. 323. N 5914. P. 610–626.
5. **Dzhurakhalov A.A., Peeters F.M.** // Carbon. 2011. V. 49. N 10. P. 3258–3266.
6. **Openov L.A., Podlivaev A.I**. // Technical Physics Letters. 2010. V. 36. N 1. P. 31–33.
7. **Nechaev Yu.S.** // Int. Sc. J. for Fundamental and Applied Physics. 2012. V. 1. N 1. P. 38–60.
8. **Nechaev Yu.S.** // Int. J. Hydrogen Energy. 2011. V. 36. N 15. P. 9023–9031.
9. **Nechaev Yu.S.** // The Open Fuel Cell Journal. 2011. V. 4. P. 16–29.

10. **Pimenova S.M., Melkhanova S.V., Kolesov V.P., Lobach A.S.** // J. Phys. Chem. B. 2002. V. 106. N 9. P. 2127–2130.
11. **Bauschlicher (Jr.) C.W., So C.R.** // Nano Lett. 2002. V. 2. N 4. P. 337–341.
12. **Wojtaszek M., Tombros N., Garreta A. et al.** // J. Appl. Phys. 2011. V. 110. N 6. Article ID: 063715.
13. **Castellanos-Gomez A., Wojtaszek M., Tombros A.N., Van Wees B.J.** // Small. 2012. V. 8. N 10. P. 1607–1613.
14. **Bocquet F.C., Bisson R., Themlin J.-M. et al.** // Physical Review. B. Condensed Matter and Materials Physics. 2012. V. 85. N 20. Article ID: 201401.
15. **Luo Z., Yu T., Kim K.-J. et al.**| // ACS Nano. 2009. V. 3. N 7. P. 1781–1788.
16. **Hornekaer L., Šljivančanin Ž., Xu W. et al.** // Phys. Rev. Lett. 2006. V. 96. N 15. Article ID: 156104.
17. **Watcharinyanon S., Virojanadara C., Osiecki J.R. et al.** // Surface Science. 2011. V. 605. N 17–18. P. 1662–1668.
18. **Waqar Z., Klusek Z., Denisov E. et al.** // Electrochemical Society Proceedings. 2000. V. 16. N 5. P. 254–265.
19. **Gupta B.K., Tiwari R.S., Srivastava O.N.** // J. Alloys Compd. 2004. V. 381. N 1–2. P. 301–308.
20. **Park C., Anderson P.E., Chambers A. et al.** // J. Phys. Chem. B. 1999. V. 103. N 48. P. 10572–10581.
21. **Nechaev Yu.S.** // J. Nano Res. 2010. V. 12. P. 1–44.
22. **Waqar Z.** // J. Mater. Sci. 2007. V. 42. N 4. P. 1169–1176.
23. **Balog R., Jorgensen B., Wells J. et al.** // J. Am. Chem. Soc. 2009. V. 131. N 25. P. 8744–8745.
24. **Xiang H.J., Kan E.J., Wei S.-H. et al.** // Physical Review B. 2010. V. 82. N 16. Article ID: 165425.
25. **Nechaev Yu.S., Filippova V.P., Yürüm A. et al.** // Advances in Energy Engineering. 2014 (in Press).
26. **Chambers A., Park C., Baker R.T.K., Rodriguez N.M.** // J. Phys. Chem. B. 1998. V. 102. P. 4253–4256.
27. **Gupta B.K., Srivastava O.N.** // Int. J. Hydrogen Energy. 2001. V. 26. P. 857–862.
28. **Rzepka M., Reichenauer G., Schliermann T. et al.** // J. Phys. Chem. B. 2005. V. 09. P. 4979–14989.

# КАТОДНО-МОДУЛЯТОРНЫЙ УЗЕЛ С АВТОКАТОДОМ ИЗ УГЛЕРОДНЫХ МАТЕРИАЛОВ ДЛЯ АТМОСФЕРНОГО ИНЖЕКТОРА ЭЛЕКТРОНОВ

**Нидеккер Л.Г.**
(ФГАОУ ВПО «Московский физико-технический институт (государственный университет»), г. Долгопрудный, Московская обл., Россия)
e-mail: nidekker@phystech.edu

В настоящее время электровакуумные приборы не только не потеряли своей актуальности, но и продолжают стремительно развиваться. К таким приборам относятся электронные микроскопы, масс-спектрометры, различные приборы освещения и передачи изображения; некоторые приборы СВЧ-диапазона, рентгеновские приборы, инжекторы электронов в ускорителях и др. Основным элементом всех этих приборов является катод или катодно-модуляторный узел. Создание сильного электрического поля у поверхности катода вызывает эмиссию электронов. Это явление уникально в своем роде и называется автоэлектронной эмиссией [1].

В данной работе рассматривается катодно-модуляторный узел (КМУ) для инжектора электронов с выводом пучка электронов в атмосферу. Примером таких устройств являются электронные отпаянные пушки [2].

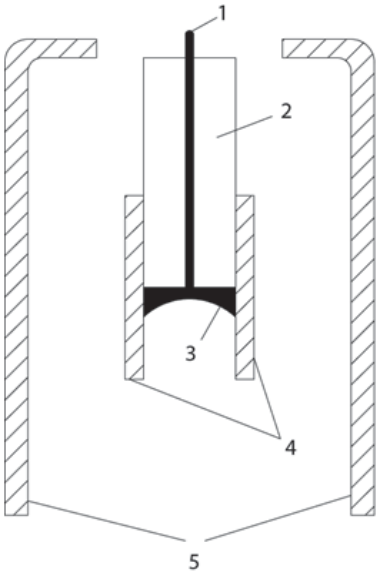


Рис. 1. Конструкция КМУ

Основной составляющей данного КМУ является автокатод, изготовленный из стеклованного пучка полиакрилонитрильных (ПАН) углеродных волокон [3]. Выбор данного материала обусловлен его исключительными автоэмиссионными свойствами и относительной простотой изготовления из него катодов. В качестве модулятора используется полый цилиндр из нержавеющей стали. Конструкция КМУ представлена на рис. 1.

Основное преимущество данной конструкции состоит в том, что при данной форме и расположении модулятора, он максимально эффективно оказывает влияние на управление эмиссионным током. За счет остекловки пучка углеродных волокон, катод строго ориентирован вдоль электронно-оптической оси системы. Так же благодаря этому повышается вибрационная стойкость катода.

Представленная конструкция КМУ универсальна для различных применений. Например, КМУ данного типа использовался в качестве электронной пушки в катодолюминесцентной лампе [4].

Основными параметрами, характеризующими работу КМУ, являются площадь эмитирующей поверхности $S_э$ и факторы усиления поля (форм-факторы) катода $\beta_к$ и модулятора $\beta_м$.

Эти величины рассчитываются при помощи уравнения Фаулера – Нордгейма, записанного для триодной конструкции следующим образом.

Основываясь на принципе суперпозиции полей, создаваемыми анодом и модулятором, суммарное электрическое поле можно представить в виде:

$$E = \beta_к U_а + \beta_м U_м, \qquad (1)$$

где $U_а$ и $U_м$ – напряжения на аноде и модуляторе соответственно.

В силу того, что геометрические параметры КМУ не меняются в ходе работы, остаются неизменными и форм-факторы катода и модулятора. Следовательно,

$$\frac{\beta_к}{\beta_м} = y = const. \qquad (2)$$

Рассмотрев вольт-амперные характеристики (зависимости тока катода от напряжения на модуляторе) при напряжениях на аноде $U_а$ и $U_а+\Delta U_а$ легко показать, что

$$\frac{\Delta U_м}{\Delta U_а} = y \qquad (3)$$

и выражение для суммарного поля принимает вид:

$$E = \beta_м(yU_а + U_м). \qquad (4)$$

Представляя плотность тока в виде $j = I/S_э$, получаем уравнения Фаулера – Нордгейма для триодной конструкции:

$$I = AS_э \frac{\beta_м^2(yU_а + U_м)^2}{\varphi} \exp\left(\frac{-\beta\varphi^{\frac{3}{2}}}{\beta_м(yU_а + U_м)}\right). \qquad (5)$$

В ходе данной работы был проведен эксперимент, целью которого являлось определение основных эмиссионных параметров КМУ. Подавая на анод положительное напряжение, была снята серия вольт-амперных характеристик, представленная на рис. 2.

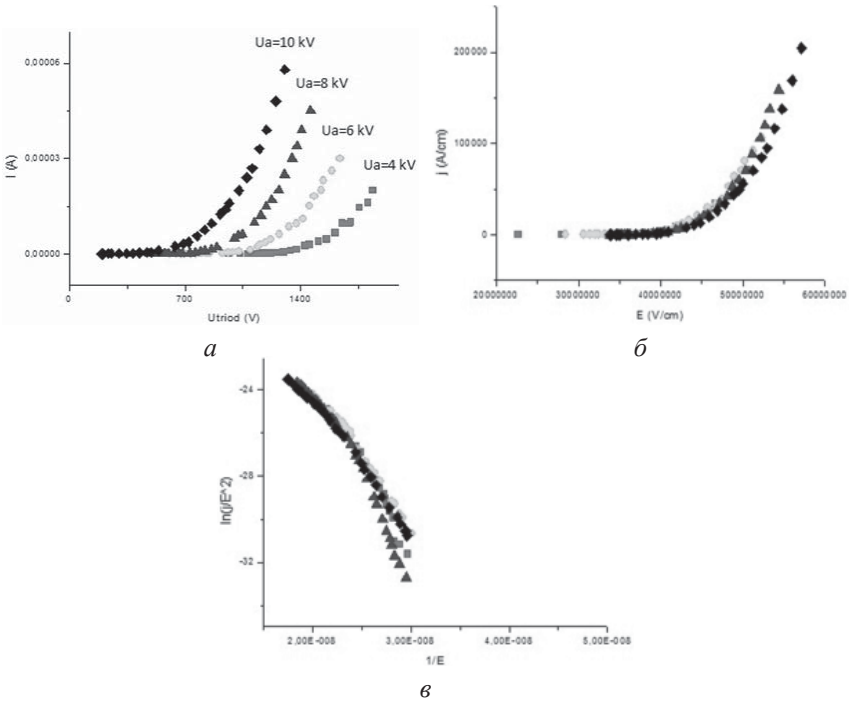



Рис. 2 (Вкладка: стр. V, рис. 23). Вольт-амперные характеристики при различных значениях $U_а$ (*а*). Зависимость плотности эмиссионного тока от приложенного поля (*б*). График Фаулера – Нордгейма (*в*)

Далее с помощью уравнения Фаулера – Нордгейма, записанного для триодной конструкции, были вычислены основные эмиссионные параметры КМУ: $S_э = 2{,}838\cdot10^{-10}$ см$^2$, $\beta_к = 2{,}950\cdot10^3$ см$^{-1}$, $\beta_м = 2{,}107\cdot10^4$ см$^{-1}$.

Стоит отметить, что при плотностях тока порядка $10^7$–$10^8$ А/см$^2$ начинает наблюдаться заметное отклонение экспериментальных зависимостей от теоретических, построенных с помощью уравнения Фаулера – Нордгейма. Данное явление наблюдалось во многих работах, но никто так и не смог дать точного обоснования. Это связано с тем, что при очень больших полях у поверхности катода, изменение формы потенциального барьера уже не описывается теорией Фаулера – Нордгейма и моделирование данного процесса является крайне тяжелой задачей.

## ЛИТЕРАТУРА


1. **Елинсон М.И., Васильев Г.Ф.** // Автоэлектронная эмиссия. М.: Физматгиз. 1958. 272 с.; **Elinson M.I., Vasilev G.F.** // Avtoelektronnaya emissiya. M.: Fizmatgiz. 1958. 272 p. (in Russian).
2. **Симонов К.Г.** // Электронные отпаянные пушки. М.: Радио и связь. 1985. 129 с.; **Simonov K.G.** // Elektronnie otpayannie puschki. M.: Radio i svyaz. 1985. 129 p. (in Russian).
3. **Baturin A.S., Eskin I.N., Trufanov A.I. at al.** // J. Vac. Sci. Technol. B. 2003. V. 21. N 1. P. 354–357.
4. **Leshukov M.Yu., Sheshin E.P.** New design of electron gun for field emission light sources with carbon fibers cathode. Hydrogen Materials Science and Chemistry of Carbon Nanomaterials (ICHMS'2005). Ukraine, Sevastopol. 2005. P. 255–258.

# НАНОГРАФИТЫ И ИХ ПЛЕНОЧНЫЕ СТРУКТУРЫ

**Николенко Ю.М., Зиатдинов А.М.**
(Институт химии ДВО РАН, г. Владивосток, Россия)
e-mail: nikolenko@ich.dvo.ru

Нанографит принадлежит к многочисленному семейству перспективных углеродных материалов с сотовидной углеродной сеткой. Благодаря сверхминиатюрным размерам и ряду уникальных физических свойств (хорошей электропроводности, высоким эмиссионным показателям, нелинейно-оптическим характеристикам и нетривиальным магнитным свойствам) они уже в недалеком будущем могут найти применение в таких областях как наноэлектроника, измерительная техника, хранение энергии, химическая технология и др. Наиболее удобными с практической точки зрения являются пленочные формы организации наноуглеродных частиц. Нанографиты можно также использовать в составе композитов различного технического назначения.

Нанографиты и другие формы наноуглеродных материалов можно получить путем их индивидуального/массового синтеза, например как в [1, 2]. В [3] были получены нанографитовые блоки толщиной 20–30 нм и средним размером в базовой плоскости 400–500 нм путем механического измельчения порошков макроскопического графита с применением шаровых мельниц и ультразвуковых диспергаторов. Размеры блоков в базовой плоскости, по-видимому, определяются особенностями выбранного материала, так как они по порядку величины близки к размерам доменов Довелла, по границам которых идет в первую очередь дробление графита. Было отмечено, что на поверхности полученных рассматриваемым способом пластинок нанографита присутствуют и более мелкие структуры размером менее 100 нм, а также чешуйки, состоящие всего из нескольких слоев графена. Содержание этой фракции в смеси оказалось невелико (1–2%), и ее выделение в «чистом» виде авторы сочли слишком трудоемким. При этом размеры наночастиц указанной фракции имели разные размеры, так как дробление графита происходит по случайным дефектам.

Таким образом, в качестве «источника» нанографитов наиболее пригодными могут оказаться материалы, изначально представляющие собой макросистему консолидированных нанографитовых блоков приблизительно одинакового размера.

В настоящей работе представлены результаты синтеза и характеризации нанографитовых пленок на различных подложках. Для изучения особенностей морфологии пленок и структуры образующих их нанографитов использовались методы сканирующей электронной микроскопии (СЭМ), рентгенофазового анализа (РФА) и комбинационного рассеяния (КР).

В качестве исходного вещества для получения нанографитов (структурных фрагментов пленки) были использованы коммерческие активированные полиакрилонитрильные углеродные волокна (АУВ) с удельной поверхностью ≈2000 м$^2$/г, которые в структурном отношении представляют собой трехмерную разупорядоченную сетку нанографитов.

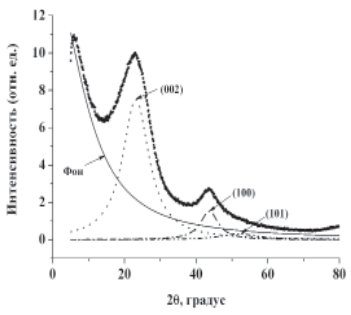



Рис. 1. Спектр рентгеновский дифракции АУВ и его разложение на три лоренциана, соответствующих (002), (100) и (101) отражениям

Оценка размеров частиц графита – структурных блоков (доменов) АУВ производилась, как и в [4], по параметрам отражений спектра рентгеновской дифракции, записанного на дифрактометре марки D8 (фирма «Bruker», ФРГ) с фокусировкой излучения Cu$K_\alpha$ (λ=0,15417 нм) в установке Гобеля. После вычета вклада фонового рассеяния, спектр рентгеновской дифракции АУВ можно представить в виде суммы набора лореанцианов, отвечающих отражениям (002), (100)

и (101) (рис. 1). Из положения (002) отражения было определено межслоевое расстояние $d_c \approx 0{,}377$ нм. По ширинам рефлексов (002) и (100) были оценены, соответственно, средний размер домена графита в направлении, перпендикулярном к слоям $L_c \approx 1$ нм и размер домена АУВ графита в плоскости углеродных слоев $L_a \approx 1{,}61$ нм. Т. е. домены графита в АУВ имеют нанометрические размеры как вдоль, так и перпендикулярно углеродным слоям. Из этих же данных следует, что нанографиты представляют собой стопки из 3–4 нанографенов, расстояние между которыми существенно больше расстояния между слоями углерода в макроскопическом упорядоченном графите ($d_c = 0{,}335$ нм).

При получении нанографитовых пленок из АУВ важным этапом является предварительная подготовка выбранного материала. Для начала исходное АУВ подвергается окислительному обжигу (ОО) в атмосферном воздухе. После этого АУВ прогревается при различных температурах в интервале от 400°С до 800°С в течение 30–40 ч в условиях высокого вакуума. Установлено, что в результате применения этих процедур происходит не только удаление свободных примесных алифатических и аморфных фракций, но и разрушение эфирных и пероксидных мостиков, которые, в принципе, также могут связывать нанографиты в волокнах между собой. Подготовленное таким образом АУВ использовалось для выделения из него нанографитов.

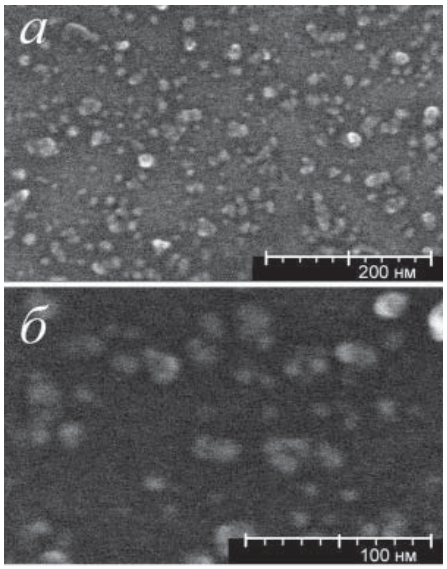



Рис. 2. СЭМ изображения нанографитов, их агрегатов и агломератов на поверхности кремниевой подложки в различных масштабах: *а* – 200 нм; *б* – 100 нм

На рис. 2 представлены СЭМ изображения поверхности кремниевой подложки с небольшим количеством получаемых нами нанографитов. Видно, что освоенная нами методика позволяет разделить исходное волокно на «элементарные» структурные блоки – нанографиты, их агрегаты и агломераты из нескольких таких агрегатов. Следует отметить, что нанографиты, выделенные из очищенных АУВ, имеют на своих краях нескомпенсированные σ-связи. Наличие «оголенных» краев нанографитов обуславливает их взаимодействие друг с другом, т.е. последовательную агрегацию и агломерацию. В пределе, описанный процесс ведет к образованию непрерывной нанографитовой пленки.

По сути, происходит формирование макросистемы из мезоскопических частиц – нанографитов. При использовании различных способов «выделения» нанографитов из АУВ, обработанного при разных режимах, формирование покрытий на поверхности подложки может сопровождаться образованием разных углеродных структур.

Так, на рис. 3*а* приведено СЭМ изображение присутствующей в нанографитовой пленке шестигранной углеродной структуры размерами до 600 нм, которая была отнесена нами к несколькослойному графену. При других выбранных режимах обработки АУВ, при формировании пленки нанографитов на кремниевой подложке образуются, как бы вырастающие из неё трубчатые структуры (рис. 3*б, в*). В результате подбора различных способов формирования покрытий из нанографитов, нам удалось получить два типа пленки на поверхности подложки. На рис. 4 представлены СЭМ изображения пленки, отнесенной нами к пленкам типа I. Пленка имеет вид равномерного (непрерывного) покрытия, образованного частицами нанометрических размеров и их агрегатов, плотно прилегающих друг к другу.

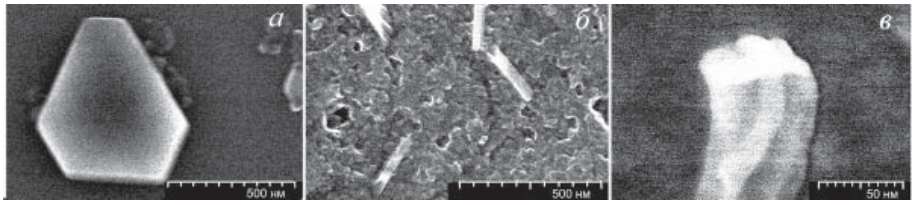



Рис. 3. СЭМ изображения: *а* – углеродная структура на поверхности кремния, 500 нм. Трубчатые структуры на поверхности пленки в различных масштабах: *б* – 500 нм; *в* – 50 нм

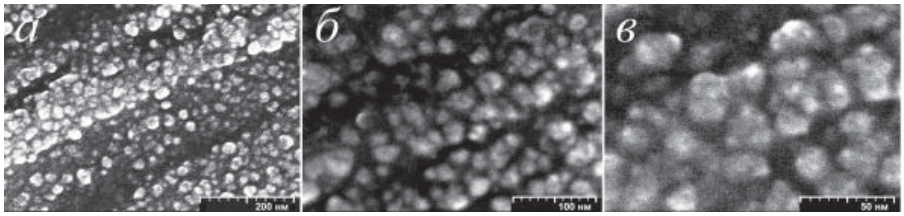



Рис. 4. СЭМ изображения пленки типа I на медной подложке

На рис. 5 и 6 приведены СЭМ изображения пленок другой морфологии (тип II) на медной и кремниевой подложках. Видно, что в данном случае полученные пленки имеют пористую структуру. Однако «сконструированы» они из тех же наноразмерных частиц, что и пленка типа I (рис. 4). Элементный анализ показал, что во всех случаях эти частицы являются углеродными.

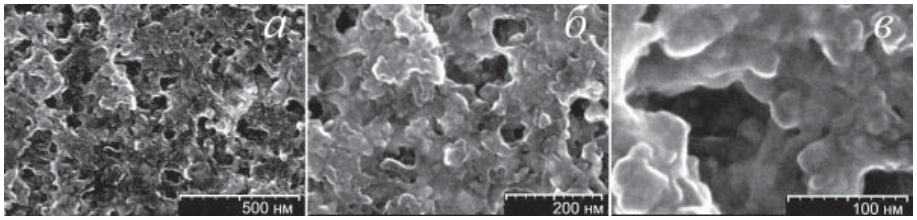



Рис. 5. СЭМ изображения пленки типа II на медной подложке: *а* – 500 нм; *б* – 200 нм; *в* – 100 нм

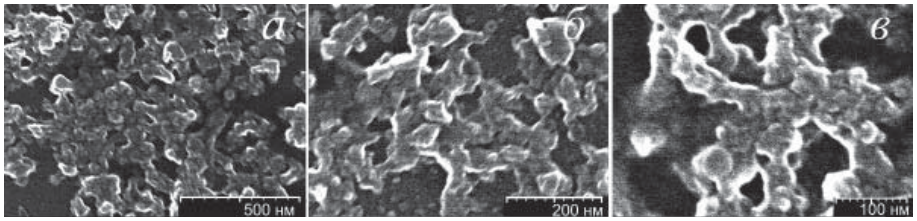



Рис. 6. СЭМ изображения пленки типа II на кремниевой подложке: *а* – 500 нм; *б* – 200 нм; *в* – 100 нм

В качестве информативного метода исследований, который позволяет контролировать сохранение структурных характеристик нанографитов, являющихся структурными блоками как исходного АУВ, так и, предположительно, формируемых пленок, был использован метод комбинационного рассеяния.

На рис. 7 приведены экспериментальные КР спектры исходного АУВ, продуктов его очистки, а так же пленок на медной подложке, имеющих разную морфологию (спектрометр RFS 100/S, Германия). Спектры всех образцов в диапазоне частот 900–1900 $см^{-1}$ можно рассматривать как суперпозицию трех основных линий. Пик *G* (1598±2 $см^{-1}$) обусловлен валентными колебаниями пар $sp^2$ гибридизованных атомов углеродной сетки. Пик *D* (≈1300 $см^{-1}$) связан с разупорядоченностью, дефектностью углеродной структуры. Природа пика *T* (1170±50 $см^{-1}$, на рис. 7 его положение отмечено стрелкой) окончательно не установлена. Предполагается, что он может быть обусловлен нарушением планарности графеновых слоев [5]. На рис. 8 представлен пример аппроксимации КР спектров исходного

АУВ и пленок обоих типов на медной подложке с использованием трех лоренцианов, как и в [5]. Предварительно был произведен частичный учет сигнала подложки. В настоящее время широко используется установленная зависимость величины отношения интегральных интенсивностей пиков *D* и *G* от размеров графитовых кристаллитов в базовой плоскости ($L_a$). Не смотря на ограниченность применимости этого подхода [5, 6], значение $I_D/I_G$ может использоваться при сравнительных оценках величин $L_a$ для различных образцов. Линейные размеры нанографитов – структурных блоков использованных нами АУВ – установлены методом рентгеновской дифракции. В нашем случае $I_D/I_G>1$ и существенных изменений значения этой величины не наблюдается во всех исследованных объектах (рис. 7, 8). Данный факт показывает, что и волокна на всех этапах предварительной подготовки, и пленки обоих типов, состоят из одних и тех же структурных фрагментов. Таковыми, в нашем случае, являются нанографиты.

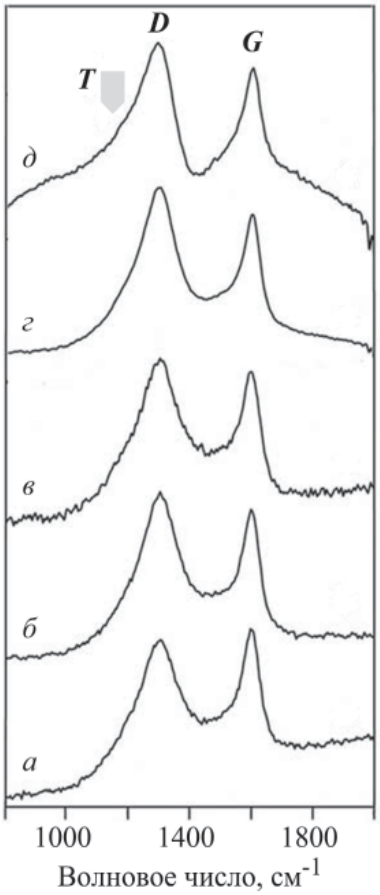



Рис. 7. Экспериментальные КР спектры: *а* – исходное АУВ; *б* – окислительный отжиг (ОО); *в* – ОО с последующей откачкой; *г* – пленка типа I на медной подложке; *д* – пленка типа II на медной подложке

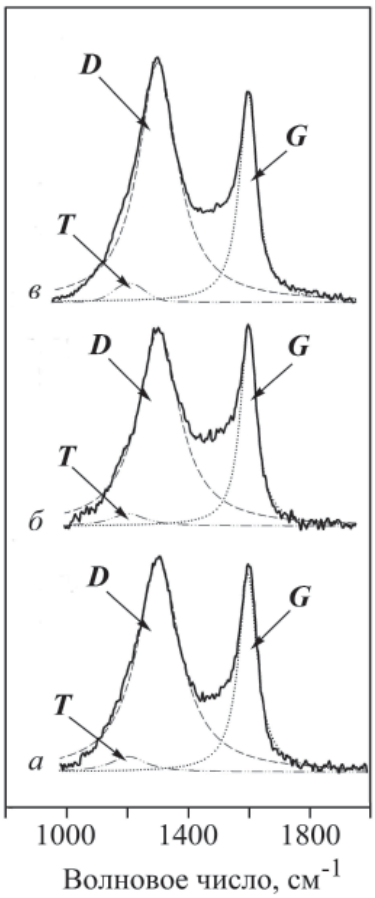



Рис. 8. Пример аппроксимации КР спектров: *а* – исходное АУВ; *б* – пленка типа II на медной подложке; *в* – пленка типа I на медной подложке

В пленках типа II, свободные края имеют большую «протяженность». Ранее [4] было показано, что края нанографитов – структурных блоков АУВ – могут быть химически модифицированы. Это открывает перспективы использования представленных пленок, например, при создании суперконденсаторов большой удельной емкости для питания электронных устройств нанометрических размеров. Достигнутая экспериментально фактическая «открытость» краев нанографитов может облегчить/упростить методику интеркалации нанографитов различными веществами с целью придания им заданных свойств. Описанные структурные особенности нанографитовых пленок выгодно отличают их от пленок сажи. Кроме аморфной фазы, сажа также содержит нанографитоподобные

структурные фрагменты, однако они в саже организованы в замкнутые глобулы различной структуры, что существенно ограничивает возможности химической модификации и интеркалации [7].

Таким образом, выделенные из активированных углеродных волокон составляющие их структурные блоки (нанографиты) мы использовали для получения пленок разной морфологии на подложках из меди и кремния. Сформированные на подложках пленки и промежуточные продукты их синтеза охарактеризованы методами СЭМ, РФА и комбинационного рассеяния. Показано, что полученные пленки состоят из тех же структурных блоков (нанографитов), что и исходное активированное углеродное волокно. Разная морфология полученных пленок, а именно различная пористость покрытий достигается путем регулирования режимов/условий формирования покрытий на поверхности подложек.

## ЛИТЕРАТУРА


1. **Jin Zhi-Hao, Wen Chao, Sun De-Yu et al.** // Wuli Xuebao = Acta Phys. Sin. 2004. V. 53. N 4. P. 1260–1264.
2. **Тюрнина А.В., Золотухин А.А., Образцов А.Н.** // Письма в ЖТФ. 2006. Т. 32. Вып. 17. С. 1–6;
   **Turnina A.V., Zolotukhin A.A., Obraztsov A.N.** // Pisma v Zh. Teur. Phiz. 2006. V. 32. N 17. P. 1–6 (in Russian).
3. **Ионии Ю.В., Ткачев С.В., Булычев Н.А., Губин С.П.** // Неорганические материалы. 2011. Т. 47. № 6. С. 671–677;
   **Ioni Yu.V., Tkachev S.V. Bulutchev N.A., Gubin S.P.** // Neorg. Mat. 2011. V. 47. N 6. P. 671–677 (in Russian).
4. **Николенко Ю.М., Зиатдинов А.М.** // ЖНХ. 2012. Т. 57. № 11. С. 1528–1534;
   **Nikolenko Yu.M., Ziatdinov A.M.** // Zh. Neorg. Khim. 2012. V. 49. N 11. P. 1528–1534 (in Russian).
5. **Букалов С.С., Михалицын Л.А., Зубавичус Я.В. и др.** // Рос. Хим. Ж. 2006. Т. 1. № 1. С. 83–91;
   **Bukalov S.S., Mikhalitsyn L.A., Zubavitchys Ua.V. i dr.** // Ross. Khim. Zhurnal. . 2006. V. 1. N 1. P. 83–91 (in Russian).
6. **Ferrari A.C.** // Solid State Com. 2007. V. 143. P. 47–57.
7. **Березкин В.И.** // ФТТ. 2000. Т. 42. Вып. 3. С. 567–572;
   **Berezkin V.I.** // Phiz. Tverdogo Tela. 2000. V. 42. N 3. P. 567–572 (in Russian).

# АЛЛОТРОПНЫЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ НА ПОВЕРХНОСТИ АЛМАЗА ПОД ДЕЙСТВИЕМ КАТАЛИЗАТОРОВ

**Ножкина А.В.[1], Костиков В.И.[2], Лаптев А.И.[2], Ральченко В.Г.[3], Хомич А.М.[3], Панфилова М.Н.[2]**

([1]ОАО «ВНИИАЛМАЗ», г. Москва, Россия;
[2]ФГАОУ ВПО «Национальный исследовательский технологический университет «МИСиС», г. Москва, Россия;
[3]ФГБУН Институт общей физики им. А.М. Прохорова РАН, г. Москва, Россия)
e-mail: nojkina@inbox.ru

Алмаз занимает особое место в ряду инструментальных материалов. Выдающиеся физико-механические свойства алмаза делают его незаменимым при обработке сверхтвердых материалов. Однако есть материалы, при обработке которых алмаз быстро теряет свои свойства, хотя их твердость во много раз меньше, чем у алмаза. Наши исследования процессов взаимодействия алмаза с химически активных металлами показали, что они являются катализатором фазового превращения алмаза в неалмазные формы углерода, основной из которых является – графит, причем, скорость такого превращения резко возрастает в присутствии кислорода, что приводит в ряде случаев к потере абразивных свойств алмаза [1]. Многочисленные исследования процессов фазового перехода показали, что лимитирующим фактором в превращении метастабильных фаз углерода в стабильные является величина поверхностной энергии фазы углерода $\sigma_{т\text{-}г}$. Ранее было установлено [2], что величина $\sigma_{т\text{-}г}$ может существенно уменьшаться под действием химически активных к углероду сред, находящихся в жидком, твердом или газообразном состоянии.

Температура начала процесса фазового превращения на поверхности алмаза, в контакте с металлами зависит от величины свободной поверхностной энергии алмаза на границе с металлом ($\sigma^{р}_{т\text{-}ж}$, $\sigma^{д}_{т\text{-}ж}$), а кинетика процесса графитизации зависит от природы и толщины слоя металла, находящегося на поверхности алмаза, а также той среды, которая контактирует с металлом, в частности от концентрации кислорода, если нагрев алмаза в контакте с металлом осуществляется на воздухе или в вакууме [2]. Так, температура начала графитизации синтетических алмазных порошков, содержащих примеси металлов-катализаторов (Ni-Mn) начинается с T = 700°C в вакууме $10^{-4}$ мм.рт.ст., а после удаления примесей алмаз можно нагревать до температур 1400–1500°C. Алмазы, покрытые химически-активными металлами (Ni, Ti и др.) толщиной более 1 мм не графитизируются и сохраняют свою массу при нагреве до T = 1500°C в вакууме $10^{-4}$ мм.рт.ст., а покрытые пленкой Ni толщиной в 10 мкм – при нагреве до 1000°C. В этих же условиях спекание алмаза с порошками никеля при температуре 1000°C по данным рентгенофазового анализа приводит к появлению карбина на межфазной границе. Известно, что процесс существенно ускоряется в присутствии кислорода при этом температура такого превращения может быть заметно снижена, а скорость фазового превращения метастабильного алмаза в стабильный графит возрастает. Величина $\sigma_{т\text{-}ж}$ может уменьшаться, что приводит и уменьшению энергии активации процесса. Нагрев алмаза в среде с различным парциальным давлением кислорода ($10^{-2}$ мм.рт.ст. до $10^{-6}$ мм.рт.ст.) по данным работы позволяет сохранять поверхность алмаза без следов графитизации в интервале температур от 600°C до 1500°C соответственно [3]. Исследование эффекта фазового превращения алмаза в различные аллотропные модификации углерода на межфазной поверхности в зоне контакта алмаз-металл представляет не только теоретический, но и практический интерес, поскольку является основой для создания технологий, позволяющих ускорять процессы обработки алмазов или создавать, например, на их поверхности электропроводные слои

из графита. Одним из практических применений эффекта каталитического аллотропной графитизации в контакте с металлом и кислородом, является создание электрических контактов для алмазных пластин, применяемых в рентгеновских методах исследования. Алмазные детекторы с токопроводящими углеродными контактами представляют интерес для зондирования и обработки изображений рентгеновских лучей вследствие более низкого поглощения излучения по сравнению с устройствами на основе обычных схем металлизации. Для создания таких углеродных контактов мы использовали каталитическое взаимодействие некоторых металлических пленок с алмазом при высоких температурах [3].

Для реализации этой идеи были исследованы методы получения графитовых слоев на алмазах путем нанесения покрытий различных металлов на алмазные пластины, полученных методами CVD и HPHT. Наши исследования, выполненные ранее показали, что для получения углеродных покрытий на поверхности алмаза, контактирующего с покрытием, толщина покрытия должна быть существенно уменьшена по сравнению с ранее исследованной. В связи с этим мы исследовали влияния наноразмерных покрытий на аллотропные превращения алмаза под действием металлических покрытий. Покрытия в виде двух контактов наносили на алмазные пластины методом катодного распыления, а также методом спекания алмаза с порошками Ni, Cr и Fe в форме круглых контактов. Образцы алмазов, применяемых для исследования, представляли собой вид пластины, размером 4×4×0,5 мм$^3$, вырезанные из монокристаллов, полученные методом HPHT и CVD, а также; полированные пластины поликристаллического CVD алмаза размером 7×7×0,3 мм и 10×10×0,5 мм. Толщины контактов составляли 200–400 нм. Для получения графитовых слоев на межфазной границе алмаз-металл (кобальт, никель, хром, железо, платина). покрытие отжигали в вакууме $10^{-4}$ мм.рт.ст. в течение 30–180 мин. Образцы с напыленными контактами исследовались методом комбинационного рассеивания до и после отжига, а также после химического растворения металлов-контактов. Измерения профилей поверхности металлической пленки, алмаза до и после растворения металлов выполнены на оптическом профилометре ZYGO (рис. 1, 3).

На рис. 1 представлены результаты экспериментального измерения толщины металлических контактов, нанесенных на поверхность монокристаллического CVD-алмаза (до отжига). Толщины покрытия составила 275 нм.

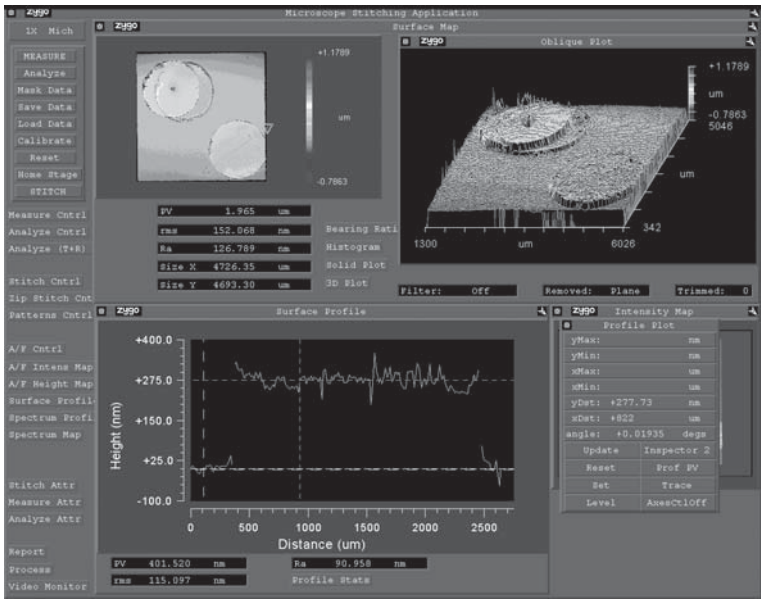



Рис. 1 (Вкладка: стр. V, рис. 24). Измерение толщины металлических контактов на монокристаллическом алмазе, выращенном методом CVD

На рис. 2 представлены результаты исследования методом КР пластины, вырезанной из синтетического алмаза, выращенного методом HPHT, с металлическими контактами до и после отжига при температуре 1100°C в вакууме $10^{-4}$ мм.рт.ст. в течение 2 ч, а также и после травления металла.

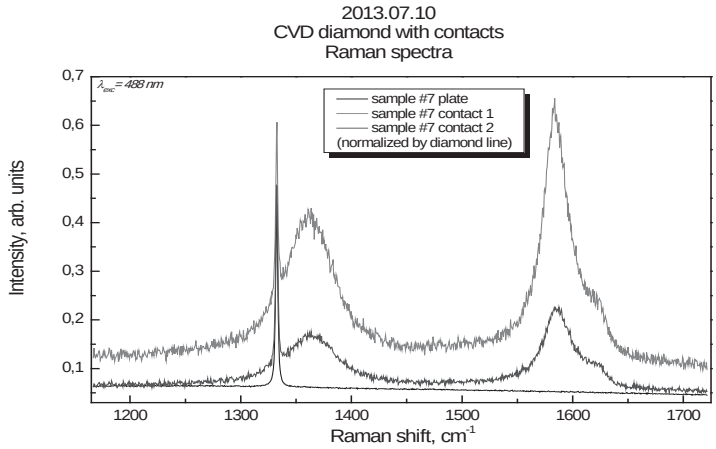



Рис. 2 (Вкладка: стр. V, рис. 25). Спектры КР образца: на площадке 1 (красный цвет), площадке 2 (синий) и вдали от площадок (черный цвет)

Анализ полученных спектров показывает, что поверхность алмаза вдали от круговых площадок, на которые был нанесен Co, не содержит графита. Соответствующий спектр КР показан черным цветом. В области обеих травленных площадок присутствует нанокристаллический углерод (нанографит), ему соответствуют широкие D- и G-пики. На спектрах присутствуют D- и G-линии на 1350 и 1590 см$^{-1}$. Чем ниже D-пик относительно G-пика, тем меньше дефектов в графите. Маленький пик правее G-пика называется D2 и тоже связан с дефектами. Слой углерода (если сплошной) довольно тонкий, так как виден узкий пик на 1332 см$^{-1}$ от нижележащего алмаза. Но не исключено, что слой графита островковый, и алмаз просвечивает в промежутках между островками.

На рис. 3 представлены профили кратера, образовавшегося в результате растворения металлом нижележащего алмаза. Результаты измерения профиля кратера, полученные с помощью оптического профилометра ZYGO, показали, что глубина кратера примерно 1,5 мкм, в то время как толщина контакта была 200–250 нм. После измерения электрического сопротивления слой графита был удален кипячением в хромовой смеси и профиль был снова промерен, чтобы по разности профилей «до» и «после» оценить толщину графитового слоя. Однако обнаружить заметного увеличения глубины кратера после травления не удалось, из-за малой толщины графита и высокой шероховатости поверхности. Можно считать, что толщина графитового слоя (под контактом) не превышала 200–300 нм.

На рис. 3 представлены результаты измерения глубины кратера, образованного на CVD алмазной поликристаллической пластине в результате нанесения никелевых контактов на его поверхность, последующей термообработки пластины при температуре 1100°C в вакууме $10^{-4}$ мм.рт.ст. в течение 2 ч, а также после травления металла. Глубина кратера составила 150 мкм при толщине покрытия порядка 300 нм. Таковы результаты каталитического действия пленки никеля в присутствии кислорода на аллотропные превращения алмаза в контакте с катализаторами.

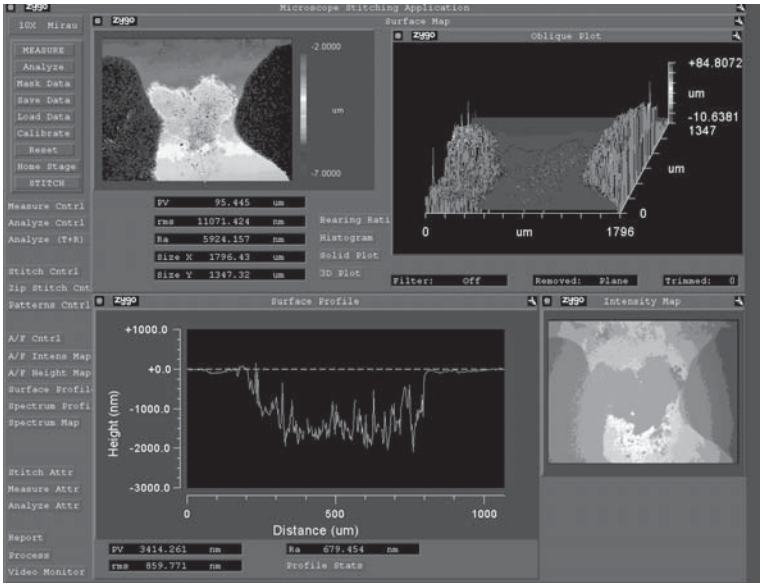



Рис. 3 (Вкладка: стр. V, рис. 26). Кратер на поверхности алмазной пластины после нагрева в контакте с Ni в течение 2 ч при температуре 1100°C

На рис. 4 представлен КР-спектр поверхности алмазной пластины вдали от контактов, который свидетельствует об отсутствии какой-либо неалмазной формы углерода вне зоны контакта. Анализ полученных КР-спектров никелевых контактов показывает, что после отжига на поверхности контактов виден графитоподобный углерод (пики D и G). Сквозь контакт просвечивает алмаз Таким образом, отжиг при температуре 1100°C в вакууме $10^{-4}$ мм.рт.ст. в течение 2 ч, двух круглых металлических контактов Ni, полученных методом катодного распыления на мелкозернистой подложечной стороне прозрачной поликристаллической алмазной пленки, привел к появлению графитоподобного углерода на поверхности контакта. Этот результат является новым. Кристаллизация графитоподобного углерода на поверхности покрытия в процессе термообработки в вакууме покрытых алмазов обнаружена впервые, и это свидетельствует об «эффекте отравления катализатора» [4–6], приводящего к снижению скорости фазового превращения алмаза в неалмазный углерод на межфазной поверхности. В работе представлено описание механизма обнаруженного явления, а также изложены результаты измерения толщин слоев аллотропных модификаций углерода, образующихся на поверхности алмаза, в результате термообработки алмазов с нанесенными металлическими контактами различного состава и толщины.

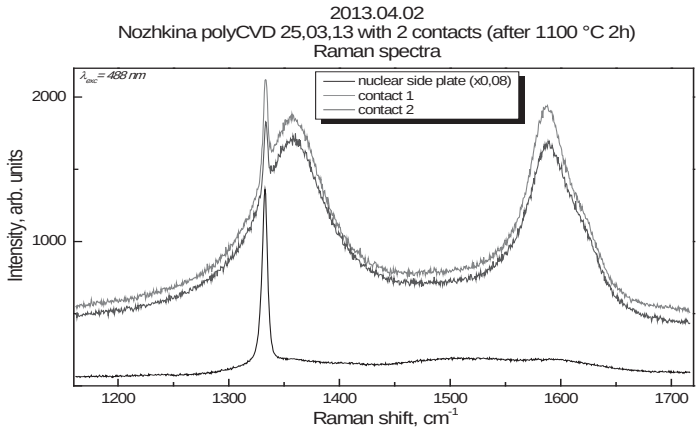



Рис. 4 (Вкладка: стр. V, рис. 27). Спектры КР исходной поверхности (без металла, вдали от контактов) – черный спектр; и двух никелевых контактов – синий и красный спектры

## ВЫВОДЫ

Установлено влияние наноразмерных металлических контактов, образованных металлами-катализаторами на поверхности алмазных пластин, на процесс аллотропных превращений алмаза на межфазной границе при различных температурах.

Впервые обнаружена кристаллизация графитоподобной пленки на поверхности контакта, образованного наноразмерным слоем металла-катализатора на алмазной пластине в результате ее термообработки в вакууме.

Показано, что углеродные контакты на поверхности алмаза могут быть получены путем нанесения на алмаз наноразмерных слоев металлов-катализаторов с последующей их термообработкой и растворением.

## ЛИТЕРАТУРА


1. **Ножкина А.В.** Взаимодействие алмазов с металлами // Сб. «Вячеслав Петрович Елютин». М.: НИТУ МИСИС. 2010. С. 165–173.
2. **Костиков В.И., Маурах М.А., Ножкина А.В.** // Порошковая металлургия. 1970. № 1. С. 79–82.
3. **Nozhkina A.V.** Influence of metals on diamond to graphite phase transformation // Proceedings of 4th International Symposium on Diamond Films and Related Materials. Ukraine, Kharkov. 1999. P. 87.
4. **Томас Дж., Томас У.** Гетерогенный катализ. М.: Мир.1969. 452 с.
5. **Rewick R.N., Wentrcek P.R., Wise H.** // Fuel. 1974. V. 53. N 4. P. 274–279.
6. **Буянов Р.А., Афанасьев А.Д., Чесноков В.В., Бабенко В.С.** Механизм зауглероживания катализаторов при их взаимодействии с углеводородами // Труды IV Международного симпозиума по гетерогенному катализу. София. 1979. Ч. 1. С. 355–360.

# ВЛИЯНИЕ РАЗЛИЧНЫХ ДОБАВОК НА ФОРМИРОВАНИЕ ПОРИСТОСТИ УГЛЕГРАФИТОВЫХ МАТЕРИАЛОВ

**Нонишнева Н.П.**
(ФГБОУ ВПО «Южно-Уральский государственный университет» (национальный исследовательский университет), г. Челябинск, Россия)
e-mail: napenon@gmail.com

Углеграфитовые композиционные материалы на основе углеродного каркаса (прокаленного нефтяного кокса, термоантрацита) и матрицы (каменноугольного пека) представляют собой высокодисперсные пористые вещества. При этом диаметр пор и их распределение по размерам определяют физико-механические свойства композитов.

Образование пор в углеграфитовых композитах обусловлено многими причинами, важнейшими из которых являются [1, 2]:

- свойства упрочняющего наполнителя (пористость частиц прокаленных нефтяного кокса и антрацита) и свойства связующего;

- гранулометрический состав упрочняющего наполнителя и соотношение наполнителя и связующего;

- вид и количество добавок для регулирования пористости;

- распределение связующего между частицами наполнителя при смешивании и формовании;

- технологические параметры формования;

- порообразование в коксе из связующего при удалении летучих веществ в процессе обжига;

- структурные превращения компонентов углеграфитового композита в процессе графитации.

В представленной работе рассматривается влияние на свойства и пористость углеграфитовых композиционных материалов вида и количества модифицирующих добавок к каменноугольному пеку.

Наблюдаемый, в последние годы, дефицит каменноугольных смол высокой плотности приводит к снижению выхода коксового остатка из пека. Использование в производстве углеграфитовых композитов каменноугольного пека с низким коксовым остатком проблематично, так как приводит к получению большого количества дефектов структуры в виде пустот, рыхлот и повышенной пористости, что отрицательно сказывается на качестве композита.

Из литературы известно использование добавок CARBOREZ к жидким синтетическим смолам для повышения качества огнеупоров [3].

С целью улучшения структуры углеграфитовых композитов, снижения пористости и повышения физико-механических показателей, в настоящей работе использовались добавки к пеку, повышающие коксовый остаток, такие как CARBOREZ P и пульвербакелит (СФП).

Дериватографический анализ добавок к пеку CARBOREZ P и пульвербакелита (СФП), проведенный на приборе термогравиметрического и дифференциально-термического анализа американской фирмы «Меттлер Толедо» показал, что температура начала потери массы добавки CARBOREZ P составляет ориентировочно 400°С, и завершается процесс потери массы при температуре 570–590°С (рис. 1).

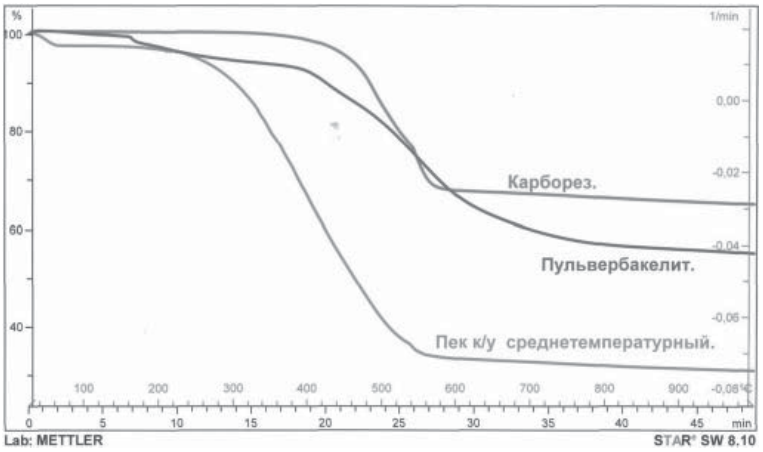



Рис. 1 (Вкладка: стр. V, рис. 28). Сравнительный термогравиметрический анализ среднетемпературного пека и добавок к пеку

Для добавки пульвербакелита температура начала потери массы составляет ориентировочно 180°С, однако до 400°С скорость потери массы невелика. Завершение процесса интенсивного газовыделения достигается у пульвербакелита при более высокой температуре, порядка 800°С.

Температура начала потери массы среднетемпературного каменноугольного пека составляет ориентировочно 240°С. Завершается процесс газовыделения при температуре 550°С.

При одинаковых условиях проведения испытаний, коксовый остаток CARBOREZ P при 900°С составил 67%, пульвербакелита (СФП) 56%, среднетемпературного пека 34%. Выход коксового остатка модифицирующих добавок CARBOREZ P и пульвербакелита выше, чем у каменноугольного среднетемпературного пека на 33% и на 22% соответственно, что подтверждает правильность выбранного направления (рис. 1).

Модифицирующие добавки CARBOREZ P и пульвербакелита (СФП) добавляли к среднетемпературному каменноугольному пеку в количестве от 5% до 14% и от 5% до 48% соответственно. Результаты дериватографического анализа композиций каменноугольного пека и добавок представлены на рис. 2.

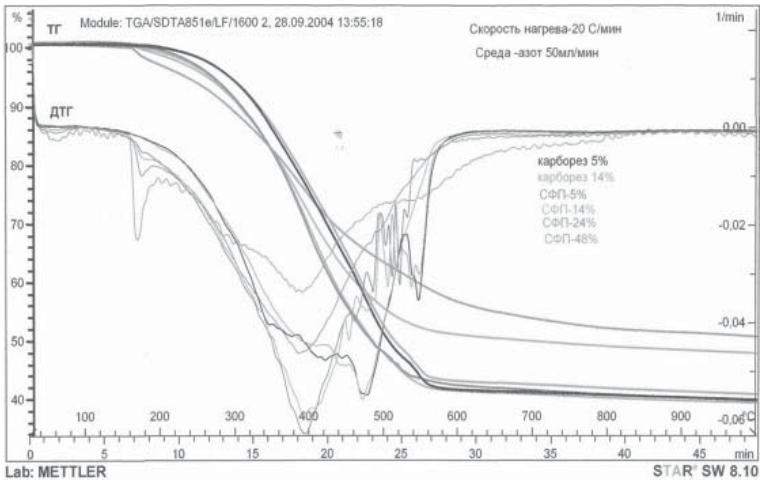



Рис. 2 (Вкладка: стр. V, рис. 29). Сравнительный термогравиметрический и дифференциально-термический анализ среднетемпературного пека с добавками CARBOREZ P и пульвербакелита (СФП)

Как видно из рисунка использование модифицирующей добавки CARBOREZ P и пульвербакелита (СФП) в количестве 5–14% приводит к увеличению выхода коксового остатка среднетемпературного пека на 8–10% и 6–7% соответственно. Увеличение

количества добавки пульвербакелита (СФП) до 48% приводит к существенному росту выхода коксового остатка на 18%.

Физико-механические свойства модельных обожженных образцов с использованием добавок к среднетемпературному каменноугольному пеку в количестве 5% и 14% представлены в таблице.

***Таблица***

**Физико-механические свойства модельных обожженных образцов на модифицированном связующем**

| Наименование показателей | Един. изм. | Пек без добавок | CARBOREZ P | | Пульвербакелит (СФП) | |
|---|---|---|---|---|---|---|
| | | | 5% | 14% | 5% | 14% |
| Кажущаяся плотность | г/см$^3$ | 1,54 | 1,60 | 1,65 | 1,52 | 1,56 |
| Действительная плотность | г/см$^3$ | 1,96 | 1,97 | 1,98 | 1,96 | 1,97 |
| Пористость общая | % | 21 | 18 | 17 | 22 | 21 |
| Мехпрочность на сжатие | МПа | 35,8 | 36,5 | 39,6 | 32,7 | 35,4 |
| Теплопроводность | Вт/мК | 8,0 | 8,4 | 9,6 | 8,0 | 8,2 |
| Средний диаметр пор | Мкм | 10 | 8 | 4 | 13 | 8 |

Полученные данные показывают, что введение добавки CARBOREZ P в небольшом количестве 5% приводит к улучшению физико-механических свойств материала, уменьшая общую пористость и снижая средний диаметр пор. Увеличение количества добавки до 14% существенно повышает плотность материала и приводит к значительному уменьшению среднего диаметра пор.

Добавка пульвербакелита (СФП) также оказывает положительное влияние на структуру и свойства обожженного материала, однако степень влияния меньше, чем при введении добавки CARBOREZ P.

Таким образом, результаты работы показывают, что применение модифицирующих добавок CARBOREZ P и пульвербакелита (СФП) к среднетемпературному каменноугольному пеку позволяет повысить выход коксового остатка из пека, увеличить плотность, механическую прочность и теплопроводность изделий, улучшить структуру углеграфитовых композиционных материалов. Общая пористость материала при этом уменьшается и уменьшается средний диаметр пор. При этом более эффективной добавкой является CARBOREZ P.

Учитывая проблемы с производством и использованием высокотемпературных пеков для изготовления углеграфитовых композитов данное направление работ по введению модифицирующих добавок для регулирования структуры и свойств является перспективным.

## ЛИТЕРАТУРА


1. **Бутырин Г.М., Рогайлин М.И., Чалых Е.Ф.** // Химия твердого топлива. 1971. № 1. С. 131–146.
2. **Тарабанов А.С., Костиков В.И.** Силицированный графит. М.: Металлургия. 1977. 208 с.
3. **Штигерт Д., Якоб Х.К.** // Новые огнеупоры. № 4. 2004. С. 140–142.

# КОМПОЗИЦИОННЫЙ МАТЕРИАЛ НА ОСНОВЕ УГЛЕРОДА И КАРБИДА ИЛИ НИТРИДА БОРА

**Овсянников Д.А.[1], Попов М.Ю.[1, 2, 3], Перфилов С.А.[1], Бланк В.Д.[1, 2, 3], Мордкович В.З.[1, 2], Поздняков А.А.[1], Прохоров В.М.[1, 2]**

([1]ФГБНУ «Технологический институт сверхтвердых и новых углеродных материалов», г. Москва, г. Троицк, Россия;
[2]ФГАОУ ВПО «Московский физико-технический институт (государственный университет»), г. Долгопрудный, Московская обл., Россия;
[3]ФГАОУ ВПО «Национальный исследовательский технологический университет «МИСиС», г. Москва, Россия)
e-mail: dao.tisnum@gmail.com

Разработан новый тип наноструктурированного композитного материала на основе углерода и карбида бора или нитрида бора. Данный тип материалов обладает высокими механическими свойствами. Композитный материал был получен помощи горячего прессования при давлении от 0,5 до 6 ГПа и температуре 800–1600°С. Полученный композитный материал представляет из себя углеродную связующую фазу и зерна $B_4C$ или кубического BN. В качестве исходного углеродного материалы был использован фуллерен $C_{60}$. В процессе синтеза углеродная составляющая претерпевает фазовые изменения, переходя в аморфную фазу и образуя ковалентные связи с карбидом бора. Подобные условия спекания при сравнительно невысоком давлении (около 1 ГПа) были получены при помощи каталитического синтеза, что позволяет получить образцы размерами более 1 см. Были проведены исследования физико-механических характеристик материала таких как, плотность, прочность, твердость и упругие модули.

Измерения плотности проводились гигроскопическим взвешиванием, плотность этого композита составляет 2,23 г/см. Измерения микротвердости проводились методом Виккерса и составляет от 10 до 70 ГПа в зависимости от соотношения связки и материала наполнителя, и условий спекания. Измерения предела прочности при поперечном изгибе проводились по схеме трехточечного изгиба, предел прочности составил $\sigma^*_{изгиб}$ = 500–570 МПа. Прочность при сжатии составляет 2250 МПа. Упругие модули были определены ультразвуковым методом. Средние значения упругих модулей образца составляют: модуль Юнга E = 150 ГПа, модуль объемного сжатия K = 110 ГПа, модуль сдвига G = 60 ГПа. Высокие упругие модули свидетельствуют о наличии химической связи между карбидом бора и полученным в результате синтеза углеродным материалом.

# ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЧНОСТНЫХ ХАРАКТЕРИСТИК КОМПОЗИЦИОННЫХ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИХ НИКЕЛЕВЫХ ПОКРЫТИЙ С НАНОАЛМАЗАМИ

**Овчинникова М.С., Маслов А.Л., Полушин Н.И.**
(ФГАОУ ВПО «Национальный исследовательский технологический университет «МИСиС», г. Москва, Россия)
e-mail: ovchmaria@mail.ru

Для повышения характеристик металлических материалов перспективным является введение нанодисперсной фазы в металлическую связку. Одной из наиболее подходящих по свойствам такой фазой являются наноалмазы.

В работе были проведены исследования композиционного электрохимического покрытия (КЭП) на основе никеля с наночастицами алмазов в зависимости от содержания их в гальванической ванне при разных токовых режимах. В исследовании применялся нанопорошок алмазов детонационного синтеза размером 4–60 нм и электролит никелирования классического состава. В работе [1] приводятся подробные результаты его анализа. Результаты микротвердости КЭП приведены на рис. 1.

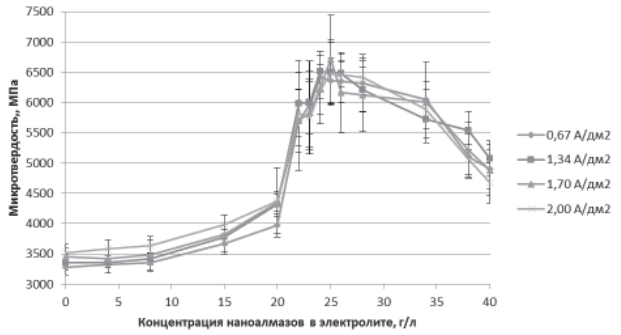



Рис. 1 (Вкладка: стр. VI, рис. 30). График зависимости микротвердости гальванических никелевых покрытий с наноалмазами от концентрации нанопорошка в электролоите при разных плотностях тока осаждения

Исходя из полученных результатов, можно сделать вывод, что микротвердость покрытия с наночастицами алмазов возрастает в 2 раза при концентрации нанопорошка в электролите 25 г/л. Таким образом, удалось достичь наиболее оптимального по содержанию нанопорошка в электролите значения, при котором прочностные характеристики имеют максимум.

Для испытаний на износостойкость были изготовлены двухслойные алмазно-гальванические сверла на трубчатых латунных корпусах диаметром 6 мм, длиной 50 мм. Покрытия наносились с оптимальным содержанием нанопорошков в электролите для наноалмазов. В качестве абразива использовался алмазный порошок марки АС32 125/100.

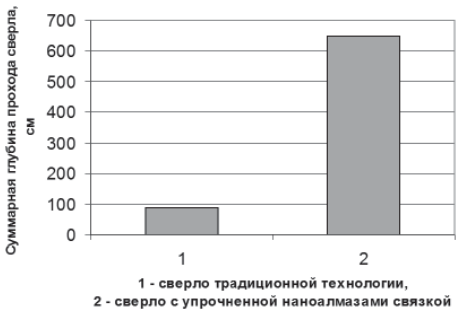



Рис. 2. Результаты испытания сверл на износостойкость

Количество испытанных сверл составило по 5 шт каждого типа (без наномодификации и с наномодификацией наноалмазами). Испытания проводились в соответствии с ТУ 2-037-68-85, износостойкость сверл определялась общей длиной просверленных отверстий в стекле (ГОСТ 111-78).

На рис. 2 представлены результаты испытания средней проходки трубчатых сверл.

Полученные результаты показывают, что износостойкость сверла с никелевой связкой,

модифицированной наноалмазами, превосходит обычное сверло более чем в 7 раз.

## ЛИТЕРАТУРА

1. **Полушин Н.И., Маслов А.Л., Журавлёв В.В., Степарева Н.Н.** //Известия вузов. Порошковая металлургия и функциональные покрытия. 2011. № 4. С. 49–53.

# СТРОЕНИЕ И СВОЙСТВА ФТОРИДОВ ГРАФИТА И ГРАФЕНА

**Окотруб А.В., Булушева Л.Г., Асанов И.П., Макарова Т.Л., Пинаков Д.В., Тур В.А., Чехова Г.Н.**

([1]ФГБУН Институт неорганической химии им. А.В. Николаева СО РАН, г. Новосибирск, Россия;
[2]ФГБУН Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе РАН, г. Санкт-Петербург, Россия)
e-mail: spectrum@niic.nsc.ru

В последнее время большой интерес привлекли химические производные графена с ковалентно присоединенными атомами фтора. Химическая модификация графена ведет к разрушению системы сопряженных π-связей и понижению электропроводимости. В результате появляются пространственно-локализованные электронные состояния и оптическая щель, величина которой зависит от степени фторирования [1]. Среди других представителей функционализированного графита частично фторированный графита представляет интерес для поиска новых физических свойств. Причина заключается в том, что связь C-F является наиболее прочной, и расположение атомов фтора на графеновых листах можно выявить, используя спектроскопические методы и квантово-химическое моделирование спектроскопических данных [2, 3]. В результате фторирования C-F связи образуют цепочки, которые придают оставшимся низкоразмерным сопряженным областям свойства графеновых полосок – нанориббонов [4]. Изолированные друг от друга фрагменты π-системы можно рассматривать как квантовые точки, оптические свойства которых напрямую связаны с размером и формой фрагментов. Такие низкоразмерные, но в тоже время объемные конструкции представляют большой интерес для создания новых оптических материалов. Анизотропия оптических свойств фторидов графита четко выражена. Вопрос о магнитных свойствах углеродных материалов также активно исследуется. Обычно наблюдались трудновоспроизводимые эффекты, которые приписывались примесям или дефектам. Увеличение степени фторирования приведет к формированию изолированных островков и сопряженных углеродных цепочек, часть из которых будет нечетными. Таким образом, можно ожидать появления парамагнитных состояний во фторированных графитах, которое при пониженных температурах могут быть упорядочены [5].

Высококачественный пиролитический графит был профторирован при комнатной температуре, по методике, использованной нами ранее для фторирования природного графита, фуллерена $C_{60}$ и для фторирования однослойных и многослойных углеродных нанотрубок. Синтез фторида графита $C_2F$ проводился в тефлоновом стакане в парах 10% раствора фторида брома $BrF_3$ в жидком броме. Помещенный в пары фторирующей смеси образец размером 5×5×0.1 мм$^3$ был подвергнут фторированию в течение 1 месяца. После высушивания и взвешивания образца было получено, что его вес соответствует интеркалированной форме фторида графита с бромом $C_2F\cdot(Br_2)_{0,13}$, также как и в случае фторирования природного графита. Толщина слоя фторида графита по сравнению с исходной пластинкой графита значительно увеличилась, что связано с увеличением межслоевого расстояния с 0,34 нм для графита до 0,62 нм.

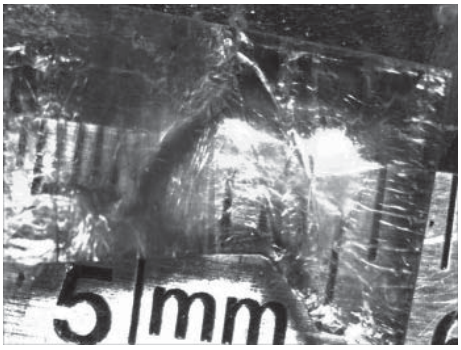



Рис. 1. Оптическая фотография пластинки фторированного высокоориентированного графита

Фторированный при комнатной температуре пиролитический графит представляет собой слои прозрачного материала светло-желтого цвета (рис. 1). Высокая пластичность материала, раздвижение

графитовых слоев в процессе фторирования приводит к неоднородностям топографии поверхности и отдельных слоев. Характерная длина корреляции степени изогнутости слоев, определенная с помощью атомно-силового микроскопа (АСМ), составляет $L_{eff}$ ~ 500 нм. Важным вопросом химии фторида графита $C_2F$ является определение характера распределения атомов фтора на углеродной поверхности. Попытки получить дифракционную картину и определить структуру двухмерной решетки в слоях $C_2F$ не были успешными. Общую упорядоченность структуры поверхности демонстрирует топографическое изображение, полученное на атомно-силовом микроскопе. Светлые участки можно отнести к связанным с углеродной поверхностью атомам фтора [6]. Изображение демонстрирует наличие коротких цепочек из атомов фтора. Структура цепочек такова, что однозначно смоделировать структурный мотив распределения атомов фтора на поверхности не удается. Цепочки расположены нерегулярно, с характерной длиной упорядоченных структур ~1 нм, что соответствует размеру трех углеродных гексагонов. Кроме структурных мотивов, описанных в теоретической части, по данным АСМ возможно предположить наличие нефторированных гексагонов и цепочек из них. Таким образом, структурные измерения не позволяют дать однозначную оценку преимущественного мотива распределения атомов фтора на поверхности углеродного слоя.

Исследование структуры фторидов графита с привлечением методов комбинационного рассеяния света проводилось на спектрометрах Triplemate Spex и Renishaw 1000. КР спектры, полученные для соединений состава $C_2F_{1,05}$, $C_2F_{0,99}$, $C_2F_{0,69}$, $C_2F_{0,49}$. Изменение положения и соотношения линий D (1337–1345 $см^{-1}$) и G (1600 $см^{-1}$), а также появление дополнительных линий в промежуточной области, следует интерпретировать как закономерное искажение структуры сопряженных связей в гексагонах, изменение их симметрии. Линия А в спектрах комбинационного рассеяния фторида графита близкого по составу к $C_2F$, по нашему мнению, соответствует колебаниям сопряженных цепочек, изолированных друг от друга атомами углерода, ковалентно связанным с атомами фтора.

Измерение угловой зависимости рентгеновских спектров поглощения (NEXAFS) проводилось на оборудовании Российско-Германской лаборатории источника синхротронного излучения БЕССИ-2 в Берлине. Важной особенностью структуры фторида графита $C_2F$ является его слоистый характер, что приводит к анизотропии электронного строения, проявляющегося как изменение формы рентгеновских спектров поглощения в зависимости от угла падения излучения на образец [7]. В исследуемом образце фторированного графита химическая связь атомов фтора с углеродом направлена почти перпендикулярно поверхности. Перпендикулярно поверхности ориентированы также электроны π-системы. Отклонение от прямого угла следует ожидать даже для идеальной структуры, т. к. при фторировании углеродная сетка гофрируется и локальная направленность орбиталей, соответствующих π-связям и σ-связям C-F, будет отклоняться от нормали к поверхности. При этом не очевидно, что степень направленности этих π- и σ-связей будет одинаковая.

Спектры CK- и FK-краев поглощения образца $C_2F$, измеренные для двух разных углов скольжения (θ = 20° и 90°), представлены на рис. 2. Спектры атомов фтора и углерода привязаны с учетом энергетического положения внутренних C1s и F1s уровней. В результате такой привязки появляется возможность оценить парциальные вклады атомных орбиталей разных элементов в объединенные молекулярные орбитали и оценить возможность образования химической связи. В спектрах CK-края поглощения наблюдается тонкая структура, состоящая из максимумов A, B, C. При этом максимум A(π*-C) следует отнести к переходам π* в атомах углерода, участвующих в формировании π-системы, а максимум B(σ*-CF) соответствует переходам с σ*-уровней связи C-F. Максимум C следует отнести к σ*-уровням углеродного каркаса и положению K-края

поглощения. Изменение интенсивности отдельных полос при изменении угла падения обусловлено различием симметрии молекулярных орбиталей уровней формирующих данные максимумы. Уменьшение относительной интенсивности максимумов A’ и B’, при переходя от скользящего угла падения рентгеновского излучения к нормальному, свидетельствует о симметрии этих орбиталей, а именно, что в их формировании участвуют $2p_z$ компонента атомов углерода. Интенсивность максимумов A и B закономерно уменьшается при увеличении угла скольжения излучения к поверхности образца. Однако, следует отметить, что даже при нормальном падении излучения на образец, интенсивность максимума A’ не становится нулевой, что свидетельствует о разориентации графитовых слоев. Причиной разориентации является дефектность поверхности и гофрированность структуры фторграфитового слоя. Сопоставление FK- и CK-спектров краев поглощения, измеренных при нормальном падении рентгеновского пучка, подтверждает проведенное отнесение полос.

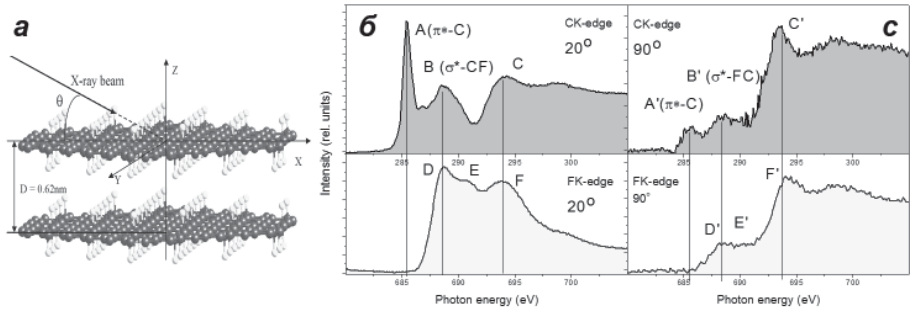



Рис. 2. Совмещенные в единой энергетической шкале CK- и FK-спектры поглощения для разных углов θ, 20° (*б*) и 90° (*с*), падения электронного пучка на образец

На основе метода рентгеновской спектроскопии поглощения и квантово-химических DFT расчетов CK-края поглощения в Z+1 приближении были построены теоретические плотности состояний, которые сравниваются с экспериментальными спектрами. Интерпретация экспериментальных спектров CK-края поглощения проводится на основе модели суперпозиции рассчитанных вкладов от плотности состояний атомов азота с соответствующей поправкой на различие энергий рассчитанных величин C1s и N1s, составляющих 115,7 эВ. На рис. 3 представлены экспериментальный спектр и теоретически рассчитанные спектры К-края поглощения углерода в моделях с разным распределением атомов фтора по поверхности графенового листа в виде изолированных зигзаг и креслообразных цепочек. В каждом спектре выделены вклады от атомов, связанных с фтором (коричневая линия), и от углеродных атомов π-системы. Спектры привязаны по положению первого максимума π-системы A и далее не шкалировались. В теоретических спектрах, также как и в экспериментальном спектре можно выделить особенности A, B, C. Относительное положение особенности C в теоретических спектрах всех структур хорошо совпадает с экспериментом. Структура полосы B зависит от структурного мотива углеродной цепочки сопряженных связей. Наилучшее согласие наблюдается для зигзагообразных и креслообразных структур. В спектре модели с изолированными двойными связями эта полоса раздвоена и не имеет хорошего соответствия эксперименту. Наиболее значимым фактором, определяющим соответствие той или иной модели эксперименту, является относительная интенсивность π* полосы (максимум A) относительно края поглощения (максимум C). Можно видеть, что для модели креслообразных структур это отношение значительно меньше, а для модели изолированных связей намного больше экспериментального. Наилучшее согласие получено для модели с зигзагообразными цепочками. Поэтому мы предполагаем, что основным мотивом полученного $C_2F$ являются зигзагообразные цепочки. Дополнительным подтверждением

является более высокая энергетическая стабильность этого фторуглеродного кластера по сравнению с креслообразными и изолированными двойными связями.

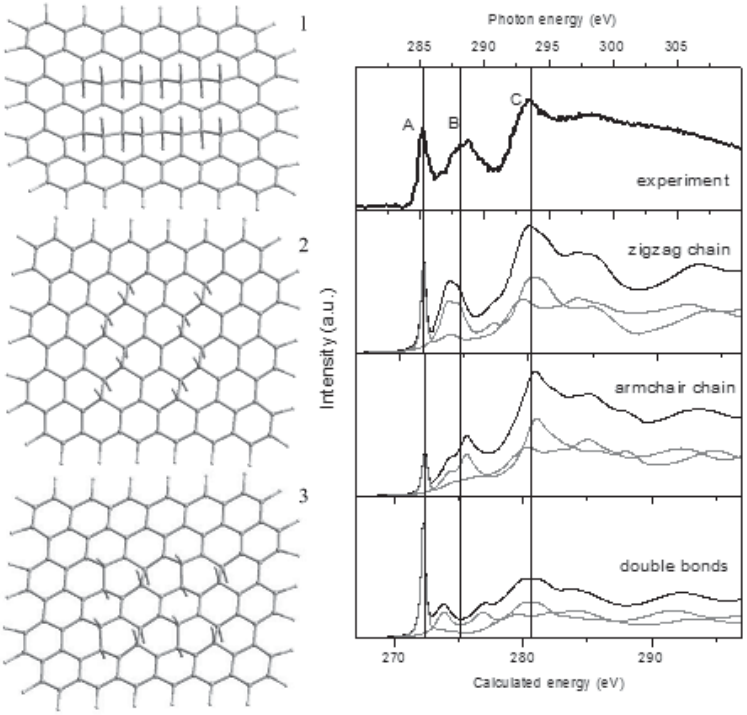



Рис. 3 (Вкладка: стр. VI, рис. 31). Слева – модели $C_2F$ с зигзагообразными C-C и C-F цепочками (1), с креслообразными цепочками (2) и с двойными связями (3). Справа – экспериментальный NEXAFS спектр, измеренный вблизи CK-края $C_2F$ и теоретические спектры с выделенными вкладами для углеродных цепочек и C-F цепочек, построенные для моделей 1–3

Нами впервые была исследована намагниченность фторида графита $C_2F$. Магнитные измерения были сделаны Quantum Design SQUID магнетометре (MPMS-XL-1) в полях ±1T и диапазоне температур 1,76–300 K. В отчетах за первый и второй год выполнения проекта было показано, что при фторировании возникает большое количество неспаренных спинов и изучена зависимость от степени фторирования. Природа этих спинов связана с наличием зигзагообразных краев (подобно магнитным свойствам нанографитов) и соответствует закону Кюри-Вейса [5].

Температурные зависимости магнитной восприимчивости свидетельствуют, что фторирование приводит сначала к увеличению концентрации неспаренных спинов, а затем к понижению их концентрации. Плотность парамагнитных центров зависит от степени фторирования фторграфитовой матрицы. Для полученных образцов была определена температура Нееля, которая составила 0,5–1,6 K. Обнаружено, что все образцы имеют скоррелированные спины. При температурах от 1,75 до 5 K наблюдается нелинейная намагниченность, указывающая на высокоспиновое состояние. Применение формулы Ланжевена показало, что кластеры состоят из 10–20 взаимодействующих спинов. Таким образом, кроме парамагнитного вклада дефектов, обусловленных появлением CF связей, были выявлены зависимости соответствующие антиферромагнитному состоянию спинов при низких температурах. Природа этих состояний объясняется наличием магнитных моментов на краях зигзагообразных полосок нанографена между цепочками связей CF. Сделанные квантово-химические оценки обменного взаимодействия использованы для моделирования и интерпретации экспериментальных данных.

## ЛИТЕРАТУРА


1. **Nair R.R., Ren W., Jalil R. et al.** // Small. 2010 V. 6. N 24. P. 2877–2884.
2. **Bulusheva L.G., Okotrub A.V., Yudanov N.F.** // Phys. Chem. Mater. Low-Dimens. Struct. 2002. N 7/8. P. 1–14.
3. **Vyalikh A., Bulusheva L.G., Chekhova G.N. et al.** // J. Phys. Chem. C 2013. V. 117. P. 7940–7948.
4. **Asanov I.P., Bulusheva L.G., Dubois M. et al.** // Carbon. 2013. V. 59. P. 518–529.
5. **Makarova T.L., Zagaynova V.S., Inan G. et al.** // J. Supercond. Nov. Magn. 2012. V. 25. P. 79–83.
6. **Okotrub A.V., Asanov I.P., Yudanov N.F. et al.** // Phys. Status Solidi b. 2009. V. 246. N 11–12. P. 2545–2548.
7. **Okotrub A.V., Yudanov N.F., Asanov I.P. et al.** // ACS Nano. 2013. V. 7. P. 65–74.

# ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ КАРБИДА ЦИРКОНИЯ ПРИ ВЫСОКИХ ТЕМПЕРАТУРАХ

**Онуфриев С.В.[1], Кондратьев А.М.[1], Мубояджян С.А.[2], Савватимский А.И.[1]**
([1]ФГБУН Объединенный институт высоких температур РАН, г. Москва, Россия;
[2]ФГУП «Всероссийский институт авиационных материалов», г. Москва, Россия)
e-mail: s-onufriev@yandex.ru

Известно, что карбид циркония служит защитным высокотемпературным покрытием в промышленности авиационных материалов и в ядерных технологиях, т. е. используется в виде сравнительно тонких слоев. Как сообщается [1] карбид циркония имеет перспективное применение при создании ракетных двигателей и сверхзвуковых летательных аппаратов, что требует применения материалов, работающих при температурах 2200–3000°С. Карбид циркония обладает высокой температурой плавления, он стоек к тепловому удару, относительно легок в сравнении с тугоплавкими металлами и другими тугоплавкими карбидами, в нем отсутствуют фазовые переходы в твердом состоянии. В большинстве опубликованных работ по созданию покрытий на основе ZrC приводятся, в основном механические свойства и структура, но нет данных по теплофизическим свойствам покрытий (электросопротивление, теплоемкость, энтальпия) и их зависимостей от температуры, включая область плавления. Ранее [2, 3] в импульсном нагреве исследовался карбид циркония, но без измерения температуры. В [2] – исследовался спеченный карбид, а в [3] – полученный также при магнетронном напылении, но с концентрацией углерода примерно в два раза меньшей.

В данной публикации авторы получили новые результаты по температурным зависимостям свойств карбида циркония (в виде тонких напыленных образцов). Был применен микросекундный метод нагрева однократным импульсом электрического тока с использованием быстродействующего оптического пирометра. Карбид циркония (ZrC+C) наносили на изолирующие подложки (стекло К-8) с помощью установки магнетронного напыления, разработанной в ВИАМе специально для нанесения покрытия на лопатки газотурбинного тракта.

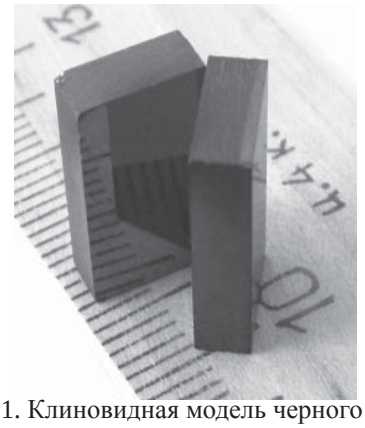


Рис. 1. Клиновидная модель черного тела, изготовленная из двух подложек с напыленными слоями карбида циркония. Для наглядности угол клина увеличен с 14° до 60°. Видна зеркально отражающая (серебристая) внутренняя поверхность одной из напыленных пластин модели черного тела. Толщина напыления 3,2 микрона; толщина подложки (стекло К-8) составляла 3,5 мм. Ток пропускается вдоль двух зеркальных граней. Модель черного тела зажималась в токоподводящих электродах изоляционными пластинами со стяжкой винтами

## ОБРАЗЦЫ

Использовалась установка импульсного нагрева, описание которой опубликовано в [3]. Температуру образцов измеряли с помощью пирометра, описанного в [4]. Исследовали карбид циркония, напыленный в виде тонкого слоя (3,2 микрона) на полированные поверхности изолирующих подложек (стекло К-8), имеющих размеры 14×8 мм (толщина 3,5 мм). Нанесение покрытия было выполнено в ВИАМе методом магнетронного напыления. Плотность покрытия принималась равной 6,59 г/см$^3$. Внешний вид напыления представлял собой зеркальное покрытие серебристо-серого цвета (рис. 1).

Образцы содержали (ат %): Zr – 17,88; C – 67,69; N – 8,13; O – 5,98. Опыты с образцами проводили в воде. Это

препятствовало возникновению шунтирующих разрядов по поверхности образца, которые могли возникнуть при проведении эксперимента на воздухе.

## ИЗМЕРЕНИЕ ТЕМПЕРАТУРЫ ПО МОДЕЛИ ЧЕРНОГО ТЕЛА

Температуру образцов измеряли, регистрируя их излучение на длине волны $\lambda$ = 856 нм. При нагреве плоских образцов измеряли яркостную температуру поверхности $T_я$. Для измерения истинной температуры карбида циркония $T$ была использована клиновидная модель черного тела. Модель представляла собой две подложки, склеенные в виде двугранного угла ≈14° с напыленными слоями ZrC обращенными вовнутрь клина (рис. 1).

При расчете истинной температуры, согласно оценкам, эффективная излучательная способность $\varepsilon_{эфф,\,\lambda}$ такой модели принималась равной 0,95.

Клиновидная модель черного тела для измерения истинной температуры успешно использовалась в работах [5, 6] для металлов Zr, Hf; и в работе [7] для углерода. Применение такой модели также подробно описано в книге [8].

## РЕЗУЛЬТАТЫ ДЛЯ ОБРАЗЦОВ В ВИДЕ МОДЕЛИ ЧЕРНОГО ТЕЛА

Осциллограммы одного из экспериментов с моделью черного тела (рис. 1) представлены на рис. 2.

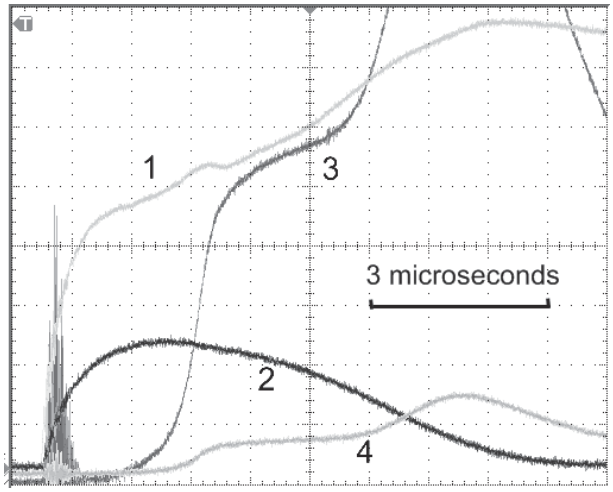



Рис. 2. Осциллограммы эксперимента с моделью черного тела (рис. 1). Область фазового перехода (плавления) выглядит как наклонное плато плавления (вблизи цифры 3): 1 – напряжение; 2 – импульс тока; 3 – излучение из клиновидной модели черного тела на длине волны 856 нм (высокая чувствительность); 4 – то же самое излучение (низкая чувствительность)

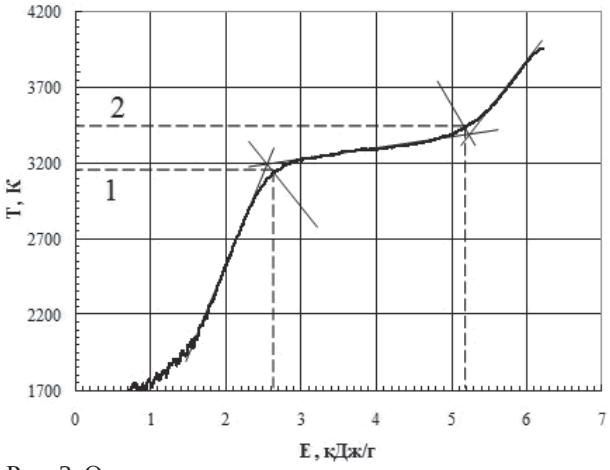



Рис. 3. Определение температур начала и завершения фазового перехода (пунктир 1 – начало; пунктир 2 – завершение) по зависимости температуры модели черного тела от введенной энергии. Строились биссектрисы углов в области плавных изменений температурной кривой при фазовых переходах

Началу и окончанию фазового перехода (рис. 2) соответствуют участки плавного изменения кривой свечения модели черного тела в зависимости от времени (скругленные участки начала и окончания плато). На кривой излучения модели черного тела (рис. 2) для фазового перехода регистрируется плато со скругленными началом и окончанием плавления. На рис. 3 представлена обработка температурного сигнала модели черного тела с целью получения температуры начала и окончания фазового перехода.

Температура начала фазового перехода оказалась равной 3150 ± 50K (при введенной энергии $E$ = 2,65 кДж/г). Температура окончания фазового перехода оказалась равной 3450K (при введенной энергии $E$ = 5,2 кДж/г).

Электросопротивление карбида циркония ZrC+C, рассчитанное по осциллограммам для модели черного тела и отнесенное к начальным размерам образца, составляло в начале нагревания около 420 μΩ×см; в начале фазового перехода – 490 μΩ×см, а при окончании фазового перехода – около 1000 μΩ×см (при введенной энергии 5,2 кДж/г). Причем сопротивление продолжало ускоренно расти с дальнейшим вводом энергии, достигая

2000 μΩ×см при $E$ = 6 кДж/г. Точно такой же характер поведения электросопротивления наблюдался при нагреве отдельного плоского образца карбида в воде. Как предположили авторы данной статьи, крутой рост электросопротивления вблизи окончания фазового перехода может свидетельствовать об отслоении напыленной пленки от подложки и ее разрушении. Поэтому надежные температурные измерения были выполнены только для начала фазового перехода.

## ОБСУЖДЕНИЕ

Методика импульсного нагрева током позволяет измерить теплоты фазовых (объемных) переходов для карбида состава ZrC+C. Фазовый переход начинается при введенной энергии 2,65 кДж/г (температура 3150K).

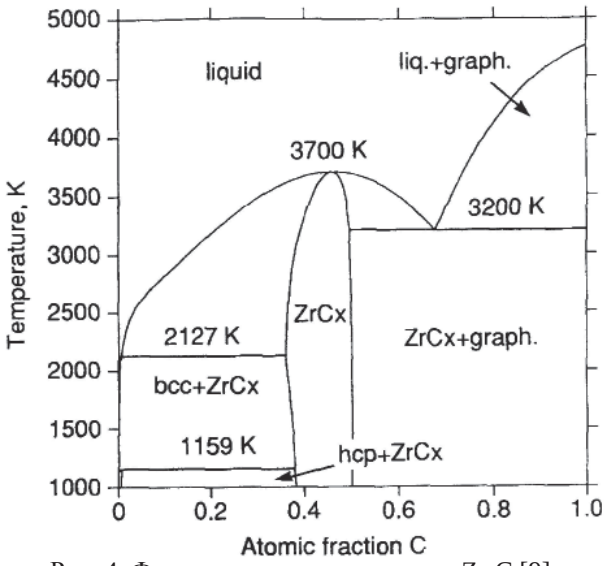



Рис. 4. Фазовая диаграмма системы Zr-C [9]. Эвтектическая точка соответствует концентрации C, равной 67,6%. Последующие публикации в литературе приводят эту диаграмму практически без изменений

Согласно фазовой диаграмме системы Zr-C, опубликованной в 1995 г. [9] (рис. 4), система ZrC+C начинает плавиться при достижении температуры эвтектики 3200K. Эвтектика соответствует содержанию углерода равному 67,6 ат % (C/Zr = 2,09). В нашем случае отношение C/Zr равно 3,79, т. е. образцы по содержанию углерода относятся к правой богатой углеродом части фазовой диаграммы.

Нами получена температура начала фазового перехода (начала плавления), практически совпадающая (с учетом погрешности) с температурой солидуса равновесной фазовой диаграммы. Температура окончания фазового перехода в данном эксперименте не может быть определена из-за разрушения пленки к моменту окончания плавления.

Эксперимент, опубликованный в [10] для карбида циркония (содержание углерода 57,9 ат %) показывает: температура эвтектики 3182K. В работе [11] приведена температура 3154K, а в работе [12] – температура 3125K.

Погрешность измерения температуры в наших опытах ±50K для уровня температур 3000K. Согласие полученного нами результата (3150K) по температуре солидуса для карбида циркония ZrC+C с литературными данными следует признать удовлетворительным.

## СРАВНЕНИЕ С ИЗВЕСТНЫМИ ЛИТЕРАТУРНЫМИ ДАННЫМИ

Для измерения температуры солидуса и ликвидуса карбида циркония (с содержанием углерода близким к стехиометрическому) обычно используется лазерный нагрев в миллисекундном диапазоне времени нагрева [13]. При этом момент начала и окончания фазового перехода определяется по отражению излучения дополнительного лазера от поверхности. В работе [10] при исследовании изготовленных авторами образцов спеченного карбида циркония различного состава (содержание углерода от 32 ат % до 72,3 ат %) отмечается, что основным источником ошибок при измерении температуры солидуса, ликвидуса и эвтектического перехода является оценка излучательной способности $\varepsilon_{n\lambda}$ карбида циркония. Основываясь на собственной оценке $\varepsilon_{n\lambda}$ = 0,6 для твердого состояния ZrC, авторы [10] говорят о снижении $\varepsilon_{n\lambda}$ для жидкой фазы. В частности, они оценили в своем эксперименте излучательную способность жидкого карбида циркония (ZrC+C), состава 72,3 ат %, (как 0,46 для длины волны 640 нм). В то же время в экспериментальной работе 1963 г. [14] приведены данные о плавном снижении излучательной способности $\varepsilon_{n\lambda}$

для монокарбида циркония (содержание углерода около 49 ат %) еще в твердой фазе с 0,8 до 0,5 при росте температуры от ~1700K до ~2700K. При этом в диапазоне 2700–3300K излучательная способность монокарбида циркония $\varepsilon_{n\lambda}$ стабильно держится на уровне 0,5 как при нагреве, так и при охлаждении (для длины волны 650 нм).

Для исследованного нами (ZrC+C) другого состава (68 ат % углерода, что гораздо ближе к чистому углероду) излучательная способность $\varepsilon_{n\lambda}$ регистрируется нами как $0,5 \pm 0,1$ для твердой фазы при высоких температурах. При появлении жидкой фазы (выше линии солидуса) эксперимент показывает рост $\varepsilon_{n\lambda}$ до 0,6. Напомним, что излучательная способность жидкого углерода (измеренная при плавлении монокристаллического графита на плоскости «а») равна именно 0,6 по данным экспериментальной работы [15].

В справочных материалах [16] приводятся немногочисленные данные о росте энтальпии ZrC с увеличением содержания углерода (к сожалению, только до соотношения C/Zr равном 1). В приведенных экспериментах (для C/Zr ~ 3,8) введенная энергия до линии солидуса является значительной (2,65 кДж/г), тогда как для соотношения C/Zr ~ 1,0 энергия, введенная до линии солидуса, составляет ~1,63 кДж/г [16]. По-видимому, карбид циркония с повышенным содержанием углерода может работать длительное время при высоких температурах в более энергонапряженных конструкциях. Так, например, согласно [16] свободный углерод в карбиде циркония (система ZrC+C) улучшает сопротивление тепловому удару и повышает стойкость к эрозии при использовании в соплах ракет.

## ВЫВОДЫ

В литературе публикуются эксперименты по исследованию карбидов при нагреве, как правило, лазерным импульсом. Импульсный нагрев лазером дает возможность измерить температуру, причем при допущении о величине излучательной способности. Для измерения истинной температуры при импульсном нагреве током используется образец исследуемого вещества в виде модели черного тела. Преимущество предлагаемого метода объемного нагрева электрическим током состоит в возможности измерения не только температуры фазовых переходов, но и теплофизических свойств (энтальпии, электросопротивления и теплоемкости). В результате приведенных экспериментов можно сделать вывод о том, что используемая нами методика позволяет анализировать фазовую диаграмму, в частности, фиксировать момент достижения линии солидуса при фазовом переходе для системы ZrC+C, а также исследовать теплофизические свойства карбидов сложного состава. Судя по литературным данным, область фазовой диаграммы Zr-C с высоким содержанием углерода наименее исследована.

Экспериментальная работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ по инициативному гранту 13-08-00780, а также при частичной поддержке гранта Президиума РАН (руководитель академик В.Е. Фортов).

## ЛИТЕРАТУРА

1. **Yiguang Wang, Qiaomu Liu, Jinling Liu, Litong Zhang, Laifei Cheng** // J. Am. Ceram. Soc. 2008. V. 91. N 4. P. 1249–1252.
2. **Knyazkov A.M., Kurbakov S.D., Savvatimskiy A. I. et al.** // High Temperatures-High Pressures. 2011. V. 40. N 3–4. P. 349–358.
3. **Онуфриев С.В., Савватимский А.И., Янчук В.И.** // Измерительная техника. 2011. № 8. С. 49–52;
   **Onufriev S.V., Savvatimskiy A.I., Yanchuk V.I.** // Measurements Techniques. 2011. V. 54. N 8. P. 926–930 (in Russian).
4. **Onufriev S.V., Savvatimskiy A.I., Kondratyev A.M.** // High Temperatures-High Pressures. 2014 (in Press).

5. **Коробенко В.Н., Савватимский А.И.** // Журнал физической химии. 2003. Т. 77. № 10. С. 1742–1747;
**Korobenko V.N., Savvatimskiy A.I.** // Russian Journal of Physical Chemistry. 2003. V. 77. N 10. P. 1564–1569 (in Russian).
6. **Коробенко В.Н., Савватимский А.И.** // Теплофизика высоких температур. 2007. Т. 45. № 2. С. 187–192;
**Korobenko V.N., Savvatimskiy A.I.** // High Temperature. 2007. V. 45. N 2. P. 159–163 (in Russian).
7. **Korobenko V.N., Savvatimskiy A.I.** In: Temperature: its measurement and control in science and industry / ed. D.C. Ripple. AIP Conference Proceedings. Melville. New York. 2003. V. 7. P. 783–788.
8. **Савватимский А.И., Коробенко В.Н.** Высокотемпературные свойства металлов атомной энергетики (цирконий, гафний и железо при плавлении и в жидком состоянии). М.: Издательский дом МЭИ. 2012. 216 с.;
**Savvatimskiy A.I., Korobenko V.N.** High-temperature properties for metals of atomic industry (Zr, Hf, and Fe at melting and in a liquid state). M.: Press-house MEI. 2012. 216 p. (in Russian).
9. **Guillermet A.F.** // Journal of Alloys and Compounds. 1995. V. 217. P. 69–89.
10. **Jackson H.F., Jayaseelan D.D., Manara D. et al.** // Journal of the American Ceramic Society. 2011. V. 94. N 10. P. 3561–3569.
11. **Sapritsky V.I., Khlevnoy B.B., Khromchenko V.B. et al.** In: Temperature: its measurement and control in science and industry / Ed. D.C. Ripple. AIP Conference Proceedings. Melville. New York. 2003. V. 7. P. 273–277.
12. **Рempель С.В., Гусев А.И.** // Электронный научный журнал «Исследовано в России» (http://zhurnal.ape.relarn.ru/articles/2006/008pdf);
**Rempel S.V., Gusev A.I**. // The electronic Journal for science “Investigated in Russia” (in Russian).
13. **Лебедев С.В., Савватимский А.И.** // Успехи физических наук. 1984. Т. 144. Вып. 2. С. 215–250;
**Lebedev S.V., Savvatimskiy A.I.** // Physics Uspekhi. 1984. V. 144. N 2. P. 215–250 (in Russian).
14. **Shaffer P.T.B.** // Journal of The American Ceramic Society. 1963. V. 46. N 4. P. 177–179.
15. **Шейндлин М.А., Сенченко В.Н.** // Доклады АН СССР. 1988. Т. 298. № 6. С. 1383–1386;
**Sheindlin M.A., Senchenko V.N.** // Doklady akademii nauk SSSR. 1988. V. 298. N 6. P. 1383–1386 (in Russian).
16. **Jackson H.F., Lee W.E.** In the book: Comprehensive Nuclear Materials. Chapter 2.13. 2012. P. 345.

# АТОМИСТИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ ПЛАВЛЕНИЯ ГРАФИТА

**Орехов Н.Д., Стегайлов В.В.**
(ФГБУН Объединенный институт высоких температур РАН, г. Москва, Россия)
e-mail: nikita.orekhov@gmail.com

Несмотря на активное изучение фазовой диаграммы углерода, существующие на данный момент знания о поведении кривой плавления графита достаточно противоречивы (см, например, [1–6]). В первую очередь это является следствием высокой тугоплавкости графита и связанной с этим необходимостью осуществления экспериментальных измерений при температурах, превышающих 4000 K, и давлениях, ориентировочно, до 20 ГПа. Построение полной фазовой диаграммы углерода при высоких температурах является одной из важнейших задач теплофизики.

Историю изучения плавления графита можно отсчитывать от поставленного Банди в 1963 г. эксперимента по нагреву образца электрическим разрядом [7]. За прошедший с тех пор период было опубликовано несколько десятков работ, напрямую касающихся вопросов положения и характера поведения кривой плавления графита, но обсуждение этой темы еще далеко от завершения. Причиной тому является серьезное расхождение в полученных результатах: точки плавления графита для достаточно близких значений давления распределены в широком диапазоне от 3800 K до 5000 K. Детальный анализ накопленных экспериментальных данных приведен в работах [8, 9].

Эксперименты по плавлению графита, как правило, связаны с быстрым и сверхбыстрым нагревом образцов. При этом временные масштабы нагрева образца, а, следовательно, и происходящих в нем процессов, приближаются по степени малости к границам, доступным непосредственным расчетам методом молекулярной динамики (МД), делая его удобным инструментом для теоретической интерпретации, дополнения экспериментальных данных и изучения сопутствующих явлений.

В данном докладе представлены результаты МД моделирования плавления графита в рамках модели эмпирического реакционного межатомного потенциала В работе был задействован метод двухфазного моделирования [10]. В этом методе используется техника моделирования совместного существования двух фаз, которая предполагает одновременное наличие в рассматриваемой системе как жидкой, так и твердой фазы. При температуре, близкой к ожидаемой температуре плавления, часть твердого вещества переводится в жидкую фазу, а последующее смещение равновесия между фазами позволяет делать выводы о величине температуры плавления относительно первоначальной температуры вещества. Если межфазная граница смещается в сторону разупорядоченной фазы, то исходная температура была выше температуры плавления, если же равновесие сместилось в сторону твердой фазы, и начался процесс кристаллизации, то $T<T_m$.

Для изучения кинетики плавления графита и построения соответствующей кривой плавления в данной работе была проведены расчеты, поведение атомов углерода в которых подчинялось потенциалу AIREBO [11]. Параметризация AIREBO основана на широком спектре экспериментальных данных, касающихся свойств углеродных структур и углеводородов. Расчетная ячейка, с периодическими граничными условиями, имела размеры: по оси OX – 25 Å, по оси OY – 25 Å, по оси OZ – 120 Å, (в процессе моделирования размеры варьировались в зависимости от давления). В двухфазном моделировании использовалось около 10000 атомов углерода. Половину расчетной ячейки занимал кристалл графита, другую половину заполняли атомы разупорядоченной фазы (рис. 1). В наших расчетах именно ВОПГ (Высокоориентированный пиролитический графит) был выбран в качестве модели для описания твердой фазы. Для того чтобы отличить упорядоченную фазу от разупорядоченной, в качестве параметра порядка использовался статический структурный фактор:

$$S = <\cos(xk_x + yk_y + zk_z)>^2 + <\sin(xk_x + yk_y + zk_z)>^2, \quad (1)$$

где $x, y, z$ – координаты атома;

$k_x$, $k_y$, $k_z$ – векторы обратной решетки, соответствующие кристаллической структуре графита.

Усреднение велось по всем атомам, лежащим в области, в которой вычислялся структурный фактор. В случае разупорядоченной фазы значение $S$ близко к нулю, в то время как для идеального кристалла равно единице. В расчетах были рассмотрены две ориентации кристалла относительно границы раздела фаз: в одной модели базальные плоскости были параллельны фронту плавления (рис. 1), в другой – располагались перпендикулярно ему.

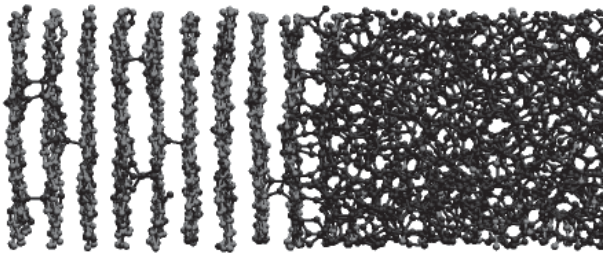


Рис. 1. Участок расчетной ячейки, содержащий границу раздела фаз. Атомы графита представлены серыми сферами, образующими слоистую структуру (левая половина ячейки). Жидкость и дефекты представлены черным

При небольшой величине перегрева скорость фронта плавления пропорциональна величине перегрева:

$$v_{\text{front}} = \mu(T - T_{\text{m}}), \quad (2)$$

где $T$ – текущая температура образца;

$T_{\text{m}}$ – температура плавления;

$\mu$ – коэффициент пропорциональности.

Результаты расчета скорости распространения фронта плавления для давлений P = 2, 8 и 14 ГПа представлены на рис. 2. Как видно из рисунка, в расчетах наблюдаются два режима:

1) при $T$>4300 K скорость фронта плавления с достаточной точностью линейно зависит от величины перегрева образца;

2) на участке от 4000 K до 4300 K фронт движется со скоростью 5–8 Å/пс, слабо зависящей от температуры.

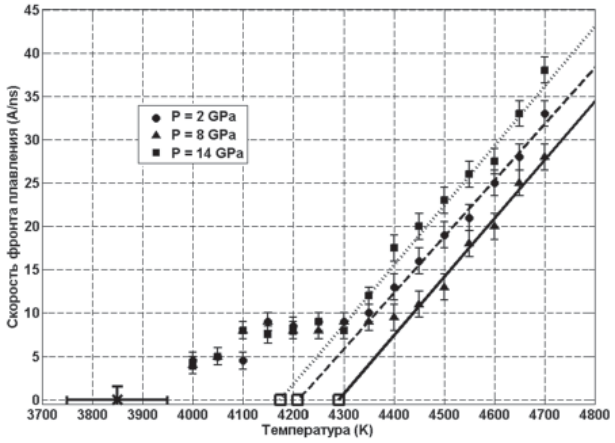



Рис. 2. Зависимость скорости распространения фронта плавления от температуры для различных давлений: круги – 2 ГПа, треугольники – 8 ГПа, квадраты – 14 ГПа. Линиями представлена экстраполяция данных высокотемпературного режима к точкам, соответствующим значениям $T_{\text{пл}}$ (открытые квадраты)

В интервале температур 3750–3950 K скорость распространения фронта спадает к нулю. Точное определение момента обращения в ноль скорости фронта затруднено медленным характером процесса и, соответственно, большими временами расчетов. При дальнейшем медленном уменьшении температуры на временах порядка нескольких наносекунд тенденций к началу кристаллизации не наблюдалось.

В связи с выраженным линейным характером зависимости $v_{front}(T)$ на высокотемпературном участке I в данной работе мы проводим оценку температуры плавления в диапазоне 2–14 ГПа по линейной экстраполяции из условия $v_{front}(T_m) = 0$ (прямые на рис. 2). Полученные таким образом точки (открытые квадраты на рис. 2), определяющие данную оценку положения кривой плавления графита, представлены на P-T диаграмме (открытые квадраты на рис. 3).

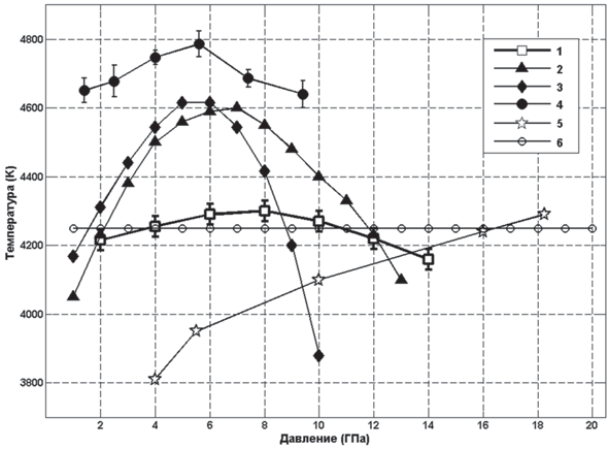



Рис. 3. Кривые плавления графита, полученные в экспериментах и численных расчетах:
1 - кривая плавления, полученная в данной работе (AIREBO); 2 - F. Bundy, 1963 [7]; 3 - Н.С. Фатеева, Л.Ф. Верещагин, 1971 [16]; 4 - M. Togaya, 1997 [17]; 5 - L. Ghirighelli и др., 2005 (LCBOPI+) [14]; 6 - F. Colonna и др., 2009 (LCBOPII) [15]. Закрашенные символы соответствуют экспериментальным данным, открытые – МД расчетам

Отметим, что рассчитанная таким образом для графита величина коэффициента μ примерно на два порядка меньше аналогичных значений для металлов [12]. Относительно медленное распространение фронта плавления может сказываться на результатах экспериментов по быстрому и сверхбыстрому нагреву графита и выражаться в существенном завышении измеряемых температур плавления кристалла.

Плавление на низкотемпературном участке II требует существования в кристалле более крупных дефектов, которыми могут являться межзёренные границы, характерные для поликристаллического графита, или границы раздела жидкость-твердое тело. В отсутствие серьезных дефектов и неоднородностей, кристалл может выдерживать существенный перегрев на конечных временных масштабах. Так, например, плавление образца при давлении 12 ГПа в ячейке, изначально не содержащей жидкой фазы, на временах до 10 нс наблюдалось только при температурах, превышающих 4650 K (перегрев 450 K). При температурах до 4600 K кристаллическая структура оставалась стабильной вплоть до максимального времени расчета – 10 нс.

При температурах, превышающих 4700–4800 K механизм плавления графита меняется. В этом диапазоне начинается разрушение отдельных участков графеновых слоев, не зависящее от первоначального положения границы раздела фаз (гомогенная нуклеация). Аспекты плавления графена были подробно рассмотрены в работе [13]. С помощью метода Монте-Карло и потенциала LCBOPII авторами было показано, что лист графена успешно сохраняет свою структуру при нагреве до ~4900 K. Для потенциала AIREBO при тех же условиях нами было получено, что значение температуры плавления графена также лежит

в интервале 4850–4900 K. Следует отметить, что эта величина значительно превосходит температуры плавления графита, полученные для LCBOP в [14, 15] и для AIREBO в данной работе, но с хорошей степенью точности совпадает с верхним диапазоном экспериментальных температур плавления графита. Пренебрегая межслойным Ван-дер-Ваальсовым взаимодействием, незначительным по энергии в сравнении с ковалентным, одиночный графеновый слой можно рассматривать как элемент кристалла графита, плавление которого не связано с образованием межслойных дефектов.

Полученные данные свидетельствуют о том, что графит, из-за крайне медленной кинетики процесса плавления (характерная величина полученной скорости фронта составляет порядка 1 м/с, что примерно на два порядка меньше скоростей фронта плавления в металлах), может выдерживать большие перегревы (до 400–500 K) на временах, превышающих 10 нс. По-видимому, именно эта особенность приводит к существенной неоднозначности определения величины температуры плавления графита: эксперименты с быстрым и сверхбыстрым нагревом дают высокие значения до 5000 K, в то время как при медленном нагреве эта величина снижается до 3700–4000 K. В свете предположений о зависимости температуры плавления от времени нагрева образца, выдвинутых в [4], полученные результаты могут пролить свет на отдельные причины расхождения в экспериментальных данных.

## ЛИТЕРАТУРА


1. **Whittaker A.G.** // Nature 1978. V. 276. P. 695–696.
2. **Кириллин А.В., Коваленко М.Д., Шейндлин М.А., Живописцев В.С.** // ТВТ. 1985. Т. 23. № 4. С. 699–706;
   **Kirillin A.V., Kovalenko M.D., Sheindlin M.A., Zhivopistsev V.S.** // High Temp 1985. V. 23. N 4. P. 699–706 (in Russian).
3. **Ronchi C., Beukers R., Heinz H. et al.** // International Journal of Thermophysics. 1992. V. 13. N 1. P. 107–129.
4. **Asinovskii E.I., Kirillin A.V, Kostanovskii A.V.** // Physics-Uspekhi. 2002. V. 45. N 8. P. 869–882.
5. **Савватимский А.И.** // УФН 2003. Т. 173. № 12. С. 1371–1379;
   **Savvatimskiy A.I.** // Physics-Uspekhi 2003 V. 173. N 12. P. 1371–1379 (in Russian).
6. **Башарин А.Ю., Брыкин М.В., Марин М.Ю. и др.** // ТВТ. 2004. Т. 42. № 1. С. 64–71;
   **Basharin A.Yu., Brykin M.V., Marin M.Yu. i dr.** // TVT. 2004. T. 42. N 1. P. 64–71 (in Russian).
7. **Bundy F.P.** // The Journal of Chemical Physics. 1963. V. 38. N 3. P. 618.
8. **Bundy F.P., Bassett W.A., Weathers M.S. et al.** // Carbon. 1996. V. 34. N 2. P. 141–153.
9. **Savvatimskiy A.I.** // Carbon. 2005. V. 43. N 6. P. 1115–1142.
10. **Morris J., Wang C., Ho K., Chan C.** // Physical Review B. 1994. V. 49. N 5. P. 3109–3115.
11. **Stuart S.J., Tutein A.B., Harrison J.A.** // The Journal of Chemical Physics. 2000. V. 112. N 14. P. 6472.
12. **Kuksin A.Y., Norman G.E., Stegailov V.V., Yanilkin A.V.** // Computer Physics Communications. 2007. V. 177. N 1–2. P. 34–37.
13. **Zakharchenko K.V., Fasolino A., Los J.H., Katsnelson M.I.** // Journal of physics. Condensed matter: an Institute of Physics journal. 2011. V. 23. N 20. P. 202202.
14. **Ghiringhelli L., Los J., Meijer E. et al.** // Physical Review Letters. 2005. V. 94. N 14. P. 145701.
15. **Colonna F., Los J., Fasolino A., Meijer E.** // Physical Review B. 2009. V. 80. N 13. P. 134103.
16. **Фатеева Н.С., Верещагин Л.Ф.** // Письма в ЖЭТФ. 1971. Т. 13. С. 157–159;
   **Fateeva N.S., Vereschagin L.F.** // JETF. 1971. V. 13. P. 157–159 (in Russian).
17. **Togaya M.** // Physical Review Letters. 1997. V. 79. N 13. P. 2474–2477.

# ИЗНОСОСТОЙКОСТЬ КОМПОЗИТОВ НА ОСНОВЕ СВЕРХВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНОГО ПОЛИЭТИЛЕНА, АРМИРОВАННОГО ГРАФИТОМ РАЗЛИЧНОЙ ПРИРОДЫ

**Панин С.В.**[1, 2], **Корниенко Л.А.**[1], **Нгуен Суан Т.**[2], **Полтаранин М.А.**[2], **Иванова Л.Р.**[1]
([1]ФГБУН Институт физики прочности и материаловедения СО РАН, г. Томск, Россия; [2]ФГБОУ ВПО «Национальный исследовательский Томский политехнический университет», г. Томск, Россия)
e-mail: svp@ispms.tsc.ru

## ВВЕДЕНИЕ

Сверхвысокомолекулярный полиэтилен (СВМПЭ) обладает приемлемыми характеристиками прочности, а также низким коэффициентом трения, высокой износостойкостью и химической стойкостью в агрессивных средах, высокой ударной вязкостью, низкой температурой хрупкости, что обеспечивает возможность его широкого применения в различных областях техники в экстремальных условиях эксплуатации: направляющие рудоспусков, футеровки угольных и цементных вагонов и кузовов крупнотоннажного автотранспорта, узлы трения машин и механизмов и др. Композиционные материалы на основе СВМПЭ позволяют кратно повысить износостойкость тяжело нагруженных изделий [1–4]. В последнее время активно разрабатываются микро- и нанокомпозиты на основе СВМПЭ [5–7]. Тип и размер наполнителей определяются областью применения и средой использования композиций (вакуум, химически активная и инертная среда, криогенные либо повышенные температуры).

Дисперсный графит активно используется в качестве смазки (добавки в масла), а также антифрикционных покрытий в широком температурном режиме (−45°С до +400°С). Благодаря слоистому строению решетки, графит имеет высокую адгезию к металлической поверхности, быстро формируя микрослой (защитную пленку), залечивающий микротрещины и зазоры, выравнивая поверхность трения [5]. Данный слой имеет высокую прочность, и в процессе эксплуатации трибосопряжения происходит взаимное перемещение пластинок (чешуек) графита, тем самым понижается трение и изнашивание деталей машин и изделий. Выбор способа смазки производится с учетом конструкции и условий эксплуатации пары трения.

Для трибосопряжений «металл-сверхвысокомолекулярный полимер (СВМПЭ)» графит может быть использован как твердая смазка при недостатке либо в отсутствии смазочной среды [5]. В этом случае возникает вопрос, каким образом ввести данные компоненты в зону трения. Возможным вариантом решения может быть введение С в качестве наполнителя. Отметим, что твердая смазка может быть эффективна при очень низких температурах (например, криогенные температуры), когда жидкие либо пастообразные смазки не выдерживают экстремальных условий эксплуатации.

С целью применения наполнителя в роли твердой смазки исследованы трибомеханические характеристики композитов на основе СВМПЭ с углеродом различной природы и дисперсности в условиях сухого трения, граничной смазки и абразивного изнашивания.

## МЕТОДИКИ ИССЛЕДОВАНИЙ

В работе использовали СВМПЭ фирмы Ticona (GUR-2122) молекулярной массой 4,0 млн и размером частиц порошка 5–15 мкм, коллоидный графит С-1 (∅ 1–4 мкм), углеродные нановолокна (УНВ, ∅ 10 нм) и шунгит марки МВЧ-1 (∅ 1–7 мкм). Образцы полимерных композитов получали горячим прессованием при давлении 10 МПа и температуре 200°С со скоростью последующего охлаждения 5°С/мин. Перемешивание порошков полимерной смеси СВМПЭ и наполнителей проводили в планетарной шаровой мельнице МР/0,5*4 с предварительным диспергированием компонентов в ультразвуковой ванне.

Износостойкость материалов в режиме сухого трения определяли по схеме «вал-колодка» при нагрузке на пару образцов 160 Н и скорости вращения вала 100 об/мин в соответствии с ASTM G99 на машине трения СМТ-1 (скорость скольжения при этом составляет 0,32 м/сек). Размер образцов равнялся 7×7×10 мм$^3$. Диаметр контртела из стали ШХ15 составлял 62 мм. Поверхности трения образцов исследовали на оптическом профилометре Zygo New View 6200. Площадь дорожки трения определяли с помощью программного обеспечения «Rhino Ceros 3.0» путем ручного выделения контура поверхности истирания (дорожки трения) и последующего автоматического расчета ее площади.

Испытания на абразивный износ проводили на машине для испытаний резины на истираемость МИ-2. Антифрикционные характеристики измеряли при нагрузке 0,15 МПа и скорости скольжения вала относительно пары образцов 17,0 м/мин. Использовали частицы закрепленного абразива Р 240 (на бумажной основе) с размером зерна 58,5 мкм (ГОСТ 426). Объемный абразивный износ определяли взвешиванием образцов с последующим вычислением потери массы через каждые 5 мин. Методика тестирования соответствовала требованиям ASTM G99 и DIN 50324. Триботехнические характеристики оценивали усреднением по четырем образцам.

Структурные исследования проводили с помощью растрового электронного микроскопа LEO EVO 50 при ускоряющем напряжении 20 кВ на поверхностях скола образцов с надрезом, механически разрушенных после выдержки в жидком азоте. Механические характеристики определяли при разрывных испытаниях на электромеханической испытательной машине Instron 5582 при растяжении образцов в форме двойной лопатки при количестве образцов одного типа не менее 5 (ГОСТ 11262-80).

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

В табл. 1 приведены физико-механические характеристики СВМПЭ и композиций СВМПЭ+*n* вес.% С. Из таблицы следует, что твердость по Шору *D* композиций СВМПЭ+*n* вес.% С несколько возрастает по сравнению с чистым СВМПЭ. Предел текучести увеличивается незначительно, а предел прочности уменьшается. При наполнении полимера графитом существенно возрастает величина удлинения до разрушения.

***Таблица 1***

**Механические свойства композиций СВМПЭ-С**

| Содержание наполнителя С, вес.% | Плотность, ρ, г/см$^3$ | Твердость по Шору, *D* | Предел текучести, $\sigma_{0,2}$, МПа | Предел прочности, $\sigma_в$, МПа | Удлинение до разруш., ε, % |
|---|---|---|---|---|---|
| 0 | 0,936 | 56,7 | 19,2 | 34,3 | 470 |
| 3 | 0,953 | 57,5 | 19,5 | 30,3 | 471 |
| 5 | 0,967 | 57,5 | 19,6 | 29,7 | 513 |
| 10 | 0,989 | 57,6 | 20,1 | 28,5 | 538 |

Кинетические кривые изнашивания образцов СВМПЭ и композиций СВМПЭ+*n* вес.% С показали, что интенсивность изнашивания последних значительно меньше, чем таковая для чистого (исходного) СВМПЭ. На рис. 1 приведена диаграмма интенсивностей износа на стадии установившегося изнашивания (*I*, мм$^2$/мин) указанных выше композиций. Из рис. 1 следует, что наименьшая интенсивность износа зафиксирована в композициях СВМПЭ+(3–5) вес. % С (интенсивность изнашивания уменьшается практически в 2 раза по сравнению с чистым СВМПЭ). Шероховатость поверхности трения в композиции СВМПЭ+3 вес. % С так же наименьшая (рис. 1). Таким образом, несмотря на некоторое снижение предела прочности, композиции СВМПЭ+(3–5) вес. % С показали двукратное повышение сопротивления изнашиванию. Дальнейшее увеличение содержания графита в композиции до 10 вес. % не эффективно с позиции повышения износостойкости композитов СВМПЭ+С.

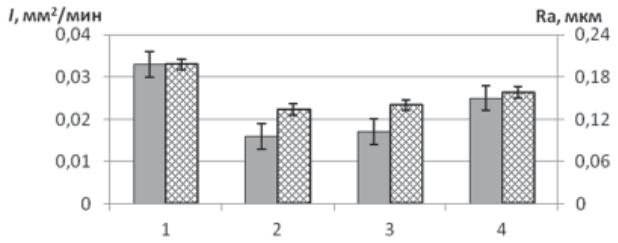
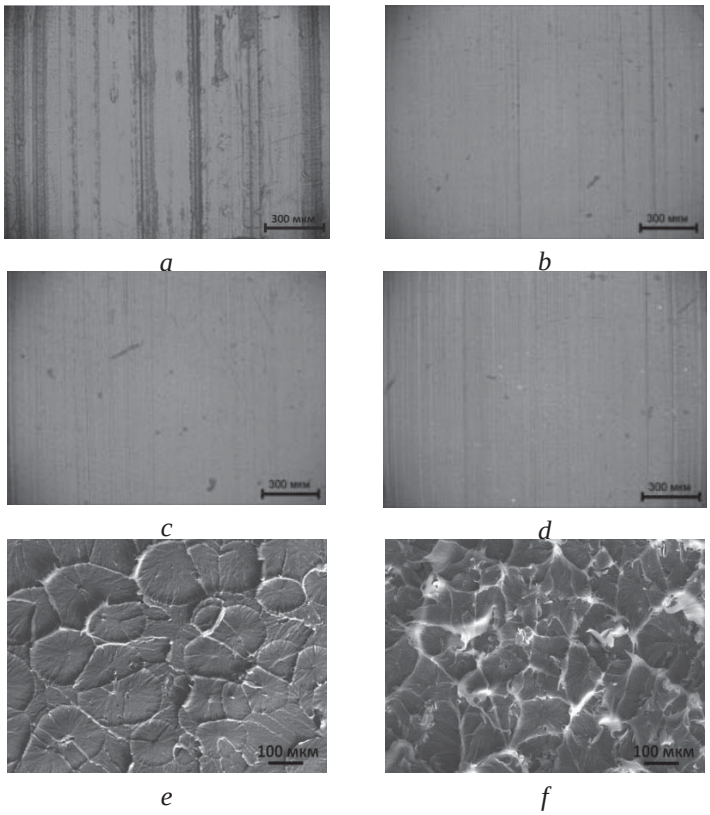
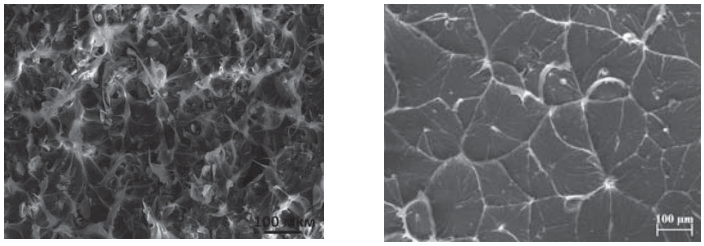



Рис. 1. Интенсивность изнашивания (*I*) и шероховатость поверхности дорожки трения (*R*a) СВМПЭ и композитов СВМПЭ-С: чистый СВМПЭ (1); СВМПЭ+3 вес. % С (2); СВМПЭ+5 вес. % С (3); СВМПЭ+10 вес. % С (4) на стадии установившегося износа

Для выяснения взаимосвязи характера износа, сформировавшейся структуры и роли наполнителей в формировании триботехнических характеристик композитов на основе СВМПЭ в режиме сухого трения скольжения исследованы поверхности изнашивания на стадии установившегося износа и надмолекулярная структура всех композиций СВМПЭ+*n* вес.% С. На рис. 2 приведены микрофотографии поверхностей изнашивания на стадии установившегося износа и надмолекулярная структура СВМПЭ и композитов на его основе. Из рис. 2 следует, что наполнение СВМПЭ частицами углерода приводит к постепенному изменению надмолекулярной структуры: подавляется формирование сферолитной структуры. Видно, что надмолекулярная структура СВМПЭ становится менее однородной, что связано с препятствованием частицами роста сферолитов при кристаллизации. Микроборозды, присутствовавшие на поверхности трения чистого СВМПЭ, практически исчезают в композициях с 3–5 вес.% С и вновь наблюдаются при дальнейшем увеличении содержания наполнителя.




*a* *b* *c* *d* *e* *f*




*g* *h*

Рис. 2. Микрофотографии поверхностей износа и надмолекулярной структуры СВМПЭ (*a*, *e*), СВМПЭ+3 вес. % С (*b*, *f*), СВМПЭ+5 вес. % С (*c*, *g*), СВМПЭ+0,5 вес. % УНВ (*d*, *h*) в режиме сухого трения скольжения

На рис. 3 и табл. 2 приведены данные по интенсивности изнашивания композитов, наполненных углеродными нановолокнами (УНВ), из которого следует, что износостойкость нанокомпозитов возрастает в 5,7 раз при содержании нановолокон 0,5 мас. %, уменьшаясь при увеличении доли нанонаполнителя.

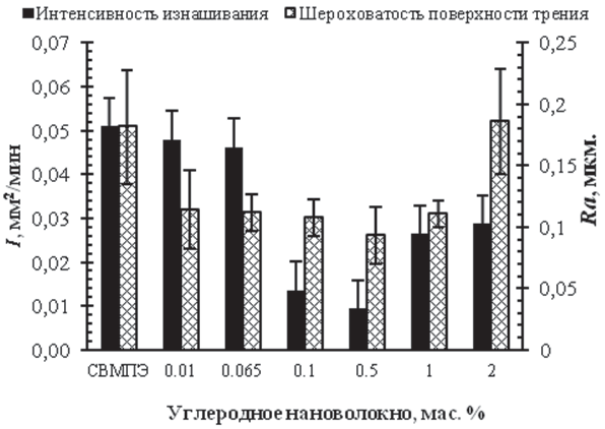



Рис. 3. Интенсивность изнашивания (*I*) и шероховатость поверхности дорожки трения (*R*a) СВМПЭ и композитов СВМПЭ-УНВ на стадии установившегося износа

***Таблица 2***

**Интенсивность изнашивания (*I*) и шероховатость поверхности дорожки трения (*R*a) СВМПЭ и композитов СВМПЭ-УНВ на стадии установившегося износа**

| Содержание нановолокон, мас. % | Коэффициент трения, μ | Интенсивность изнашивания, *I*, мм²/мин | | Шероховатость поверхности износа, *R*a, мкм |
|---|---|---|---|---|
| | | Стадия II | Изменение (разы) | |
| 0 | 0,14 | 0,051 | – | 0,18±0,06 |
| 0,01 | 0,13 | 0,048 | 1,1 | 0,11±0,03 |
| 0,065 | 0,13 | 0,046 | 1,1 | 0,11±0,02 |
| 0,1 | 0,13 | 0,014 | 3,6 | 0,11±0,02 |
| 0,5 | 0,13 | 0,009 | 5,7 | 0,09±0,02 |
| 1 | 0,13 | 0,026 | 2,0 | 0,11±0,01 |
| 2 | 0,13 | 0,029 | 1,8 | 0,19±0,04 |

На рис. 2*d, h* приведены надмолекулярная структура и поверхности изнашивания нанокомпозита СВМПЭ+0,5 вес.% УНВ. Из рис. 2 и 3 следует, что, во-первых, интенсивность изнашивания минимальная в композитах СВМПЭ+0,5 вес.% УНВ. Во-вторых, изменение шероховатости поверхностей изнашивания коррелирует с интенсивностью износа. В-третьих, интенсивность износа нанокомпозитов СВМПЭ-УНВ при содержании нанонаполнителя 1–2 вес.% близка к таковой микрокомпозитов.

Исследования интенсивности изнашивания и шероховатости поверхностей изнашивания в среде дистиллированной воды показали, что в условиях смазочной среды на поверхности изнашивания чистого СВМПЭ наблюдаются тонкие «микроборозды» износа, тогда как в композитах (микро- и нано) они отсутствуют. Эти результаты свидетельствуют в пользу того, что графит играет роль твердой смазки в процессе изнашивания композитов на основе СВМПЭ в условиях сухого трения скольжения, повышая их износостойкость. Можно предположить, что нановолокна углерода, «осциллируя» в деструктурированном поверхностном слое матрицы, играют роль ультрадисперсной смазочной среды, обеспечивающей низкий коэффициент трения и высокую износостойкость трибосопряжения. В микрокомпозитах чешуйки графита, за счет реализации скольжения по гладкой поверхности, могут обеспечить постоянную твердую смазку металл-полимерного сопряжения и понизить интенсивность трения и изнашивания деталей при сухом трении скольжения.

В работе проанализирована роль микро- и нанонаполнителей как твердой смазки в условиях абразивного изнашивания композитов на основе СВМПЭ при размере зерна абразива 240 (58,5 мкм). Получено, что сопротивление абразивному изнашиванию возрастает при наполнении СВМПЭ как микро, так и нанографитом максимум в 1,3–1,5 раз. Причем зависимость интенсивности абразивного изнашивания от содержания наполнителя выражена слабо при абразиве Р 240 в отличие от испытаний при сухом трении скольжения. На рис. 4 приведены микрофотографии поверхностей абразивного изнашивания в чистом СВМПЭ (рис. 4*a*) и композитах на его основе (рис. 4*b*–*d*).

Из рис. 4 видно, что частицы закрепленного абразива режут матрицу, однако борозды пропахивания в композитах менее глубокие по сравнению с чистым СВМПЭ. Это свидетельствует в пользу того, что графит, как и в случае сухого трения скольжения, облегчают проскальзывание шкурки по поверхности образца, но «защитить» матрицу в силу несоизмеримости размеров наполнителя и зерна абразива не способны (1–4 мкм и 10 нм против 58,6 мкм).

Сравнительный анализ роли промышленных наполнителей (графит и УНВ) в обеспечении износостойкости композитов на основе СВМПЭ при абразивном изнашивании и в условиях сухого трения скольжения показывает, что кристаллический графит и углеродные нановолокна могут нивелировать микротрещины на поверхности контртела за счет высокой адгезии к металлической поверхности, а чешуйки графита, скользя по гладкой поверхности сопряжения, а нановолокна, «осциллируя» в поверхностном слое матрицы, могут обеспечить постоянную твердую смазку металл-полимерного сопряжения и, тем самым, снизить интенсивность трения и изнашивания деталей при сухом трении скольжения. В условиях же абразивного износа имеет место резание матрицы частицами закрепленного абразива без заметного взаимодействия с наполнителем (вследствие не соизмеримости размеров наполнителя и зерна абразива), поэтому абразивная износостойкость тех же композитов определяется размером зерна абразива и прочностью сформировавшейся надмолекулярной структуры.

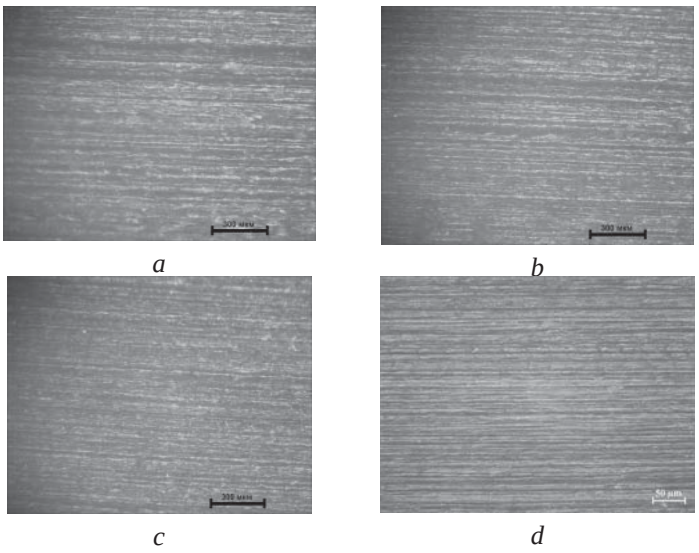


Рис. 4. Микрофотографии поверхностей износа СВМПЭ (*a*) и композитов СВМПЭ+3 вес. % С (*b*), СВМПЭ+10 вес. % С (*c*), СВМПЭ+0,5 вес. % УНВ (*d*) на стадии установившегося износа в режиме абразивного изнашивания. Р 240

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Введение промышленно выпускаемых наполнителей (коллоидный графит и углеродные нановолокна) незначительно снижает механические свойства композиций на основе СВМПЭ (предел текучести, предел прочности); износостойкость композиций на основе СВМПЭ повышается при наполнении его 5 вес. % С вдвое, а 0,5 вес. % нановолокон в 5,7 раз при сухом трении скольжения.

Графит играет роль твердой смазки при трибосопряжении композитов на основе СВМПЭ и обеспечивают высокую износостойкость таких микрокомпозитов в экстремальных условиях эксплуатации (например, низкие температуры, агрессивные среды и пр.).

При отсутствии адгезии между наполнителем и СВМПЭ-матрицей удается получить микро (СВМПЭ+5 вес.% С) и нанокомпозиты (СВМПЭ+0,5 вес.% УНВ) с повышенной износостойкостью для работы узлов трения в отсутствии смазочной среды.

## ЛИТЕРАТУРА


1. **Stein H.L.** Ultra high molecular weight polyethylene (UHMWPE). Vol. 2: Engineering Plastics. Engineered Materials Handbook. 1999.
2. **Galetz M.C., Blar T., Ruckdaschel H. et al.** //Jornal of Applied Polymer Science. 2007. V. 104. P. 4173-4181.
3. **Jiansong Zhou, Fengyuan Yan** // Jornal of Applied Polymer Science. 2005. V. 96. P. 2336–2343.
4. **Panin S.V., Kornienko L.A., Sergeev V.P. et al.** // Journal of Nanotechnology. 2012. V. 2012. Article ID: 729756. 7 p.
5. **Ruan S.L., Gao P., Yang X.G., Yu T.X.** // Polymer. 2003. V. 44. N 19. P. 5643–5654.
6. **Виноградов А.В., Охлопкова А.А.** // Трение и износ. 1995. Т. 16. № 5. С. 931–937;
   **Vinogradov A.V., Ohlopkova A.A.** //Friction and weer. 1995. V. 16. N 5. P. 931–937 (in Russian).
7. **Панин С.В., Панин В.Е., Корниенко Л.А. и др.** // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 2011. Т. 54. Вып. 7. С. 102–106;
   **Panin S.V., Panin V.E., Kornienko L.A. i dr.** // Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol. 2011. V. 54. N 7. P. 102–106 (in Russian).

# НАНЕСЕНИЕ НАНОЧАСТИЦ ПАЛЛАДИЯ НА ГРАФИТ ДЛЯ СОЗДАНИЯ ЭФФЕКТИВНОГО КАТАЛИЗАТОРА РЕАКЦИЙ КРОСС-СОЧЕТАНИЯ

**Пенцак Е.О., Анаников В.П.**
(Институт органической химии им. Н.Д. Зелинского РАН, г. Москва, Россия)
e-mail: p_eugene@ac.ioc.ru

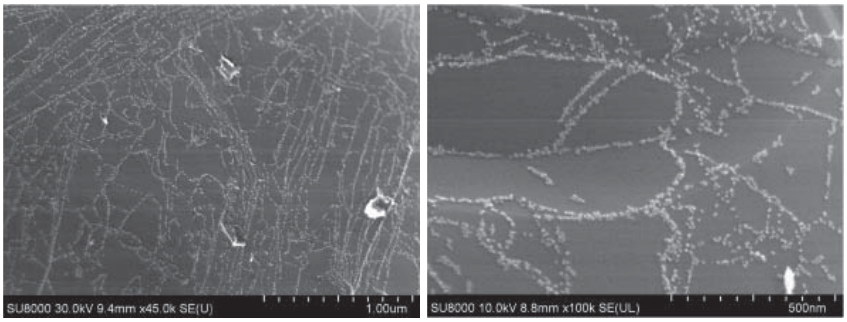
Углеродные материалы уже давно зарекомендовали себя как эффективные подложки для нанесенных катализаторов. Среди множества различных подложек, используемых в катализе, углеродные материалы выделяются рядом преимуществ, таких как высокая удельная площадь поверхности, мезопористая структура, возможность модификации поверхности и как следствие возможность управления химическими свойствами катализатора, богатая морфология, низкая стоимость, химическая инертность и термическая стойкость, хорошая теплопроводность.

Наночастицы палладия находят применение в качестве катализаторов реакций кросс-сочетания, которые используются в фармацевтической промышленности для получения лекарственных препаратов. При этом существуют жесткие требования к содержанию примесей металлов в самих лекарствах. Данные примеси могут попадать в продукты реакции вследствие явления вымывания металла из каталитических частиц. Поэтому важной задачей является создание нанесенных катализаторов, которые позволят осуществлять реакции кросс-сочетания в условиях гетерогенного катализа. Другими требованиями к нанесенным катализаторам являются равномерность нанесения каталитических частиц и узкое распределение их по размерам.

На данный момент для нанесения каталитических частиц на углеродные подложки применяется ряд методик, таких как пропитка, восстановление из солей металлов, электрохимическое восстановление, химическое газофазное осаждение, прокаливание и др. В данных методах обычно используются высокие температуры, восстановители, стабилизирующие добавки. Многие из существующих эффективных методов нанесения наночастиц на подложки многостадийны. Все это делает процесс получения катализатора энергозатратным, дорогим, трудоемким и неэкологичным. Поэтому проблема создания эффективной методики получения нанесенных катализаторов остается актуальной.

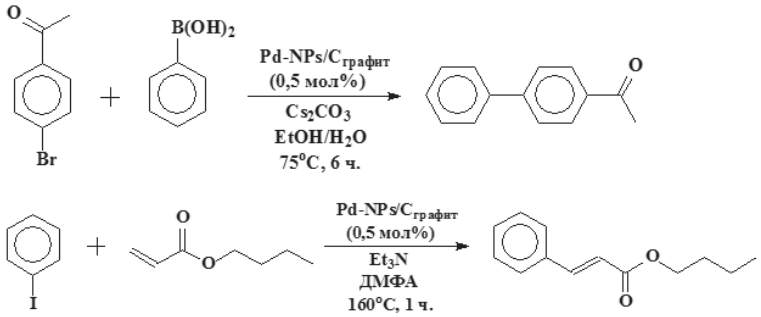
Нам удалось создать эффективную одностадийную методику нанесения наночастиц палладия со средним диаметром 6–7 нм на графит. В данной методике применяются доступные недорогие реагенты, сам процесс осуществляется в мягких условиях без применения восстановителей и поверхностно-активных веществ. Ранее нами было показано, что комплекс трис(дибензилиденацетона)дипалладия (0) ($Pd_2dba_3$) неустойчив в растворе и легко может образовывать наночастицы Pd [1]. В данной работе нанесение осуществлялось из раствора комплекса $Pd_2dba_3$ на поверхность графита. Данный метод позволил достичь высокой равномерности покрытия графитовой поверхности наночастицами палладия. Размеры наночастиц и равномерность покрытия ими поверхности графита определялась с помощью сканирующей электронной микроскопии (СЭМ).

Методика хорошо воспроизводится и масштабируется. Диапазон значений размеров наночастиц обычно не превышал 1–2 нм. Была исследована кинетика процесса с помощью спектроскопии ядерно-магнитного резонанса ЯМР и СЭМ. Исследования с помощью СЭМ процесса нанесение показало, что размер частиц быстро стабилизировался и слабо зависел от длительности процесса, в то время как увеличение плотности покрытия происходило постепенно до полного разложения предшественника. Степень разложения и соответственно полноту покрытия наночастицами поверхности подложки удавалось контролировать по изменению цвета раствора.




С помощью сканирующей электронной микроскопии удалось обнаружить, что наночастицы палладия покрывают поверхность графита не хаотично, а формируют определенные структуры. Наночастицы палладия выстраивались в длинные цепочки вдоль краев листов графита, а также вдоль границ зерен графита, визуализируя его доменную структуру. Такое селективное прикрепление наночастиц к указанным структурам может объясняться локально измененной электронной плотностью в отдельных областях графита. Надо отметить, что такие участки являются химически активными, поэтому можно утверждать, что поведение палладиевых наночастиц позволяет визуализировать химически активные участки графита. Описанный эффект хорошо воспроизводился и наблюдался во всем диапазоне температур и концентраций. Таким образом, приведенная нами методика может применяться не только для создания нанесенного катализатора, но и для отображения химически активных участков графита.

Катализатор, полученный нанесением палладия на графит по описанной выше методике был опробован в реакциях Хека и Сузуки и показал высокую активность как с арилбромидами, так и с арилйодидами.




## ЛИТЕРАТУРА

1. **Zalesskiy S.S., Ananikov V.P.** // Organometallics. 2012. V. 31. N 6. P. 2302–2309.

# ПОРИСТЫЙ КОМПОЗИТ НА ОСНОВЕ ПОРОШКА АЛЮМИНИЯ АСД-4 И УГЛЕРОДНОГО ВОЛОКНА

**Петюшик Е.Е., Евтухова Т.Е., Клевченя Д.И., Романенков В.Е., Афанасьева Н.А., Пинчук Т.И.**
(ГНПО порошковой металлургии, г. Минск, Беларусь)
e-mail: pet65@bk.ru, scentr@tut.by, rom52@mail.ru

Носители и адсорбенты, используемые в процессах с большими объемными скоростями переноса массы, должны обладать комплексом физико-химических свойств (низкое гидравлическое сопротивление потокам жидкости и газа, максимально возможное использование сорбционной и каталитической поверхности, структура и объем пор, величина удельной поверхности, механическая прочность, термостабильность и т. д.). В настоящее время в таких процессах используются, в основном, гранулированные адсорбенты и носители, полученные методами коллоидной химии.

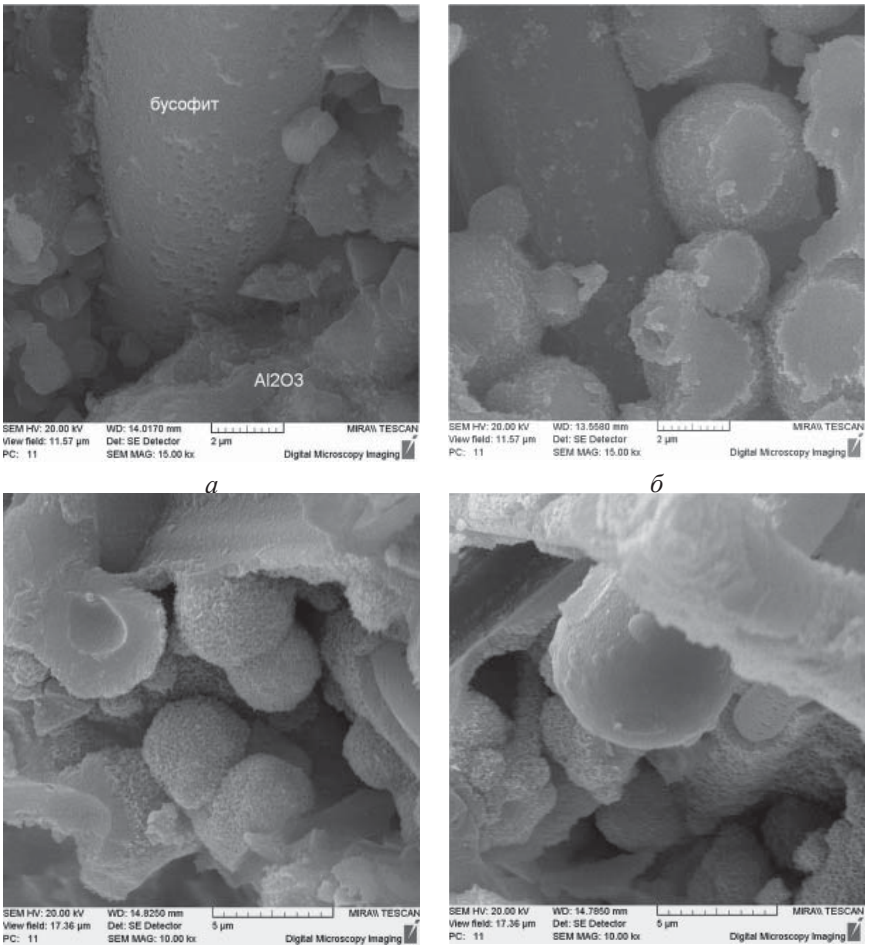
Применение адсорбентов и носителей в виде блоков дает возможность существенно снизить гидравлическое сопротивление, более рационально использовать сорбционный объем и интенсифицировать процессы массопереноса, исключить возможность перемещения частиц внутри слоя. Кроме этого, более высокая теплопроводность блоков позволяет добиться улучшения условий теплообмена в пористой среде.

В работах [1, 2] приведены результаты исследований структуры и свойств проницаемого композиционного материала, полученного методом гидратационного твердения композиции пигментная алюминиевая пудра ПАП-2 (ГОСТ 5494-95) – углеродный волокнистый материал (УВМ) «БУСОФИТ» (ТУ РБ 00204056-108-95, ПО «ХИМВОЛОКНО», г. Светлогорск, РБ). Установлено, что в процессе твердения происходит модифицирование поверхности УВМ, обеспечивающее формирование механически прочного материала с иерархической пористой структурой, включающей микро-, мезо- и ультрамакропоры.

В настоящем сообщении изложены результаты исследования методом сканирующей электронной микроскопии структуры пористого композита на основе УВМ «БУСОФИТ» и порошка алюминия АСД-4 (РФ СУАЛ-ПМ, ТУ-48-5-1-77). Приготовление образцов осуществляли по технологии, изложенной в работе [2].

Анализ структуры композита АСД-4/УВМ (рис. 1, 90/10 мас.%) показал, что поверхность растворяющихся частиц порошка АСД-4 и области контактов между ними более предпочтительны для кристаллизации бемита из раствора. Поэтому на поверхности волокон УВМ отсутствует слой наночастиц гидроксида алюминия, характерный для композита ПАП-2/УВМ [2]. Отдельные частицы бемита размером ~0,1 мкм (рис. 1*б*) расположены в основном в области контактов между гидратированными частицами алюминия и УВМ. Модифицирование поверхности УВМ в области контактов между волокном и гидратированной частицей алюминия (рис. 1*б*) обеспечивает формирование фазовых контактов. Наименьшую механическую прочность в синтезированном композите имеют граница между УВМ и слоем бемита и межчастичные контакты между гидратированными частицами алюминия, поэтому разрушение композитного материала происходит преимущественно на этих участках (рис. 1*б*). С увеличением содержания УВМ в исходной шихте до 50% масс. структура поверхности УВМ существенно изменяется (рис. 1*в, г*). На поверхности волокон формируется сплошной слой в виде агрегата наночастиц толщиной до 1 мкм. Частицы порошка АСД-4 также покрыты сплошным пористым слоем в виде агрегата наночастиц бемита, толщина которого достигает 2 мкм (рис. 1*в*). Наночастицы бемита соединены между собой фазовыми контактами (рис. 1*б*), совокупность которых формирует контакты между гидратированными частицами

алюминия. Диаметр контактов составляет ~0,3 диаметра гидратированных частиц алюминия, что обеспечивает предел прочности при сжатии пористого композита из порошка АСД-4 ~65–70 МПа [2], т. е. материал имеет весьма высокую для своего класса механическую прочность.




*а* *б*

*в* *г*

Рис. 1. СЭМ-фото композита АСД-4/УВМ: *а*, *б* – 90/10 мас.%;
*в*, *г* – 50/50 мас.%

Кинетика ионного обмена на поверхности УВМ определяет скорость протекания ионообменной реакции. На скорость ионного обмена влияет, прежде всего, доступность поверхности УВМ для ионов, которая зависит от расстояния между частицами алюминия и волокном, размера волокна УВМ, концентрации раствора и т. д.

## ЛИТЕРАТУРА


1. **Евтухова Т.Е., Романенков В.Е., Петюшик Е.Е.** Композиционный адсорбент на основе углеродного волокна // Сб. тез. докл. 8-ой Междунар. конф. «Углерод: фундаментальные проблемы науки, материаловедение, технология». Троицк: Тровант. 2012. С. 172–174.
2. **Петюшик Е.Е., Евтухова Т.Е., Клевченя Д.И. и др.** // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 2013. Т. 56. Вып. 5. С. 99–104.

# СТРУКТУРНЫЕ ИЗМЕНЕНИЯ В АМОРФНОМ УГЛЕРОДНОМ ПОКРЫТИИ ПРИ ВАКУУМНОМ ОТЖИГЕ

**Поплавский А.И., Колпаков А.Я., Галкина М.Е., Манохин С.С., Герус Ж.В., Манкусова А.**
(ФГАОУ ВПО «Белгородский государственный национальный исследовательский университет», г. Белгород, Россия)
e-mail: poplavsky@bsu.edu.ru

Алмазоподобные углеродные покрытия или DLC (diamond-like carbon), получаемые в термодинамически неравновесных условиях, имеют аморфную углеродную матрицу, состоящую на уровне ближнего порядка преимущественно из ковалентно связанных атомов углерода с $sp^3$-гибридизацией, и обладают аномально высокими значениями внутренних (остаточных) напряжений сжатия, величина которых достигает 10 ГПа и более [1–4]. Основным способом снижения внутренних напряжений является последующий отжиг, который приводит к их частичной или полной релаксации. Согласно работам [1, 2], полное снятие напряжений в углеродном покрытии происходит при отжиге в диапазоне температур 600–700°С в бескислородной среде и сопровождается минимальными изменениями структуры и свойств. В работе [1] углеродные покрытия получали путем импульсного лазерного распыления графитовой мишени в вакууме, а в работе [2] путем осаждения из плазмы стационарного вакуумно-дугового разряда с системой фильтрации плазменного потока от макрочастиц. Основываясь на том, что длина связи атомов углерода с $sp^3$-гибридизацией больше, чем у атомов с $sp^2$-гибридизацией, авторы объясняют механизм релаксации напряжений в процессе термического отжига преобразованием части атомных связей из $sp^3$- в $sp^2$-гибридизацию. Однако структурные исследования с использованием спектроскопии характеристических потерь энергии электронов и ультрафиолетовой спектроскопии комбинационного рассеяния света не выявили заметных структурных изменений в покрытиях вплоть до температуры отжига 1000°С [2]. В то же время такая структурно чувствительная характеристика, как электросопротивление по мере повышения температуры отжига уменьшалась.

Проведенные нами исследования углеродных покрытий, полученных импульсным вакуумно-дуговым методом, показали, что динамика изменения величины внутренних напряжений в процессе отжига определяется условиями формирования [3, 4]. При этом механизм возникновения внутренних напряжений в углеродных покрытиях при формировании, а также их релаксацию при термическом отжиге мы связываем с процессами генерации и последующей эволюции радиационных дефектов.

Ниже представлены результаты исследования двух типов образцов углеродных покрытий толщиной 90–100 нм, отличающихся величиной внутренних напряжений и количеством атомных связей, образованных за счет $sp^3$-гибридизации. Покрытия DLC-I были получены при расположении поверхности подложки перпендикулярно геометрической оси плазменного потока ($\alpha = 0°$). Данный тип покрытия характеризуется средними значениями энергии плазмона 31,4 эВ, плотности 3,1 г/см$^3$, внутренних напряжений 10,4 ГПа. Покрытия DLC-II были получены по технологии, предложенной в работе [5], угол $\alpha$ между осью плазменного потока и нормалью к поверхности подложки составлял 60–70°, для обеспечения равномерности покрытия по толщине подложку вращали. DLC-II характеризуется средними значениями энергии плазмона 29 эВ, плотности 2,65 г/см$^3$, внутренних напряжений 4,2 ГПа. Измерение внутренних напряжений проводили по методике, описанной в работе [4]. Отжиг проводили в вакуумной печи в диапазоне температур 200–1000°С. Остаточное давление в печи ~$10^{-2}$ Па, скорость нагрева приблизительно 8°С/мин, выдержка при заданной температуре 10 мин, вынимали образцы из печи при температуре <100°С.

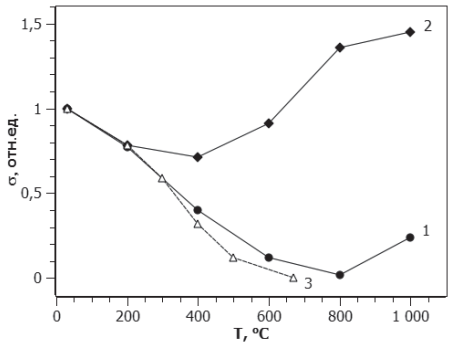



Рис. 1. Зависимости внутренних напряжений σ в покрытиях DLC-I (1) и DLC-II (2) от температуры вакуумного отжига, а также в покрытии ta-C (3) отжигаемого в потоке сухого азота и в вакууме по данным работы [2]

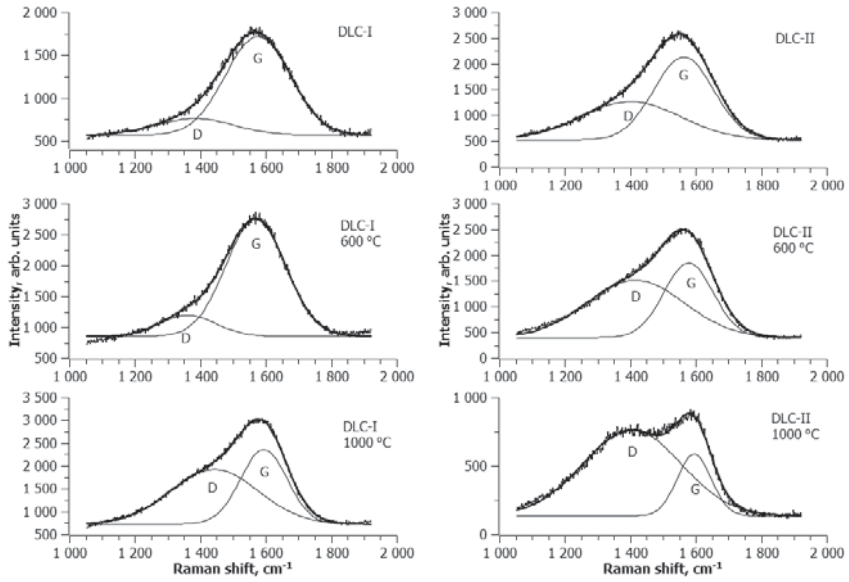
На рис. 1 представлены зависимости внутренних напряжений в DLC покрытиях от температуры отжига в вакууме, выраженные в относительных единицах. Отжиг покрытий типа DLC-I (кривая 1 на рис. 1) при температуре 800°C позволяет снизить уровень внутренних напряжений с 10,4 до 0,2 ГПа. Стоит отметить, что ход кривой релаксации внутренних напряжений для покрытий DLC-I в интервале температур от комнатной до 800°C, аналогичен кривой, полученной в работе [2] при отжиге покрытий ta-C (tetrahedral amorphous carbon) в потоке сухого азота и в вакууме (кривая 3 на рис. 1), это говорит о том, что их структуры в целом идентичны. При дальнейшем повышении температуры до 1000°C нами обнаружено некоторое повышение напряжений в покрытиях DLC-I.

Отжиг покрытий типа DLC-II (кривая 2 на рис. 1) до температуры 400°C приводит к незначительному снижению внутренних напряжений, а при дальнейшем повышении температуры происходит их увеличение. При температуре отжига 1000°C внутренние напряжения приблизительно в 1,5 раза возрастают относительно своего исходного значения до отжига. Данный факт не может быть объяснен одним лишь преобразованием части атомов из $sp^3$-гибридизации в $sp^2$-гибридизацию.

На наш взгляд, изменение внутренних напряжений при отжиге связано главным образом с термически активированным процессом эволюции дефектов и их комплексов. Компьютерное моделирование процессов взаимодействия ускоренных частиц с мишенью в среде программы SRIM, показало, что увеличение угла падения ионов углерода α от 0° до 70° приводит к уменьшению глубины залегания радиационных дефектов, их количества, изменению распределения отдельных видов дефектов по глубине, а также к снижению эффекта уплотнения формируемого покрытия в результате ионной бомбардировки. Снижение напряжений вызвано, в основном, процессами уменьшения количества дефектов типа межузельного атома в результате аннигиляции, рекомбинации, а также их миграции к стокам. Повышение напряжений может быть вызвано объединением дефектов вакансионного типа с образованием комплексов вакансий и даже пор. Сравнивая кривые отжига покрытий DLC-I и DLC-II, можно предположить, что первые имеют большее количество дефектов межузельного типа, обладающих широким диапазоном энергий активации миграции, что подтверждается результатами компьютерного моделирования взаимодействия ускоренных частиц с мишенью.

Необходимо уточнить, что в случае аморфного состояния дефектами принято считать нарушения ближнего порядка расположения атомов [6]. Одной из главных характеристик ближнего порядка является координационное число, следовательно, структура с сохраняющейся координацией для данного сорта атомов будет являться идеальной, а локальные участки с координацией, отличной от нормальной будут представлять дефекты структуры. Простейшим дефектом при таком определении является такой, у которого только один атом имеет координацию на одну единицу, отличающуюся от идеальной, т. е. от координации Z, характерной для «идеального» состояния. Дефект типа вакансии можно представить в виде совокупности Z простейших дефектов с координацией Z−1 у окружающих атомов, а дефект типа межузельного атома в виде совокупности Z простейших дефектов с координацией Z+1. Различные комбинации простейших дефектов друг с другом приводят к многообразию сложных точечных дефектов, существующих в аморфных структурах, которые имеют различную энергию миграции и различный объем, что имеет существенное значение при анализе процессов, происходящих при отжиге.

Комбинационное рассеяние света (КРС) является общепринятым методом характеризации кристаллических, нанокристаллических и аморфных углеродных структур, поэтому наши исследования были дополнены исследованиями спектров КРС. Спектры КРС были получены на спектрометре Renishaw inVia Basis, длина волны лазера 514 нм. На рис. 2 представлены КРС спектры углеродных покрытий в исходном состоянии и после отжига в вакууме при температурах 600°С и 1000°С.




*а* *б*

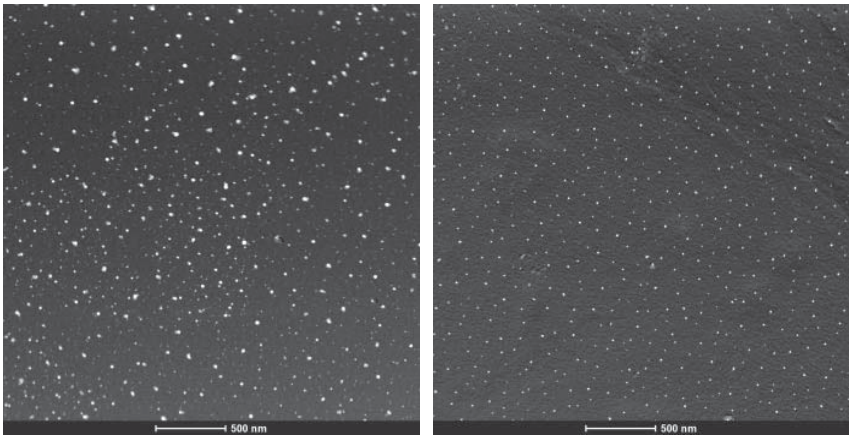
Рис. 2. Спектры комбинационного рассеяния покрытий DLC-I (*а*) и DLC-II (*б*) в исходном состоянии и после отжига в вакууме при температурах 600°С и 1000°С

Для DLC-I (рис. 2*а*) спектры исходного образца и отожженного при 600°С представляют собой слабо асимметричный пик с отсутствием явного разделение D- и G-пиков. Для исходного образца положение G-пика соответствует 1572 см$^{-1}$, а $I_D/I_G$ = 0,17. Отжиг образцов при температуре 600°С не приводит к заметным изменениям в спектре КРС, положение G-пика соответствует 1570 см$^{-1}$, а $I_D/I_G$ = 0,18. Такие спектры характерны для ta-C пленок с низким содержанием $sp^2$-фазы. Дальнейшее повышение температуры отжига приводит к смещению G-пика в сторону более высоких волновых чисел и увеличению отношения интегральных интенсивностей $I_D/I_G$. Для образцов, отожженных при температуре 1000°С, центр G-пика соответствует 1594 см$^{-1}$, а $I_D/I_G$ = 0,73.

На рис. 2*б* представлены КРС спектры покрытия DLC-II в исходном состоянии и после отжига. Для исходного образца положение G-пика соответствует 1563 см$^{-1}$, а $I_D/I_G$ = 0,46. Отжиг при температуре 600°С приводит к смещению G-пика в сторону более высоких волновых чисел (1578 см$^{-1}$) и увеличению отношения интегральных интенсивностей $I_D/I_G$ = 0,77. При температуре отжига 1000°С центр G-пика смещается до 1595 $^{-1}$, и появляется ярко выраженный D-пик ($I_D/I_G$ = 1,39).

Согласно [7], изменения в спектрах КРС, связанные со смещением пика G в сторону более высоких частот и одновременным увеличением отношения интегральных интенсивностей $I_D/I_G$, являются общим признаком перехода от ta-C покрытия к нанокристаллическому графиту, и обусловлены следующими процессами: 1) преобразованием части атомов углерода из $sp^3$-гибридизации в $sp^2$-гибридизацию; 2) кластеризацией атомов имеющих $sp^2$-гибридизацию с образованием достаточно упорядоченных структур. Сопоставляя кривые отжига (рис. 1) с результатами структурных исследований (рис. 2), можно предположить, что снижение внутренних напряжений при отжиге происходит, в основном, в результате уменьшения количества дефектов межузельного типа, а не за счет преобразования части атомов из $sp^3$- в $sp^2$-гибридизацию.

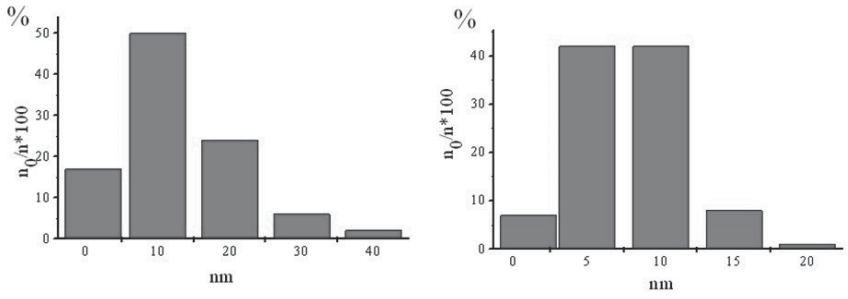
Проведенные нами предварительные исследования с использованием современных методик аналитической высокоразрешающей просвечивающей электронной микроскопии (ВРПЭМ, англ. HRTEM, High-resolution transmission electron microscopy) позволили обнаружить эффект локальной кристаллизации углеродных алмазоподобных покрытий в результате термического отжига. На изображениях исходных углеродных покрытий, полученных методом темнопольной сканирующей просвечивающей электронной микроскопии с регистрацией высокоугловых рассеянных электронов, особенностей в виде фазовой неоднородности не наблюдалось. После отжига в вакууме при температуре 600°С в образцах обоих типов покрытий DLC-I и DLC-II появляются локальные «светлые» области (рис. 3). Известно, что особенностью формирования изображения в таком режиме является фазовый контраст.




*а* *б*

Рис. 3. Электронно-микроскопические изображения покрытий DLC-I (*а*) и DLC-II (*б*) после отжига в вакууме при температуре 600°С

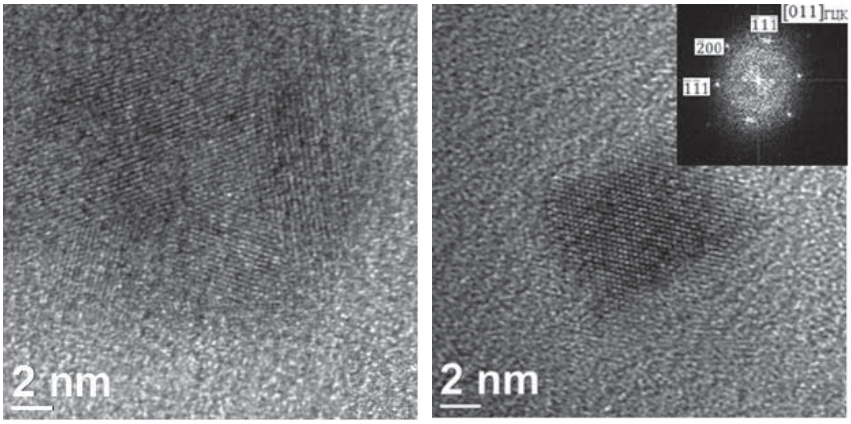
Сравнивая снимки, можно сделать вывод о большем количестве «светлых» локальных образований в случае DLC-I, а также о том, что разброс по их размерам больше. Это подтверждается гистограммами распределения «светлых» областей, приведенными на рис. 4. Для покрытия DLC-I средний размер «светлых» областей 17±1 нм, а для покрытия DLC-II – 10±2 нм.




*а* *б*

Рис. 4. Гистограммы распределения частиц по размерам в покрытии DLC-I (*а*), DLC-II (*б*)

На рис. 5 приведены ВРПЭМ-изображения отдельных «светлых» областей на отожженных образцах DLC-I (*а*) и DLC-II (*б*). Обнаруженные «светлые» области представляют собой упорядоченные нанокристаллиты с ГЦК структурой. Формирование кристаллитов происходит преимущественно в направлении [011] ГЦК-решетки. Крупные «светлые» области, наблюдаемые в DLC-I (рис. 3*а*), образуются путем объединения нескольких нанокристаллитов (рис. 5*а*). Объединение нанокристаллитов в более крупные кристаллиты в случае DLC-I позволяет предположить, что эффект локальной кристаллизации определяется не только температурным воздействием, но также и исходным уровнем внутренних напряжений.




*а* *б*

Рис. 5. Изображения «светлой» упорядоченной области на отожженном образце покрытия DLC-I (*а*) и DLC-II (*б*)

Анализ научных источников относительно возможности существования углерода с ГЦК структурой показал, что впервые ГЦК-нанофаза углерода была обнаружена в аморфных углеродных пленках, полученных методом ионно-стимулированной конденсации углерода, после их отжига при температуре 350°С [8]. В работе [9] на основании результатов экспериментальных исследований атомной и электронной структур и электрофизических свойств пленок ГЦК-углерода в сочетании с данными теоретических исследований было показано, что ГЦК-углерод действительно имеет чисто гранецентрированную кубическую структуру и является четвертой аллотропной формой углерода, в которой связи между атомами углерода образуются негибридизованными электронными орбиталями.

Таким образом, при термическом отжиге наноразмерных DLC покрытий в их аморфной углеродной матрице протекают следующие основные физические процессы: 1) эволюция точечных дефектов различных видов и их комплексов, которые возникли на этапе формирования покрытия под действием ионной бомбардировки; 2) преобразование части атомных связей с $sp^3$-гибридизацией в $sp^2$-гибридизацию; 3) локальная кристаллизация с образованием нанокристаллитов и их комплексов. При этом отжиг DLC покрытий может приводить не только к снижению внутренних напряжений, но и к их увеличению.

## ЛИТЕРАТУРА

1. **Friedman T.A., Sullivan J.P.** Method of forming a stress relieved amorphous tetrahedrally-coordinated carbon film. US Patent № 6103 305. 2000.
2. **Ferrari A.C., Kleinsorge B., Morrison N.A. et al**. // Journal of Applied Physics. 1999. V. 85. N 10. P. 7191–7197.
3. **Колпаков А.Я., Поплавский А.И., Галкина М.Е. и др.** // Нано- и микросистемная техника. 2013. № 10. С. 25–28;
   **Kolpakov A.Ya., Poplavsky A.I., Galkina M.E. i dr.** // Nano- i microsystemnaya technica. 2013. V. 10. P. 25–28 (in Russian).
4. **Колпаков А.Я., Поплавский А.И., Галкина М.Е. и др.** // Упрочняющие технологии и покрытия. 2012. № 4. С. 40–45;
   **Kolpakov A.Ya., Poplavsky A.I., Galkina M.E. i dr.** // Uprochnyayushchie technologii i pokrytiya. 2012. V. 4. P. 40–45 (in Russian).
5. **Колпаков А.Я., Инкин В.Н., Уханов С.И.** Способ формирования сверхтвердого аморфного углеродного покрытия в вакууме. Патент РФ № 2240376. 2004;
   **Kolpakov A.Ya., Inkin V.N., Ukhanov S.I.** Sposob formirovaniya sverkhtverdogo amorfnogo uglerodnogo pokrytiya v vakuume. Patent RF № 2240376. 2004 (in Russian).
6. **Золотухин И.В., Калинин Ю.А.** // УФН. 1990. Т. 160. Вып. 9. С. 75–110;

**Zolotukhin I.V., Kalinin Yu.A.** // UFN. 1990. V. 160. N 9. P. 75–110 (in Russian).
7. **Ferrari A.C., Robertson J.** // Physical Review B. 2000. V. 61. N 20. P. 14095–14107.
8. **Палатник Л.С., Гусева М.Б., Бабаев В.Г. и др.** // ЖЭТФ. 1984. Т. 87. Вып. 3(9). С. 914–917;
**Palatnik L.S., Guseva M.B., Babaev V.G. i dr.** // JETF. 1984. V. 87. N 3(9). P. 914–917 (in Russian).
9. **Савченко Н.Ф., Гусева М.Б., Хвостов В.В. и др.** // Наносистеми, наноматеріали, нанотехнології. 2010. Т. 8. № 2. С. 455–469.

# КАТАЛИТИЧЕСКИЙ СИНТЕЗ УЛЬТРАТВЕРДОГО ФУЛЛЕРИТА

**Попов М.Ю.**[1, 2, 3], **Мордкович В.З.**[1], **Перфилов С.А.**[1], **Алексеев М.В.**[1, 2], **Евдокимов Д.**[1, 2], **Кириченко А.Н.**[1], **Кульницкий Б.А.**[1, 2], **Пережогин И.А.**[1, 4], **Бланк В.Д.**[1, 2, 3]

([1]ФГБНУ «Технологический институт сверхтвердых и новых углеродных материалов», г. Москва, г. Троицк, Россия;
[2]ФГАОУ ВПО «Московский физико-технический институт (государственный университет»), г. Долгопрудный, Московская обл., Россия;
[3]ФГАОУ ВПО «Национальный исследовательский технологический университет «МИСиС», г. Москва, Россия;
[4]ФГОУ ВПО «Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова», г. Москва, Россия)
e-mail: mikhail.popov@tisnum.ru

3D полимеризация $C_{60}$ осуществляется в условиях пластической деформации при давлении 6–7 ГПа и комнатной температуре в присутствии сероуглерода $CS_2$. Полученная фаза 3D-полимеризованного $C_{60}$ идентична ультратвердому фуллериту, синтезированному из чистого $C_{60}$ при давлении 18 ГПа: в обоих случаях образцы пропахивают поверхность алмаза при вращении образца, нагруженного в сдвиговой камере с алмазными наковальнями; модуль объемного сжатия полученных образцов составляет 585 ГПа; последовательность фазовых переходов, предшествующих образованию ультратвердой фазы, также совпадает в рассмотренных случаях (в присутствии $CS_2$ соответствующие фазовые переходы происходят при меньшем давлении, чем в чистом $C_{60}$). Исследования, проведенные с помощью просвечивающего электронного микроскопа и методами комбинационного рассеяния света, также показали эквивалентность структур, получаемых в присутствии $CS_2$ и из чистого фуллерена. Отсутствие серы в структуре ультратвердого фуллерита, синтезированного с использованием $CS_2$, свидетельствует о том, что сероуглерод является катализатором для реакции 3D полимеризации $C_{60}$.

# 3D ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ $C_{60}$ ПРИ ИМПУЛЬСНОМ НАГРЕВЕ

**Попов М.Ю.[1, 2, 3], Гаязов Р.[4], Хаджийский Ф.[4], Медведев В.[4], Кривцун В.[4], Кириченко А.Н.[1], Кульницкий Б.А.[1, 2], Пережогин И.А.[1, 4], Тюкалова Е.В.[1, 2], Бланк В.Д.[1, 2, 3]**

([1]ФГБНУ «Технологический институт сверхтвердых и новых углеродных материалов», г. Москва, г. Троицк, Россия;
[2]ФГАОУ ВПО «Московский физико-технический институт (государственный университет»), г. Долгопрудный, Московская обл., Россия;
[3]ФГАОУ ВПО «Национальный исследовательский технологический университет «МИСиС», г. Москва, Россия;
[4]ФГБУН Институт спектроскопии РАН, г. Москва, г. Троицк, Россия;
[5]ФГОУ ВПО «Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова», г. Москва, Россия)
e-mail: mikhail.popov@tisnum.ru

Нагрев импульсным лазером в сочетании с быстрым охлаждением образца фуллерена $C_{60}$, нагруженного в камере с алмазными наковальнями, обеспечивает уникальные условия для реакции 3D полимеризации $C_{60}$, в результате которой образуется ультратвердый фуллерит. Обнаружено, что реакция протекает при давлении 8–10 ГПа и температуре 2700 K в случае, если суммарное время нагрева и охлаждения образца составляет около 0,1 мкс. Такое короткое время нагрева позволяет увеличить максимальную температуру, при которой молекулы $C_{60}$ сохраняются, на 1700 K. В результате давление фазового перехода, приводящего к образованию фазы ультратвердого фуллерита с модулем объемного сжатия 519 ГПа, было существенно уменьшено. Более того, фазовый переход в данных условиях протекает в квазигидростатических условиях без его активации за счет приложения пластической деформации.

# РАЗРАБОТКА АНОДНОГО МАТЕРИАЛА ДЛЯ ЛИТИЙ-ИОННЫХ АККУМУЛЯТОРОВ НА ОСНОВЕ СМЕСИ ПРИРОДНОГО И ИСКУССТВЕННОГО ГРАФИТОВ

**Пучков С.В., Навольский П.В., Сидорова С.В.**
(ОАО «Научно-исследовательский институт электроугольных изделий», г. Электроугли, Россия)
e-mail: niiei@dio.ru

Графиты и графитированные материалы остаются на сегодняшний день одними из наиболее перспективных углеродных материалов для отрицательного электрода литий-ионных аккумуляторов (ЛИА). С целью повышения электрохимических характеристик ЛИА используются смеси натурального графита чешуйчатой и сферической формы с искусственными графитами, чтобы реализовать преимущество каждого типа углеродных материалов. Присутствие природного сферического графита в смеси способствует значительному снижению необратимой емкости ЛИА, а искусственного графита с более низкой кристалличностью, чем у натурального графита, ведет к росту обратимой емкости и коэффициента эффективности, увеличению циклируемости и ресурса.

Разработаны углеродный анодный материал на основе смеси природного рафинированного и искусственного графитов и технология его изготовления.

Природный электроугольный графит рафинировали, а пековый кокс графитировали в печи графитации типа НеРС при температуре 2600–2650°С.

Проведёнными исследованиями установлено, что наиболее эффективным является анодный материал на основе графита сферической формы. С этой целью порошки измельчали в мельнице ударного действия в воздушном потоке. В мельницах такого типа происходит не только диспергирование и изменение формы частиц, но и уплотнение надкристаллитной структуры графита. Сферическая форма и плотность частицы обеспечивают более качественную упаковку при формировании электродного слоя, что гарантирует значительно большую стабильность электрохимических характеристик электрода в процессе эксплуатации аккумулятора. Что очень важно, в природном рафинированном графите за счёт деформации образуется не менее 30% ромбоэдрической фазы, что позволяет в значительной мере избежать явления эксфолиации (расслаивания) структуры высокоориентированных графитов и повысить характеристики заряд-разряд ЛИА и снизить необратимую ёмкость

Путем подбора технологических параметров размола и кратности проводимых операций был получен материал оптимальной формы, дисперсности и плотностей как самих частиц графитов так и объёмной.

В результате на основе природного и искусственного графитов был разработан углеродный анодный материал марки УАМС2, имеющий следующие характеристики:

- насыпная плотность с утряской 700–720 г/л;
- удельная поверхность 6,8–7,0 $м^2/г$;
- средний размер частиц D50 18–20 мкм;
- зольность 0,02–0,05% массовых;
- удельная разрядная электрическая ёмкость при скорости разряда 0,2 С на первом цикле 345–350 мАч/г;
- необратимая электрическая ёмкость на первом цикле 0,94–0,95.

# ЛОКАЛЬНАЯ АТОМНАЯ СТРУКТУРА РАЗУПОРЯДОЧЕННЫХ УГЛЕРОДНЫХ МАТЕРИАЛОВ

**Рудь А.Д., Кирьян И.М.**
(Институт металлофизики им. Г.В. Курдюмова НАН Украины, г. Киев, Украина)
e-mail: rud@imp.kiev.ua

## ВВЕДЕНИЕ

Углерод длительное время привлекает интерес исследователей своими уникальными свойствами, связанными со способностью его атомов образовывать различные аллотропные формы – алмаз, графит, карбин, – в которых атомы находятся в состоянии $sp^3$-, $sp^2$-, sp-гибридизации, соответственно. Наряду с основными аллотропными формами, имеется ряд смешанных, характеризующихся вкладом всех типов гибридизации в различных комбинациях. К таким формам относится и аморфный углерод (АУ), который является наименее изученной аллотропной формой [1]. Существует довольно обширный ряд работ по исследованию структурного состояния АУ [2, 3], однако до сих пор практически отсутствуют исследования, в которых найдены характерные конфигурации, свойственные структуре АУ, и изучено их пространственное расположение. Необходимым условием такого анализа является наличие списка координат атомов [4], полученного на основе экспериментальных данных. Для решения подобных структурных задач используется обратный метод Монте-Карло (ОМК) [5, 6], который базируется на процедуре, предложенной Метрополисом. Наличие списка координат атомов позволяет применить для анализа неупорядоченных структур метод Вороного-Делоне [7, 8]. Цель данной работы состоит в установлении локальной структуры разупорядоченных углеродных наноматериалов с определением количественных характеристик их ближнего и среднего порядка.

## МАТЕРИАЛЫ, МЕТОДЫ ПОЛУЧЕНИЯ И ИССЛЕДОВАНИЯ

В работе проведен сравнительный анализ структурного состояния графита (№ 1) и углеродных наноматериалов (УНМ), полученных методами механоактивационной обработки спектрально чистого графита в шаровой мельнице (№ 2) и высокочастотной электроразрядной обработки (ВЧ ЭРО) газообразных углеводородов (№ 3) [9, 10] (табл.). В первом методе в качестве источника углерода была использована смесь пропан-бутан ($C_3H_8$+$C_4H_{10}$). Размол графита проводился в лабораторной планетарной мельнице Fritsch Pulverisette P-6 в контейнере и мелющих шаров из нитрида кремния в атмосфере аргона при комнатной температуре в течение 10 ч.

***Таблица***

**Структурные параметры УНМ, рассчитанные для модельных конфигураций атомов**

| № | Образец | $N_1$ | θ, ° | $K_{sph}$ |
|---|---|---|---|---|
| 1 | Графит (исходный) | 3,0; 3,0* | 119,3; 120* | 0,35; 0,37 |
| 2 | Размеленный графит | 3,15 | 58,33; 111,19 | 0,48; 0,57 |
| 3 | ВЧ ЭРО пропан-бутана | 3,28 | 59,33; 116 | 0,485; 0,583 |

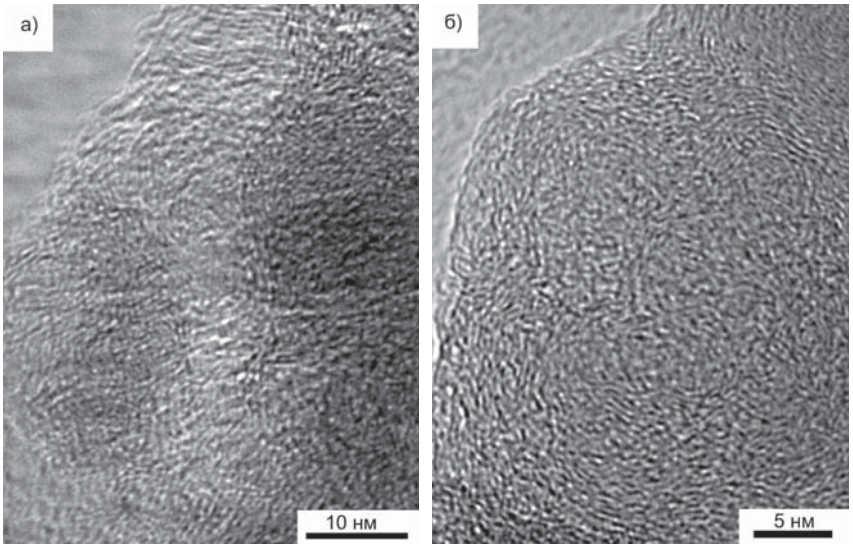
Примечание: $N_1$ – координационное число; θ – угол связи; $K_{sph}$ – коэффициент сферичности полиэдров Вороного; * – табличное значение

Рентгеновские исследования выполнены на стандартном рентгеновском дифрактометре в монохроматизированном Mo$K_\alpha$ излучении в омывающем пучке по методике, описанной

в работах [11, 12]. Из экспериментальных рентгеноструктурных данных были рассчитаны кривые структурного фактора, которые положены в основу моделирования структуры материалов методом ОМК с использованием пакета RMCA, версия 3.14 [13]. Электронная микроскопия проводилась на микроскопе высокого разрешения JEOL JEM-2100F.

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

В результате рентгеностуктурных исследований установлено, что полученные материалы являются аморфным углеродом с преобладанием графитоподобного типа ближнего порядка. Типичные микрофотографии высокого разрешения УНМ приведены на рис. 1. Видно, что УНМ, синтезированные методом электроразрядной обработки пропан-бутана (рис. 1*а*) и механоактивационной обработки графита (рис. 1*б*), характеризуются разупорядоченной структурой, свойственной турбостратному аморфному углероду. По данным химического анализа материалы практически не содержали технологических примесей.




*а* *б*

Рис. 1. Микрофотографии УНМ, полученных в результате 10 часового размола графита № 2 (*а*) и электроразрядной обработки смеси пропан-бутан № 3 (*б*)

## ОБРАТНЫЙ МЕТОД МОНТЕ-КАРЛО

С использованием обратного метода Монте-Карло из экспериментальных кривых структурного фактора для объектов исследования были реконструированы структурные модели конфигураций атомов. Они состояли из 10000 и 5000 атомов, которые располагались в модельных кубах с длинами ребер L = 44,42 Å и L = 35,26 Å для УНМ № 2 и № 3, соответственно. На модельные конфигурации накладывались периодические граничные условия. На первом этапе расчетов атомы в модельном кубе размещались случайным образом. Для устранения неизбежных перекрытий атомов, выбирали минимальное значение их сближения в точке пересечения левого склона первого максимума с осью абсцисс на функции радиального распределения g(r). Исходя из этого, минимальное сближение атомов углерода составило $r_{(C\text{-}C)}$ = 1,2 Å. На втором этапе для полученных конфигураций рассчитывались парные функции радиального распределения атомов, модельные структурные факторы и коэффициент невязки по методике, описанной в работе [7]. Процедура ОМК продолжалась до тех пор, пока коэффициент схождения не достигал постоянной величины. Согласованность экспериментальных и рассчитанных структурных факторов указывает на соответствие полученной модельной конфигурации атомов реальной структуре исследуемых углеродных наноматериалов (рис. 2). В качестве эталона был использован кристаллический графит.

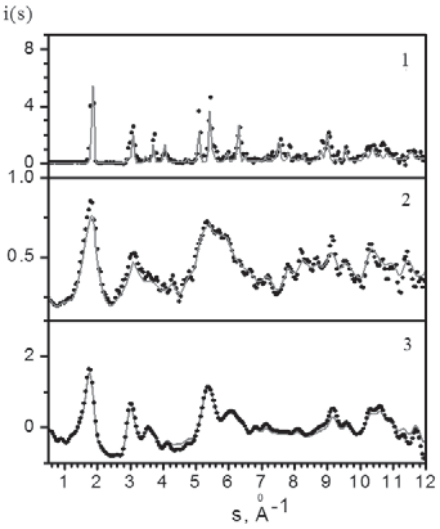
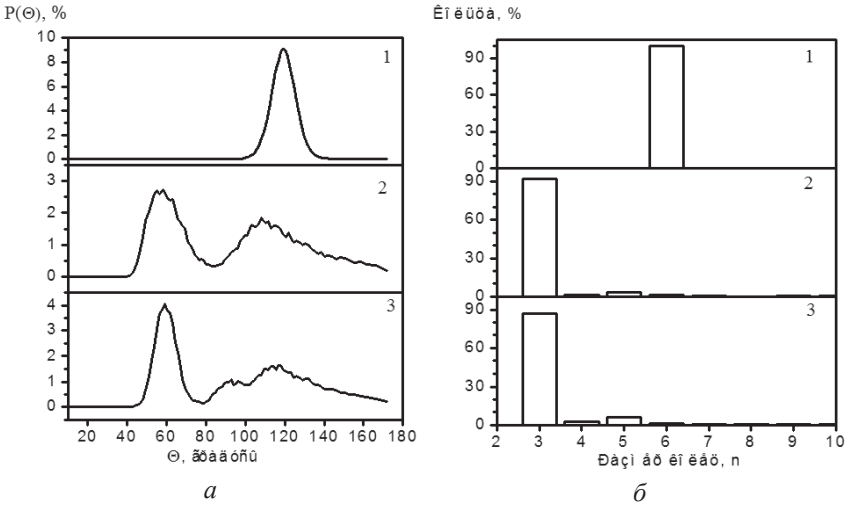



Рис. 2. Структурные факторы УНМ (• – экспериментальный, — – модельный): № 1 – исходный графит; № 2 – графит после размола в течение 10 ч; № 3 – УНМ, синтезированный методом электроразрядной обработки смеси пропан-бутан

Для сгенерированных моделей конфигураций атомов УНМ были рассчитаны локальные характеристики – значение координационного числа в первой координационной сфере ($N_1$) и валентный угол связи (θ) по формулам, приведенным в [14, 15], соответственно. Из табл. видно, что экспериментально найденные значения координационных чисел $N_1$ и валентных углов связи θ для графита практически совпадают с табличными величинами. Координационные числа для аморфного углерода, полученного различными методами, находятся в интервале 3,15–3,28.

На рис. 3*а* показано распределение валентных углов связи для двух типов аморфного углерода с широким интенсивным максимумом в области 60°, который отсутствует на угловом распределении, рассчитанном для кристаллического графита. С кристаллохимической точки зрения этот факт может быть трактован как внедрение дополнительных атомов внутрь шестичленных фрагментов искривленных графеновых слоев аморфного углерода. На угловом распределении также присутствует низкоинтенсивный, но очень широкий максимум, наличие которого указывает на значительное разупорядочение структуры материала.




*а* *б*

Рис. 3. Распределение валентных углов связи (*а*) и размеров колец (*б*) в структуре углеродных наноматериалов: № 1 – исходный графит; № 2 – графит после размола в течение 10 ч; № 3 – УНМ, синтезированный методом электроразрядной обработки смеси пропан-бутан

Согласно литературным источникам [16, 17], структуру неупорядоченных материалов корректно описывать, определяя средний тип порядка, который распространяется не только на первую координационную сферу, как это принято при определении ближнего порядка, но и на следующие координационные сферы – на расстояние до 1–2 нм. Для количественной характеристики среднего порядка введен критерий Ш. Кинг [18], который позволяет определить характерные для материала атомные конфигурации в виде замкнутых колец (полигонов) в ансамбле атомов. Кольца образуются в результате объединения атомов в многоугольники (в общем случае неправильной формы) в пределах максимальной длины химической связи. Размер кольца *n* в сетке определяется числом углов в замкнутом

многоугольнике. Статистический анализ распределений по числу колец хорошо коррелирует со значениями валентных углов связи для исследованных углеродных материалов (рис. 3), что позволяет объяснить формирование фрагментов искривленных графеновых плоскостей из различных *n*-угольных колец, в вершинах которых находятся атомы углерода. Так, в структуре графита преобладают 6-угольные кольца (полигоны), в идеальном случае внутренний угол в которых равен 120°. Значение валентного угла связи для графита (табл.) составляет 119,3°, что указывает на формирование графеновых плоскостей (сеток) из практически идеальных 6-угольных колец.

В противоположность этому, в структуре исследуемых аморфных материалов преобладают треугольные фрагменты, которые обеспечивают наличие интенсивного максимума в области 60°, а также присутствуют в очень незначительном количестве 4-, 5- и 10-угольные фрагменты (рис. 3*б*). Из анализа углового распределения следует, что 4-, 5-и 10-угольные фрагменты имеют искаженную форму, что следует из ширины и асимметричности второго максимума на распределениях валентных углов связи (рис. 3*а*, № 2, 3). Доминирование 3-угольных колец может быть связано с наличием случайной плотной упаковки в атомной структуре полученных материалов.

Для анализа локального расположения атомов в исследованных материалах, модельные конфигурации разбивались на полиэдры Вороного (ПВ), используя пакет программ, разработанный В.П. Волошиным [19, 20], и проводился их статистико-геометрический анализ. Отдельный ПВ рассматривается как структурная единица аморфного состояния, которая по аналогии подобна элементарной ячейке, являющейся структурной единицей кристаллического состояния. Основными, наиболее применяемыми при статистико-геометрическом анализе структуры неупорядоченных систем, являются топологические и метрические характеристики полиэдров Вороного [7]. Анализ топологических характеристик ПВ, построенных для неупорядоченных углеродных материалов, показал, что они характеризуются широким распределением граней, среди которых преобладают пятиугольные, что не свойственно обычным кристаллическим структурам и обеспечивает аморфное состояние материала [21].

Среди различных характеристик ПВ особый интерес представляет анализ коэффициента сферичности $K_{sph}$:

$$K_{sph} = \frac{36\pi V^2}{S^3},$$

где $V$ и $S$ – объем и площадь полиэдра, соответственно [21, 22].

Как видно из распределения (рис. 4), кристаллический графит характеризуется достаточно низким $K_{sph}$ (табл.), что свойственно неплотноупакованным структурам. Распределения $K_{sph}$, рассчитанные для УНМ № 2 и № 3, уширяются и становятся бимодальными: первая компонента находится в положении, характерном для неупорядоченной тетраэдрической сетки (0,47), что может свидетельствовать о наличии в структуре материала локального окружения атомов, свойственного алмазу. Второй пик по своему положению близок к значению, свойственному случайной системе точек (0,53), что говорит о существовании случайной плотной

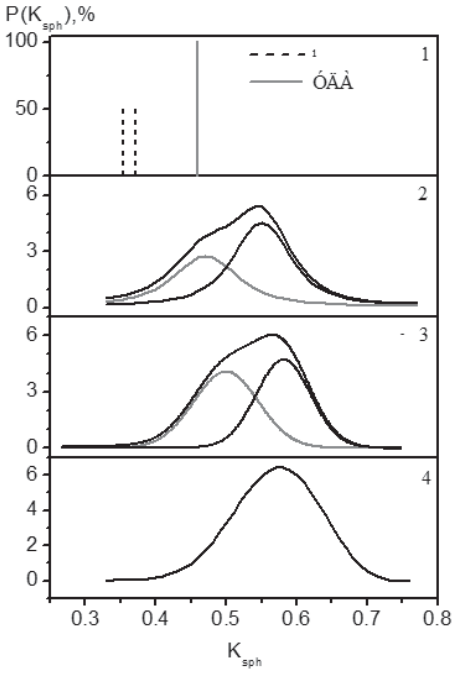



Рис. 4. Распределение коэффициентов сферичности $K_{sph}$ полиэдров Вороного: № 1 – исходный графит и УДА; № 2 – графит после механической обработки в шаровой мельнице в течение 10 ч; № 3 – УНМ, синтезированный методом электроразрядной обработки смеси пропан-бутан; № 4 – система случайным образом расположенных атомов углерода

упаковки в структуре синтезированных УНМ. Эти данные коррелируют с увеличением координационного числа $N_1$ (табл.) в структуре их ближнего порядка согласно [23].

## ВЫВОДЫ

В работе с использованием методов рентгеновской дифракции, обратного Монте-Карло и анализа Вороного-Делоне, установлены количественные характеристики параметров локальной структуры неупорядоченных углеродных материалов, полученных с помощью высокоэнергетической механической обработки графита в шаровых мельницах и высокочастотной электроразрядной обработки углеводородных газов. Показана возможность синтеза аморфных углеродных материалов с близкими структурными характеристиками при использовании в качестве прекурсоров углеводородов (смесь пропан-бутан) с $sp^3$-гибридизацией атомов углерода и графита с $sp^2$-гибридизацией. Установлено, что независимо от степени гибридизации атомов углерода в исходном сырье, углеродный наноматериал имеет локальное атомное окружением, свойственное как разупорядоченному алмазу, так и материалу со случайной плотной упаковкой, что следует из поведения распределения коэффициента сферичности полиэдров Вороного и размера колец (полигонов). Из статистического анализа полиэдров Вороного следует, что они характеризуются широким распределением топологических и метрических характеристик с преобладанием пятиугольных граней, являющихся атрибутом аморфного состояния. Согласно данных электронной микроскопии высокого разрешения, УНМ характеризуются глобулярной морфологией с размером отдельных сфероподобных частиц ~10–15 нм.

Работа выполнена в рамках совместного проекта НАН Украины и СО РАН № 03-09-12.

## ЛИТЕРАТУРА


1. **Heimann R.B., Evsyukov S.E., Koga Y.** // Carbon. 1997. V. 35. N 10–11. P. 1654–1658.
2. **Krueger A.** Carbon Materials and Nanotechnology. WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim. 2010. 491 p.
3. **Shenderova O.A., Zhirnov V.V., Brenner D.W.** // Critical Reviews in Solid State and Materials Sciences. 2002. V. 27. N 3–4. P. 227–356.
4. **Naberukhin Yu.I.** // Journal of Structural Chemistry. 1981. V. 22. N 6. P. 850–864.
5. **McGreevy R.L., Pusztai L.** // Molecular Simulation. 1988. V. 1. N 6. P. 359–367.
6. **McGreevy R.L.** // Journal of physics: Condensed matter. 2001. V. 13. P. R877–R913.
7. **Медведев Н.Н.** Метод Вороного-Делоне в исследовании структуры некристаллических систем. Носибирск: НИЦ ОИГГМ СО РАН, Издательство СО РАН. 2000. 214 с.
8. **Гельчинский Б.Р., Мирзоев А.А., Воронцов А.Г.** Вычислительные методы микроскопической теории металлических расплавов и нанокластеров. М.: ФИЗМАТЛИТ. 2011. 200 с.
9. **Богуславский Л.З.** // Электронная обработка материалов. 2010. № 4. С. 73–82.
10. **Рудь А.Д., Кускова Н.И., Богуславский Л.З. и др.** // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 2013. Т. 56. Вып. 7. С. 99–104.
11. **Алексеев А.Д., Зелинская Г.М., Ильинский А.Г. и др.** // Физика и техника высоких давлений. 2008. Т. 18. № 3. С. 35–52.
12. **Rud A.D., Kuskova N.I., Ivaschuk L.I. et al.** Synthesis of Carbon Nanomaterials Using High-Voltage Electric Discharge Techniques. In «Nanomaterials» / ed. by M.M. Rahman. InTech. 2011. P. 99–116.
13. Reverse Monte Carlo (RMC) Forum: [Электронный ресурс]. URL: http://www.rmc-forum.org/Downloads.
14. **Akola J., Jones R.O.** // Physical Review B. 2007. V. 76. P. 235201 (9 p.).
15. **Cheng Y.Q.** // Progress in materials science. 2011. V. 56. P. 379–473.

16. **Wang C.C., Wong C.H.** // Journal of alloys and compounds. 2011. V. 509. P. 10222–10229.
17. **Бабаев А.А.** // Известия РАН. Серия физическая. 2010. Т. 74. № 5. С. 711–713.
18. **Roux S.L., Petkov V.** // Journal of Applied Crystallography. 2010. V. 43. P. 181–185.
19. Лаборатория молекулярной динамики и структуры, Институт химической кинетики и горения СО РАН: [Электронный ресурс]. URL: http://www.kinetics.nsc.ru/sms/.
20. **Medvedev N.N., Voloshin V.P., Luchnikov V.A., Gavrilova M.L.** // Journal of Computation Chemistry. 2006. V. 27. N 14. P. 1676–1692.
21. **Кекало И.Б.** Атомная структура аморфных сплавов и ее эволюция. М.: Изд. «Учеба» МИСиС. 2006. 340 с.
22. **Gaskell P.H.** // Journal of Non-Crystalline Solids. 2005. V. 351. N 12–13. P. 1003–1013.
23. **Белащенко Д.К.** Компьютерное моделирование жидких и аморфных веществ. М.: МИСиС. 2005. 408 с.

# МНОГОСЛОЙНЫЕ УГЛЕРОДНЫЕ НАНОТРУБКИ, СИНТЕЗИРОВАННЫЕ КАТАЛИТИЧЕСКИМ ПИРОЛИЗОМ МЕТАНА: СОСТАВ, СТРОЕНИЕ И МАГНИТНЫЕ СВОЙСТВА

**Саенко Н.С., Зиатдинов А.М.**
(Институт химии ДВО РАН, г. Владивосток, Россия)
e-mail: saenko@ich.dvo.ru

## ВВЕДЕНИЕ

Углеродные нанотрубки – протяженные цилиндрические структуры, состоящие из одной или нескольких свернутых в трубку графеновых плоскостей, открытые на концах либо заканчивающиеся полусферической головкой, которая может рассматриваться как половина молекулы фуллерена. Диаметр нанотрубок варьируется от одного до нескольких десятков нанометров, а длина может достигать нескольких сантиметров. В настоящее время это направление науки бурно развивается, поскольку разнообразные физико-химические свойства углеродных нанотрубок представляют большой интерес, как для фундаментальной, так и для прикладной науки [1, 2]. Многослойные углеродные нанотрубки (МУНТ) имеют разнообразные конфигурации и формы, как в продольном, так и в поперечном направлении и характеризируются расстоянием между слоями от 0,34 нм до 0,375 нм [1], что больше межслоевого расстояния в кристаллическом графите (0,335 нм). Конкретные конфигурации многослойных нанотрубок во многом определяются условиями синтеза. В последнее время растет популярность методов получения нанотрубок путем термического разложения различных углеводородов в присутствии катализаторов [2]. Целью данной работы является исследование строения и свойств многослойных углеродных нанотрубок, полученных методом пиролиза метана в присутствии никель и железосодержащих катализаторов.

## МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ

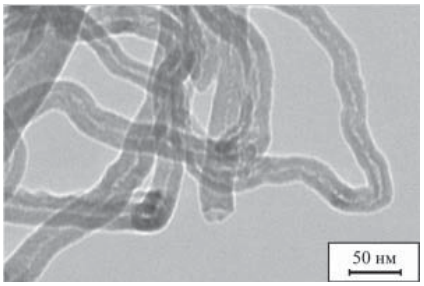



Рис. 1. Изображение порошка МУНТ после пребывания ≈10 суток в концентрированной серной кислоте, полученное с помощью просвечивающей электронной микроскопии высокого разрешения

Порошок МУНТ был получен пиролизом метана в присутствии смешанных катализаторов. Очистка порошка МУНТ от следов катализатора проводилась с помощью их выдержки в течение ≈10 суток в концентрированной серной кислоте (рис. 1). Затем образцы несколько раз тщательно промывались в дистиллированной воде. Фторирование порошка МУНТ осуществлялось в герметичном никелевом реакторе с помощью $BrF_3$, образующегося при термическом разложении натрия тетрафторбромата.

Изображения просвечивающей электронной микроскопии высокого разрешения (ПЭМ ВР) были получены на микроскопе марки JEM-100C (фирма «JEOL», Япония) в Институте катализа СО РАН (г. Новосибирск), а также на микроскопе марки Libra-120 (фирма «Carl Zeiss», Германия) в Институте биологии моря ДВО РАН. Съёмки проводились при ускоряющем напряжении до 100 кВ и разрешении до 0,3 нм.

Удельная намагниченность и удельная магнитная восприимчивость были измерены в Международном томографическом центре СО РАН на сверхпроводящем квантовом интерференционном приборе марки MPMS-5S (фирма «Quantum Design», США) от 2 до 300 K и изменении внешнего магнитного поля от 0 до 0,1 Тл. Охлаждение образцов от 300 до 2 K производилось при нулевом значении магнитного поля.

Спектры электронного магнитного резонанса (ЭМР) и рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (РФЭС) были записаны в Институте химии ДВО РАН соответственно

на стандартном спектрометре X-диапазона EMX-6/1 (фирма «Bruker», Германия) и на электронном спектрометре марки ЭС-2401 (ФГУП ЭЗАН, г. Черноголовка, Россия) с использованием немонохроматизированного Al$K_\alpha$-излучения. Интенсивности и значения $g$-факторов ЭМР-сигналов МУНТ и их соединений калибровались соответственно по интенсивности и значению $g$ = 2,002293±0,000003 сигнала ЭМР эталонного образца LiF:Li. При РФЭС-измерениях вакуум в энергоанализаторе спектрометра поддерживался на уровне ≈$6\times10^{-8}$ Торр. Энергии связи ($E_{св}$) остовных электронов отсчитывались от уровня Ферми спектрометра.

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Согласно данным ПЭМ ВР исходный нанодисперсный углеродный порошок состоит преимущественно из МУНТ червеобразной формы с длиной до 2,5 мкм и диаметром от 7 до 70 нм. На микроскопических изображениях нанотрубок видны также темные пятна с размерами менее 50 нм, которые, по-видимому, являются прилипшими к ним частицами катализатора. Эти пятна полностью исчезают при длительной выдержке нанотрубок в концентрированной серной кислоте (рис. 1). Одновременно с исчезновением указанных пятен нанотрубки утончаются, а диаметры их цилиндрических полостей увеличиваются.

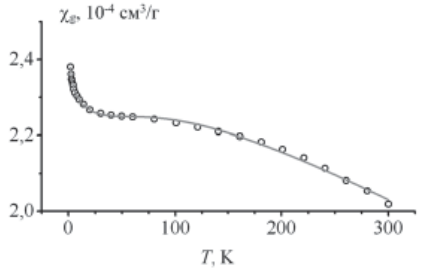



Рис. 2. Температурная зависимость удельной магнитной восприимчивости $\chi_g$ порошка МУНТ. Точки и сплошные линии отвечают, соответственно, экспериментальным значениям и теоретическим кривым

Зависимость удельной намагниченности как исходного, так и очищенного порошка МУНТ при 2 и 300 K от значения внешнего магнитного поля имеет вид, характерный для ферромагнетиков. С учётом этого при анализе температурной зависимости магнитной восприимчивости углеродного порошка (рис. 2), помимо вклада от нанотрубок был учтен ферромагнитный вклад, который в температурном интервале, включающем наш интервал измерений, можно аппроксимировать линейной функцией [3]. Магнитную восприимчивость самих углеродных нанотрубок можно рассматривать как сумму температурно-зависящей парамагнитной восприимчивости Кюри $\chi_C = C/T$ ($C$ – постоянная Кюри) и диамагнитной восприимчивости в модели квазидвумерного графита с двумерным зонным параметром $\gamma_0$ = 3 эВ [4]. При этом наилучшие результаты были получены со следующим набором варьируемых параметров: δ = 73 K (δ – параметр, учитывающий размытие плотности электронных состояний вблизи уровня Ферми); $T_0$ = 164 K ($T_0$ – температура вырождения газа несобственных носителей тока) и $C = 1{,}4\times10^{-5}$ K см$^3$/г ($C$ – постоянная Кюри). Найденному значению постоянной Кюри отвечает концентрация одного локализованного спина на 2200 атомов углерода. Согласно [5], большое значение отношения $T_0/\delta$ = 2,3, характеризующего усредненную эффективность рассеяния носителей тока дефектами, свидетельствует о присутствии в нанотрубках линейных структурных дефектов. По значению $T_0$ была сделана оценка концентрации двумерных несобственных носителей тока ≈$1{,}6\times10^{10}$ см$^{-2}$.

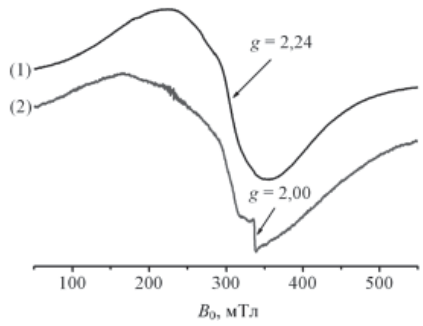



Рис. 3. Спектры электронного магнитного резонанса порошка МУНТ до (1) и после (2) обработки фтором. X-диапазон; $T$ = 300 K

Спектр ЭМР как исходного, так и очищенного порошка МУНТ состоит из одиночной слабоасимметричной линии с шириной ≈1,38 мТл и $g$-фактором ≈2,24, а также наложенной на нее, примерно по центру, слабовыраженной компоненты с шириной ≈0,32 мТл (рис. 3, кривая 1). Ширины этих линий не зависят от степени откачки образца. Форма спектра ЭМР сохраняется вплоть до 100 K. При этом в очищенном порошке МУНТ линии спектра ≈12 раз

менее интенсивные, чем в неочищенных образцах. В принципе резонансный сигнал с таким значением $g$-фактора может принадлежать и ионам трехвалентного железа, находящимся в ферромагнитных частицах в высокосимметричном окружении. Значение $g$-фактора сигнала ЭМР вне характерного для ионов трехвалентного железа в диамагнитных матрицах интервала значений (от 1,9 до 2,0 [6]) можно объяснить наличием вклада в резонансное значение магнитного поля внутреннего (индуцированного) поля ферромагнитной частицы. В пользу последней интерпретации природы спектра ЭМР порошка нанотрубок говорит и наличие у него слабовыраженной центральной компоненты, которая характерна для спектра трехвалентного железа и обусловлена переходами между его магнитными подуровнями $|+1/2> \leftrightarrow |-1/2>$ [6]. Из совокупности данных ЭМР порошка МУНТ сделан вывод, что наблюдаемый спектр принадлежит ферромагнитным частицам, содержащим ионы трехвалентного железа.

В спектре ЭМР порошка МУНТ, обработанного фтором, наряду с сигналами ферромагнитного резонанса, присутствует и существенно более узкий сигнал со значением $g$-фактора, характерным для локализованных спинов (рис. 3, кривая 2). С учетом того, что насыщение свободных σ-связей на краях свернутых углеродных сеток и структурных дефектов может только уменьшить число локализованных спинов, был сделан вывод, что атомы фтора образуют ковалентные связи также с атомами углерода, расположенными вдали от концов нанотрубок и структурных дефектов, инициируя этим появление локализованных спинов на $p_z$-орбиталях ближайших к ним атомов углерода.

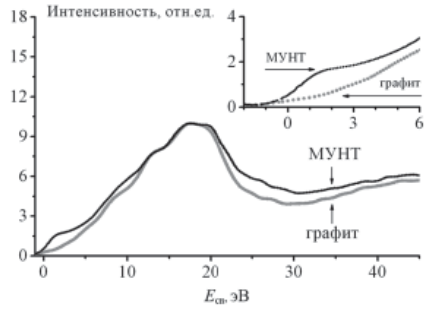



Рис. 4. Рентгеновские фотоэлектронные спектры валентных электронов порошка МУНТ и графита

РФЭС-спектры валентных электронов порошка углеродных нанотрубок и пластинок высокоориентированного пиролитического графита при $E_{св} > 3$ эВ качественно схожи (рис. 4). При $E_{св} \approx 1{,}3$ эВ в спектре порошка нанотрубок наблюдается отчетливый пик, отсутствующий в спектре графита. Согласно [7], плотность электронных состояний несколько больше вблизи краев свернутых графенов (концов нанотрубок), чем вдали от них. Кроме того, согласно [8], вблизи зигзагообразных краев графена реализуется специфическое краевое π-электронное состояние. С учетом этих данных пик, наблюдаемый в валентной полосе вблизи уровня Ферми изученных нанотрубок (рис. 4), также можно отнести к фотоэлектронам, испускаемым из областей около зигзагообразных участков их концов и краев линейных структурных дефектов.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Определены размеры, некоторые электронные и магнитные характеристики МУНТ, полученных каталитическим пиролизом метана. Согласно данным ПЭМ ВР, исходный образец представляет собой многослойные углеродные нанотрубки со значительным количеством частиц катализатора, прилипших к их поверхностям. По данным этого же метода в обработанных серной кислотой поверхностях нанотрубок нет частиц катализатора. Однако, сохранение качественных видов температурной зависимости магнитной восприимчивости и спектра ЭМР порошка нанотрубок после его длительной выдержки в концентрированной серной кислоте в течение около 10 дней, показывает, что ферромагнитные частицы катализатора присутствуют и в объеме нанотрубок, возможно, и в их трубчатых полостях. Таким образом, при использованной методике синтеза МУНТ, продукт реакции, по сути, представляет собой порошок ферромагнитных нанокомпозитов на основе углеродных нанотрубок.

Из анализа температурной зависимости удельной магнитной восприимчивости порошка МУНТ были определены следующие параметры: размытие плотности состояний

вблизи уровня Ферми, температура вырождения газа несобственных носителей тока, концентрации локализованных спинов и несобственных двумерных носителей тока.

Спектры ЭМР как исходного, так и очищенного порошка МУНТ принадлежат, содержащим ионам трехвалентного железа в ферромагнитным частицах. Показано, что наличие узкого сигнала в спектре ЭМР порошка МУНТ, обработанного фтором, можно объяснить увеличением числа локализованных спинов в МУНТ за счёт образования ковалентных связей между атомами фтора и атомами углерода, расположенными вдали от концов МУНТ.

Качественное отличие валентных полос спектров рентгеновских фотоэлектронов графита и МУНТ можно объяснить большой плотностью электронных состояний около зигзагообразных участков их концов и краев линейных структурных дефектов.

Авторы выражают благодарность проф. Э.Г. Ракову за предоставленные образцы, проф. В.К. Гончаруку за фторирование образцов, и к.х.н. Ю.М. Николенко за измерения РФЭС-спектров, и проф. В.В. Икорскому за измерения магнитной восприимчивости.

## ЛИТЕРАТУРА

1. **Harris P.J.F.** Carbon nanotubes and relatted structures. New materials for the Twenty-first Century. Cambridge: Cambridge University Press. 1999. 294 p.
2. **Rakov E.G.** // Russ. Chem. Rev. 2000. V. 69. P. 35–52.
3. **Вонсовский С.В.** // УФН. 1949. Т. XXXVII. № 1. С. 1–64;
   **Vonsovskii S.V.** // Sov. Phys. Usp. 1949. V. XXXVII. N 1. P. 1–64 (in Russian).
4. **Kotosonov A.S., Kuvshinnikov S.V.** // Phys. Lett. A. 1997. V. 230. N 5/6. P. 377–380.
5. **Kotosonov A.S.** // JETP Lett. 1999. V. 70. P. 476–480.
6. **Weil J., Bolton J.R.** Electron paramagnetic resonance: elementary theory and practical applications. New Jersey: Wiley-Interscience. 2007. 664 p.
7. **Suzuki S., Watanabe Y., Ogino T. et al.** // Phys. Rev. B. 2002. V. 66. P. 035414.
8. **Fujita M., Wakabayashi K., Nakada K., Kusakabe K.J.** // Phys. Soc. Japan. 1996. V. 65. P. 1920–1923.

# ИННОВАЦИИ В КОНСТРУКЦИЯХ, СПОСОБАХ И УСТРОЙСТВАХ ДЛЯ ПОЛУЧЕНИЯ ЭЛЕКТРОУГОЛЬНЫХ ИЗДЕЛИЙ

**Самодурова М.Н., Барков Л.А., Жуков Л.А.**
(ФГБОУ ВПО «Южно-Уральский государственный университет» (национальный исследовательский университет), г. Челябинск, Россия)
e-mail: mar-samodur@yandex.ru

В последнее время учеными ЮУрГУ совместно с работниками предприятий электродной и электроугольной промышленностей Южного Урала разработаны новые конструкции, изобретены новые способы и устройства для получения вставок и токосъемников троллейбусов, щеток электромашин и вставок пантографов рельсового транспорта [1–5].

## ИННОВАЦИИ В КОНСТРУКЦИЯХ, СПОСОБАХ И УСТРОЙСТВАХ ДЛЯ ПОЛУЧЕНИЯ ВСТАВОК ТОКОСЪЕМНИКОВ ТРОЛЛЕЙБУСОВ

С середины прошлого века в России известны вставки токосъемников троллейбусов, изготавливаемых из углеродных материалов. Работниками Московского троллейбусного ремонтного завода разработана конструкция вставки (Пат. РФ № 465352), выпускаемая по так называемой «стандартной» технологии, включающей горячее прессование смеси электрографитированного кокса, фенолформальдегидной смолы и утротропина в пресс-формах [6]. Опыт эксплуатации этих вставок выявил недостатки их конструкции, а также способа их формирования. Для устранения недостатков конструкции работниками ООО «Графитопласт»[1] (г. Челябинск), выпускающем изделия электротехники из углеродных материалов, была разработана (Пат. РФ № 39541) конструкция вставки повышенной износостойкости. Промышленная технология изготовления новой конструкции вставки разработанная Самодуровой М.Н., в то время главным технологом предприятия [2]. На основе промышленных исследований создан новый способ изготовления вставок (Пат. РФ № 2267411). Разработаны оригинальные конструкции пресс-форм для их промышленного производства (Пат. РФ № 93321 и др.). Для повышения плотности, прочности, износостойкости и электропроводности изобретены новые перспективные конструкции вставок (Пат. РФ № 120052 и др.) и головок токосъемников троллейбусов (Пат. РФ № 130262 и др.), а также способы (Пат. РФ № 2494835 и др.) и устройства (Пат. РФ № 11470) для их производства.

## ИННОВАЦИИ В СПОСОБАХ И УСТРОЙСТВАХ ДЛЯ ФОРМОВАНИЯ ЩЕТОК ЭЛЕКТРОМАШИН

Традиционным способом формования, известным в мире с начала XX века является способ формования многощеточных заготовок в виде блоков [7]. Из многощеточного блока механической обработкой можно получить до 27 заготовок для отдельных щеток. Размеры блоков могут быть в пределах 57×57×32 мм, 115×68×17 мм, 115×75×32 мм и других размеров в зависимости от размеров щеток. Наиболее широкое применение, по мнению И.В. Темкина [7], находит способ одностороннего прессования блоков в пресс-форме с подвижной матрицей, позволяющий осуществлять подпрессовку блока нижним пуансоном. Однако, технология получения щеток, основанная на формовании блоков из кокса с каменноугольной смолой и пеком, отличается высокой трудоемкостью, малой производительностью и большой длительностью операций получения и деления блоков на заготовки щеток и их механической обработки до нужной формы, размеров и качества поверхностей. Очень высока трудоемкость процесса подготовки исходных материалов: при одностадийной схеме подготовки процесс включает 14 операций, при двухстадийной схеме – 21 операцию [8]. Для устранения указанных недостатков ведущие фирмы мира по углеродным изделиям наряду с блочным способом получения щеточных полуфабрикатов используют упрощенные схемы. Эти фирмы в качестве

[1] ООО «Графитопласт», www.graphitoplast.ru

наполнителей используют искусственный графит, а в качестве связки – фенолформальдегидную смолу. К таким фирмам относятся Carbon of America Corp., Carbon Lorraine (France), Schunk Kohlenstoffechik (Germany). Toyo Tanso (Japan) и др. Для ООО «Графитопласт» учеными ЮурГУ разработаны новый способ получения графитопластовых щеток (Пат. РФ № 2267411) уже снабженных токовводами и конструкция многогнездных пресс-форм (Пат. РФ № 115265). Отказ от блочной технологии и переход на новую промышленную технологию многократно снизил трудоемкость процесса и длительность операций получения щеток [4]. Основная операция формования выполняется при удельном давлении 30–40 МПа, температуре 150–170°, и с выдержкой под давлением 3–5 минут. Для повышения плотности, прочности и износостойкости щеток разработан перспективный способ, включающий операцию десорбции смеси перед операцией формования. Удаление паров и газов из порошковых графитопластовых композиций выполняется в оригинальных по конструкциям пресс-формах (Пат. РФ №№ 120591, 121762, 121763 и 133444). Отличительными особенностями пресс-форм является то, что перед формованием смеси вертикальным пуансоном в них выполняется десорбция смеси с помощью горизонтального пуансона в полостях сборных матриц с изменяющимися размерами. Разработан перспективный способ (решение о выдаче патента по заявке № 201213422/02 от 29.10.2013 г.) и конструкция многоместной пресс-формы, выполняющей формование щеток вертикальными пуансонами и последующее их доуплотнение по рабочим поверхностям горизонтальными пуансонами в той же пресс-форме.

## ИННОВАЦИИ В КОНСТРУКЦИЯХ ВСТАВОК ПАНТОГРАФОВ, СПОСОБЕ И УСТРОЙСТВЕ ИХ ФОРМОВАНИЯ

Анализ конструкций вставок пантографов, известных за рубежом (G.B.Pat. № 1374972, U.S.Pat. № 4578546) и в нашей стране (Пат. РФ №№ 180972, 2168422, 2184041) показал, что они имеют существенные недостатки. Для устранения этих недостатков путем снижения материалоемкости и повышения износостойкости вставок пантографов учеными ЮурГУ разработана новая конструкция устройства токосъемника (Пат. РФ № 2229395). Повышенная прочность, твердость и электропроводность вставок достигается за счет следующих изобретений (Пат. РФ №№ 133058, 30687). ООО «Графитопласт» начиная с 2004 года выпускает в промышленных масштабах эти новые конструкции вставок пантографов на основе нового способа формования (Пат. РФ № 2267411) с использованием оригинальной конструкции пресс-формы (решение о выдаче патента по заявке № 2013126603 от 10.06.2013 г.).

## ЛИТЕРАТУРА


1. **Самодурова М.Н., Барков Л.А., Иванов В.А.** Исследование и совершенствование технологий прессования изделий из углеродных композиций // Сб. докл. 4-го Междунар. Конгресса «Цветные металлы – 2012». Красногорск. 2012. С. 935–942.
2. **Самодурова М.Н., Барков Л.А., Иванов В.А.** // Справочник. Инженерный журнал. 2012. № 9. С. 20–25.
3. **Самодурова М.Н., Барков Л.А., Иванов В.А.** // Вестник ЮУрГУ, серия «Металлургия». 2012. Т. 19. № 39. С. 94–99.
4. **Самодурова М.Н., Барков Л.А., Иванов В.А., Яров Б.А.** // Вестник ЮУрГУ, серия «Металлургия». 2013. Т. 13. № 2. С. 77–84.
5. Оборудование для обработки давлением порошков и порошковых заготовок / под ред. Л.А. Баркова. Челябинск: Металл. 1992. 296 с.
6. **Трофимов А.Н.** Контактные вставки токосъемников троллейбусов. М.: Изд-во литературы по строительству. 1966. 141 с.
7. **Темкин И.В.** Производство электроугольных изделий. М.: Высшая школа. 1975. 232 с.
8. **Лившиц П.С.** Справочник по щеткам электрических машин. М.: Энергоатомиздат. 1989. 216 с.

# ОПРЕДЕЛЕНИЕ РАЗЛИЧНЫХ ГАЗОВ С ПОМОЩЬЮ ДВУМЕРНЫХ УГЛЕРОДСОДЕРЖАЩИХ ПЛЕНОК

**Седловец Д.М., Редькин А.Н., Корепанов В.И.**
(ФГБУН Институт проблем технологии микроэлектроники и особочистых материалов РАН, г. Черноголовка, Россия)
e-mail: sedlovets@iptm.ru

Недавнее открытие графена придало новый импульс исследованиям в области углеродных наноматериалов. Интерес исследователей направлен не только на изучение монослоя графена – многослойные графеноподобные пленки также представляют ценность для различных практических приложений. В частности, в последнее время активное распространение получило применение таких пленок в качестве газовых сенсоров. В литературе описаны различные принципы работы подобных устройств [1], и самый распространенный из них основан на изменении электрического сопротивления пленок при их взаимодействии с различными газами [2]. Газовые сенсоры, работающие по данному принципу, легки в изготовлении и позволяют проводить измерения напрямую. Однако, главный недостаток таких устройств состоит в их неселективности. В рамках данной работы показано, что наши пленки обладают избирательной чувствительностью к парам спирта. К тому же, ранее не проводились систематические исследования взаимосвязи между условиями синтеза пленок и их сенсорными свойствами.

Стандартные технологии предлагают использовать в качестве чувствительных элементов нагреваемый слой оксидов металлов. Переход на углеродные пленки позволит минимизировать затраты на изготовление детекторов, а также предельно снизить энергопотребление, т. к. получение пленок предлагаемым способом является экономически выгодным, а изменение сопротивления при взаимодействии с различными газами происходит при комнатной температуре.

Чувствительность графеноподобных пленок к различным газам определяется их способностью адсорбировать молекулы этих газов на поверхности (вследствие чего меняется проводимость образца), а, следовательно, важную роль играет функционализация таких пленок. Известно, что пленки, полученные пиролизом паров этанола имеют на поверхности карбоксильные группы [3], и это позволяет считать, что вода, является реагентом, отвечающим за функционализацию поверхности пленок. Значит, очень важно понять взаимосвязь между составом реактива и состоянием поверхности полученных пленок, а соответственно, и их способностью реагировать на различные газы.

На данный момент нами разработана простая, технологичная (экономически выгодная и экологически безопасная) методика получения графеноподобных пленок из паров водно-спиртовых смесей, как на поверхности медной фольги, так и на диэлектрических подложках (схема реактора приведена на рис. 1). К тому же, размер получаемых пленок ограничен лишь объемом реактора. Мы предлагаем изучать сенсорные свойства пленок, сопоставляя их с условиями синтеза и дальнейшей обработкой (УФ-облучение, отжиг, химическое воздействие) с целью подобрать оптимальные условия роста пленок, обладающих наилучшими сенсорными характеристиками.

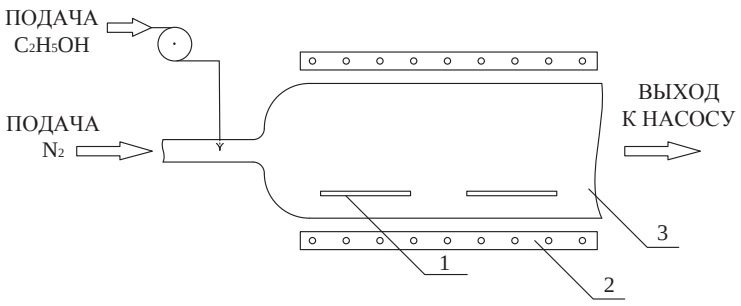



Рис. 1. Схема установки для осаждения углеродных пленок из паров водно-спиртовых смесей:
1 – подложки; 2 – внешняя электрическая печь; 3 – кварцевый реактор

Также в последнее время активно исследуются научным сообществом проводящие двумерные полимеры (мономеры которых выстроены не в цепочку, а «в лист») [4]. Огромный интерес для науки и технологии представляют собой полифталоцианины (ПФЦ) – уникальный класс элементоорганических соединений [5]. Их ценные свойства обусловлены, во-первых, наличием в макромолекуле двумерного электронного сопряжения (аналогичного графену), во-вторых, возможности менять физические свойства путём подбора координирующего металла. Вследствие этого, ПФЦ обладают набором уникальных свойств, которые делают данный материал исключительно перспективным для полупроводниковой техники, органических светодиодов, катализаторов, а также газовых и электрохимических сенсоров.

ПФЦ, подобно графиту, имеет слоистую структуру и как химическое соединение известен более пятидесяти лет. До настоящего времени образцы, полученные в ходе реакции тетранитрила пиромеллитовой кислоты (PMTN) с металлом, представляли собой черный порошок с хаотической ориентацией слоев [5] или фрагменты ПФЦ с низкой степенью полимеризации, непригодные для изучения [6]. Между тем, технологический интерес представляют только тонкие пленки с высокой степенью полимеризации.

На данный момент несколько групп предпринимали попытки синтезировать тонкие пленки ПФЦ, однако структурно однородные плёнки с высокой степенью полимеризации получены не были. Так, например, при реакции в запаянной ампуле PMTN со слоем напыленной меди [7] происходит неизбежное окисление металла на воздухе (которого нам в CVD методе удаётся избежать путём прокаливания в водороде in situ). Известен метод совместного напыления реагентов с последующим отжигом [8], однако в этом случае пленки получаются слишком толстыми (~1 мкн), т. к. невозможно контролировать их размеры. Недавно с помощью сканирующей туннельной микроскопии была подтверждена химическая структура полимера, образующегося при реакции PMTN с железом [6]. Однако образцы материала имели лишь нанометровые размеры, в то время как условия синтеза были чрезвычайно сложны (сверхвысокий вакуум, атомарно гладкая поверхность подложки). Кроме того, полученные фрагменты полимера непригодны для изучения свойств.

Несмотря на то, что на данный момент только в нашей группе были получены пригодные для характеризации и исследования образцы (рис. 2), интерес к двумерным полимерам растёт, и ряд научных групп продолжает попытки создания методик синтеза.

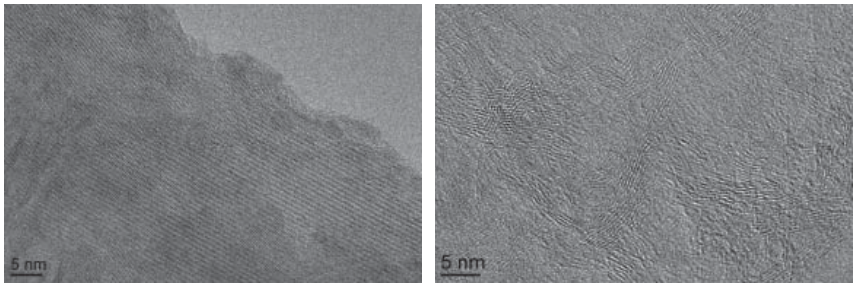



Рис. 2. Изображения углеродсодержащих структур,
полученные с помощью просвечивающего электронного микроскопа
(слева – полифталоцианин меди; справа – графеноподобная пленка,
осажденная из паров этанола)

Экспериментальная установка по определению сенсорных свойств углеродсодержащих пленок состоит из герметичного кварцевого сосуда, соединенного с контролируемой системой подачи газов, и жестко закрепленного образца, имеющего контакт с измерительным прибором. Испытывали чувствительность образцов к следующим газам: водород, метан, этилен, а также пары этанола и изопропанола. В последнем случае сквозь жидкий реагент барботировали воздух таким образом, что концентрация паров этанола и изопропанола составляла 2% и 1,5%, соответственно. Сопротивление измеряли между двумя контактами, напыленными по краям тестируемой пленки. Предварительно кварцевый сосуд продували различными газами в течение часа, до установления стационарных условий. Затем образец быстро помещали в сосуд, определяли изменение сопротивления и время отклика.

Экспериментально показано, что графеноподобные пленки, полученные из паров этанола никак не реагируют на воздействие монооксида углерода. Чувствительность образцов, полученных при различных температурах на различных подложках приведена в табл. Данная величина определялась как изменение сопротивления пленки при взаимодействии с газами:

$$Sensitivity = \frac{(R_{\max} - R_0)}{R_0},$$

где $R_{\max}$ и $R_0$ – сопротивление при максимальном отклике и исходное сопротивление, соответственно.

Графеноподобные пленки обладают пренебрежимо малой чувствительностью (около 1% или менее) ко всем газам, за исключением паров этанола. В основном, пленки, полученные на поверхности кварца, сильнее реагируют на присутствие спирта, нежели пленки, синтезированные на медной фольге. По-видимому, это объясняется неизбежными повреждениями пленок при переносе с поверхности металла на диэлектрик.

***Таблица***

**Данные по чувствительности к некоторым газам графеноподобных пленок, полученных при различных температурах на поверхности меди (Cu) и кварца (quartz)**

| Температура | $CH_4$ | $C_2H_4$ | $H_2$ | $C_2H_5OH$ | i-$C_3H_7OH$ |
|---|---|---|---|---|---|
| 1000°C (Cu) | 0,13% | – | – | 2,75% | 0,16% |
| 900°C (Cu) | – | – | – | 2,11% | 0,75% |
| 800°C (Cu) | – | – | – | 0,72% | 0,94% |
| 1000°C (quartz) | 0,01% | 0,06% | – | 3,25% | 0,05% |
| 900°C (quartz) | 0,03% | 0,08% | 1,3% | 13,7% | 2,1% |

На рис. 3 изображено изменение отклика одного из образцов при взаимодействии с парами этилового спирта. Определено время отклика – она равно 10 мин. Также на рисунке видно, что пленка имеет хорошую способность восстанавливать свои характеристики.

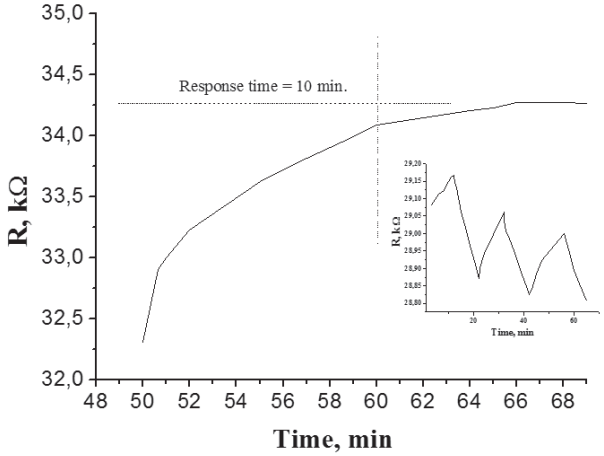



Рис. 3. Изменение электрического сопротивления графеноподобной пленки, полученной из паров этанола при 900°С на кварцевой подложке. Вставка: изображение динамических изменений отклика (шаг цикла = 10 мин)

## ЛИТЕРАТУРА


1. **Basu S., Bhattacharyya P.** // Sensors and Actuators B: Chemical. 2012. V. 173. P. 1–21.
2. **Schedin F., Geim A.K., Morozov S.V. et al.** // Nature Materials. 2007. V. 6. N 9. P. 652–655.
3. **Paul R.K., Badhulika S., Niyogi S. et al.** // Cabon. 2011. V. 49. P. 3789–3795.
4. **Sakamoto J., Van Heijst J., Lukin O., Schlüter A.D.** // Angew. Chemie, Int. Ed. 2009. V. 48. N 6. P. 1030–1069.
5. **Wöhrle D.** // Macromol. Rapid Commun. 2001. V. 22. 2. P. 68–97.
6. **Abel M., Clair S., Ourdjini O. et al.** // J. Am. Chem. Soc. 2011. V. 133. N 5. P. 1203–1205.
7. **Wöhrle D., Schmidt V., Schumann B. et al.** // Ber. Bunsenges. Phys. Chem. 1987. V. 91. P. 975–981.
8. **Yudasaka M., Nakanishi K., Hara T. et al.** // Synth. Met. 1987. V. 19. N 1–3. P. 775–780.
9. **Red'kin A.N., Kipin V.A., Malyarevich L.V.** // Inorganic Materials – INORG MATER-ENGL TR. 2006. V. 42. N 3. P. 242–245.

# МОДИФИЦИРОВАННЫЕ ГАЛЛИЕМ И ИНДИЕМ Pd/СИБУНИТ КАТАЛИЗАТОРЫ ЖИДКОФАЗНОГО ГИДРИРОВАНИЯ АЦЕТИЛЕНА

**Смирнова Н.С.[1], Шляпин Д.А.[1], Аношкина Е.А.[1], Тренихин М.В.[1], Кочубей Д.И.[2], Цырульников П.Г.[1]**

([1]ФГБУН Институт проблем переработки углеводородов СО РАН, г. Омск, Россия;
[2]ФГБУН Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН, г. Новосибирск, Россия)
e-mail: everinflame@gmail.com

В настоящее время одной из актуальных проблем является переработка природного газа (ПГ) и попутного нефтяного газа (ПНГ) в более ценные продукты. Известна опытная технология утилизации легких углеводородов, предложенная американской фирмой Synfuels Int. Inc. [1]. Данный процесс основан на получении ацетилена при окислительном пиролизе природного газа с последующим жидкофазным каталитическим гидрированием ацетилена в этилен и олигомеризацией последнего с получением компонентов моторных топлив. Такая технология позволит получать высокооктановое топливо или большие количества дешевого этилена для последующего производства полиэтилена [2]. Ключевой стадией процесса является жидкофазное селективное гидрирование ацетилена до этилена. В патентах фирмы Synfuels показано, что наилучшие каталитические характеристики в реакции жидкофазного гидрирования ацетилена имеют палладиевые катализаторы, модифицированные элементами IIIA группы – галлием и индием [3]. Тем не менее, природа взаимодействия палладия и элемента IIIA группы в данных системах изучена недостаточно. Согласно литературным источникам, в этих системах вероятно образование биметаллических фаз (сплавов или интерметаллических соединений), улучшающих их каталитические свойства в реакциях с участием водорода [4].

Целью данной работы было исследование состава и структуры катализаторов Pd/Сибунит жидкофазного гидрирования ацетилена, модифицированных галлием и индием. Выбор графитоподобного углеродного носителя Сибунита в качестве носителя обусловлен почти полным отсутствием (по сравнению с оксидом алюминия) сильных льюисовских кислотных центров, способствующих увеличению скорости образования олигомеров [5].

Нами были приготовлены две серии палладиевых катализаторов с различными мольными отношениями Pd:M (модификатор). В качестве модификатора использовали галлий или индий. Образцы были получены пропиткой Сибунита ($S_{БЭТ}$~200 м$^2$/г, фракция 0,07–0,09 мм) совместными водными растворами нитратов палладия, галлия и индия. Нанесенные образцы сушили при 120°С 2 ч и затем восстанавливали в токе водорода при 500°С в течение 3 ч (скорость нагрева и охлаждения 10°С/мин, объемная скорость $H_2$ – 60 мл/мин). Для исследования влияния количества наносимого модификатора были приготовлены образцы с соотношением Pd:M = 1:0,1; 1:0,25; 1:0,5; 1:1; 1:2; 1:4 (в случае катализатора Pd-In/Сибунит максимальное отношение Pd:In составляло 1:2). В качестве образца сравнения использовался немодифицированный 0,5% Pd/Сибунит. Образцы Ga/Сибунит и In/Сибунит (без палладия) неактивны в реакции жидкофазного гидрирования ацетилена.

Испытания образцов проводили во встряхиваемом безградиентном проточном термостатированном реакторе в следующих условиях: температура проведения реакции 55°С, общий расход газовой смеси 100 мл/мин, частота качаний реактора 7–8 с$^{-1}$, масса навески катализатора – 10 мг, объем растворителя (N-метилпирролидон) – 8 мл. Состав реакционной газовой смеси включал 4 об.% $C_2H_2$, 90 об.% $H_2$ и 6 об.% He (баланс до 100%). Продолжительность эксперимента составляла ~220 мин.

Анализ исходной реакционной смеси и смеси продуктов реакции проводили с помощью хроматографа «Хромос ГХ-1000» с использованием капиллярной колонки (НФ

– $SiO_2$) и пламенно-ионизационного детектора. В качестве газа-носителя использовали азот. По площадям соответствующих пиков рассчитывали степень превращения ацетилена ($X_{C2H2}$, %) и селективность ($S_{C2H4}$, %) по этилену. Для вышеуказанных условий получали динамику X и S от времени испытания катализатора [5]. Для сравнительной оценки исследуемых характеристик различных образцов использовали их значения в области стационарной активности катализаторов.

EXAFS-спектры К-краев поглощения палладия и индия снимали на станции EXAFS-спектроскопии Сибирского центра СИ. Спектры были получены с использованием синхротронного излучения при энергии электронов в накопителе ВЭПП-3 2 ГэВ и силе тока 70 мА с использованием разрезного кристалла Si (111) в качестве монохроматора. Все спектры были сняты в режиме флюоресценции с шагом в 2,5 эВ. Для регистрации рентгеновского излучения использовали ионизационную камеру, заполненную аргоном, как мониторирующую. Для регистрации сигнала от образца использовали сцинтилляционный детектор, работающий в токовом режиме.

Полученные спектры были обработаны с использованием программы Viper [6] по стандартной методике [7]. Спектры обрабатывались как $k^2\chi(k)$ в интервале волновых чисел 2,50–12,00 $Å^{-1}$. Удаление фона проводилось путем экстраполяции предкраевой области поглощения в область EXAFS полиномами Викторина. Для расчета гладкой части коэффициента поглощения была использована аппроксимация на основе трех кубических сглаживающих сплайн-функций. В качестве начальной точки $E_0$ спектра EXAFS использовали точку перегиба на краю поглощения. Для получения квантово-химических данных, необходимых для расчета структурных параметров, использовалась программа FEFF-7 [8]. Данные о структуре соединений были взяты из базы данных Inorganic Crystal Structure Database (ICSD) [9] и Crystallography Open Database [10]. Дополнительно был снят эталонный спектр К-края поглощения Pd в палладиевой фольге.

Электронно-микроскопическое исследование образцов проводили с использованием электронного микроскопа JEM-2100 «JEOL» (ускоряющее напряжение 200 кВ, разрешение 0,145 нм) с энергодисперсионным рентгеновским спектрометром INCA-250 «Oxford Instruments». Суспензии образцов в спирте предварительно подвергали ультразвуковому диспергированию (УЗДН-2Т) с последующим нанесением на углеродную подложку, закреплённую на медной сетке. Калибровка линейных размеров при измерениях диаметра частиц осуществлялась по кристаллической решетке частиц золота.

Каталитические характеристики приготовленных образцов представлены в табл. 1 и 2. Согласно полученным данным, каталитические свойства образцов в значительной степени зависят от природы и содержания модификатора. Для катализаторов Pd-Ga/Сибунит с содержанием галлия 0,03–0,66% (масс.) степень превращения ацетилена была выше по сравнению с немодифицированным образцом Pd/Сибунит (табл. 1). С увеличением содержания галлия до 0,16% масс. наблюдался рост активности катализатора ($X_{C2H2}$ увеличивалась с 31% до 45%) и его селективности по этилену (с 46% до 53%). Максимальные активности ($X_{C2H2}$ = 43% и 45%) и селективности по этилену (52% и 53%) в «галлиевой» серии имели катализаторы 0,5% Pd-0,08% Ga/Сибунит (соотношение Pd:Ga = 1:0,25) и 0,5% Pd-0,16% Ga/Сибунит (Pd:Ga = 1:0.5), соответственно. Увеличение содержания галлия в катализаторе до 1,30% (масс.) приводило к снижению степени превращения ацетилена до 26% и селективности по этилену (до 41%). При этом наблюдалось небольшое увеличение содержания этана в продуктах реакции.

Все палладий-индиевые образцы (табл. 2), независимо от количества добавляемого индия, оказались хуже по каталитическим свойствам по сравнению с немодифицированным образцом Pd/Сибунит. Заметим, что селективность по этану в данной серии во всех случаях равна нулю. При увеличении концентрации индия активность и селективность по этилену катализаторов Pd-In/Сибунит сильно снижалась – $X_{C2H2}$ уменьшалась с 31% (для образца

без индия) до 1%. Образец с максимальным количеством индия в серии (1,1% масс.) практически неактивен в данных условиях даже при увеличении навески в два раза.

*Таблица 1*

**Каталитические характеристики образцов Pd-Ga/Сибунит (m навески = 0,01 г)**

| Образец | Pd:Ga | $S_{C2H6}$, % | $S_{C2H4}$, % | $S_{C4}$, % | $X_{C2H2}$, % | Активность, $мл_{C2H2} \cdot г^{-1}_{кат} \cdot мин^{-1}$ |
|---|---|---|---|---|---|---|
| 0,5% Pd/Сибунит | – | 0 | 46 | 54 | 31 | 117 |
| 0,5% Pd-0,03% Ga/Сибунит | 1:0,1 | 0 | 48 | 52 | 35 | 135 |
| 0,5% Pd-0,08% Ga/Сибунит | 1:0,25 | 0 | 52 | 48 | 43 | 167 |
| 0,5% Pd-0,16% Ga/Сибунит | 1:0.5 | 1 | 53 | 46 | 45 | 175 |
| 0,5% Pd-0,33% Ga/Сибунит | 1:1 | 2 | 48 | 50 | 44 | 168 |
| 0,5% Pd-0,66% Ga/Сибунит | 1:2 | 3 | 45 | 52 | 38 | 143 |
| 0,5% Pd-1,30% Ga/Сибунит | 1:4 | 6 | 41 | 53 | 26 | 101 |

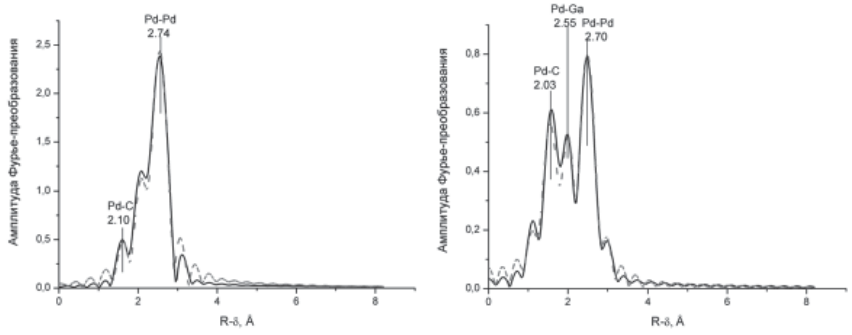
*Таблица 2*

**Каталитические характеристики образцов Pd-In/Сибунит**

| Образец | Pd:In | $m_{кат}$, г | $S_{C2H4}$, % | $S_{C4}$, % | $X_{C2H2}$, % | Активность, $мл_{C2H2} \cdot г^{-1}_{кат} \cdot м^{ин}-1$ |
|---|---|---|---|---|---|---|
| 0,5% Pd/Сибунит | – | 0,01 | 46 | 54 | 31 | 117 |
| 0,5% Pd-0,03% In/Сибунит | 1:0,05 | 0,01 | 44 | 56 | 24 | 91 |
| 0,5% Pd-0,05% In/Сибунит | 1:0,1 | 0,01 | 38 | 62 | 20 | 75 |
| 0,5% Pd-0,13% In/Сибунит | 1:0,25 | 0,01 | 40 | 60 | 17 | 64 |
| 0,5% Pd-0,27% In/Сибунит | 1:0,5 | 0,01 | 25 | 75 | 9 | 35 |
| 0,5% Pd-0,41% In/Сибунит | 1:0,75 | 0,01 | – | – | 4 | 15 |
| 0,5% Pd-0,54% In/Сибунит | 1:1 | 0,02 | – | – | 7 | 13 |
| 0,5% Pd-1,1% In/Сибунит | 1:2 | 0,02 | – | – | 1 | 2 |

Таким образом, степень превращения ацетилена и селективность по этилену модифицированного галлием катализатора при соотношении Pd:Ga = 1:0,5 выше, чем для Pd/Сибунит. Модифицирование образца Pd/Сибунит индием при любых соотношениях Pd:In снижает его активность и селективность.

Структура активных компонентов катализаторов была исследована с использованием метода EXAFS. Для улучшения соотношения «сигнал-шум» использовали образцы с более высокой концентрацией компонентов (1% Pd/Сибунит, 1% Pd-2,6% Ga/Сибунит, 1% Pd-2,2% In/Сибунит). С помощью спектроскопии EXAFS показано (рис. 1*а*), что в случае немодифицированного 1% Pd/Сибунит катализатора активный компонент находится в виде металлического палладия (в спектрах EXAFS основной пик соответствует расстоянию Pd-Pd 2,73 Å первой координационной сферы ГЦК решетки палладия).




*а* *б*

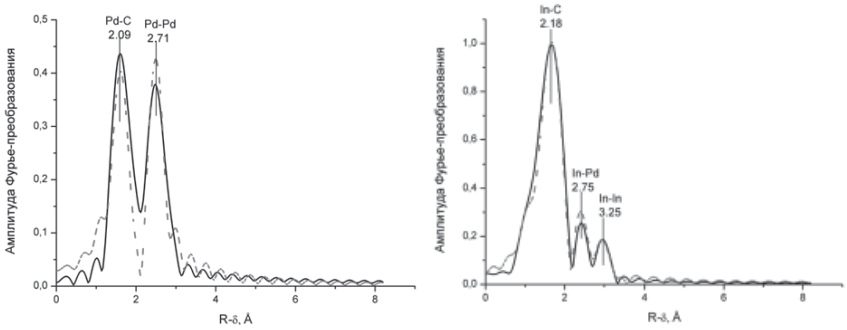
Рис. 1 (Вкладка: стр. VIII, рис. 42). Кривые РРА палладия: для 1% Pd/Сибунит (*а*); для 1% Pd-2,6% Ga/Сибунит (*б*). Сплошной линией показан экспериментальный спектр, пунктирной – модельная кривая

В образце 1% Pd-2,6 %Ga/Сибунит часть палладия находится в виде металла (наличие пика, соответствующего сфере Pd-Pd 2,73 Å), тогда как другая часть образует нестехиометрическую совместную фазу с галлием (в спектре появляется пик, соответствующий расстоянию сферы Pd-Ga 2,54 Å). Помимо пиков, соответствующих координационным сферам Pd-Pd и Pd-Ga, в кривых РРА палладия 1% Pd-2,6 %Ga/Сибунит присутствует пик, приписываемый координационной сфере Pd-C (рис. 1*б*).

Образец 1% Pd-2,6% Ga/Сибунит был исследован методом ПЭМ с целью определения состояния палладия и галлия. Большая часть галлия в образце присутствует в виде очень крупных частиц $Ga_xO_y$ (порядка 100 нм). Исходя из результатов элементного анализа нескольких частиц, можно предположить, что эти частицы являются неоднородными и состоят из $Ga_2O_3$ и $Ga_2O$ (или $Ga_2O_x$, где x<2). Палладий, наоборот, присутствует в виде мелких частиц с размерами от 2 до 4 нм. Основная часть палладия находится в металлическом состоянии, так как, по данным микродифракции, параметр d равный 2,25 Å, соответствует расстоянию в направлении (111) ГЦК решетки металлического палладия. Для некоторого числа частиц измеренное значение составляло 2,189 Å, что может означать наличие искажений ГЦК решетки металлического палладия либо присутствие соединения другого состава или структуры. Значения межплоскостного расстояния, близкие к полученному, присутствуют в соединениях $GaPd_2$ или $Ga_xPd_{1-x}$ [11, 12].

Улучшение каталитических свойств в случае модифицированных галлием образцов может быть связано с образованием некоторого количества совместной палладий-галлиевой фазы, близкой по составу биметаллическому соединению $GaPd_2$. Снижение активности катализаторов, вызванное большим количеством галлия, может быть связано с частичным декорированием частиц палладия или Pd-Ga сплава избытком галлия, образованием более обогащенных галлием совместных фаз, либо с сегрегацией галлия на поверхность частицы.

По данным EXAFS для катализатора 1% Pd-2,2% In/Сибунит, часть палладия в катализаторе диспергирована до моноатомного состояния (присутствует пик, соответствующий сфере Pd-C), тогда как другая часть присутствует в виде частиц металла (рис. 2*а*). Значительная часть индия также диспергирована до моноатомного состояния (пик, соответствующий In-C, рис. 2*б*). Оставшаяся часть индия может находиться в виде металлического индия (расстояние In-In 3,25 Å соответствует таковому в металле) и индия, частично растворенного в палладии (биметаллической Pd-In фазы).




*а* *б*

Рис. 2 (Вкладка: стр. VIII, рис. 43). Кривые РРА палладия (*а*) и индия (*б*) для 1% Pd-2,2% In/Сибунит. Сплошной линией показан экспериментальный спектр, пунктирной – модельная кривая

На микроснимках ПЭМ катализатора 1% Pd-2,2% In/Сибунит средний размер частиц нанесенного активного компонента составляет 2–3 нм. Исходя из высокой дисперсности и равномерности распределения нанесенных компонентов, наряду с присутствием монометаллических частиц палладия и индия, возможно, предположить наличие некоторого количества биметаллической Pd-In фазы. Значительное снижение

каталитической активности, наблюдаемое при увеличении количества вводимого индия, может быть связано с изменением электронного состояния палладия и его блокированием индием. Согласно результатам EXAFS, также возможен вариант, когда палладий внедряется в микропоры носителя, после чего становится труднодоступным для реагентов.

Работа проводилась при поддержке МБНФ им. К.И. Замараева «Краткосрочные научные стажировки в ведущих научных центрах России и за рубежом» (2013 г.)

## ЛИТЕРАТУРА


1. **Johnson M.M., Peterson E.R., Gattis S.C.** Patent US № 7692051 B2. 2010. 12 p.
2. Фирма Synfuels Int. Inc.: [Электронный ресурс]. URL: http://www.synfuels.com.
3. **Johnson M.M., Peterson E.R., Gattis S.C.** Patent US № US2011/0217781A1. 2011. 11 p.
4. **Bonivardi A.L., Chiavassa D.L., Querini C.A., Baltanás M.A.** // Studies in Surface Science and Catalysis. 2000. V. 130. P. 3747–3752.
5. **Шитова Н.Б., Шляпин Д.А., Афонасенко Т.Н. и др.** // Кинетика и катализ. 2011. V. 52. № 2. P. 259–265.
6. VIPER (Visual Processing in EXAFS Researches): [Электронный ресурс]. URL: http://www.cells.es/Beamlines/CLAESS/software/viper.html.
7. **Кочубей Д.И.** EXAFS-спектроскопия катализаторов. Новосибирск: ВО «Наука». 1992. 145 с.
8. FEFF-7: [Электронный ресурс]. URL: http://leonardo.phys.washington.edu/feff/welcome.html.
9. База данных Inorganic Crystal Structure Database (ICSD): [Электронный ресурс]. URL: http://www.fiz-karlsruhe.de/icsd_web.html.
10. База данных Crystallography Open Database (COD): [Электронный ресурс]. URL: http://www.crystallography.net/.
11. **Wannek C., Harbrecht B.** // Journal of Alloys and Compounds. 2001. V. 316. № 1–2. P. 99–106.
12. **Kovnir K., Schmidt M., Waurisch C. et al.** // Zeitschrift für Kristallographie – New Crystal Structures. 2008. V. 223. N 1. P. 7–8.

# СИНТЕЗ И СВОЙСТВА СТЕКЛОУГЛЕРОДНЫХ КОМПОЗИТОВ С НАНОЧАСТИЦАМИ МЕТАЛЛОВ

**Смолякова К.Р., Жеребцов Д.А., Галимов Д.М.**
(ФГБОУ ВПО «Южно-Уральский государственный университет» (национальный исследовательский университет), г. Челябинск, Россия)
e-mail: ka_satka@inbox.ru

Развитие современной техники требует создания новых конструкционных и функциональных материалов, способных выдерживать действие высоких температур и агрессивных сред. Огромное фундаментальное и прикладное значение имеют материалы, содержащие наночастицы металлов, поскольку физико-химические свойства таких материалов значительно отличаются от свойств тех же материалов в массивной форме, например магнитные свойства [1]. Для практического применения представляют интерес стеклоуглеродные материалы с распределенными в них наночастицами металлов, которые используют в качестве катализаторов, магнитных и фильтровальных материалов, адсорбентов, мембран, электродов в топливных ячейках [1–11].

Представленная работа заключалась в получении стеклоуглеродных материалов на основе тройной системы (фурфуриловый спирт / триэтиленгликоль / полиэтилен-10-гликолевого эфира изооктилфенола) с одновременным модифицированием исходных материалов растворами солей металлов и в последующем исследовании свойств полученных образцов. Для проведения исследований разработана методика синтеза стеклоуглеродных наноматериалов, модифицированных металлами; проведен синтез образцов с добавками солей металлов (Fe, Co, Cu, Ni); проанализирована усадка и потеря массы образцов, исследована адсорбционная способность образцов, получены данные рентгенофазового анализа, изучена структура образцов с помощью растрового электронного микроскопа.

Полимеризацию фурфурилового спирта $C_5H_6O_2$ (ФС) проводили в растворе с добавлением триэтиленгликоля $H(OCH_2CH_2)_3OH$ (ТЭГ) в качестве разбавителя и полиэтилен-10-гликолевого эфира изооктилфенола $C_8H_{17}C_6H_4O[C_2H_4O]_{10}H$ (ОП-10) в качестве поверхностно-активного вещества для создания однородной структуры [12, 13]. Для катализа реакции поликонденсации ФС добавляли соляную кислоту. Модифицирование системы проводили добавлением солей металлов ($NiCl_2 \cdot 6H_2O$; $CoCl_2 \cdot 6H_2O$; $CuCl_2 \cdot 2H_2O$; $Fe(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$) в количестве 0,5 и 2,0 масс.% металла в расчете на массу прокаленного стеклоуглерода.

Согласно ранее проведенным исследованиям [13], выбраны четыре состава, при которых образуется биконтинуальная структура в виде связанной трехмерной сетки из капель полимера размером от 0,3 до 1,5 мкм (рис. 1*а, б*):

1 – 35,00% ФС, 32,50% ТЭГ, 32,50% ОП-10 (9 шт.);

2 – 35,00% ФС, 16,25% ТЭГ, 48,75% ОП-10 (9 шт.);

3 – 25,00% ФС, 37,50% ТЭГ, 37,50% ОП-10 (9 шт.);

4 – 25,00% ФС, 18,75% ТЭГ, 56,25% ОП-10 (9 шт.).

Исходные растворы солей:

$NiCl_2 \cdot 6H_2O$ (87,2 г/100 г $H_2O$);

$CoCl_2 \cdot 6H_2O$ (80,6 г/100 г $H_2O$);

$CuCl_2 \cdot 2H_2O$ (79,8 г/100 г $H_2O$);

$Fe(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$ (25,4 г/100 г $H_2O$).

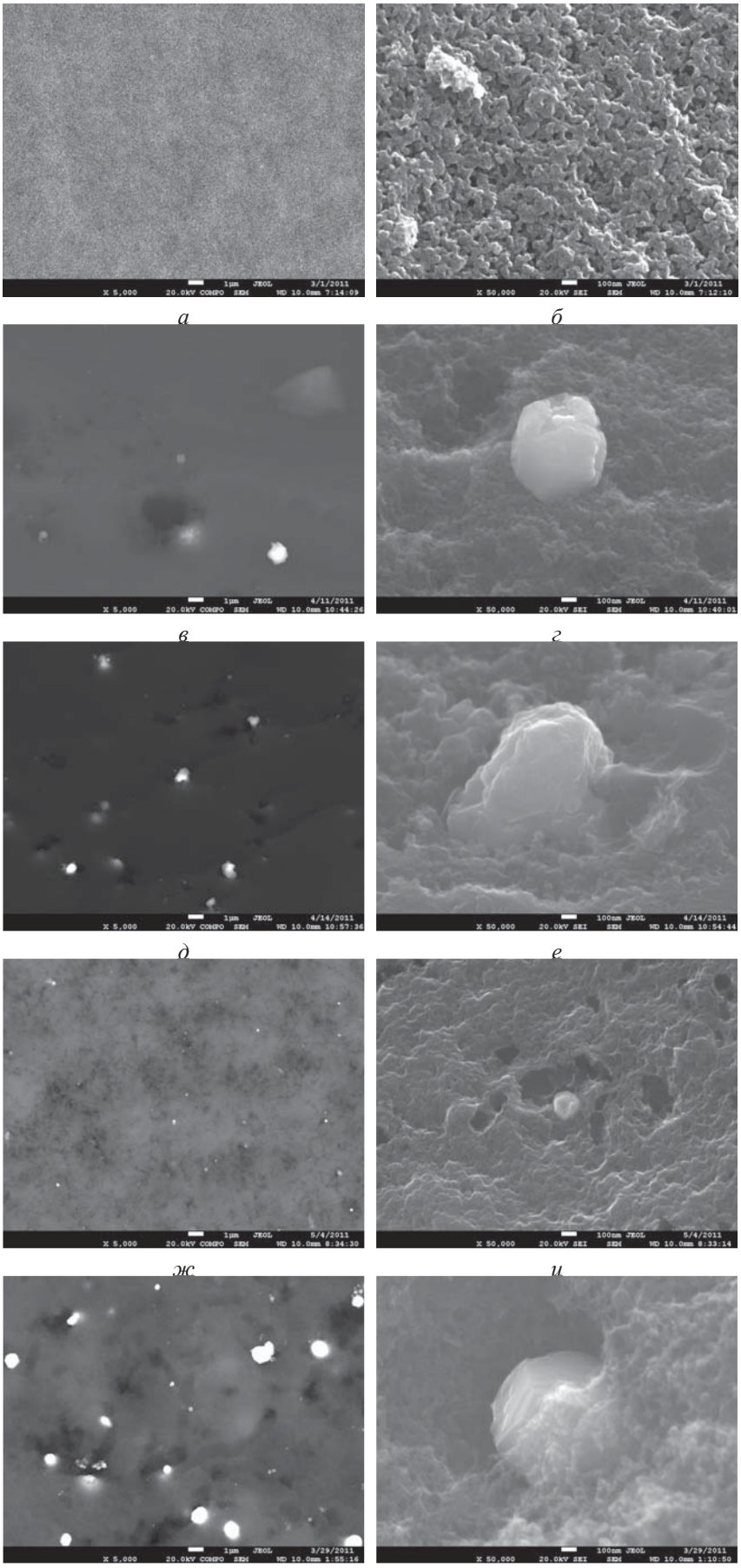



Рис. 1. Изображения образцов стеклоуглеродных материалов
(растровая электронная микроскопия)

После того, как образцы полимеризовались при комнатной температуре (2 суток), их подвергали нагреванию в сушильном шкафу и выдерживали при температурах 60°С, 90°С, 130°С, 160°С, 180°С и 200°С в течение 7 ч, затем подвергали прокалке в печи без доступа кислорода (в засыпке из сажи в тигле с лабиринтным затвором) со скоростью 50°С/ч до 970°С и выдерживали при этой температуре в течение часа. Выбранные мягкие условия сушки позволили избежать деформации и разрушения образцов. В результате термообработки получены твердые образцы черного цвета.

При термообработке происходила линейная усадка и потеря массы образцами (табл. 1). Линейная усадка при нагревании до 200°С больше у образцов с большим содержанием ФС, следовательно, можно предположить, что при данной температуре основным фактором, обуславливающим потерю массы и усадку, является процесс поликонденсации ФС и испарения воды. Возможно, также на данном этапе происходит и частичное испарение ТЭГ, так как потеря массы больше у образцов с большим содержанием ТЭГ по отношению к ОП-10.

***Таблица 1***

**Линейная усадка и потеря массы образцов при термообработке**

| Базовый состав | Линейная усадка при нагреве от 20°С до 200°С, % | Потеря массы при нагреве от 20°С до 200°С, % | Линейная усадка при нагреве от 200°С до 970°С, % | Потеря массы при нагреве от 200°С до 970°С, % |
|---|---|---|---|---|
| 1 | 16,46 | 25,39 | 31,70 | 82,04 |
| 2 | 16,73 | 18,05 | 33,80 | 84,58 |
| 3 | 14,40 | 26,01 | 47,70 | 85,55 |
| 4 | 14,23 | 17,40 | 45,98 | 87,99 |

На этапе прокалки от 200°С до 970°С основной вклад в усадку и потерю массы вносит процесс испарения ТЭГ и ОП-10. Так, при большем изначальном содержании ФС усадка меньше, а чем больше наполнителей (ОП-10 и ТЭГ), тем больше потеря массы.

Исследование морфологии образцов проведено с помощью растрового электронного микроскопа Jeol JSM-7001F. Для этого образцы раскалывались в агатовой ступке, после чего на электропроводную подложку наклеивались их фрагменты размером до 5 мм, свежим сколом вверх. Результаты микроскопии образцов представлены на рис. 1: *а, в, д, ж, к* – с увеличением ×5 000; *б, г, е, и, л* – с увеличением ×50 000;

*а, б* – 35,00 масс. % ФС; 32,50 масс. % ТЭГ; 32,50 масс. % ОП-10; без добавок металлов;

*в, г* – 35,00 масс.% ФС; 16,25 масс.% ТЭГ; 48,75 масс.% ОП-10; 0,5 масс.% Cu;

*д, е* – 25,00 масс.% ФС; 37,50 масс.% ТЭГ; 37,50 масс.% ОП-10; 2,0 масс.% Co;

*ж, и* – 25,00 масс.% ФС; 18,75 масс.% ТЭГ; 56,25 масс.% ОП-10; 0,5 масс.% Ni;

*к, л* – 35,00 масс.% ФС; 16,25 масс.% ТЭГ; 48,75 масс.% ОП-10; 2,0 масс.% Fe.

На общем фоне зернистой структуры стеклоуглерода можно наблюдать включения округлой или ограненной равноосной формы диаметром 0,02–3 мкм как на поверхности, так и в монолитной части стеклоуглерода. С помощью рентгенофлуоресцентного энергодисперсионного анализатора Oxford INCA X-max 80, присоединенного к электронному микроскопу, определяли элементный состав стеклоуглеродных образцов, который показал, что данные включения образованы либо металлами, либо оксидами металлов. Средний элементный состав образцов (по трем измерениям в разных областях образцов по площади 0,1–1,5 мм$^2$) приведен в табл. 2.

*Таблица 2*

**Средний элементный состав синтезированных образцов, масс. %**

| Образцы | C | O | Na | Al | Si | P | S | K | Fe | Co | Ni | Cu | Cl | Итог |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| Без металлов | 92,04 | 7,72 | 0,055 | 0,01 | 0,025 | 0,025 | 0,01 | 0,01 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0,005 | 100 |
| С металлами | 90,171 | 8,485 | 0,059 | 0,011 | 0,134 | 0,040 | 0,022 | 0,005 | 0,341 | 0,237 | 0,223 | 0,153 | 0,012 | 100 |

Как видно из табл. 2, в стеклоуглеродной матрице присутствуют лишь следовые количества примесей (Na, Al, Si, P, S, K, Cl). Вероятно, одним из источников примесей являются соли металлов, так как видна разница в количестве примесей в образцах с добавлением солей и без них. Источником части загрязнений, возможно, является сажа, которая использовалась в качестве засыпки для защиты образцов при прокаливании в муфельной печи. Самые загрязненные образцы относятся к составу 4, имеющему максимальное содержание поверхностно-активного вещества ОП-10, что косвенно свидетельствует и о том, что он так же является одним из источников данных примесей.

Чтобы определить, в какой форме находятся металлы, образцы исследовали на рентгеновском дифрактометре Rigaku Ultima IV. Результаты обработки дифрактограмм представлены в табл. 3.

*Таблица 3*

**Фазовый состав металлсодержащих включений**

| Исследуемые образцы | Фаза и её количество | |
|---|---|---|
| С добавлением соли никеля (2,0 масс.%) | Ni | 50 масс.% |
| | NiO | 50 масс.% |
| С добавлением соли меди (2,0 масс.%) | Cu | 1 масс.% |
| | CuO | 99 масс.% |

Обнаружено что металлы находятся в двух формах: свободных металлов и оксидов. Для образцов с добавлением никеля доля восстановленного металла составляет 50 масс.%, а для образцов с добавлением меди – около 1 масс.%. Это может быть связано с более мелкодисперсным выделением соединений никеля из растворов, которые впоследствии быстрее подверглись восстановлению. Железо- и кобальтсодержащие включения образцов по фазовому составу частиц близки к никельсодержащим.

Сопоставив результаты микроскопирования (размера металлических частиц) с результатами элементного анализа и рентгенографии можно сделать вывод, что оксиды металлов в виде частиц 1–10 мкм и выдержке длительностью 1 ч при 970°С не полностью восстанавливаются до металла, тогда как нанодисперсные частицы, включенные в матрицу стеклоуглерода, скорее восстанавливаются до металла.

Для определения адсорбционных свойств измерена адсорбция паров бензола стеклоуглеродными образцами с добавлением металлов и без них (методика приведена в работе [13]). Величины адсорбции представлены на рис. 2.

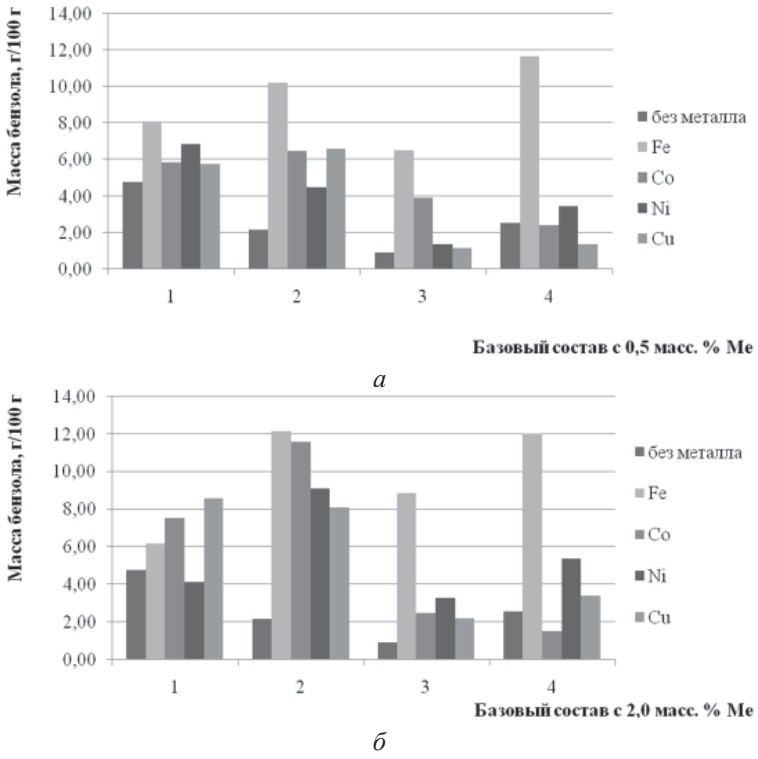



Рис. 2. Величина адсорбции паров бензола при насыщении составов с содержанием металлов 0,5 масс.% (*а*) и 2,0 масс.% (*б*)

Образцы, в которые добавлялись соли металлов, имеют более высокие величины адсорбции, чем образцы стеклоуглерода без добавок (в 2–5 раза). Это может быть объяснено влиянием соли металла на структуру образцов на стадии полимеризации, а также большей степени активации образцов активными газами ($NO_2$, NO, HCl, H2O), выделяющимися при прокаливании в результате термолиза солей металлов.

Образцы с добавкой Fe имеют большую величину адсорбции, в 3–5 раз превышающую адсорбцию образцов без добавок. Образцы, с хлоридами Co, Ni и Cu – величину адсорбции чуть меньшую, чем с добавками Fe, и так же превышающую адсорбцию образцов без добавок (в 2–4 раза).

По результатам адсорбции оценена удельная площадь поверхности материалов (табл. 4). Сопоставление этих расчетов с результатами электронной микроскопии показывает, что более развитая поверхность характерна для образцов с мелкозернистой структурой.

***Таблица 4***

**Средний размер пор и зерен образцов четырех составов и их удельной площади поверхности**

| Базовый состав | | Размер микропор стеклоуглерода, нм | Размер зерен стеклоуглерода, нм | Удельная площадь поверхности, $м^2/г$ |
|---|---|---|---|---|
| 1 | Без металлов | 60 | 100 | 122 |
| | С металлами | 150 | 105 | 169 |
| 2 | Без металлов | 105 | 110 | 55 |
| | С металлами | 85 | 65 | 219 |
| 3 | Без металлов | 55 | 100 | 24 |
| | С металлами | 65 | 70 | 95 |
| 4 | Без металлов | 15 | 20 | 65 |
| | С металлами | 35 | 35 | 132 |

## ВЫВОДЫ

Согласно электронномикроскопическим измерениям и величине адсорбции паров бензола, полученные стеклоуглеродные композиты могут быть отнесены к мезопористым наноматериалам, показано равномерное распределение частиц Fe, Co, Ni и Cu и их окислов размером от 20 нм до 5 мкм в стеклоуглеродной матрице.

Обнаружено, что оксиды металлов в виде частиц 1–5 мкм не полностью восстанавливаются до металла, в отличие от более мелких наноразмерных частиц, включенных в матрицу стеклоуглерода.

Выявлено увеличение адсорбционной емкости образцов (до 5 раз) при их модифицировании солями металлов.

## ЛИТЕРАТУРА


1. **Kopelevich Y., Esquinazi P.** // Journal of Low Temperature Physics. 2007. V. 146. P. 629.
2. **Zhang D.-Y., Ma Z.-F., Wang G. et al.** // Catal. Lett. 2008. V. 122. P. 111–114.
3. **Zanto E.J., Al-Muhtaseb S.A., Ritter J.A.** // Ind. Eng. Chem. Res. 2002. V. 41. P. 3151–3162.
4. **Chung D.D.L.** // J. Materials Science. 2004. V. 39. P. 2645–2661.
5. **Фиалков А.С.** Углерод, межслоевые соединения и композиты на его основе. М.: Аспект Пресс. 1997. 718 с.;
   **Fialkov A.S.** Uglerod, mezhsloevye soedinenija i kompozity na ego osnove. M.: Aspekt Press. 1997. 718 p. (in Russian).
6. **Цодиков М.В., Передерий М.А., Карасева М.С.** // Российские нанотехнологии. 2006. Т. 1. № 1. С. 52–65;
   **Tsodikov M.V., Perederiy M.A., Karaseva M.S.** // Rossiyskie nanotehnologii. 2006. V. 1. N 1. P. 52–65 (in Russian).
7. **Moreno-Castilla C., Rivera-Utrilla J., Carrasco-Marin F. et al.** // Langmuir. 1997. N 13. P. 5208–5210.
8. **Viswanathan B., Indra Neel P., Varadarajan T.K.** Methods of Activation and Specific Applications of Carbon Materials. Indian Institute of Technology. Madras: Indian institute of technology. 2009. 160 p.
9. **Чвалун С.Н.** // Природа. 2000. № 7. С. 22–30;
   **Chvalun S.N.** // Priroda. 2000. N 7. P. 22–30 (in Russian).
10. **Leibler L.** // Macromolecules. 1980. N 13. P. 1602–1617.
11. **Ильин А.П., Коршунов А.В., Толбанова Л.О.** // Известия Томского Политехнического Университета. 2009. Т. 314. № 3. С. 35–40;
    **Ilin A.P., Korshunov A.V., Tolbanova L.O.** // Izvestiya Tomskogo Politehnicheskogo Universiteta. 2009. V. 314. N 3. P. 35–40 (in Russian).
12. **Галимов Д.М., Жеребцов Д.А., Дьячук В.В., Михайлов Г.Г.** // Перспективные материалы. 2012. № 2. С. 83–89;
    **Galimov D.M., Zherebtsov D.A., Dyachuk V.V., Mikhailov G.G.** // Perspektivnye materialy. 2012. N 2. P. 83–89 (in Russian).
13. **Жеребцов Д.А., Сапожников С.Б., Галимов Д.М. и др.** // Вестник Южно-Уральского государственного университета. 2014. Т. 6. С. 28–33;
    **Zherebtsov D.A., Sapozhnikov S.B., Galimov D.M. i dr.** //Vestnik Yuzhno-Uralskogo gosudarstvennogo universiteta. 2014. V. 6. P. 28–33 (in Russian).

# ИЗУЧЕНИЕ ПРОЦЕССОВ АДСОРБЦИИ И ДЕСОРБЦИИ ФЕНОЛА НА УГЛЕРОДНОЙ ПОВЕРХНОСТИ

**Солдатов А.И.**
(ФГБОУ ВПО «Южно-Уральский государственный университет» (национальный исследовательский университет), г. Челябинск, Россия)
e-mail: bgd-susu@yandex.ru

Адсорбционное взаимодействие фенола с углеродными материалами характерно для самых различных технологических и экологических процессов:

- производство углеродных композитов;
- производство конструкционных изделий;
- процессы очистки сточных вод от фенола и т. д.

И хотя существует огромное число отечественных и зарубежных исследований по изучению этих процессов, до сих пор не выработаны принципы выбора и подготовки углеродных сорбентов позволяющие достичь наиболее полного взаимодействия адсорбированных молекул с углеродной поверхностью [1–3].

При использовании углеродных сорбентов в экологических целях важен не только процесс адсорбции, но не меньшее значение играет и возможность регулирования процесса десорбции при регенерации сорбента для повторного использования.

Целью данной работы являлось определение факторов, влияющих на процессы адсорбционного взаимодействия между фенолом и поверхностью углеродного сорбента.

В работе использовались семь марок углеродных сорбентов, отличающихся по исходному сырью и способу активации – Бурый уголь Челябинского бассейна (БУ), сульфоуголь (СУ), Древесный уголь (ДрУ), промышленные активные угли марок АГ-2 и ОУ-А. Структура и свойства поверхности изучаемых материалов оценивались стандартными методами [4–6] по следующим показателям: удельная поверхность, содержание кислотных и карбонильных групп, восстанавливающая способность, pH водной вытяжки.

Адсорбция фенола на углеродной поверхности проводилась в стационарных условиях (концентрация фенола 0,1 моль/л, температура 25°С, время адсорбции 1 ч) из водного раствора или аммиачно-ацетатного буфера. Показатель адсорбции определялся из разности концентраций фенола до и после адсорбции в пересчете на единичный фрагмент поверхности. Концентрация фенола определялась флюориметрическим методом на «Флюорат-02-2М».

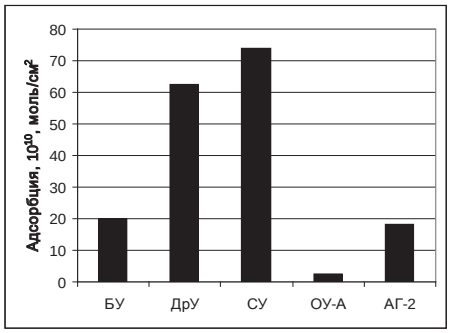



Рис. 1. Показатель адсорбции фенола на единичном фрагменте поверхности углеродных материалов

Десорбция фенола с поверхности сорбента производилась экстракцией 0,1 н. водным раствором NaOH (температура 25°С, время десорбции 1 ч). Степень экстракционного извлечения оценивали исходя из концентрации фенола в экстракте и показателя адсорбции.

При проведении исследований было установлено, что имеется прямая зависимость между показателем адсорбции фенола на единичном фрагменте поверхности и содержанием на нем карбонильных групп (табл. и рис. 1). Таким образом, можно предположить, что первичными адсорбционными центрами на углеродной поверхности для молекул фенола являются именно карбонильные группы.

*Таблица*

**Характеристики структуры поверхности углеродных сорбентов**

| Сорбент | Плотность, г/см$^3$ | $S_{удельн}$, см$^2$/г | Карб.гр, $10^7$, моль/см$^2$ | Кисл.гр, $10^3$, моль/см$^2$ | pH водной вытяжки | Вост. способн., $10^7$, моль/см$^2$ |
|---|---|---|---|---|---|---|
| БУ | 1,8334 | 5301,0 | 0,19 | 25,7 | 6,05 | 0,145 |
| ДрУ | 1,5528 | 5684,1 | 0,97 | 2,1 | 3,50 | 0,414 |
| СУ | 1,7467 | 3901,8 | 2,95 | 25,9 | 2,25 | 1,541 |
| ОУ-А | 1,9489 | 25086,3 | 0,01 | 0,5 | 6,80 | 0,116 |
| АГ-2 | 1,7112 | 19712,1 | 0,03 | 0,6 | 8,95 | 0,568 |

В пользу этого предположения говорит и тот факт, что при изменении pH раствора, из которого удаляется фенол изменяется и показатель адсорбции для одного и того же углеродного материала. Причем, наибольшая величина показателя адсорбции для всех исследуемых материалов наблюдается для растворов, имеющих pH в районе 2,0, а наименьшая величина показателя адсорбции показателя для всех исследуемых материалов наблюдается для растворов, имеющих pH в районе 12,0. Соотношение между показателями наилучшей и наихудшей адсорбций для одного и того же углеродного материала может достигать 17 раз. Эти результаты позволяют предположить, что фенол лучше адсорбируется в протонированной форме в виде $PhOH_2^+$, а в ионной форме в виде $PhO^-$ адсорбируется гораздо хуже. Именно протонированная форма будет легко образовывать комплекс с карбонильными группами поверхности, тогда как ионная форма такого комплекса не образует [2, 7].

Для изучения процессов десорбции было выбрано два сорбента, которые характеризуются различными показателями адсорбции фенола: СУ – как один из наилучших сорбентов из числа исследуемых и АГ-2 – как один из худших сорбентов.

При этом оценивалось влияние времени условий хранения сорбента перед регенерацией (под слоем воды и в сухом состоянии).

При хранении насыщенного фенолом сорбента под слоем воды доля извлечения фенола в течение времени хранения до 144 ч не изменяется.

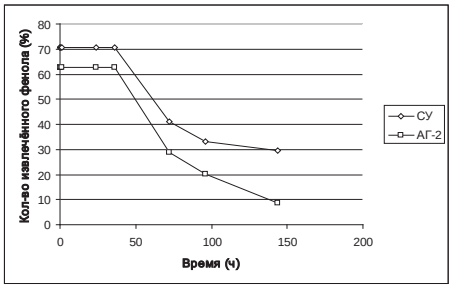



Рис. 2. Изменение доли извлечённого фенола с увеличением времени выдержки сухого сорбента после проведения адсорбции

При хранении сорбента в сухом состоянии в течение первых 36 ч после завершения адсорбции количество фенола, переходящего в раствор щёлочи, остается практически постоянным для обоих видов исследуемых сорбентов и соответствует доле извлекаемого фенола при хранении под слоем воды. Дальнейший рост времени выдержки сухого сорбента ведет к снижению степени извлечения адсорбированного фенола и через 144 часа доля извлечения снижается в 3–8 раз (рис. 2).

Анализ результатов по десорбции фенола свидетельствует, что при длительном хранении сорбента в сухом состоянии в адсорбированном слое происходит некая перестройка, которая не позволяет в дальнейшем десорбировать фенол, тогда как при хранении сорбента под слоем воды, видимо за счет постоянного динамического процесса адсорбции-десорбции фенола такой перестройки не происходит [2, 7].

## ЛИТЕРАТУРА


1. **Тарковская И.А., Ставицкая С.С.** // Журн. Рос. Хим. об-ва им. Д.И.Менделеева. 1995. Т. 39. № 2. С. 44–51.

2. **Солдатов А.И.** // Вестн. Челяб. ун-та. Сер. 4. Химия. 2001. № 1. С. 155–163.
3. **Кельцев Н.П.** Основы адсорбционной техники. М.: Химия. 1984. 592 с.
4. **Кинле Х., Бадер Э.** Активные угли и их промышленное применение. Л.: Химия. 1984. 216 с.
5. Практическое руководство по методам контроля качества сырья для производства углеграфитовых материалов. М.: МЦМ СССР. 1982. 144 с.
6. **Boehm H.P.** // Carbon. 2002. V. 40. N 2. P. 145–149.
7. **Вартапетян Р.Ш., Полищук А.М.** // Успехи химии. 1995. Т. 64. № 11. С. 1055–1072.

# СТАНДАРТЫ ПРОИЗВОДСТВА ДЕТОНАЦИОННЫХ АЛМАЗОВ – МЕТОД ИХ БЫСТРОЙ ИНТЕГРАЦИИ

**Ставрев С.Я.**
(Институт космических исследований и технологий Болгарской академии наук,
г. София, Болгария)
e-mail: prof.stavrev@gmail.com

В докладе анализируются внутренние правила оценки физико-механических свойств детонационных наноалмазов и стандартов их производства. Рассматривается опыт и исследования, проведенные в этой области научно-исследовательскими и разрабатывающими институтами, а также частными компаниями, чья информация находится в открытом доступе. Подчеркивается, что отсутствие стандартов производства приводит к тому, что любой, кто занимается синтезом, исследованием и применением наноалмазов должен начинать работу с нуля. Обобщены и показаны основные требования к характеристикам наноалмазов по международной системе единиц СИ, к физико-механическим и другим свойствам, а также к масштабированию и калибровке инструментов, необходимых для измерений. Решение этих вопросов через развивающиеся совместные проекты – одна из главных задач, стоящих перед Научным Советом по наноалмазам и наноуглероду. В докладе будут рассмотрены различные этапы, сроки, и способы организации по созданию наноалмазов.

# УГЛЕРОДНЫЕ МАТЕРИАЛЫ В АТОМНОЙ ПРОМЫШЛЕННОСТИ

**Тананаев И.Г., Сарычев Г.А.**
(ФГАОУ ВПО «Национальный исследовательский ядерный университет «МИФИ»,
г. Москва, Россия)
e-mail: geokhi@mail.ru

Углерод, известный человечеству с древнейших времен, широко применяется в атомной промышленности. Графит стал основой для создания первых ядерных «котлов», которые первоначально были использованы для наработки ядерных компонентов. Однако в последнее время были открыты новые модификации углерода, обладающие уникальными свойствами (мезопористые угли, углеродные нанотрубки, фуллерены, графен и др.), которые также активно применяются в атомной энергетике.

Получены и охарактеризованы перспективные высокопористые угли, получаемые методом электронно-лучевой конверсии лигноцеллюлозных композиций пучком ускоренных электронов (линейный ускоритель УЭЛВ-10-10Т, энергия 8 МэВ, ток пучка ≤800 мкА, мощность доз 2,1 кГр/с). Показано, что при использовании электронно-лучевого режима обработки материала он сохраняет структуру фибрилл, упрочняет и увеличивает его свободную поверхность и сорбционную ёмкость. Определена поглощающая способность нанопористых углей по отношению к загрязненным тритием и альфа-излучающими радионуклидами вакуумным маслам ВМ-1, ВМ-4, составляющая величину до 19,5 г/г. Установлено, что при иммобилизации высокопористого активного угля, содержащего 25% (объемн.) ВМ-1, в эпоксидную или цементную матрицу получаются плотные (прочность на сжатие >570 кг/см$^2$) блоки, обладающие низкой степенью выщелачивания масла (<0,01%) и скоростью его выщелачивания при контакте с водой (<1·10$^{-5}$ г/см$^2$·сут). Показано, что кроме вакуумных масел, упомянутые угли могут быть эффективно применены для иммобилизации отработавших экстрагентов (ТБФ, продуктов деструкции), а также сцинцилляционных коктейлей, органических разбавителей, продуктов нефтяной промышленности.

Подвергнутый термообработке при 900–1500°С графит в определенных условиях приобретает форму «раскрытых лепестков» с сотовой микроструктурой. Образующийся материал – пенокорунд – также был использован для локализации тритийсодержащего вакуумного масла в цементные композиции, сорбированные пенографитом. Показано, что полученные композиты обладают высокой удерживающей способностью по отношению к выщелачиванию трития при контакте матрицы с водой: эффективные коэффициенты диффузии трития имеют порядок от 10$^{-15}$ до 10$^{-16}$ м$^2$/с.

Среди материалов, построенных из атомов углерода, особое место занимает так называемый активный углерод, или «пористый углеродный материал» (ПУМ). Поры различают по размерам на микропоры (<2 нм), мезопоры (2–50 нм) и макропоры (>50 нм). Благодаря наличию пор ПУМ имеют развитую поверхность и способны адсорбировать жидкости, газы и аэрозоли, в том числе, радиоактивные.

Обнаружено, что в ряду перспективных углеродных материалов большой интерес вызывают углеродные нанотрубки (УНМ) – одномерные наномасштабные нитевидные образования поликристаллического графита в виде порошка. Их основные особенности состоят в большой поверхности, устойчивости в растворах кислот, щелочей, растворителях, высокой сорбционной способностью, хорошими кинетическими свойствами, легкостью регенерации после извлечения, возможностью модифицирования с целью повышения сорбционной емкости и избирательности извлечения, получения композиционных материалов. Была разработана технология иммобилизации органических радиоактивных отходов на матрице углеродных нановолокон (торговая марка «Таунит», ООО «НаноТехЦентр», г. Тамбов, Россия). Синтезированы, испытаны и внедрены композиционные неорганические сорбенты, содержащие ферроцианиды калия-железа(III) (ФЖ-Т); калия-никеля (ФН-Т); а также диоксид марганца (ДМ-Т) на платформе «Таунита». Показано, что коэффициенты распределения Cs-

137, Sr-90 при сорбции на указанных материалах из модельных технологических растворов с pH от 1 до 9 превышают величину $10^4$ $см^3/г$, что выше, чем при сравнении с промышленно выпускаемым российским сорбентом марки МДМ.

Синтезированы твердофазные экстрагенты на основе УНМ «Таунит», модифицированный фосфорорганическими экстрагентами (дибутилкарбамоил метилфосфиноксид, трибутилфосфат, триоктилфиноксид) и ионными жидкостями ($[P^+(C_6H_{13})_3(C_{14}H_{29})]Cl^-$, TS-Specific IL – имидозолиевая ионная жидкость, содержащая бидентатные карбомоилметилфосфорильные группы). Показана возможность использования УНМ «Таунит» в качестве эффективной матрицы для получения материалов с улучшенными сорбционными свойствами. Так, при использовании сорбента на основе УНМ «Таунит» с закрепленной $[P^+(C_6H_{13})_3(C_{14}H_{29})]Cl^-$ достигается количественное извлечение Pu(IV) из 3М $HNO_3$ и благородных элементов из растворов HCl. Изучены сорбционные свойства указанных твердофазных экстрагентов по отношению к радионуклидам, определены условия сорбционного концентрирования и извлечения U(VI), Np(V), Pu(IV), Am(III), Eu(III) из растворов 3М $HNO_3$. Показано, что для группового извлечения Am(III) и Eu(III) предпочтительно использовать УНМ «Таунит», содержащий КМФО (коэффициент распределении, Кр ~$5\times10^4$ мл/г), а для U(VI), Np(V) и Pu(IV) – УНТ «Таунит», содержащий ТОФО (Кр ~$2\times10^4$ мл/г). Полученные данные по получению и сорбционным свойствам модифицированных УНМ «Таунит» могут быть использованы для разработки способов концентрирования и разделения актинидов и лантанидов для конкретных условий.

Разработаны эффективные методы сорбционного концентрирования, извлечения опасных долгоживущих радионуклидов из сложных природных и техногенных объектов с последующей их локализацией с применением оксида графена – перспективного углеродного материала, обладающего аномальными значениями удельной поверхности. Изучена кинетика сорбции Th(IV), Pu(IV), Am(III), Eu(III), U(VI), Sr(II), Tc(VII) и Np(V) на оксиде графена в зависимости от различного времени контакта фаз, pH и концентрациях сорбата. Показано, что равновесие в системе устанавливается уже в течение первых 5 мин взаимодействия даже при низких концентрациях материала (0,1 г в 1 л) в растворе. При этом для всех исследованных радионуклидах обнаружена S-образная зависимость, характерная для сорбции катионов (за исключением Tc(VII) существующего в виде аниона). Обнаружено, что максимумы сорбции катионов оксидом графена достигаются при различных величинах pH, что позволяет осуществить селективное их извлечение. Например, при pH 1,5 количественно выделяются катионы Th(IV) и Pu(IV), при pH 2,3 – Am(III) и Eu(III) и т. д., тогда как другие из перечисленных выше катионов остаются в растворе.

В настоящее время в России ведется масштабная работа по утилизации артиллерийских снарядов, за которой стоит высвобождение большого количества взрывчатых веществ. В России разработаны технологии получения «детонационных» наноалмазов с содержанием алмазной фазы: 98%, размера первичных частиц от 4 до 6 нм, плотности 3,48 $г/см^3$ и удельная поверхность от 400 $м^2/г$. Они могут быть применены не только в качестве катализаторов, зародышей для выращивания алмазных пленок присадок к автомобильным маслам, гальваническим покрытиям и полировальным композициям, но и в качестве коллекторов для иммобилизации радионуклидов из различных техногенных жидкихз отходов. Показано, что из загрязненных радионуклидами растворов 1М $NaClO_4$ на образцах детонационных наноалмазах с Кр от $10^3$ до $10^4$ $см^3/г$ количественно извлекаются такие радионуклиды, как радиоцезий, радиостронций, Am(III), Th(IV), Np(V), Eu(III), U(VI) и некоторые др.

Фуллерены образуют устойчивые летучие комплексы с трансурановыми элементами. При использовании фуллеренов возможно разработать эффективный способ разделения элементов за счет летучести образующихся соединений. Сегодня фуллерены используют для меток $^3He$ или $^{129}Xe$ в ЯМР-спектроскопии для исследования биологических процессов в живом теле. Фуллерены, используют для производства водорастворимых меток для магниторезонансных исследований человеческого тела: $Gd@C_{82}$ или $Gd@C_{60}$, а также $Gd@C_{60}[C(COONa)_2]_{10}$).

# АНОДНОЕ ПЕРЕОКИСЛЕНИЕ БИСУЛЬФАТА ГРАФИТА

**Тимофеева Н.В., Краснов В.В, Финаенов А.И., Медведева М.В.**
(Энгельсский технологический институт (филиал) ФГБОУ ВПО «Саратовский государственный технический университет им. Гагарина Ю.А.,
г. Энгельс, Саратовская обл., Россия)
e-mail: carbon@techn.sstu.ru

Акцепторное соединение внедрения графита – бисульфат графита (БГ) является наиболее изученным соединением и промышленно используются как промежуточный продукт для получения терморасширенного графита (ТРГ). Основной способ получения БГ основан на химическом интеркалировании графита в концентрированной серной кислоте с введением в реакционную среду сильных окислителей ($KMnO_4$, $K_2Cr_2O_7$, HNO3, $H_2O_2$ и др.) [1]. Роль окислителя заключается в адсорбции на частицах графита с последующим поглощением свободных электронов углеродных слоев графита, и создании на них распределенных положительных зарядов. Нейтрализация графитовой матрицы осуществляется втягиванием в межслоевые пространства анионов кислоты с образованием соединения состава $C_{24n}^{+}\cdot HSO_4^{-}\cdot 2H_2SO_4$, где n – номер ступени внедрения [2].

Описанный механизм образования БГ можно реализовать и при анодной поляризации (окислитель) графита. В отличие от химического синтеза электрохимический способ менее производителен и требует более сложного оборудования, но высокой степенью управляемости и возможностью получать соединения с заданными свойствами. Анодный синтез также обеспечивает высокую степень чистоты БГ и получение перекислённых соединений (ПБГ) [3].

Бисульфат графита классического вышеприведенного состава терморасширяется при быстром нагреве до 600°С и выше с образованием ТРГ с насыпной плотностью 2–10 г/дм$^3$ в зависимости от ступени внедрения (химический способ). Анодное получение БГ того же состава и при тех же условиях термообработки дает снижение $d_{трг}$ на 20–30% [4]. ПБГ способом терморасширяться при 180-250°С с образованием ТРГ с насыпной плотностью в 1–2 г/дм$^3$ и менее. Подобные свойства ПБГ не только дают энергетические выгоды, но и значительно расширяют его области применения, в частности использования в композитах с полимерной матрицей [5].

Анодное переокисление бисульфата графита возможно реализовать в концентрированной $H_2SO_4$ (>90%) в интервале потенциалов 1,5–2,0 В относительно ртутно-сульфатного электрода сравнения с сообщением удельной емкости более 400 мА·ч/г графита. В этом случае процесс переокисления после образования БГ первой ступени протекает за счет депротонизации интеркалята:

$$C_{24n}^{+}\cdot HSO_4^{-}\cdot 2H_2SO_4 \Rightarrow C_{12}^{+}\cdot 2HSO_4^{-}\times H_2SO_4 + H^{+} + e, \quad (1)$$

$$C_{24n}^{+}\cdot HSO_4^{-}\cdot 2H_2SO_4 \Rightarrow 3(C_8 + HSO_4^{-}) + 2H^{+} + 2e \quad (2)$$

или за счет демиризации ионов:

$$C_{24n}^{+}\cdot HSO_4^{-}\cdot 2H_2SO_4 \Rightarrow C_{24n}^{+}\cdot 0{,}5S_2O_8^{-}\cdot 2H_2SO_4^{-} + H^{+} + e. \quad (3)$$

Подобные ПБГ обнаруживают частичную деформацию планарных углеродных слоев графита, но для этого требуется удельное количество электричества не менее 500–600 мА·ч/г графита. При таких условиях ПБГ способен терморасширяться при 200–250°С.

Уменьшение $C_{H2SO4}$ до 80–60% снижает потенциал анодной обработки графита для получения ПБГ и удельную емкость до 250–300 мА·ч/г. При этом степень терморасширения возрастает. Подобный факт можно объяснить лишь участием молекул $H_2O$ в процессах интеркалирования:

$$24nC+(3-x)H_2SO_4+xH_2O \Rightarrow C_{24n}^{+}\cdot HSO_4^{-}\times(2-x)H_2SO_4^{-}\cdot xH_2O+H^{+}+e \quad (4)$$

или

$$24nC+(3-x-y)H_2SO_4+(x+y)H_2O \Rightarrow C_{24n}^{+}\cdot(1-y)HSO_4^{-}\times yOH^{-}\cdot(2-x)H_2SO_4^{-}\cdot xH_2O+H^{+}+e. \quad (5)$$

Согласно нашим предположениям, соединения, полученные по реакциям (4), (5), занимают промежуточное по составу положение между БГ и окисью графита ($S_2O_8(OH)_2$). Они характеризуются образованием ковалентных связей между атомами углерода и кислорода в составе гидроксил ионов и молекул воды. Именно наличие подобного взаимодействия приводит к снижению пороговой температуры терморасширения соединений. Так в 70% $H_2SO_4$ уже при Q = 100 мА·ч/г термообработки при 250°С дает получение ТРГ с плотностью 23–26 г/дм$^3$, при увеличении емкости до 300 мА·ч/г $d_{трг}$ снижается до 2,5–3,5 г/дм$^3$.

Снижение температуры вспенивания объясняется тем, что при температурах 150–160°С на термограммах сканирующей калометрии обнаруживается экзотермический эффект, площадь, которого зависит от Q. Данный экзоэффект приводит к быстрому саморазогреву за счет теплового потока изнутри графитовых частиц, что обеспечивает высокую степень терморасширения.

Приведенные исследования показывают, что одностадийное анодное переокисление БГ в электролитах на основе $H_2SO_4$ с содержанием воды 20% и более позволяет получать переокисленные бисульфаты графита, терморасширяющиеся при пониженных температурах, что весьма важно для создания композитов с полимерной матрицей.

## ЛИТЕРАТУРА


1. **Уббелоде А.Р., Льюис Ф.А.** Графит и его кристаллические соединения. М.: Мир. 1965. 256 с.
2. **Inagaki M., Iwashita N., Kouno E.** // Carbon. 1990. V. 28. N 1. P. 49.
3. **Трифонов А.И., Краснов А.В., Сеземин А.В.** Влияние концентрации серной кислоты на кинетику образования и свойства бисульфата графита // Сб. статей молодых ученых «Современные электрохимические технологии». Саратов: Сарат. гос. техн. ун-т. 2002. С. 135–140.
4. **Апостолов С.П., Краснов В.В., Авдеев В.В., Финаенов А.И.** // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 1997. Т. 40. Вып. 1. С. 113–117.
5. **Сорокина Н.Е., Авдеев В.В., Тихомиров А.С. и др.** Композиционные наноматериалы на основе интеркалированного графита. М.: МГУ им. М.В. Ломоносова. 2010. 50 с.

# ПАРАМЕТРЫ И ХАРАКТЕРИСТИКИ УГЛЕРОДНЫХ МАТЕРИАЛОВ ДЛЯ АНОДОВ ТВЁРДОТЕЛЬНЫХ ИОНИСТОРОВ ($^{+}C/RbAg_4I_5/Ag^{-}$)

**Торощина Н.В., Кузнецов В.П., Новичков В.Ю., Мирзоев В.Р., Качанова А.В., Смирнов Г.О.**
(ОАО «НИИ «Гириконд», г. Санкт-Петербург, Россия)
e-mail: 291@giricond.ru

Твёрдотельные ионисторы на основе суперионного проводника $RbAg_4I_5$ [1] обладают высокой стойкостью к внешним воздействующим факторам и используются как перезаряжаемые источники тока в широком интервале рабочих температур (от −60°С до +125°С) [2]. Ионисторы состоят из последовательно соединённых секций, количество секций в ионисторе диктуется величиной требуемого потребителем рабочего напряжения. Секция (ячейка) ионистора на рабочее напряжение до 0,66 В состоит из двух объёмно-пористых электродов (углеродного анода и серебряного катода, пропитанных расплавом $RbAg_4I_5$) и таблетки чистого твёрдого электролита $RbAg_4I_5$ между ними. Сборка секции производится путём горячего прессования при давлении порядка $10^3$ кгс/см$^2$, при этих условиях обеспечивается надёжный электрический контакт электродов с твёрдым электролитом и высокая стойкость к воздействию механических факторов (вибрации, удары и т. д.).

Энергия в твёрдотельных ионисторах накапливается в процессе зарядки на поверхности нанопор в углеродном аноде, при этом на поверхности серебряного катода происходит восстановление серебра. Величина накопленной ионистором энергии пропорциональна ёмкости углеродного анода, а ёмкость анода пропорциональна величине площади поверхности углерода в гетеропереходе $C/RbAg_4I_5$. При зарядке до напряжения 0,45 В твёрдотельный ионистор накапливает энергию как конденсатор с двойным электрическим слоем и выдерживает большое количество циклов (порядка $10^5$); при зарядке до напряжения 0,66 В (режим химического источника тока) количество циклов уменьшается на порядки вследствие протекания электрохимических процессов, как на катоде, так и на аноде.

Один из путей увеличения удельной энергии ионисторов – целенаправленная разработка или использование новых углеродных материалов с требуемыми параметрами и характеристиками.

Углеродные материалы для объёмно-пористых анодов твёрдотельных ионисторов должны удовлетворять следующим требованиям:

- максимально возможная удельная поверхность углеродного материала (в предельном случае это удельная поверхность графенового листа [3, 4] – 2630 м$^2$/г), т. к. величины удельной ёмкости и удельной энергии ионисторов пропорциональны величине удельной поверхности;

- надёжный контакт всей поверхности углерода в объёмно-пористом аноде с твёрдым электролитом, обеспечивающий полную зарядку и разрядку в процессе функционирования ионистора как перезаряжаемого источника тока. В углеродном материале не должно быть нанопор или графеновых плоскостей, в которых (или между которыми) не было бы электролита или электролит находился бы в непроводящем состоянии;

- высокая электропроводность углеродных материалов, чтобы обеспечивать низкое контактное сопротивление между частицами углерода в объёмно-пористых анодах;

- гетеропереход $C/RbAg_4I_5$ в аноде должен быть идеально поляризуемым в широком интервале напряжений и температур; на поверхности углерода не должно быть примесей, растворяющихся в твёрдом электролите и понижающих его качество.

Перечисленным требованиям частично удовлетворяют углеродные порошки полученные путём карбонизации и активирования синтетических полимеров [5], а также порошки, полученные путём хлорирования карбида бора [6]. Порошки такого типа разработаны в СПбГТУ (технологическом университете) и используются в промышленном производстве ионисторов К58-12 и К58-24 в ОАО «НИИ «Гириконд». Главный недостаток активированных углеродных порошков – низкая электропроводность углеродных частиц и, как следствие, – высокое контактное сопротивление между частицами углерода в объёмно-пористых анодах. Другой недостаток – не высокая поляризуемость гетероперехода C/$RbAg_4I_5$ на основе активированных углеродных порошков; заметное разложение твёрдого электролита начинается при напряжениях выше 0,62 В.

Предполагается, что всем перечисленным требованиям должен удовлетворять графен [7], как материал, имеющий высокую электропроводность, предельно высокую удельную поверхность и прекрасную поляризуемость в широком интервале напряжений и температур. Интересны также одностенные углеродные нанотрубки (ОУНТ), которые по существу представляют собой наноразмерные графеновые листы, свёрнутые в трубочки.

Так как графен в виде порошка не производится, изучена возможность создания «графеновых» объёмно-пористых анодов путём длительного размола смеси терморасширенного графита с $RbAg_4I_5$ на планетарной мельнице Pulverisette-7. При этом предполагается, что в процессе размола происходит дезинтеграция графита на графен, смешивание графена с $RbAg_4I_5$ и образование качественного гетероперехода C/$RbAg_4I_5$. Через заданные промежутки времени (0,5; 1, 2, 3 и 4 ч) размол прекращался, часть смеси отбиралась и тестировалась путём измерения величины удельной ёмкости. Тестирование показало, что емкостные характеристики изготовленных «графеновых» анодов на порядок ниже емкостных характеристик анодов на основе активированного углерода, что можно объяснить недостаточной дезинтеграцией графита на графеновые «листы» и, как следствие, низкой удельной поверхностью гетероперехода C/$RbAg_4I_5$. Задача создания «графеновых» объёмно-пористых анодов для твёрдотельных ионисторов с удельной ёмкостью пропорциональной удельной поверхности графена остаётся актуальной.

Более высокие результаты получены при размоле смеси ОУНТ с $RbAg_4I_5$ на планетарной мельнице Pulverisette-7. В процессе размола происходит дезинтеграция конгломератов (тяжей) ОУНТ, смешивание ОУНТ с $RbAg_4I_5$ и образование гетероперехода C/$RbAg_4I_5$. При этом внутренняя поверхность ОУНТ, судя по результатам ёмкостных измерений, для электролита недоступна.

## ЛИТЕРАТУРА


1. **Owens B.B., Arque G.R.** // Science. 1967. V. 157. P. 308–309.
2. Научно-технический отчёт по ОКР «Деталь-7». ОАО «НИИ «Гириконд». 2013.
3. **Novoselov K.S., Geim A.K., Morozov S.V. et al.** // Nature. 2005. V. 438. P. 197–200.
4. **Novoselov K.S., McCann E., Morozov S.V. et al.** // Nature Phys. 2006. V. 2. P. 177–180.
5. ТУ 6-16-2778-84. Технические условия. Адсорбент углеродный АУК-1
6. ТУ 1-440-08. Технические условия. Углерод порошкообразный для ионисторов.
7. **Xia J., Chen F., Li J., Tao N.** // Nature Nanotechnol. 2009. V. 4. N 8. P. 505–509.

# СТРУКТУРНЫЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ ТЕХНИЧЕСКОГО УГЛЕРОДА ПРИ ВЫСОКОЭНЕРГЕТИЧЕСКОМ ВОЗДЕЙСТВИИ

**Тренихин М.В.[1], Иващенко О.В.[1], Кряжев Ю.Г.[2], Толочко Б.П.[3], Елисеев В.С.[3], Арбузов А.Б.[1], Дроздов В.А.[2], Лихолобов В.А.[2]**

([1]ФГБУН Институт проблем переработки углеводородов СО РАН, г. Омск, Россия;
[2]ФГБУН Омский научный центр СО РАН, г. Омск, Россия;
[3]Институт ядерной физики им. Г.И. Будкера СО РАН, г. Новосибирск, Россия)
e-mail: tremv@yandex.ru

В области получения новых наноуглеродных объектов в последнее десятилетие появились направления, основанные на одностадийном синтезе мультиморфологических углеродных структур и гетеросистем типа «наночастицы металла/углерод». Так, авторы работы [1] показали возможность одновременного получения многостенных углеродных нанотрубок и графитовых структур, подобных наностержням и лепесткам роз посредством закалки в воде, предварительно нагретых до 800°С графитовых стержней. Вместе с этим, часто используемыми способами получения смешанных углеродных форм является высокоэнергетическое воздействие на углеродсодержащие мишени, находящиеся как в твёрдом, так и в жидком состоянии [2]. Например, два вида углеродных структур – графитовые нанопластинки и люминисцентные наночастицы были получены в процессе лазерного облучения [3] массивных графитовых пластинок. В случае, когда в качестве облучаемого лазером объекта использовали раствор полиэтиленгликоля [4], зафиксировано образование сразу трёх видов углеродных форм – к двум вышеуказанным добавились углеродные наноклетки («nanocages»). По мнению авторов этих работ, подобные углеродные формы имеют значительный потенциал для применения в качестве элементов устройств фотоники и оптоэлектроники, сенсоров, топливных элементов и др.

Кроме того, в настоящее время проводится большое количество исследований с целью получения систем типа «наночастицы металла/углерод» в процессе воздействия высокоэнергетическими пучками. Используя метод лазерной абляции металлических мишеней, помещённых в жидкую или газообразную углеродсодержащую среду, были получены системы Ni/C [5], Pd/МУНТ [6], Al, Ag, Au, Co, Cu, Fe или Ti/ МУНТ [7].

На сегодняшний день технический углерод (carbon black) является одним из широко используемых и получаемых в промышленном масштабе углеродным наноматериалом. Ранее нами были проведены исследования структурных преобразований технического углерода различных марок, облучённого импульсными электронными и лазерными пучками [8, 9]. В настоящей работе представлены результаты исследований структурных и морфологических особенностей образцов низкодисперсного технического углерода (НДТУ), полученные в процессе его облучения высокоэнергетическими электронными и лазерными пучками.

## МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

В качестве объекта исследования был использован НДТУ марки Т-900. Исследования методом просвечивающей электронной микроскопии, проведённые нами ранее [9], показали, что исходные порошки НДТУ имели следующие характеристики: диаметр первичных частиц находится в диапазоне 100–300 нм; среднее расстояние между графеновыми слоями $d_{002}$ составляет 0,38 нм и преобладающие значения длины графеновых слоев в образцах ~0,4–2,0 нм соответственно (рис. 1*а*).

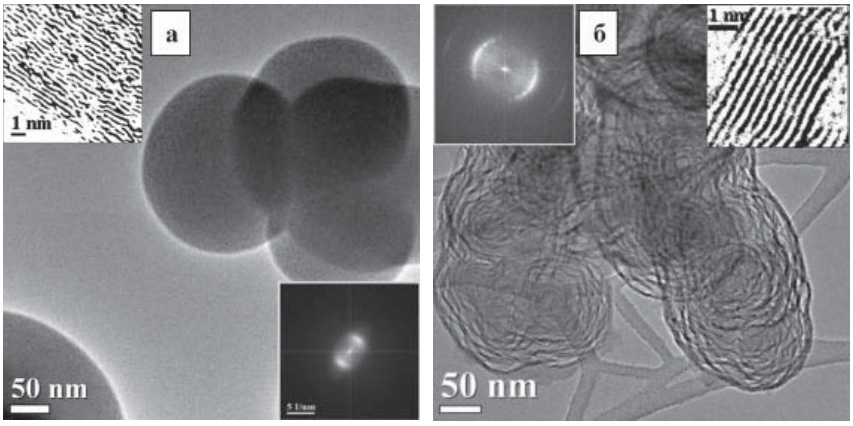



Рис. 1. Морфология частиц НДТУ: исходный образец (а); образец после лазерного облучения (б). На вставках – детализация структуры графеновых слоёв и характерные электронограммы

Электронное облучение проводили на ускорителе ЭЛВ-6 в режиме работы непрерывного пучка с энергией 2,5 МэВ. Максимальная мощность пучка составляла 11,2 кВ при длительности воздействия на образцы НДТУ 2–7 мин. В качестве мишеней при лазерном облучения использовали суспензии НДТУ в этиловом спирте и водных растворах гексахлорплатиновой кислоты с концентрацией платины 0,2 мг/мл. Облучение образцов проводили в импульсном режиме на лазерной установке Nd:YAG, с длиной волны 1064 нм. Энергия в импульсе составляла 0,7 Дж, их длительность и частота следования – 8 нс и 10 Гц соответственно.

Исследование структуры графеновых слоев и морфологии частиц проводили с использованием просвечивающего электронного микроскопа JEM-2100 «JEOL» (ускоряющее напряжение 200 кВ, разрешение 0,145 нм). Спектры комбинационного рассеяния регистрировали на дисперсионном спектрометре DXR Smart Raman фирмы «Thermo Fisher Scientific», снабженном приставкой для регистрации обратно рассеянного света, в диапазоне 50–3400 $см^{-1}$. В качестве детектора применяли матрицу прибора с зарядовой связью (ПЗС-матрица). Длина волны возбуждающего лазерного излучения составляла 633 нм, мощность лазера – 8 мВт.

## РЕЗУЛЬТАТЫ ИССЛЕДОВАНИЯ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

При лазерном облучении суспензий НДТУ – этиловый спирт, происходили значительные изменения в структуре углеродного материала. Методом ПЭМ зафиксировано образование глобулярных структур диаметром от 100 до 300 нм, состоящих из рядов параллельных пространственно протяженных графеновых слоёв (рис. 1*б*). Слои, в свою очередь, объединены в углеродные оболочки, вложенные одна в другую и имеющие некоторое количество незаполненного пространства между собой. Из литературных источников известно сравнение углеродных наночастиц подобной морфологии со срезом бутона розы [10, 11].

В процессе лазерного облучения суспензий НДТУ – раствор гексахлорплатиновой кислоты формируются розоподобные глобулы и наночастицы. Размер последних находится в диапазоне 1–5 нм (рис. 2). Проводя анализ ЭМ изображений кристаллической решётки данных наночастиц, микродифракционных картин и спектров ЭДС, можно говорить об образовании наночастиц платины, расположенных на углеродной матрице. Но, вместе с этим, в отдельных случаях, на электронограммах, полученных от облучённых образцов, зафиксированы рефлексы, соответствующие, вероятно, оксидному состоянию платины. Это также косвенно подтверждается наличием слабоинтенсивного пика кислорода, присутствующего в рентгеновских спектрах данных образцов.

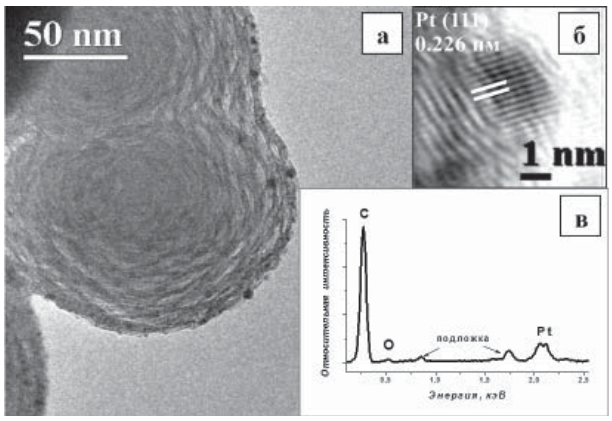



Рис. 2. Морфология розоподобных частиц после лазерного облучения НДТУ (а); частица платины в углеродной матрице (б); спектр рентгеновского микроанализа розоподобных частиц (в)

После воздействия на НДТУ электронным пучком зафиксировано образование частиц различной морфологии с преобладанием нанокапсул диаметром 10–50 нм, оболочка которых, как правило, состоит из 5–20 графеновых слоёв (рис. 3*а*). Измерения, выполненные по картинам дифракции электронов и электронограммам, показали, что среднее расстояние между графеновыми слоями $d_{002}$ в нанокапсулах 0,355 нм. Кроме того, после облучения отмечено образование наностержней с продольным расположением графеновых слоёв и углеродных форм, похожих на нанокольца (рис. 3*б*, 4*а*).

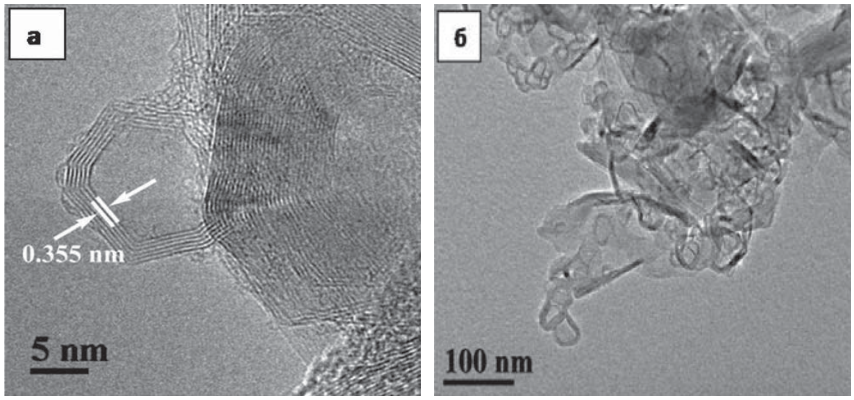



Рис. 3. ЭМ снимок углеродной нанокапсулы (а); морфология наночастиц НДТУ после электронного облучения (б)

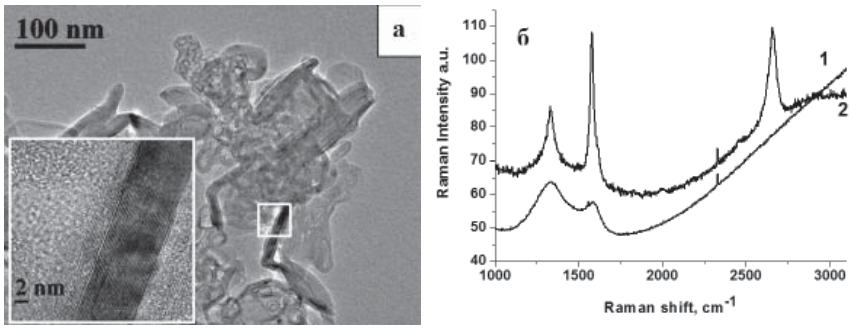



Рис. 4. Морфология наночастиц НДТУ после электронного облучения (а). На вставке – структура графеновых слоёв частицы из выделенной области. КР спектры (б), полученные от образцов: 1 – исходного НДТУ и 2 – облучённого электронным пучком

Из рис. 4*б* видно, что в исходном образце регистрируются полосы, типичные для углеродных материалов: D-полоса (спектральная область 1300–1400 $см^{-1}$) и G-полоса (спектральная область 1500–1600 $см^{-1}$). Для исходного образца отношение интенсивности

D-полосы к интенсивности G-полосы составляет 1,55. Согласно литературным данным, если отношение интенсивностей D- и G-полос в углеродном материале >1, это соответствует разупорядоченной (турбостратной) структуре графеновых слоёв [12]. В спектрах образцов, полученных после их облучения пучком электронов, данное отношение интенсивностей понижается до величины 0,41. Кроме того, в спектрах таких образцов дополнительно регистрируется пик 2D (2656 $см^{-1}$). Эти факты указывает на значительное возрастание структурной упорядоченности графеновых слоёв в облучённых образцах, что находится в соответствии с данными ПЭМ.

Из литературных данных известно, что исходные частицы технического углерода имеют два типа гибридизации углеродных атомов. В соответствии с результатами, представленными в работе Мюллера [13], первичные частицы состоят из sp2- и sp3-связанных атомов углерода в соотношении 3:1. При лазерном и электронном облучении НДТУ имеют место процессы быстрого нагрева вещества до температур порядка 3500–4500 K [14, 15], абляции вещества, в том числе с образованием приповерхностной углеродной плазмы, а также последующее охлаждение с кристаллизацией структурно-модифицированных частиц. При этом неизбежна трансформация sp3- в sp2-гибридизованных состояний, сопровождающаяся преобразованием графеновых кластеров углерода в новые структуры.

Таким образом, в ходе проведённых исследований было установлено, что в зависимости от вида облучения, из исходного НДТУ формируются углеродные наночастицы различной морфологии с упорядоченной графитоподобной структурой графеновых слоёв. Методом ПЭМ показано, что в результате лазерного воздействия на суспензии НДТУ – раствор $H_2PtCl_6$ происходит формирование наночастиц платины, которые диспергируются на углеродных розоподобных структурах. Воздействие пучком электронов на образцы НДТУ приводит к одновременному образованию нанокапсул и наностержней.

## ЛИТЕРАТУРА


1. **Bansal L., Lal C., Srivastava R.** // Fullerenes, Nanotubes, and Carbon Nanostructures. 2011. V. 19. P. 343–352.
2. **Kwong H.Y., Wong M.H., Leung C.W. et al.** // J. Appl. Phys. 2010. V. 108. P. 034304.
3. **Hu S., Dong Y., Yang J. et al.** // Chem. Asian J. 2012. V. 7. P. 2711–2717.
4. **Hu S., Dong Y., Yang J. et al.** // J. Mater. Chem. 2012. V. 22. P. 1957–1961.
5. **Masaaki N., Akihisa O., Ou Q. et al.** // Diamond and Related Materials. 2008. V. 17. N 4–5. P. 664–668.
6. **Mortazavi S.Z., Parvina P., Reyhani A. et al.** // RSC Adv. 2013. V. 3. P. 1397–1409.
7. **Barberio M., Barone P., Stranges F.** // Optics and Photonics Journal. 2013. V. 3. P. 34–40.
8. **Кряжев Ю.Г., Коваль Н.Н., Лихолобов В.А. и др.** // Письма в ЖТФ. 2012. Т. 38. № 7. С. 1–6.
9. **Kryazhev Yu.G., Koval' N.N., Likholobov V.A.** // Technical Physics Letters. 2012. V. 38. N 4. P. 301–303.
10. **Trenikhin M.V., Kryazhev Yu.G., Protasova O.V. et al.** // International Multidisciplinary Microscopy Congress. Proceedings of InterM. 2014. Ch. 21. 286 p.
11. **Yamada K., Tobisawa S.** // Carbon. 1989. V. 27. N 6. P. 845–852.
12. **Vander Wal R.L., Choi Mun Y.** // Carbon. 1999. V. 37. P. 231–239.
13. **Букалов С.С. Михалицин Л.А., Зубавичус Я.В. и др.** // Рос. хим. ж. 2006. Т. 50. № 1. С. 83–91.
14. **Müller J.O., Su D.S., Wild U. et al.** // Phys. Chem. Chem. Phys. 2007. V. 9. P. 4018–4025.
15. **Bladh H., Johnsson J., Bengtsson P.E.** // Applied Physics B. 2008. V. 90. N 1. P. 109–125.
16. **Булгаков А.В., Булгакова Н.М., Бураков И.М. и др.** Синтез наноразмерных материалов при воздействии мощных потоков энергии на вещество. Новосибирск: Институт теплофизики СО РАН. 2009. 462 с.

# ИССЛЕДОВАНИЯ ПОЛИМЕРИЗОВАННОГО $C_{60}$ МЕТОДАМИ ПРОСВЕЧИВАЮЩЕЙ ЭЛЕКТРОННОЙ МИКРОСКОПИИ

**Тюкалова Е.В.[1, 2], Пережогин И.А.[1], Кульницкий Б.А.[1, 2], Бланк В.Д.[1, 2], Попов М.Ю.[1, 2], Кириченко А.Н.[1], Алексеев М.В.[1, 2]**

([1]ФГБНУ «Технологический институт сверхтвердых и новых углеродных материалов», г. Москва, г. Троицк, Россия;
[2]ФГАОУ ВПО «Московский физико-технический институт (государственный университет»), г. Долгопрудный, Московская обл., Россия)
e-mail: tyukalova@phystech.edu

В настоящей работе методами просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ) исследовали образцы на основе $C_{60}$, полученные в различных условиях термобарической обработки. Цель работы заключалась в получении и исследовании структур на основе $C_{60}$, поскольку полимеризованные фазы фуллерена $C_{60}$ являются перспективными материалами. Предыдущие исследования показали, что твердость полимеризованных фаз $C_{60}$ может превышать твердость алмаза [1]. Нами были получены изображения высокого разрешения и дифрактограммы, а также спектры потерь энергии электронов (EELS) на просвечивающем электронном микроскопе JEM-2010 с приставкой GIF Quantum для EELS.

На рис. 1 слева приведена микрофотография образца № 65, полученного при комнатной температуре в алмазной камере высокого давления со сдвигом в присутствии $CS_2$, а справа показано Фурье преобразование этого изображения. Ось зоны [110]. Анализ показал слегка искаженную ГЦК-структуру. Этому соответствуют размытые дугообразные рефлексы, которые могут быть отнесены к плоскостям (111). Кристаллическая решетка образца соответствует гранецентрированной кубической (ГЦК) решетке с параметром $a$ = 1,3 нм. То есть параметр исходной ГЦК-решетки фуллерена $C_{60}$ (1,417 нм) уменьшился до 1,3 нм. Подобное уменьшение параметра исходной решетки $C_{60}$ в результате термобарической обработки наблюдали и ранее [2]. Такого рода решетка была получена при давлении 7,5 ГПа и 1020°С.

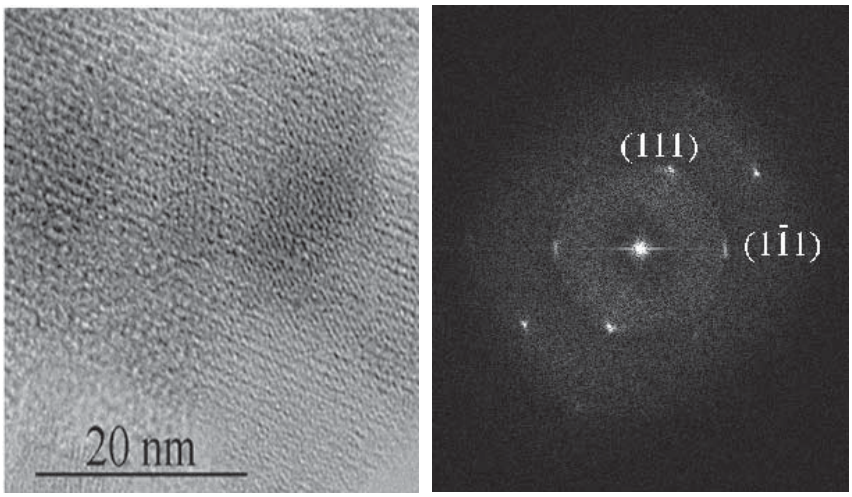



Рис. 1. Изображение высокого разрешения и соответствующее Фурье преобразование образца, полученного в алмазной камере из $C_{60}$ в присутствии $CS_2$. Ось зоны [110]. Параметр решетки слегка искажен (по сравнению с $C_{60}$) $a$ = 1,3 нм

Электронно-микроскопическое изображение образца $C_{60}$, полученного при давлении 15,9 ГПа и сдвиге при комнатной температуре (№ 67), представлено на рис. 2 слева. В данном случае параметр решетки изменился до $a$ = 1,35 нм. На Фурье-преобразовании данного изображения (рис. 2, справа) наблюдаются размытые кольца, которые можно интерпретировать, как относящиеся к аморфной фазе. Но, с другой стороны, там видны

точечные рефлексы, соответствующие плоскости (111) неискаженной ГЦК-структуры фуллерена $C_{60}$. Таким образом, данный образец одновременно содержит фрагменты аморфной и неискаженной ГЦК-структуры $C_{60}$.

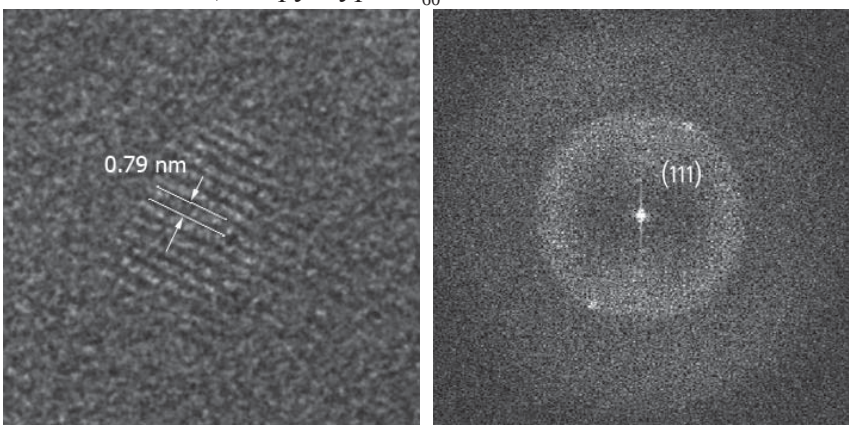



Рис. 2. Изображение высокого разрешения и соответствующее Фурье-преобразование образца, полученного при высоком давлении. Межплоскостное расстояние $d_{111}$ = 0,79 нм. Наблюдается одновременно аморфная и кристаллическая структура

На рис. 3 приведены микрофотографии разупорядоченных фаз, полученных при обработке фуллерена $C_{60}$ с добавлением $CS_2$ давлением 5 ГПа и температурой 973 K.

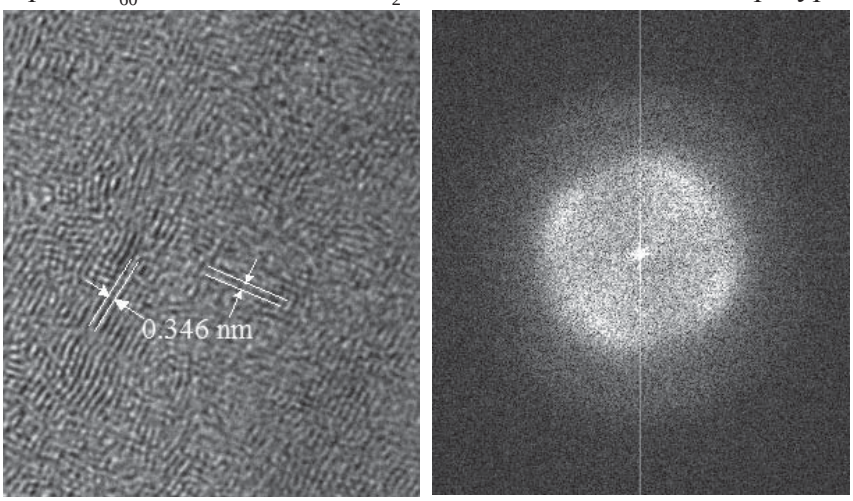



Рис. 3. Изображение высокого разрешения разупорядоченных фаз и его Фурье-преобразование. Межплоскостное расстояние соответствует 0,346 нм, а угол между плоскостями варьируется в пределах 70–85°

Согласно изображению высокого разрешения (рис. 3), данная структура содержит фрагменты подобные ГЦК-структуре исходного фуллерена. Межплоскостное расстояние соответствует 0,346 нм. На Фурье преобразовании, соответствующему данному образцу, мы видим уже не точки, а протяженные дуги, которые соответствуют фрагментам разориентированных друг относительно друга плоскостей на углы 70–85°.

Таким образом, в результате термобарической обработки $C_{60}$ и $C_{60}$ с добавлением $CS_2$, образуются новые структуры со слегка искаженной структурой ГЦК-фуллерена, а также аморфные и разупорядоченные структуры.

## ЛИТЕРАТУРА

1. **Blank V., Popov M., Pivovarov G. et al.** // Diamond and Related Materials, 1998. V. 7. P. 427–431.
2. **Бланк В.Д., Жигалина О.М., Кульницкий Б.А., Татьянин Е.В.** // Кристаллография. 1997. Т. 42. № 4. С. 645–648.

# ОСОБЕННОСТИ ИЗМЕНЕНИЯ ТОНКОЙ СТРУКТУРЫ УГЛЕРОДНОГО ВОЛОКНА В ПРОЦЕССЕ ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНОЙ ОБРАБОТКИ

**Тюменцев В.А., Фазлитдинова А.Г., Подкопаев С.А.**
(ФГБОУ ВПО «Челябинский государственный университет», г. Челябинск, Россия)
e-mail: tyum@csu.ru

Физико-механические свойства углеродных волокон определяются структурой, в том числе размерами областей когерентного рассеяния (ОКР) и текстурой, которая формируется в процессе высокотемпературной термомеханической обработки. Материал углеродных волокон относят к труднографитируемым, поэтому при получении высокомодульных волокон для формирования ОКР оптимальных размеров термомеханическую обработку приходится проводить при высоких (~3000°С) температурах. С целью активирования массопереноса при более низких температурах перекристаллизацию волокнистого углеродного материала можно проводить в присутствии добавки бора. Для определения средних размеров ОКР и текстуры материала, установления взаимосвязи структуры волокна и его свойств, широко применяют метод рентгеноструктурного анализа. Однако на дифрактограммах углеродных волокон при этом наблюдается существенная асимметрия максимума 002 [1], что может быть обусловлено одновременным присутствием в материале компонент, заметно отличающихся по размерам ОКР и величине межслоевого расстояния. Поэтому получаемые данные о размерах ОКР и значении межплоскостного расстояния, вычисляемые по интегральной ширине и положению центра тяжести таких максимумов, не отражают реальную структуру материала. Анализ асимметричных профилей дифракционных максимумов может позволить оценить компонентный состав углеродного материала, установить более четкую взаимосвязь между режимами получения и его тонкой структурой, получить новые данные о закономерностях формирования структуры графита в процессе термообработки.

Исследования изменения тонкой структуры углеродных материалов выполнены на примере углеродных волокон, прошедших высокотемпературную термомеханическую обработку при 2150°С и ~3000°С в атмосфере аргона, а также углеродных волокон, полученных в присутствии добавки бора при температурах 2500°С и 2650°С. Состав сополимера волокна-прекурсора – 95% полиакрилонитрил+5% метилакрилат. Добавку бора вводили в углеродный материал в процессе высокотемпературной обработки в атмосфере аргона термостабилизированного жгута, предварительно пропитанного водным раствором борная кислота+тетраборнокислый натрийгидрат и высушенного при 200°С [2].

Структурные исследования углеродных волокон выполнены с помощью рентгеновского дифрактометра D8 ADVANCE (фильтрованное Cu$K_\alpha$-излучение). Для обеспечения условия самофокусировки дифрагированного пучка по Брэггу-Брентано углеродное волокно располагали в виде тонкого (0,1–0,2 мм) слоя нитей. Профили дифракционного максимума 002, формируемого ОКР, ориентированными относительно оси нити под углом φ от 0° до 8° (шаг съемки один градус), а также максимумов 004 и 006 (φ = 0°) анализировали, используя Origin 8. Межплоскостное расстояние и средние размеры ОКР вычисляли по центру тяжести и интегральной ширине максимумов. Растровую электронную микроскопию поперечного сечения волокон выполнили с использованием Jeol 7001F.

Рассмотрим полученные экспериментальные результаты. Профили дифракционных максимумов 002 углеродных волокон, сформированные ОКР, ориентированными относительно оси нити под углом φ, равным 0°, 1°, …8° как правило асимметричные и не описываются функциями Гаусса или Лоренца. Интегральная ширина и асимметрия таких максимумов существенно зависят от условий термомеханической обработки и от угла φ ориентировки ОКР относительно оси нити, рис. 1. Так интегральная ширина β максимума 002 углеродного материала, полученного при ~3000°С, в ~2,5 раза меньше по сравнению с

образцом, полученным при 2150°С. По мере увеличения угла ориентировки ОКР φ от 0° до 8°, наблюдается увеличение β на 16% и смещение центра тяжести максимума в сторону меньших углов. Добавка бора существенно активирует структурные преобразования углеродного материала уже при сравнительно низких (2500–2650°С) температурах. При этом следует подчеркнуть, дифракционные максимумы 002 всех исследованных углеродных материалов асимметричные. Это, как отмечалось выше, может быть обусловлено одновременным присутствием в волокне ОКР, заметно отличающихся по величине межслоевого расстояния.

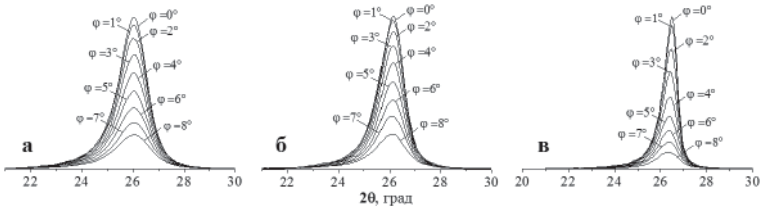



Рис. 1. Профили дифракционных максимумов 002, формируемых ОКР, ориентированными относительно оси углеродного волокна под углом φ от 0° до 8°. Температура получения волокон: *а, б* – порядка 3000°С, модуль упругости 470 и 490 ГПа соответственно; *в* – 2650°С в присутствии добавки бора

Разделение таких экспериментально наблюдаемых асимметричных дифракционных максимумов на симметричные выполнили, опираясь на физическую модель, которая предполагает одновременное сосуществование в углеродном материале нескольких метастабильных состояний. Так авторами [3–7] отмечается, что в углеродном материале могут реализоваться такие состояния, которым соответствуют фиксированные значения межслоевого расстояния: $d^1_{002}$ = 0,335, $d^2_{002}$ = 0,337, $d^3_{002}$ = 0,340, $d^4_{002}$ = 0,3425, $d^5_{002}$ = 0,3440 и $d^6_{002}$ = 0,367 нм. В связи с этим асимметричный максимум разделяли на минимальное число симметричных, описываемых функцией Гаусса, положение которых 2θ соответствует метастабильным состояниям из числа возможных перечисленных выше. Для этого указывали примерное значение 2θ предполагаемых компонент, программа рассчитывала и оптимизировала интенсивность, интегральную ширину и корректировала положение максимумов. Это позволяло оценить количество материала ОКР, их средние размеры и межслоевое расстояние. Результаты такого анализа профилей асимметричных дифракционных максимумов 002, приведенные в табл. 1, показывают, что в каждом случае формируются всего три компоненты, суммарный максимум которых совпадает с экспериментально наблюдаемым.

***Таблица 1***

**Влияние температуры (Т), продолжительности (τ) обработки и борсодержащей добавки на модуль упругости (Е), компонентный состав и параметры структуры углеродных волокон**

| № образца | Т, °С | υ, м/час | Е, ГПа | Межплоскостное расстояние (φ = 0°), ангстрем | | | | | | Средние размеры ОКР (φ = 0°), нм | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | | | | $d^1_{002}$ | $d^2_{002}$ | $d^3_{002}$ | $d^4_{002}$ | $d^5_{002}$ | $d^6_{002}$ | $L^1_{002}$ | $L^2_{002}$ | $L^3_{002}$ | $L^4_{002}$ | $L^5_{002}$ | $L^6_{002}$ |
| 1 | 2150 | 30 | 300 | – | – | – | 3,424 | 3,48 | 3,65 | – | – | – | 9,2 | 5,5 | 2,7 |
| 2 | 3000 | 30 | 470 | – | – | 3,340 | 3,43 | 3,50 | – | – | – | 13,0 | 7,3 | 3,2 | – |
| 3 | 3000 | 30 | 490 | – | – | 3,340 | 3,43 | 3,49 | – | – | – | 14,7 | 8,1 | 3,4 | – |
| 4 | 3000 | 30 | 510 | 3,35 | – | 3,391 | 3,415 | – | – | 20,5 | – | 15,5 | 5,6 | – | – |
| 5 | 2650 | 12 | 500 | 3,36 | – | 3,40 | – | 3,44 | – | 22,0 | – | 11,5 | – | 4 | – |
| 6 | 2650 | 20 | – | – | 3,370 | – | 3,412 | 3,480 | – | – | 14,3 | – | 7,5 | 3,3 | – |
| 7 | 2500 | 10,5 | – | 3,35 | 3,38 | 3,40 | – | – | – | 27,9 | 17,3 | 6,3 | – | – | – |

Примечание: Жгуты 5, 6 и 7 до высокотемпературной обработки пропитаны борсодержащим раствором плотностью 1,035 и 1,1 г/см$^3$ соответственно

Изменение продолжительности и температуры обработки, а также количества вводимой борсодержащей добавки (образцы 5–7) влияют как на компонентный состав, так и на средние размеры ОКР компонент. Так в углеродном волокне, прошедшем обработку при

2150°С, выявляются компоненты $К_4$, $К_5$ и $К_6$ в количестве 25%, 44% и 31% соответственно. Повышение температуры обработки до ~3000°С (образцы 2, 3) обусловило формирование компонент $К_3$, $К_4$ и $К_5$ в количестве ~26%, ~48% и ~26%. Модуль упругости волокон увеличился до 470 и 490 ГПа (размеры ОКР компонент волокна 3 оказались больше таковых образца 2). Углеродное волокно 4 отличается от описанных выше условиями формования полиакрилонитрильной нити. Его компонентный состав существенно отличается – $К_1$, $К_3$ и $К_4$ (соотношение 38%, 34% и 28%), модуль упругости 510 ГПа.

Углеродное волокно, полученное в присутствии борсодержащей добавки при 2650°С (образец 5) по компонентному составу и средним размерам ОКР, ориентированными параллельно оси нити, оказалось наиболее близким к волокну 4, полученному при 3000°С (борсодержащая добавка отсутствует). Однако в материале этого волокна третьей компонентой является $К_5$, в то время как в волокне 4 – компонента $К_4$. Сокращение продолжительности термообработки при 2650°С вследствие увеличения скорости протягивания жгута через печь (образец 6) обуславливает существенное изменение компонентного состава и средних размеров ОКР. В углеродном материале сформировались ОКР компонент $К_2$, $К_4$ и $К_5$. Средние размеры ОКР одинаковых компонент, регистрируемых в исследованных материалах, оказались достаточно близкими.

При повышенном содержании добавки бора и наибольшей продолжительности обработки (образец 7) формируются также три компоненты $К_1$, $К_2$, $К_3$, параметры структуры которых оказались наиболее близкими к структуре графита. Соотношение компонент составляет 42%, 30%, 28%.

С целью изучения возможности более четкого разделения, экспериментально наблюдаемого дифракционного максимума на составляющие нами были записаны профили максимумов 004 и 006 слабой интенсивности – 10% и 1% при 2θ, равном ~54° и ~86°С соответственно. Как видно на рис. 2, асимметрия максимума 004 проявляется более четко. Также достаточно отчетливо просматриваются несколько максимумов, составляющие экспериментально наблюдаемый слабой интенсивности 006, регистрация которого вследствие необходимости работать с малым количеством материала углеродного волокна представляет определенные трудности. Оказалось, что и в этих случаях асимметричные максимумы 004 и 006 могут быть представлены как сумма трех, описываемых функцией Гаусса. Более четко на экспериментально наблюдаемых максимумах 004 и 006 выделить составляющие компоненты не удается. Это обусловлено, во-первых, слишком малыми размерами ОКР компонент, вследствие чего интегральная ширина β(2θ) максимумов достаточно велика, порядка 1°. Во-вторых тем, что интегральная ширина максимума растет при увеличении брэгговского угла, поэтому β(2θ) кратных максимумов компонент (при 2θ равном ~54° или ~86°) также возрастает. В связи с этим близко расположенные перекрывающиеся и достаточно широкие максимумы экспериментально четко выделить даже на дальних углах не удается.

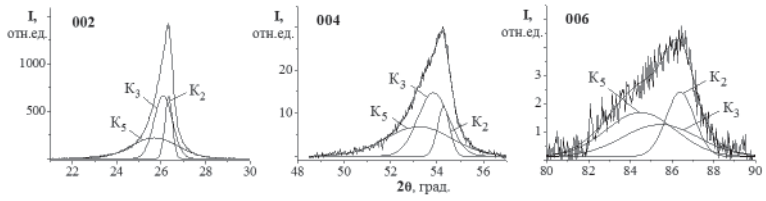



Рис. 2. Профили дифракционных максимумов 002, 004 и 006 (ОКР ориентированны под углом φ = 0° к оси нити) и результаты разделения на составляющие компоненты. Жгут волокна получен при 2600°С, плотность борсодержащего раствора 1,035 г/см$^3$

Данные вычислений межслоевых расстояний и средних размеров компонент, полученные по результатам разделения максимумов 002, 004 и 006, находятся в достаточно хорошем соответствии, табл. 2. Отметим, при определении средних размеров ОКР по

формуле Селякова-Шеррера константу k для компонент всех перечисленных выше максимумов полагали равной единице. По-видимому, этим фактом обусловлены отличия размеров $L_{002}$, $L_{004}$ и $L_{006}$.

*Таблица 2*

**Компонентный состав и параметры структуры ОКР углеродных волокон (φ = 0°), рассчитанные по результатам разделения максимумов 002, 004 (волокно 3, табл. 1) и 002, 004, 006 (температура получения 2600°С, плотность борсодержащего раствора 1,035 г/см³)**

| Волокно | hkl | Межслоевое расстояние компонент, ангстрем | | | | Средние размеры ОКР компонент, нм | | | | Соотношение компонент |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | | $d^2_{002}$ | $d^3_{002}$ | $d^4_{002}$ | $d^5_{002}$ | $L^2_{002}$ | $L^3_{002}$ | $L^4_{002}$ | $L^5_{002}$ | |
| № 3, табл. 1 | 002 | – | 3,40 | 3,43 | 3,49 | – | 14,7 | 8 | 3 | 26:48:26 |
| | 004 | – | 1,70 | 1,71 | 1,73 | – | 9,2 | 5,6 | 3,1 | 26:46:28 |
| 2600°С | 002 | 3,38 | 3,416 | – | 3,47 | 27,3 | 10,9 | – | 4,2 | 18:44:38 |
| | 004 | 1,69 | 1,70 | – | 1,72 | 19,2 | 7,4 | – | 3,5 | 13:44:43 |
| | 006 | 1,127 | 1,137 | – | 1,147 | 8,8 | 3,6 | – | 3,4 | 25:33:42 |

При сопоставлении результатов анализа профилей дифракционных максимумов ОКР, ориентированных под углом φ, равным 0°, 1°, …6°, установлено, что компонентный состав и параметры структуры материала зависят от ориентировки относительно оси нити. По мере увеличения угла φ средние размеры ОКР одной и той же компоненты уменьшаются, а компонентный состав материала смещается в сторону состояний, характеризуемых более высокими значениями межплоскостных расстояний $d_{002}$, табл. 3. Так в материале углеродного волокна, полученного при 3000°С (№ 4 в табл. 1), и значениях φ = 0°, 1° присутствуют компоненты $К_1$, $К_3$ и $К_4$, при φ = 2°, 3° компоненты $К_1$, $К_3$ и $К_5$, при φ = 4°, 5° – компоненты $К_2$, $К_3$ и $К_5$, при φ = 6° – компоненты $К_2$, $К_4$ и $К_5$.

Пространственная неоднородность исследуемого материала наиболее отчетливо наблюдается методом растровой электронной микроскопии на углеродных волокнах, полученных в присутствии добавки бора. На электронно-микроскопическом изображении волокна, прошедшего термомеханическую обработку при 2500°С (плотность борсодержащего раствора 1,1 г/см³), морфология сечения центральной и прилегающей к боковой поверхности областей нити существенно отличаются [8, 9]. Периферийная (приповерхностная) часть углеродного волокна толщиной до ~1 мкм имеет отчетливо выраженное пластинчатое строение. Пакеты пластинок длиной до ~0,5 мкм располагаются вдоль боковой поверхности нити. По мере продвижения от поверхности к центру нити размеры таких пластинчатых образований постепенно уменьшаются до ~0,05 мкм. Наблюдаемый эффект обусловлен тем, что борсодержащую добавку наносят на поверхность волокна [1, 2], поэтому процесс перекристаллизации наноструктурированного материала в периферийной области в присутствии бора развивается более активно. Таким образом, материал углеродного волокна полидисперсен, неоднороден по сечению нити.

*Таблица 3*

**Изменение компонентного состава и параметров структуры ОКР при увеличении угла ориентировки φ к оси нити углеродного волокна**

| Т, °С | φ, ° | Межслоевое расстояние, ангстрем | | | | | Средние размеры ОКР, нм | | | | | Содержание компонент, % | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | | $d^1_{002}$ | $d^2_{002}$ | $d^3_{002}$ | $d^4_{002}$ | $d^5_{002}$ | $L^1_{002}$ | $L^2_{002}$ | $L^3_{002}$ | $L^4_{002}$ | $L^5_{002}$ | $К_1$ | $К_2$ | $К_3$ | $К_4$ | $К_5$ |
| 3000 | 0 | 3,35 | – | 3,40 | 3,42 | – | 21 | – | 15,5 | 5 | – | 38 | – | 34 | 28 | – |
| | 1 | 3,36 | – | 3,40 | 3,43 | – | 20,5 | – | 14 | 4,5 | – | 40 | – | 35 | 25 | – |
| | 2 | 3,36 | – | 3,40 | – | 3,44 | 19 | – | 12 | – | 3,5 | 46 | – | 33 | – | 21 |
| | 3 | 3,36 | – | 3,41 | – | 3,44 | 18 | – | 13 | – | 4 | 45 | – | 31 | – | 24 |
| | 4 | – | 3,37 | 3,41 | – | 3,46 | – | 17 | 11 | – | 3 | – | 45 | 34 | – | 21 |
| | 5 | – | 3,37 | 3,41 | – | 3,47 | – | 17 | 9,5 | – | 3 | – | 40 | 40 | – | 20 |
| | 6 | – | 3,38 | – | 3,426 | 3,49 | – | 14 | – | 8 | 2 | – | 54 | – | 26 | 20 |

Следовательно, анализ профиля наиболее интенсивного асимметричного дифракционного максимума 002 углеродного материала по предложенной методике позволяет получить вполне надежные данные о тонкой структуре – компонентном составе и средних размерах ОКР компонент, зависимости тонкой структуры от угла ориентировки ОКР относительно оси нити. Полученные экспериментальные данные выявили четкую взаимосвязь тонкой структуры, модуля упругости и условий получения углеродного волокна. При каждом исследованном значении угла ориентировки ОКР относительно оси нити в углеродном материале регистрируются (сосуществуют) три компоненты. Формирование в процессе термомеханической обработки волокна ОКР компонент, значение $d_{002}$ которых приближается к таковому графита, и увеличение их количества обуславливает постепенное смещение экспериментально наблюдаемого дифракционного максимума 002 в сторону больших значений угла 2θ. Таким образом, процесс формирования конечной структуры углеродного волокна развивается путем последовательного перехода материала через ряд промежуточных метастабильных состояний.

## ВЫВОДЫ

Анализ профиля наиболее интенсивного асимметричного дифракционного максимума 002 материала углеродного волокна позволяет получить данные о его компонентном составе, установить взаимосвязь между режимами получения и его тонкой структурой.

Материал углеродных волокон гетерогенен, компонентный состав областей когерентного рассеяния определяется условиями получения и зависит от угла ориентировки относительно оси нити.

Средние размеры областей когерентного рассеяния по мере перехода к компонентам, соответствующим меньшим значениям $d_{002}$, увеличиваются и при этом зависят от угла ориентировки φ относительно оси нити.

Формирование структуры графита в процессе высокотемпературной термомеханической обработки углеродного материала, по-видимому, развивается путем перехода через ряд промежуточных метастабильных состояний.

## ЛИТЕРАТУРА


1. **Чуриков В.В.** Автореф. дис. на соискание ученой степени канд. физ-мат. наук. Челябинск. 2011. 23 с.
2. **Бугуславский М.Б., Бодров И.М., Каверов А.Т. и др.** A.c. RU/11 2016147/13 C/1, (51) 5, D01F9/22, 1994.
3. **Tadjani M., Lechter J., Kabret T.S., Bragg R.H.** // Carbon. 1986. V. 24. N 4. P. 447.
4. **Lachter J., Bragg R.M.** // Phys. Rev. B. 1986. V. 33. N 12. P. 8903.
5. **Байтингер Е.М.** Электронная структура конденсированного углерода. Свердловск: Изд-во Уральского университета. 1988. 152 с.;
   **Baytinger Ye.M.** Elektronnaya struktura kondensirovannogo ugleroda. Sverdlovsk: Izd-vo Uralskogo universiteta. 1988. 152 p. (in Russian).
6. **Kawamura K., Bragg R.H.** // Carbon. 1986. V. 24. N 3. P. 301.
7. **Lachter J., Bragg R.M., Close Z.** // J. Appl. Phys. 1986. V. 60. N 5. P. 1841.
8. **Тюменцев В.А., Фазлитдинова А.Г.** // ЖПХ. 2013. Т. 86. № 5. С. 813–817;
   **Tyumentsev V.A., Fazlitdinova A.G.** // Zhur. Prikl. Khimii. 2013. V. 86. N 5. P. 760–764 (in Russian).
9. **Тюменцев В.А., Фазлитдинова А.Г., Подкопаев С.А., Чуриков В.В.** // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 2013. Т. 56. Вып. 7. С. 83–87;
   **Tyumentsev V.A., Fazlitdinova A.G., Podkopaev S.A., Churikov V.V.** // Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol. 2013. V. 56. N 7. P. 83–87 (in Russian).

# АБРАЗИВНО-РЕАКЦИОННЫЙ ИЗНОС: ПЕРСПЕКТИВЫ ДЛЯ СОЗДАНИЯ НОВЫХ ТЕХНОЛОГИЙ ПОЛУЧЕНИЯ ФУНКЦИОНАЛЬНЫХ МАТЕРИАЛОВ, ПЕРЕРАБОТКИ МИНЕРАЛЬНОГО И ТЕХНОГЕННОГО СЫРЬЯ

**Уракаев Ф.Х.**
(ФГБУН Институт геологии и минералогии им. В.С. Соболева СО РАН,
г. Новосибирск, Россия)
e-mail: urakaev@igm.nsc.ru

Износ стального материала мелющих тел различных измельчительных устройств (мельниц), особенно высокопроизводительных в горнодобывающей, строительной и химической промышленности, широко известный и нежелательный процесс (в целом по миру износ составляет десятки миллионов тонн). Научный аспект этой проблемы был рассмотрен в обзорах [1, 2] и монографии [3]. Что же касается абразивно-реакционного износа (АРИ) материала мелющих тел и обрабатываемых веществ в механохимических реакторах (МР), то мы с этим явлением впервые столкнулись при попытках механохимического синтеза боридов и борокарбидов алюминия и магния [4] (рис. 1). Под МР будем подразумевать планетарные мельницы, которые применялись нами для систематического изучения АРИ (их характеристики подробно описаны в ссылках ниже): стальные, шаровые АГО-2 (водоохлаждаемая, [5, 6]) и производства НПО «Механобр» [6, 7]; с медной фурнитурой ЭИ-2×150 [2, 8] и мономельница «Пульверизетте 6» [9].

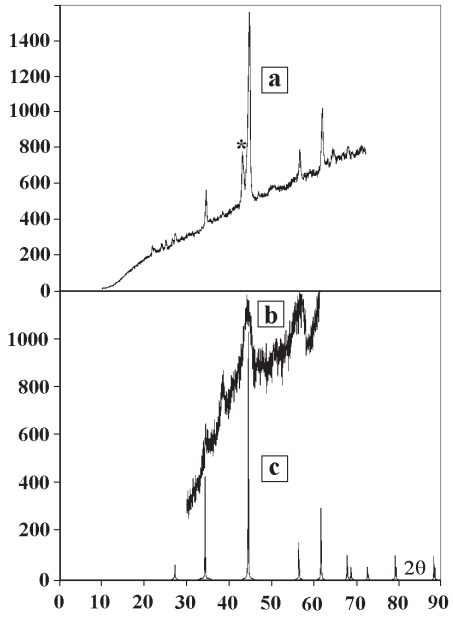



Рис. 1. РФА системы 2B-Al:
a – механически активированный образец после термического анализа в атмосфере аргона до 900°C;
b – продукт непосредственно после 90 минут механической активации (МА) в стальной мельнице АГО-2;
c – эталон $AlB_2$ (PDF 39-1483). Знак «*» отвечает самой интенсивной линии семейства $Al_xFe_y$, где $x/y \geq 2{,}5$

Рис. 1 показывает, что при механической активации (МА) бора с рядом легких элементов [4, 10, 11], происходит также абразивно-реакционное образование соединений и с железным материалом мелющих тел, в частности $Al_xFe_y$. Более того было установлено [7, 12], что износ стальных мелющих тел происходит в наноразмерном масштабе: обработка данных рентгенофазового анализа (РФА) на рис. 2 дает для среднего размера частиц натира железа величину ~10 нм.

В связи с этими обстоятельствами и поскольку исключить явление износа МР невозможно, то нами было предложено рассматривать материал мелющих тел как один из полноправных компонентов МА системы, подвергающейся АРИ. В качестве вещества для детального изучения и моделирования АРИ был выбран кварц. Показано [7, 12], что в процессе МА кварца, наряду с измельчением и аморфизацией поверхности частиц кварца, имеет место синтез силикатов железа из оксидов кремния и железа в условиях реализации импульсов давления и температуры на ударно-фрикционном контакте обрабатываемых частиц. Наночастицы железа и оксида железа образуются в результате АРИ стальной фурнитуры мельниц частицами кварца в условиях доступа воздуха в МР. Оцененная толщина образующегося слоя силикатов железа на поверхности частиц кварца ~2 нм.

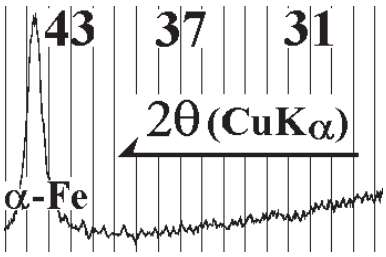



Рис. 2. Рентгенофазовый анализ навески 3 г кварцевого стекла после 12 минут МА в АГО-2

Для интерпретации результатов РФА, наиболее подходящим абразивным компонентом являются аморфные вещества, например, обычное стекло и плавленый кварц (рис. 2), а в плане расширения возможностей метода АРИ особый интерес представляют углерод (алмаз и графит) и сера. Их использование дает новый импульс для получения нанокомпозитов на основе карбидов или сульфидов при износе стальных мелющих тел [13-18].

*Синтез цементита и пирита в системе абразив − углерод / сера*

Цементит ($Fe_3C$, природный аналог – когенит [5]) обычно получают МА смесей порошков железа и графита с последующей термической или искрово-плазменной обработкой продуктов МА [16]. Сульфиды же, как правило, получают из элементов при нагревании [13]. Нами же было установлено образование нанокомпозитов на основе железа, цементита (или пирита, $FeS_2$), кварца или стекол (в качестве абразивов) в самые начальные времена МА, а увеличением времени МА (до 2 ч) можно изменять состав композитов (рис. 3). Отметим здесь также интересные особенности АРИ, связанные с плавлением и полимеризацией серы [13, 14, 18]. В [5] был изучен синтез когенита, $(Fe,Ni)_3C$, алмазом, как в качестве абразива, так и реагента. МА алмаза дает нанокомпозит Fe-Когенит-Алмаз, см. часть данных на рис. 3.

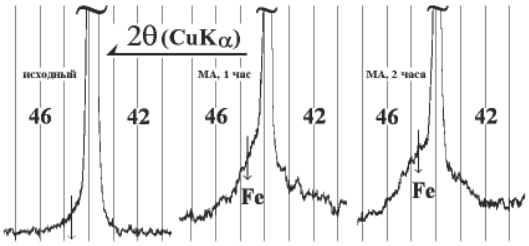



Рис. 3. Динамика абразивного износа стального материала мелющих тел при МА алмаза – ср. «левые» плечи примыкающего к рефлексу α-Fe пика алмаза в интервале 2θ = 43−45°, [5]

*АРИ−переработка геоматериалов*

Исследование минерального и техногенного сырья, в частности комплексных оксидов и сульфидов, методами механохимии получило в последние годы широкое развитие [1–3, 6, 17–22]. В первую очередь, это связано с возможностью непосредственного получения из минералов металлической составляющей и различных композитов при протекании МА процессов. Однако методом АРИ переработка минерального сырья ранее никогда не проводилась.

В дробленное кварцевое стекло (абразив), взятый в количестве 3,0 г, добавлялись галенит (PbS) или тенорит (CuO) в количестве 0,3−1,6 г. Время МА в мельнице АГО-2 варьировалось в пределах от 5 до 240 мин. Продукты МА исследовали методом РФА. МА аморфные образцы также подвергались изотермическому отжигу (2 ч) в токе аргона (~1 $см^3$/с) в алундовых тиглях с графитовыми пробками и титановой губкой, размещенной перед тиглями в нагреваемой области кварцевой трубки для очистки аргона от возможной примеси $O_2$. На рис. 4*a*, 5*a* представлены данные РФА исходных смесей.

На рис. 4*b* показано образование рентгеноаморфного продукта в системе с теноритом и явление износа железа (см. пик в интервале углов 44−45°). Причем степень аморфизации с увеличением времени МА «усиливается» – даже форма пика железа становится более широкой и размытой. Продуктом отжига этого образца при ~700°C является только металлическая медь при полном отсутствии рефлексов оксидов железа – другого продукта обменной реакции $CuO+Fe \rightarrow Cu+Fe_xO_y$ (рис. 4*c*). На Рис. 5*b* показано аналогичное явление

абразивного износа железа и восстановление им галенита, но уже непосредственно в процессе МА. Здесь также следует обратить внимание на отсутствие рефлексов других возможных продуктов восстановительной обменной реакции – сульфидов железа. Увеличение времени МА до 120 мин не приводит к изменению картин РФА за исключением исчезновения рефлексов примеси кристаллического кварца в природном галените. Отжиг этих продуктов также не изменяет ситуацию: результатом являются только несущественные изменения относительных интенсивностей и значительное сужение соответствующих рефлексов. Дальнейшее увеличение времени МА приводит к превалированию абразивного износа железа по сравнению со всеми другими процессами (рис. 5*c*). Таким образом [17, 21], МА смесей абразива и реагента (галенит, тенорит) получены нанокомпозиты за времена на 1–2 порядка меньшие, чем при традиционной МА смесей порошков железа и реагентов.

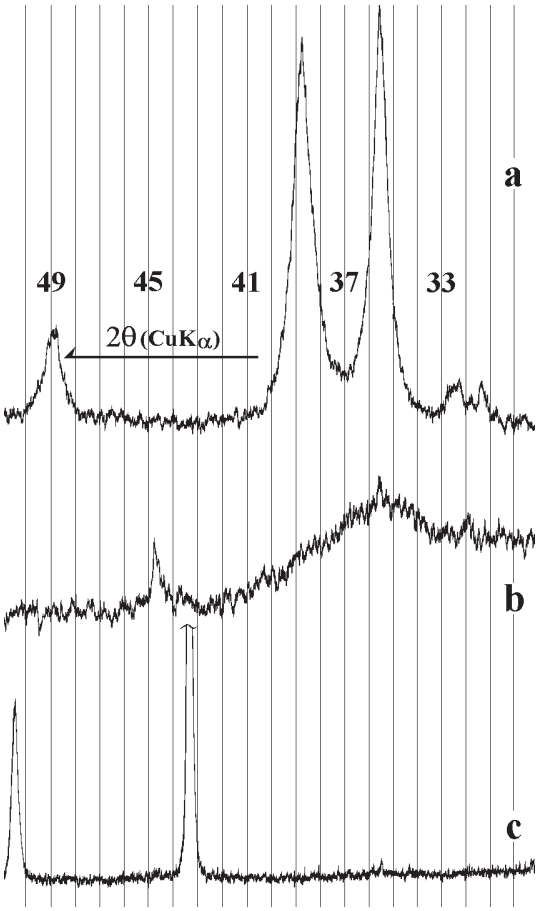



Рис. 4. РФА системы плавленый кварц (3 г) – тенорит (1,5 г): a – исходный тенорит (ср. с PDF 48-1548 или 80-1917); b – время МА 60 мин; c – время МА 60 мин, отжиг 2 ч в аргоне при 700°C (PDF 4-836 для меди)

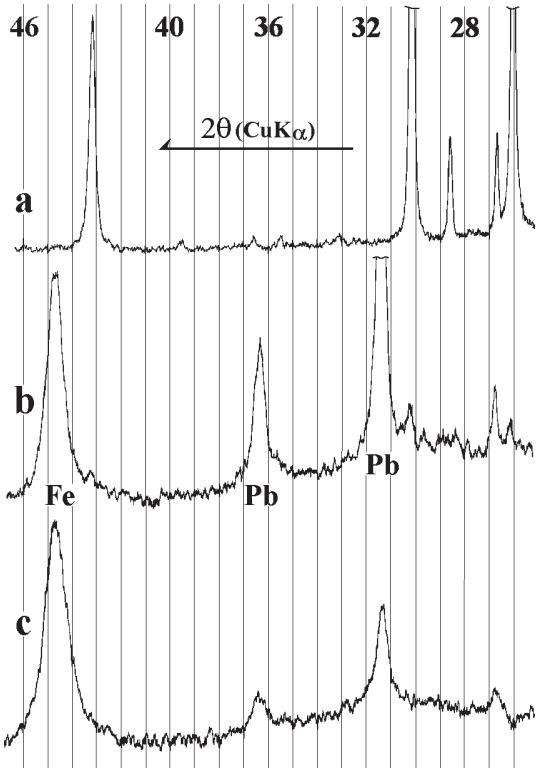



Рис. 5. РФА системы плавленый кварц (3 г) – галенит (1,5 г): a – исходная смесь (PDF 1-880); b – время МА 60 мин (PDF 4-686 и 6-696); c – время МА 210 мин

Рассмотрено также влияние МА активации ильменита с углеродом (кокс, активированный уголь) и кварца (раздельной и совместной с алюминием) на АРИ стального материала мелющих тел МР и характеристики процесса получения пигмента из ильменита [6, 20] и спеченных материалов на основе кварца [19, 22].

*Технология получения функциональных материалов и покрытий* [1, 8, 23–25]

Показано, что в процессе МА системы алмаз-графит-кремний с применением медного материала мелющих тел, происходит образование медьсодержащих полупродуктов и устойчивых покрытий на поверхности мелющих тел. Количественно исследовано аномальное влияние графита на степень износа медной фурнитуры мелющих тел.

Для МА применялась мельница «Пульверизетте 6» с дюралевыми барабанами. Для облицовки внутренних стенок барабанов и подготовки подвижных мелющих тел

использовались медные листы толщиной 3, 2 и 1 мм, подвергнутые отжигу в вакууме. Из листов 2 и 1 мм изготавливались внутренние обечайки, а из листа 3 мм – крышки, обечайки и подвижные мелющие тела в форме параллелепипедов со средними размерами ~6×6×3 мм. Перед проведением опытов производилась обкатка медных подвижных мелющих тел до приобретения ими формы вытянутых или сплющенных эллипсоидов вращения с одновременной заделкой медных листовых швов. В качестве исходных абразивных материалов использовались алмазный природный микропорошок (ГОСТ 9206–80, номинальный размер 1,5–0,5 мкм), особо чистые порошковые графит (МГ–ОСЧ и фирмы Alfa Aesar чистотой 99,9995%), и карбонильный кремний.

Степень износа и, как следствие, количественный состав композитов определялся весовым методом как по разнице весов медной фурнитуры мелющих тел до и после проведения опыта, так и пиролизом образцов в атмосферных условиях. При нагреве до 900°C алмаз и графит выгорают, а кремний и медь окисляются по реакциям $Si+O_2 = SiO_2$ и $2Cu+O_2 = 2CuO$. Например, если взять навеску $m$ медно-кремниевого композита, то $m_{Si}+m_{Cu} = m$. После протекания реакций окисления вес образца возрастет до $m^* = (m_{Si}M_{SiO2}/M_{Si})+(m_{Cu}M_{CuO}/M_{Cu})$ и, подставляя $m_{Cu} = m-m_{Si}$, находим следующее весовое содержание кремния в образце ($M$ – молекулярные веса соответствующих реагентов): $m_{Si} = M_{Si}(m^*M_{Cu}-mM_{CuO})/(M_{SiO2}M_{Cu}-M_SM_{CuO})$.

Ниже представлены результаты, полученные при МА только следующих систем:

1. МА алмаза (навеска 4,192 г) – в результате обработки данных РФА было получено для размеров кристаллитов $D$ и микродеформаций ε медно-алмазного нанокомпозита: $D_{Cu} \approx 25$ нм, $\varepsilon_{Cu} = 0{,}21\%$, по отдельным рефлексам было измерено $D_{Dia}(220) \approx 38$ нм; $D_{Gr}(111) \approx 24$ нм. Весовое содержание меди в композите было определено как 63,3%. Недостающее количество алмаза (2,8 г) ушло на покрытие поверхности мелющих тел.

2. МА графита (фирма Alfa Aesar, навеска 5,090 г) – после обработки получено: $D_{Gr} \approx 38$ нм, $\varepsilon_{Gr} = 0{,}08\%$, $D_{Cu}(111) \approx 20$ нм. Весовое содержание меди в композите составило 32,5%. Недостающее количество графита (0,9 г) ушло на покрытие.

3. МА кремния (навеска 3,100 г) – весовое содержание меди в композите было определено как 47,5%, недостающее количество кремния (1,7 г) ушло на покрытие. Обработка данных дает: $D_{Si} \approx 46$ нм, $\varepsilon_{Si} = 0{,}2\%$, $D_{Cu}(111) \approx 34$ нм. Обратим внимание что, несмотря на несопоставимые значения твердости графита по сравнению с алмазом и кремнием, их абразивные свойства оказались близки. Это обусловлено высокой способностью твердых частиц к наклепу, что обеспечивает их устойчивость к износу.

4. МА системы алмаз-графит (2,833 г и 2,902 г соответственно) – содержание меди в композите чисто по гравиметрии определяется как 89,9%. Содержание меди по методу пиролиза оказалось равным 92,4%. Недостающее количество алмазно-графитной смеси (1,4 г) ушло на покрытие. Обработка дает: $D_{Cu} \approx 35$ нм, $\varepsilon_{Cu} = 0{,}22\%$, $D_{Gr}(111) \approx 26$ нм. Этот опыт показал, что добавка графита может более чем на порядок величины изменить абразивные свойства алмаза. Поэтому изучение ускорения износа мелющих тел было продолжено еще на двух следующих абразивных системах, но с использованием марки графита МГ–ОСЧ.

5. МА системы алмаз-графит (10,244 г и 10,128 г соответственно) – определенный только по гравиметрии состав композита получился следующим, в % вес.: алмаз – 10,4, графит – 10,3; медь – 79,3. Содержание меди по методу пиролиза оказалось равным 80,5%. Недостающее количество алмазно-графитной смеси (1,2 г) ушло на покрытие. После обработки получено: $D_{Cu} \approx 24$ нм, $\varepsilon_{Cu} = 0{,}11\%$, $D_{Gr}(111) \approx 34$ нм.

6. МА системы алмаз-графит-кремний (4,917 г; 5,418 г и 5,715 г соответственно) – определенный по гравиметрии состав композита, в % вес.: алмаз – 4,96; графит – 5,47; кремний – 5,77; медь – 83,8. Содержание меди по методу пиролиза оказалось равным 84,7%. Недостающее количество алмазно-графитно-кремниевой смеси (0,9 г) ушло на покрытие. После обработки получено: $D_{Cu} \approx 44$ нм, $\varepsilon_{Cu} = 0{,}25\%$, а по отдельным рефлексам $D_{Gr}(111) \approx 24$ нм, $D_{Si}(111) \approx 56$ нм, $D_{Si}(220) \approx 52$ нм.

В таблице ниже обобщены полученные после МА изученных систем 1–6 количественные данные (в граммах) по: износу медных мелющих тел (колонки 2–5); весу извлеченного полупродукта – порошкового медьсодержащего нанокомпозита (колонка 6); общей массе компонентов МА системы, израсходованной на образование покрытия на поверхности мелющих тел (колонка 7). Из таблицы также видно, что: может иметь место даже рост веса мелющих тел для МА систем № 1 (алмаза – крышек) и № 3 (кремния – подвижных тел); износ крышек много меньше, чем обечайки; добавка графита (системы № 4–6) обеспечивает аномальное увеличение степени износа.

*Таблица*

**Обобщенные данные по износу медных мелющих тел; по весу извлеченного полупродукта – порошкового медьсодержащего нанокомпозита; по общей массе компонентов МА системы, израсходованной на образование покрытия на поверхности мелющих тел**

| № опыта | Износ мелющих тел, г | Износ крышек, г | Износ обечайки, г | Общий износ, г | Получено композита, г | Ушло на покрытие, г |
|---|---|---|---|---|---|---|
| 1 | 0,244 | −0,315 | 0,324 | 0,253 | 3,794 | 2,8 |
| 2 | 0,362 | 0,222 | 0,723 | 1,307 | 6,237 | 0,9 |
| 3 | −0,060 | 0,090 | 0,103 | 0,133 | 2,667 | 1,7 |
| 4 | 30,252 | 1,279 | 19,885 | 51,416 | 56,933 | 1,4 |
| 5 | 47,402 | 1,536 | 29,178 | 78,116 | 98,488 | 1,2 |
| 6 | 37,007 | 3,223 | 42,821 | 83,051 | 99,111 | 0,9 |

Обнаруженный в присутствие графита эффект ускорения износа медных мелющих тел почти на два порядка величины имеет хорошие перспективы для создания малотоннажной технологии производства накомпозитов и функциональных изделий на их основе, например, высокотеплопроводных кулеров, подложек для электронной техники, узлов трения и опор скольжения. В целом явление аномального ускорения износа ввиду его научной и экономической актуальности требует дальнейших исследований для его объяснения, поскольку это могло бы способствовать направленному конструированию и применению механохимических реакторов и промышленных измельчительных устройств.

## ЛИТЕРАТУРА


1. **Urakaev F.Kh., Shevchenko V.S.** // KONA (Powder and Particle). 2007. N 25. P. 162–179.
2. **Urakaev F.Kh.** // International Journal of Mineral Processing. 2009. V. 92. N 1–2. P. 58–66.
3. **Уракаев Ф.Х.** Теоретические и прикладные аспекты механохимии неорганических веществ (Моделирование механохимических процессов / Трибохимия и Фрактоэмиссия). Saarbrücken, Deutschland: LAP LAMBERT Academic Publishing GmbH & Co. KG. 2011. 408 с.
4. **Уракаев Ф.Х., Шевченко В.С.** // Доклады Академии Наук. 2003. Т. 389. № 4. С. 486–489; **Urakaev F.Kh., V.S. Shevchenko V.S.** // Doklady Chemistry. 2003. V. 389. N 4–6. P. 77–80.
5. **Уракаев Ф.Х., Пальянов Ю.Н., Шевченко В.С. и др.** // Доклады Академии Наук. 2004. Т. 394. № 5. С. 677–681;
   **Urakaev F.Kh., Pal'yanov Yu.N., Shevchenko V.S., et al.** // Doklady Earth Sciences. 2004. V. 395. N 2. P. 214–218.
6. **Urakaev F.Kh.** // International Journal of Mineral Processing. 2011. V. 101. N 1–4. P. 37–41.
7. **Уракаев Ф.Х., Кетегенов Т.А., Тюменцева О.А. и др.** // Журнал физической химии. 2004. Т. 78. № 5. С. 828–834;
   **Urakaev F.Kh., Ketegenov T.A., Tyumentseva O.A., et al.** // Russian Journal of Physical

Chemistry. 2004. V. 78. N 5. P. 710−715.
8. **Уракаев Ф.Х., Шевченко В.С., Логвинова А.М. и др.** // Доклады Академии Наук. 2007. Т. 414. № 6. С. 810−813;
**Urakaev F.Kh., Shevchenko V.S., Logvinova A.M., et al.** // Doklady Earth Sciences. 2007. V. 415. N 5. P. 755−758.
9. **Уракаев Ф.Х., Шевченко В.С.** // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 2010. Т. 53. Вып. 10. С. 100−107;
**Urakaev F.Kh., Shevchenko V.S.** // Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol. 2010. V. 53. N 10. P. 100−107 (in Russian).
10. **Urakaev F.Kh., Shevchenko V.S., Boldyrev V.V.** // Eurasian Chemico-Technological Journal. 2003. V. 5. N 1. P. 49−54.
11. **Urakaev F.Kh., Shevchenko V.S.** // J. Mater. Sci. 2004. V. 39. N 16−17. P. 5507−5509.
12. **Уракаев Ф.Х., Кетегенов Т.А., Петрушин Е.И. и др.** // Физико-технические проблемы разработки полезных ископаемых. 2003. № 3. С. 110−122;
**Urakaev F.Kh., Ketegenov T.A., Petrushin E.I., et al.** // Journal of Mining Science. 2003. V. 39. N 3. P. 303−314.
13. **Уракаев Ф.Х., Шевченко В.С., Кетегенов Т.А.** // Журнал физической химии. 2004. Т. 78. № 3. С. 571−574;
**Urakaev F.Kh., Shevchenko V.S., Ketegenov T.A.** // Russian J. Phys. Chem. 2004. V. 78. N 3. P. 480−482.
14. **Уракаев Ф.Х.** // Кокс и химия. 2004. № 8. С. 29−34;
**Urakaev F.Kh.** // Coke and Chemistry. 2004. N 8. P. 33−38.
15. **Urakaev F.Kh., Chupakhin A.P., Ketegenov T.A., et al.** // Физическая мезомеханика. 2004. Т. 7. № Спец. 2. С. 53−55.
16. **Уракаев Ф.Х.** // Физика и химия стекла. 2004. Т. 30. № 5. С. 604−611;
**Urakaev F.Kh.** // Glass Physics and Chemistry. 2004. V. 30. N 5. P. 443−449.
17. **Уракаев Ф.Х.** // Журнал прикладной химии. 2004. Т. 77. № 8. С. 1256−1261;
**Urakaev F.H.** // Russian Journal of Applied Chemistry. 2004. V. 77. N 8. P. 1239−1244.
18. **Urakaev F.Kh.** // Mendeleev Communications. 2005. V. 15. N 3. P. 106−111.
19. **Кетегенов Т.А., Тюменцева О.А., Байракова О.С., Уракаев Ф.Х.** // Химия в интересах устойчивого развития. 2005. Т. 13. № 2. С. 217−223;
**Ketegenov T.A., Tyumentseva O.A., Bayrakova O.S., Urakaev F.Kh.** // Chemistry for Sustainable Development. 2005. V. 13. N 2. P. 217−223 (in Russian).
20. **Уракаев Ф.Х., Орынбеков Е.С., Назаркулова Ш.Н. и др.** // Химия в интересах устойчивого развития. 2005. Т. 13. № 2. С. 317−323;
**Urakaev F.Kh., Orynbekov E.S., Nazarkulova Sh.N., et al.** // Chemistry for Sustainable Development. 2005. V. 13. N 2. P. 313−319.
21. **Уракаев Ф.Х., Шевченко В.С., Савинцев Ю.П.** // Химия в интересах устойчивого развития. 2005. Т. 13. № 3. С. 455−459;
**Urakaev F.Kh., Shevchenko V.S., Savintsev Yu.P.** // Chemistry for Sustainable Development. 2005. V. 13. N. 3. P. 453−457.
22. **Ketegenov T.A., Urakaev F.Kh.** // International Journal of Self-Propagating High-Temperature Synthesis. 2010. V. 19. N 2. P. 135−142.
23. **Urakaev F.Kh., Shevchenko V.S., Pokhilenko N.P.** // Mendeleev Communications. 2010. V. 20. N 2. P. 95−97.
24. **Urakaev F.Kh., Ketegenov T.A., Borzdov Y.M., et al.** // Acta Physica Polonica A. 2010. V. 117. N 5. P. 873−877.
25. **Уракаев Ф.Х., Борздов Ю.М., Петрушин Е.И. и др.** // Химия в интересах устойчивого развития. 2014. Т. 22. № 1. С. 77−81;
**Urakaev F.Kh., Borzdov Yu.M., Petrushin E.I., et al.** // Chemistry for Sustainable Development. 2014. V. 22. N 1. P. 77−81 (in Russian).

# АРМИРОВАННЫЕ КОМПОЗИЦИОННЫЕ МАТЕРИАЛЫ НА ОСНОВЕ УГЛЕРОДНОГО ВОЛОКНА И ЭЛАСТОМЕРОВ

**Урванов С.А., Жукова Е.А., Казённов Н.В., Караева А.Р., Мордкович В.З.**
(ФГБНУ «Технологический институт сверхтвердых и новых углеродных материалов»,
г. Москва, г. Троицк, Россия)
e-mail: mordkovich@tisnum.ru

Углеродные волокна обладают уникальным сочетанием физико-механических свойств: высокой прочностью и жесткостью, наряду с низкой плотностью, высокой термической и химической стойкостью. Наиболее широкое применение углеродные волокна (УВ) находят в армированных композиционных материалах, в которых в наибольшей степени проявляются их механические свойства. Такие материалы применяются в авиационных и ракетно-космических конструкциях, в спортивных изделиях и в других областях, где важными являются высокие величины прочности и модуля упругости, а также низкая плотность. Однако традиционные композиционные материалы, где в качестве матрицы используются эпоксидные или фенолформальдегидные смолы, имеют ряд недостатков: низкая трещиностойкость, низкая устойчивость к циклическим нагрузкам, низкая стойкость по отношению к морской воде, что сильно ограничивает спектр применения подобных материалов. По этой причине существует необходимость искать новые полимеры в качестве матриц. Одним из развиваемых направлений является применение эластомеров. В последнее время появляются единичные примеры использования таких композиционных материалов, например, их используют при изготовлении велосипедных ремней. Анализ научно-технической литературы показал, что информация по данной теме весьма разрознена и недостаточно полная, в то же время отдельные работы свидетельствуют о перспективности направления. Например, авторы [1] обнаружили положительный эффект от небольших добавок (~3 вес.%) УВ, оказываемый на прочностные характеристики полиуретана.

Материалы на основе эластомеров и УВ должны сочетать в себе свойства компонентов, то есть должны быть жесткими и прочными по направлению волокна и одновременно гибкими и эластичными при приложении нагрузки в других направлениях. Также данные композиты должны обладать хорошими гидро- и звукоизоляционными свойствами, износостойкостью, высокими фрикционными свойствами трещиностойкостью, а также устойчивостью к химически агрессивным средам. Такой набор характеристик в целом должен наделять данные материалы большим функционалом по сравнению с классическими композиционными материалами и соответственно расширить область применения материалов на основе УВ.

Однако, как и в случае с традиционными композиционными материалами на основе эпоксидных смол, для реализации преимуществ компонентов материала, получаемого с применением эластомеров, увеличение адгезии между матрицей и наполнителем является первостепенной задачей.

Среди многообразия технологических приемов для улучшения механических свойств УВ и композитов на их основе в настоящей работе был выбран метод выращивания углеродных нанотрубок (УНТ) или нановолокон на поверхности УВ. Такая модификация поверхности приводит к значительному изменению свойств композита. Например, существенно улучшается межфазный контакт на границе матрица – волокно [2, 3], повышаются механические свойства получаемого волокна [4, 5], существенно возрастает гидрофобность волокна [6] и т. д. Однако в зависимости от условий нанесения наноструктур на поверхность волокна, некоторые исследователи [3, 5, 7] отмечают ухудшение его механических свойств. Проведенный анализ литературных источников по улучшению

механических свойств УВ и композитов на их основе показал перспективность получения армированных композиционных материалов на основе УВ, модифицированного УНТ.

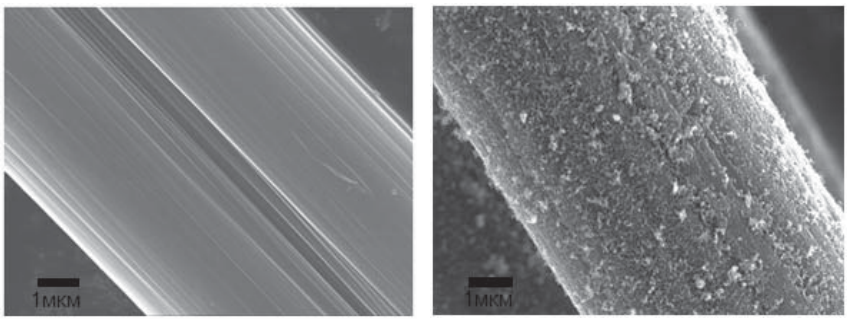
Целью данной работы является получение армированных композиционных материалов на основе углеродных волокон, модифицированных углеродными нанотрубками, и исследование их физико-механических свойств.

В экспериментальных исследованиях использовали УВ в виде отдельных жгутов на основе ПАН-волокон марки УКНМ-12000. Для получения композиционных материалов применяли различные эластомеры: натуральный каучук, полиуретан марки РМС-790 и силиконовый каучук марки «Юнифлекс-9945». Резина на основе натурального каучука была выбрана в качестве модельной системы, как наиболее широко распространенный эластомер. Силиконовый каучук был выбран в качестве материала с низкой жесткостью по Шору (значение 45), полиуретан – с высоким значением жесткости по Шору (значение 90).

Процедуру модификации УВ проводили, выращивая на его поверхности УНТ методом CVD (Chemical vapor deposition) в горизонтальном реакторе проточного типа при температуре 800°С. В качестве прекурсора использовали 0,5–1,0% раствор тиофена в этаноле. Частицы катализатора наносили на поверхность УВ путем пропитки жгутов в 5%-ым спиртовом растворе ацетата железа (II). Для предотвращения взаимодействия частиц катализатора с УВ, его поверхность предварительно покрывали буферным слоем алюмогеля.

Полученные экспериментальные образцы УВ с выращенными УНТ были исследованы методами оптической (прибор OLYMPUS BX51) и растровой электронной микроскопии (РЭМ) (прибор JEOL JSM-7600F). Испытания прочностных и упруго-деформированных свойств образцов проводили на универсальной разрывной машине Instron, где длина рабочей части образца составляла 10 мм. Теплофизические свойства образцов композиционных материалов измеряли на приборе LFA457 фирмы NETZSCH.

Методом РЭМ были проведены исследования как исходных, так и обработанных по описанной выше процедуре УВ. Полученные микрофотографии свидетельствуют о наличии покрытия из УНТ на поверхности УВ после процедуры модификации. На рис. 1*а* приведена микрофотография РЭМ монофиламента необработанного (исходного) волокна, а на рис. 1*б* показано, что происходит с поверхностью такого же монофиламента после процедуры модификации: отчетливо видно покрытие из изогнутых переплетенных УНТ.




*а* *б*

Рис. 1. Микрофотография РЭМ поверхности углеродного монофиламента исходного (*а*) и модифицированного УНТ (*б*)

Для образцов композиционных материалов на основе УВ и силиконового каучука и на основе УВ и полиуретана, исследовали теплофизические свойства: теплоемкость, температуропроводность и теплопроводность. В ходе исследования, было установлено, что с ростом температуры теплоемкость растет для всех образцов. Также теплоемкость растет

с уменьшением содержания УВ в композите. Стоит отметить, что при равной степени наполнения образец с большей толщиной показал более низкие значения теплоемкости.

Теплопроводность измеряли в плоскости перпендикулярной направлению волокна в образцах. Результаты представлены на рис. 2.

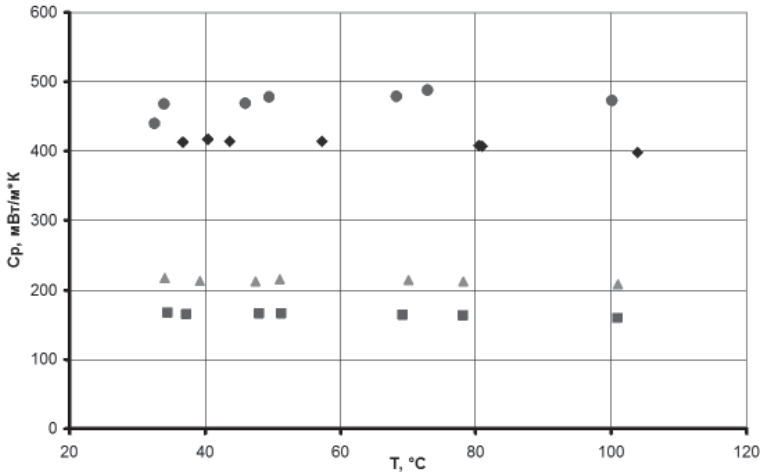
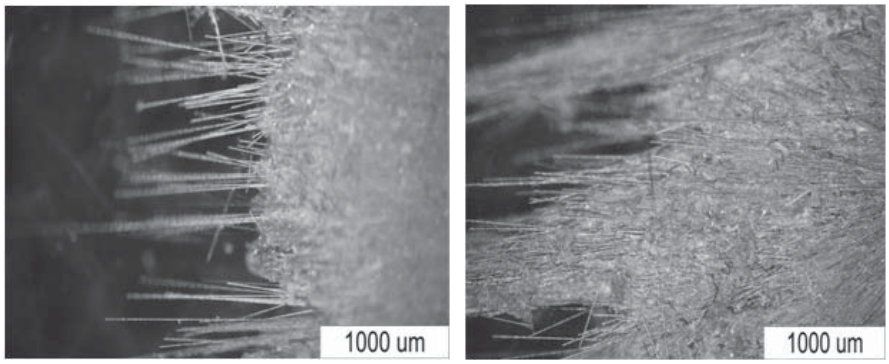



Рис. 2. Теплопроводность образцов различных композиционных материалов: ♦ – УВ+силикон (55:45) (толщина образца 0,3 мм); ■ – УВ+силикон (30:70) (толщина образца 0,3 мм); ● – УВ+силикон (50:50) (толщина образца 1 мм); ▲ – УВ+полиуретан (50:50) (толщина образца 0,3 мм)

Теплопроводность всех образцов слабо зависит от температуры в интервале от 30°С до 100°С. При равном содержании волокна теплопроводность образца композиционного материала на основе полиуретана ниже, чем у образца на основе силикона. Повышение содержания полимера приводит к понижению теплопроводности в направлении перпендикулярном армирующему компоненту.

Для исследования влияния УНТ на армирующие свойства УВ были изготовлены образцы армированного композиционного материала на основе модифицированного УВ.

На рис. 3 представлены фотографии оптического микроскопа высокого разрешения, которые наглядно демонстрируют изменения в характере разрыва композиционного материала при замене необработанного УВ на волокно, модифицированное УНТ. На рис. 3*а* показан разрыв образца, содержащего необработанные волокна. Видно, что область разрыва имеет четко выраженную границу между матрицей и наполнителем, при этом на концах монофиламентов практически нет остатков полимера. Также по данной фотографии можно предположить, что при разрыве монофиламенты свободно выскальзывали из полимера. Данные наблюдения свидетельствуют о низкой адгезии УВ и эластомера. На рис. 3*б* показан разрыв образца, содержащего модифицированное УВ. В данном случае можно наблюдать совсем иную картину: граница разрыва сильно размыта, видны одиночные монофиламенты, однако большая их часть покрыта полимером, что свидетельствует о сильной адгезии между модифицированным волокном и матрицей: при разрушении образцов с модифицированным УВ предпочтительнее рвется связь «полимер-полимер», чем «полимер-волокно».




*а* *б*

Рис. 3 (Вкладка: стр. IV, рис. 22). Области разрушения образцов КМ, изготовленных из резины и исходного УВ (*а*) и резины и УВ, модифицированного УНТ (*б*)

Таким образом, армированные композиционные материалы на основе углеродного волокна и эластомеров, таких как силиконовый каучук и полиуретан, представляют собой материал, обладающий совокупностью полезных свойств этих компонентов. Модификация УВ углеродными нанотрубками улучшает контакт и увеличивает адгезионную связь на межфазной границе «волокно/эластомер», как и в случае с композиционными материалами на основе эпоксидной смолы.

## ЛИТЕРАТУРА

1. **Borda J., Kéki1 S., Ráthy I. et al.** // Journal of Applied Polymer Science. 2007. V. 103. P. 287–292.
2. **Karab K.K., Rahamanb A., Agnihotria P., Sathiyamoorthyc D.** // Fullerenes, Nanotubes and Carbon Nanostructures. 2009. V. 17. P.209–229.
3. **Урванов С.А., Хасков М.А., Альшевский Ю.Л. и др.** // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 2013. Т. 56. Вып. 7. С. 116–119;
   **Urvanov S.A., Khaskov M.A., Alshevskiy Yu.L. i dr.** // Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol. 2013. V. 56. N 7. P. 116–119 (in Russian).
4. **Naito K., Yang J.-M., Tanaka Y., Kagawa Y.** // Appl. Phys.Let. 2008. V. 92. P. 231912.
5. **Zhu S., Su C.-H., Lehoczky S.L., Muntele I.** // Diam. Rel. Mat. 2003. V. 12. P. 1825–1828.
6. **Qian H., Bismarck A., Greenhalgh E.S. et al.** // Chem. Mater. 2008. V. 20. P. 1862–1869.
7. **Zhang Q., Liu J., Sager R. et al.** // Composites Science and Technology. 2009. V. 69. P. 594–601.

# МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ ПРОСТРАНСТВЕННОЙ НЕОДНОРОДНОСТИ МЕХАНИЧЕСКИХ СВОЙСТВ НАНОСТРУКТУРИРОВАННЫХ МАТЕРИАЛОВ

**Усеинов А.С., Кравчук К.С., Маслеников И.И.**
(ФГБНУ «Технологический институт сверхтвердых и новых углеродных материалов»,
г. Москва, г. Троицк, Россия)
e-mail: useinov@mail.ru

Механические свойства являются одной из важнейших характеристик, связанных с практическим применением современных наноструктурированных материалов. От устойчивости материалов к деформациям зависит надёжность и долговечность работы деталей, инструментов, готовых изделий.

Самое простое и интуитивно понятное свойство материала – это его твёрдость. Твёрдость не является физической постоянной, а представляет собой сложное свойство, зависящее как от прочности и пластичности, так и от метода измерения. Наиболее часто твёрдость определяют методом вдавливания. Измерение твёрдости широко используется в промышленности для определения эксплуатационных характеристик изделия, выбора режимов работы, инструментов и методов обработки поверхности. Измерения твёрдости широко используются в научных исследованиях, в том числе при разработке новых материалов.

Значительное внимание современное материаловедение уделяет созданию новых конструкционных, наноструктурированных композиционных материалов, материалов, содержащих модифицированные, легированные слои как на поверхности, так и скрытые в приповерхностной области. Не менее важную часть материаловедения составляет изучение свойств покрытий, в том числе тонких – субмикронной и нанометровой толщины.

Важными свойствами, отвечающими за прочность материала, являются также его упругие свойства, в том числе – модуль упругости Юнга. Высокая абразивостойкость поверхности материала может достигаться за счёт большого упругого восстановления, а также высокого значения соотношения H/E. В работе [1] приведён пример покрытия, устойчивого к царапанию, но не имеющего высокую твёрдость. Подобный эксперимент показывает, что большая часть напряжений при данном механическом воздействии направлена на упругую деформацию и не вызывает в материале пластического течения.

Свойства композиционных материалов зависят от свойств компонентов, из которых он состоит. Также важную роль играют и соотношения свойств компонентов между собой. В работе [2] рассмотрен ряд углеродных композиционных материалов, состоящих из углеродной матрицы и углеродных волокон. В работе показано, что наибольшую износостойкость показывают материалы, в которых механические свойства волокон и матрицы близки друг к другу. При использовании более прочных карбонизованных волокон в композите износостойкость падает. Твёрдые волокна абразивно изнашивают матрицу, снижая её способность удерживать волокна, что приводит к их выкрашиванию. Напротив, более мягкие графитированные волокна разрушаются путём отделения мелких фрагментов, которые не вызывают значительного абразивного действия на матрицу. Такой вывод был сделан благодаря независимым исследованиям механических свойств отдельных компонентов композиционного материала на поверхности подверженных износу изделий.

Традиционно измерение твёрдости состоит из укалывания исследуемого материала индентором и последующего определения размеров восстановленного отпечатка. Применение оптических микроскопов для визуализации отпечатков давало большую погрешность измерения в области субмикронных или нанометровых глубин внедрения индентора. Позднее было предложено проводить измерение твёрдости по анализу кривой

нагружения-разгружения. Данный метод сделал измерение твёрдости независимым от приборов визуализации отпечатков, что ускорило обработку данных и увеличило точность в диапазоне малых глубин. Впоследствии данный метод стали называть методом наноиндентирования [3]. Возможность проведения измерений при малых глубинах внедрения увеличило локальность метода, позволило проводить измерения в небольших объектах, размером в несколько микрометров. Метод наноиндентирования также позволяет проводить измерения модуля упругости и некоторых других параметров материала [4].

Существуют различные способы анализа кривых нагружения-разгружения. Наиболее распространён так называемый метод Оливера – Фара [5, 6]. Данный метод лёг в основу международного стандарта ISO 14577. Твёрдость рассчитывается как отношение силы нагружения к проекции площади отпечатка на плоскость, нормальную к силе. Этот метод аналогичен вычислению твёрдости по Мейеру. Площадь определяется геометрией индентора и глубиной отпечатка, рассчитываемой из кривой нагружения-разгружения. Модуль упругости вычисляется из выражения для контактной жёсткости, определяемой из кривой разгружения.

Для проведения испытания в методе индентирования чаще всего используют трапецеидальный профиль зависимости силы от времени, состоящий из участка линейного нагружения с постоянной скоростью, выдержки при максимальном значении силы и разгрузки.

Также применяют режимы многоциклового нагружения с постоянной и увеличивающейся амплитудой. Многоцикловые укалывания с постоянной амплитудой позволяют исследовать усталостные свойства материала, процессы релаксации напряжений, восстановления деформации в отпечатке после разгрузки.

Хорошо известен метод многоциклового нагружения с возрастающей нагрузкой и частичной разгрузкой индентора [7] (partial load-unloading PUL). Метод позволяет получить зависимости твёрдости и модуля упругости как функции глубины.

Для расчёта механических свойств в данном методе используется участок кривой разгружения, как и в традиционном методе наноиндентирования [5]. Разгрузка производится до определенной доли от величины максимального нагружения. На каждом следующем цикле происходит повторное нагружение на большую величину.

Метод многоциклового нагружения с частичной разгрузкой является прямым расширением метода наноиндентирования с единичным укалыванием. Применение данного метода не приводит к дополнительным методическим погрешностям при работе с материалами, для которых участок разгружения является чисто упругим. Если исследуемый материал не обладает вязкими свойствами, то любое частичное разгружение с последующим эквивалентным нагружением будет приводить к возвращению системы в исходное состояние и будет возможным дальнейшее продолжение увеличения нагрузки. Полученная в результате такого измерения кривая будет эквивалентна серии единичных кривых с возрастающей нагрузкой наложенных друг на друга.

Зависимость развертки силы от времени может меняться в зависимости от поставленных задач: возможно задание различного количества циклов, глубины участка разгружения, длительности участков релаксации напряжений, подбора алгоритма увеличения нагрузки (линейной, степенной и другие). Участок разгружения может производиться до одной постоянной величины или составлять процент от силы нагружения.

Данный метод, реализованный на сегодняшний день большинством ведущих производителей наноиденторов, неоднократно использовался для проведения измерений механических свойств как функций именно одной координаты [8, 9].

Существуют также методы индентирования, в которых частичная разгрузка осуществляется за счет осциллирующего движения, наложенного на поступательное

углубление индентора в материал [10, 11]. Метод получил название «непрерывное измерение жёсткости» (CSM – Continuous Stiffness Measurement). Колебательное движение обычно осуществляется за счет наложения на медленно меняющуюся увеличивающуюся нагрузку гармонической силы малой амплитуды с заданной частотой. Измеряемыми параметрами являются амплитуда колебаний индентора, а также сдвиг фаз между приложенной силой и его колебательным смещением. Данные величины используются для нахождения контактной жёсткости в данной точке нагружения, а также ее мнимой части. Подобные измерения требуют представления индентирующей головки в виде системы со сосредоточенными параметрами, которые в свою очередь определяются в процессе калибровки. Механическая модель системы «нанотестер-образец» представляется в виде эквивалентной массы, пружин с жёсткостью, соответствующей жёсткостям рамы и подвеса, а также демпфирующего элемента, обеспечивающего конечную добротность системы. Естественно, что такое представление является лишь модельным, и предполагает наличие некоторой методической погрешности, хотя и имеет преимущества. Данное рассмотрение описывает систему только в некоторой области частот. В том случае, когда модельные параметры подбираются так, чтобы соответствующий расчетный резонанс совпадал с резонансом реальной системы, между расчетной и экспериментальной кривой все равно существуют отличия, которые вносят свой вклад в ошибку, при работе в той области частот где наблюдаются ощутимые рассогласования.

На основе комплексного значения жёсткости, а также знаний о функции формы индентора производят расчет действительной и мнимой части модуля упругости. Если приложенное усилие достаточно для возникновения развитой пластической деформации, то информация о жёсткости, углублении и приложенной силе позволяет вычислять значение твёрдости, так же, как и в обычном методе наноиндентирования. Таким образом, в дополнение к параметрам, определяемым стандартным методом наноиндентирования, появляется возможность измерения величины, называемой модулем потерь (мнимая составляющая нормальной контактной жёсткости), которая характеризует демпфирующие свойства материала.

Метод позволяет исследовать механические свойства как функцию от толщины исследуемого слоя (а при наличии соответствующих моделей и программ обработки – и послойно), что делает метод полезным при изучении тонких многослойных покрытий.

Часто является интересным исследование неоднородности механических свойств по поверхности материала. На сегодняшний день одним из основных инструментов исследования поверхностных свойств является сканирующий зондовый микроскоп. На СЗМ реализовано около полусотни методик исследования физических свойств поверхности, в том числе и механических.

Одним из первых реализованных методов стал метод модуляции силы (ММС). В процессе ММС производится сканирование образца с поддержанием постоянной силы, во время которого сканер (или образец) совершает периодические вертикальные колебания. При наличии неоднородности в распределении локальной жёсткости образца, амплитуда вертикальных перемещений зонда, за счет которых обеспечивается постоянство контактной силы в ответ на движение образца, тоже изменится. Так, например, в более мягких областях поддержание заданной силы требует более глубокого проникновения зонда в поверхность образца. Соответствующее отношение силы к смещению даёт информацию о контактной жёсткости в исследуемой точке поверхности. Также, зная зависимость силы от углубления, данная информация позволяет получить информацию о модуле упругости образца. Принимая, что это закон будет постоянным для различного типа образцов, а также, используя калибровку на материале с известным модулем упругости, появляется возможность построение карт упругости различных образцов.

Метод отображение адгезионных сил основан на измерении зависимости отклонения

зонда (т. е. силы) от перемещения (силовой кривой). Часть силовой кривой отвечающей за отвод, часто не соответствует участку подвода, наблюдается гистерезис. Наиболее часто тип гистерезиса соответствует определенному виду адгезии, которая проявляется в силовой кривой как изгиб вниз от исходного равновесного состояния. Существуют различные типы адгезионных сил [12]. Источник адгезии может варьироваться в зависимости от материала, обработки образца, свойств кантилевера и от условий проведения эксперимента. Карты адгезионных свойств обычно строятся путем выбора наибольшей детектируемой на кривой отвода отрицательной силы адгезии с последующим нанесением этих значений на двухмерную карту в соответствии с областью проведения измерений.

Метод Латеральных Сил позволяет различать области с различными коэффициентами трения [13]. Подобный метод осуществляется путем сканирования поверхности в направлении перпендикулярном к продольной оси кантилевера. В процессе таких измерений кантилевер претерпевает изгиб. Данный факт фиксируется по отклонению лазерного луча, отраженного от поверхности кантилевера. Учитывая то, что при малых углах угол скручивания пропорционален латеральной силе, с использованием информации о нормальном усилии, приложенном к кантилеверу, появляется возможность определения коэффициента трения. Следует заметить, что неровности поверхности также могут приводить к изгибу кантилевера, поэтому для более корректной работы данного метода используют двухпроходную методику в противоположных направлениях.

Методы СЗМ имеют высокую скорость и пространственное разрешение, но при этом численные измерения механических свойств являются трудными. В области сил пико- и наноньютонного диапазона поведение зонда может быть обусловлено различными силами, описание которых может быть до конца неизвестно, в результате чего применение различных моделей может приводить к различным результатам. В области, где превалирует упругое и пластическое взаимодействие стандартный метод индентирования осложнен тем, что кантилевер совершает дополнительное царапание образца за счет своего отгиба.

В то же время карту распределения механических свойств по поверхности можно построить, используя метод наноиндентирования. Для этого, следует нанести серию индентов, используя шаблон в виде регулярной сетки. В каждом измерении снимается полная кривая нагружения-разгружения и проводится её обработка по стандартному методу. Недостатком данного метода является длительность измерения, которая заметно уступает методам зондовой или электронной микроскопии. Обычно на одно укалывание требуется время в несколько десятков секунд или более минуты. Некоторым производителям нанотвердомеров удалось ускорить этот процесс до нескольких секунд [14].

Главным преимуществом метода наноиндентирования является то, что данный метод, как и все контактные методы исследования посредством локального вдавливания твёрдого наконечника, является прямым методом измерения твёрдости. Метод наноиндентирования можно использовать для контроля и проверки других косвенных методов определения механических свойств.

Ведутся работы по исследованию механических свойств в объёме. Так, методы оптической томографии позволяют получать пространственное разрешение на уровне 100 мкм [15], и путем достаточно сложного анализа полученных данных получать значение модуля упругости [16]. Данные о значении модуля Юнга также возможно получить, используя метод компьютерной томографии [17].

Распределение механических свойств материала в объёме можно получить, применяя метод картирования в сочетании с методами многоциклового нагружения. Пример построения томограммы твёрдости и модуля упругости приведён в [18]. Данный метод позволяет получить распределение твёрдости в нанометровом и субмикронном диапазоне длин.

Подобные измерения представляют интерес при изучении свойств многослойных функциональных покрытий или при изучении слоёв на поверхности детали, подверженных модификации (ионное облучение, плазменная обработка и др.), распределение которых неоднородно по площади образца. Сильным недостатком данного метода является глубина проводимых измерений. Для большинства твёрдых материалов возможным является исследование только приповерхностного слоя.

## ЛИТЕРАТУРА


1. **Усеинов А.С., Радзинский С.А., Кравчук К.С. и др.** // Пластические массы. 2012. № 4. С. 14–18;
   **Useinov A.S., Radzinskij S.A., Kravchuk K.S. i dr.** // Plasticheskie massy. 2012. N 4. P. 14–18 (in Russian).
2. **Усеинов А., Кравчук К., Кенигфест А.** // Наноиндустрия. 2011. Т. 30. №. 6. С. 24–26;
   **Useinov A., Kravchuk K., Kenigfest A.** // Nanoindustrija 2011. V. 30. N 6. P. 24–26 (in Russian).
3. **Fischer-Cripps A.C.** Nanoindentation. Springer New York. 2011. 282 p.
4. **Головин Ю.И.** Наноиндентирование и его возможности. М.: Машиностроение. 2009. 312 с.;
   **Golovin Ju.I.** Nanoindentirovanie i ego vozmozhnosti. M.: Mashinostroenie. 2009. 312 p. (in Russian).
5. **Oliver W.C., Pharr G.M.** // J. Mater. Res. 1992. V. 7. N 6. P. 1564.
6. **Oliver W.C., Pharr G.M.** // J. Mater. Res. 2004. V. 19. N 1. P. 3–20.
7. **Bell T., Bendeli A., Field J. et al.** // Metrologia. 1991. V. 28. P. 463–469.
8. **Pezoldt J., Grieseler R., Schupp T. et al.** // Mater. Sci. Forum. 2012. V. 717–720. P. 513–516.
9. **Zhu T., Bushby A., Dunstan D.** // J. Mech. Phys. Solids. 2008. V. 56. N 4. P. 1170–1185.
10. **Syed Asif S.A., Wahl K.J., Colton R.J., Warren O.L.** // J. Appl. Phys. 2001. V. 90. N 3. P. 1192.
11. **Li X., Bhushan B.** // Mater. Charact. 2002. V. 48. N 1. P. 11–36.
12. **Israelachvili J.N.** Intermolecular and Surface Forces. London: Academic Press. 1992. 450 p.
13. **Mate C., McClelland G., Erlandsson R., Chiang S.** // Physical Review Letters. 1987. V. 59. N 17. P. 1942–1945.
14. **Pfaff H.** Express Test – A Novel Technique for Rapid Acquisition and Mapping of Accurate Mechanical Properties // Proc. 5th World Tribol. Congr. WTC 2013. Italy, Torino. 2013.
15. **Sakadzic S., Wang L.V.** // Opt. Lett. OSA. 2004. V. 29. N 23. P. 2770.
16. **Chandran R.S., Roy D., Kanhirodan R. et al.** // Optics express. 2011. V. 19. N 23. P. 22837–22850.
17. **Chen W., Hsu J., Chang C.** // J. Chinese Inst. Eng. Taylor & Francis. 2003. V. 26. N 6. P. 737–745.
18. **Усеинов А., Кравчук К., Масленников И.** // Наноиндустрия. 2014. № 1;
    **Useinov A., Kravchuk K., Maslenikov I.** // Nanoindustrija. 2014. № 1 (in Russian).

# ФАЗООБРАЗОВАНИЕ В СИСТЕМЕ B-C-N ПРИ ВЫСОКИХ ДАВЛЕНИЯХ: СТРУКТУРА И ХАРАКТЕРИСТИКИ ГЕТЕРО-ГРАФЕНОВЫХ И ГЕТЕРО-АЛМАЗНЫХ ЧАСТИЦ

**Филоненко В.П.[1], Зибров И.П.[1], Сидоров В.А.[1], Тренихин М.В.[2]**
([1]ФГБУН Институт физики высоких давлений им. Л.Ф. Верещагина РАН,
г. Москва, г. Троицк, Россия;
[2]ФГБУН Институт проблем переработки углеводородов СО РАН, г. Омск, Россия)
e-mail: filv@hppi.troitsk.ru

Представлены особенности формирования частиц гетеро-графеновых и гетеро-алмазных фаз при термобарической обработке смесей нитрида углерода или меламина с бором в диапазоне давлений 4–12 ГПа.

## ВВЕДЕНИЕ

Интерес к синтезу новых фаз в системе B-C-N обусловлен возможностью получения материалов с уникальными свойствами. Тройные соединения с гексагональной симметрией могут использоваться в качестве широкозонных полупроводников и люминофоров. Сверхтвердые гетеро-алмазные BCN фазы перспективны как инструментальные материалы, поскольку они могут превосходить кубический нитрид бора по твердости, а алмаз по температурной устойчивости.

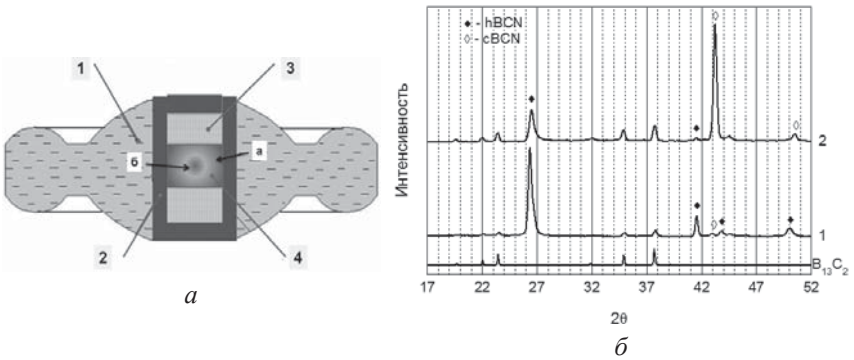
Большое число публикаций связано с пленочными методами формирования тройных BCN соединений, но в этом случае не удается получить упорядоченную кристаллическую структуру. Об успешном синтезе кристаллических BCN фаз с высоким содержанием углерода ($BC_2N$, $BC_4N$) при давлениях более 20 ГПа сообщалось в [1, 2]. Полученные образцы представляли собой монолитные наноструктурированные компакты объемом около 1 мм$^3$. В работе [3] представлены результаты термобарической обработки смесей бора с нитридом углерода при давлении около 8 ГПа: новая кубическая $BC_xN$ фаза впервые была получена в виде индивидуальных кристаллов микронного диапазона. Имеющиеся данные по синтезу в условиях высоких давлений и температур графитоподобных тройных фаз весьма противоречивы, особенно в части определения элементного состава кристаллов [4, 5]. Поэтому настоящее исследование посвящено особенностям формирования частиц гетеро-графеновой фазы с упорядоченной структурой и трансформации её решетки в алмазоподобную при использовании разлагающихся в условиях синтеза компонентов – нитрида углерода или меламина.

## МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Исходными материалами для синтеза служили порошковые смеси кристаллического или рентгеноаморфного бора с меламином ($C_3N_6H_6$) или нитридом углерода стехиометрического состава $C_3N_4$. Содержание бора в смесях составляло 25–50% по массе. Термобарическую обработку сформованных таблеток диаметром 4 мм и высотой 3 мм проводили в камерах «тороид» при давлениях от 4 до 12 ГПа и температурах 800–1500°C. При рентгенофазовом анализе образцов использовали дифрактометр BRUKER AXS. Дифрактограммы для полнопрофильного анализа были получены в Imaging Plate Guinier Camera G670 (Huber) на излучении Cu$K\alpha_1$, а уточнение проводили с использованием пакета программ GSAS. Изучение микроструктуры и элементный анализ проводили с помощью сканирующего электронного микроскопа (SEM) JEOL JSM-6390 и просвечивающего электронного микроскопа (TEM) JEOL JEM-2100.

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

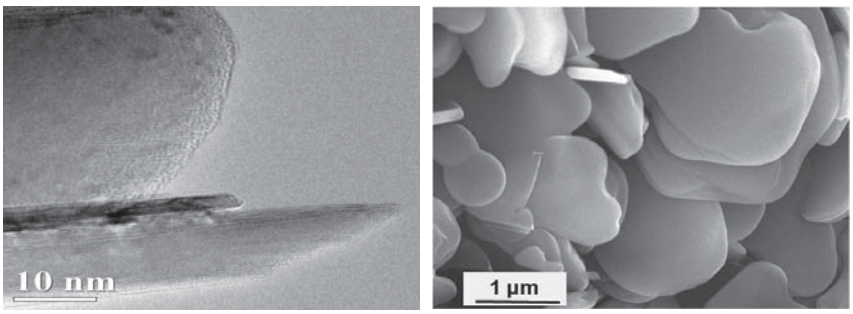
Нитрид углерода и меламин разлагаются под давлением при температурах выше 700°С с кристаллизацией в рабочем объеме углеродной фазы. В присутствии бора образующаяся при деструкции флюидная азотсодержащая фаза активно взаимодействует с поверхностью его частиц. Было установлено, что во всем диапазоне использованных давлений на начальном этапе формируются пластинчатые кристаллы с базовой решеткой гексагонального нитрида бора. Такая структура может трансформироваться в алмазоподобную при термобарических параметрах, достаточных для активации перехода. В зависимости от исходного соотношения компонентов, синтезированные образцы содержали некоторое количество карбида бора или графита. На рис. 1*а* показана схема снаряжения ячейки высокого давления и зоны образца с различной степенью перехода в алмазоподобную фазу. Из дифрактограмм, представленных на рис. 1*б* видно, что в центральной части образца сохранилась графитоподобная фаза (hBCN), а в периферийной зоне (близкой к нагревателю) в основном прошел фазовый переход в алмазоподобную структуру (cBCN).




*а* *б*

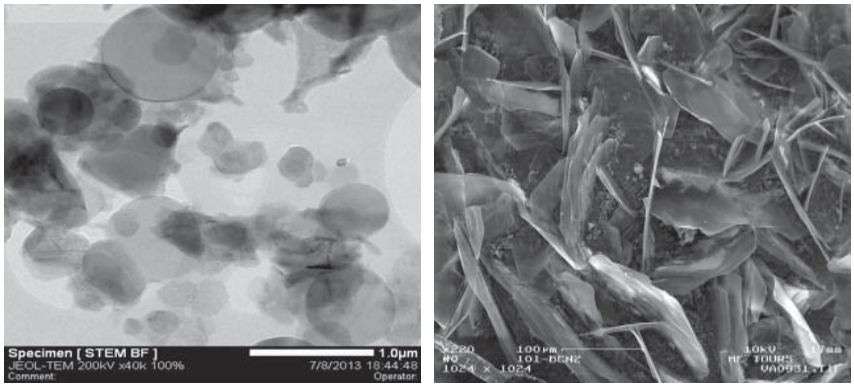
Рис. 1. Схема снаряжения ячейки высокого давления (*а*): 1 – контейнер из литографского камня; 2 – графитовый нагреватель; 3 – керамические шайбы; 4 – образец. Дифрактограммы участков (*б*) образца, синтезированного при давлении 8 ГПа, температуре 1500°С и времени выдержки 7 сек (1 – зона «б», 2 – зона «а»)

Было установлено, что размеры кристаллов гетеро-графеновой фазы зависят в первую очередь от температуры синтеза. При температурах 800–900°С формируются дефектные частицы с наноразмерной толщиной (рис. 2*а*). Повышение температуры синтеза до 1500°С приводит к росту частиц в базовой плоскости до нескольких микрометров (рис. 2*б*) и трехмерному упорядочению их структуры. На примере смесей бора с нитридом углерода было показано, что при высоком давлении размеры hBCN частиц могут достигать сотен микрометров (рис. 3).




*а* *б*

Рис. 2. Структура частиц гетеро-графеновой фазы, полученной из смеси бора с меламином: *а* – частицы с наноразмерной толщиной (синтез при давлении 5 ГПа и 900°С); *б* – морфология частиц, полученных при давлении 5 ГПа и 1500°С



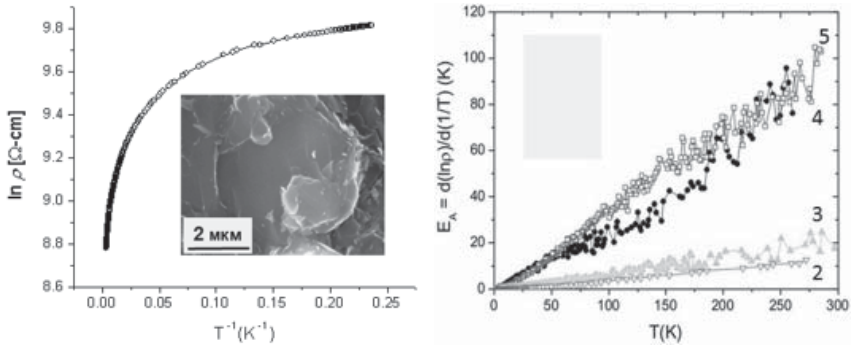

*а* *б*

Рис. 3. Анализ частиц hBCN фазы, полученной из смесей бора с $C_3N_4$: *а* – синтез при 5 ГПа и 1200°С, 60 сек; *б* – синтез при 12 ГПа и 1400°С, 120 сек

Элементный (SEM EDX) анализ нескольких десятков частиц из различных образцов показал, что они содержат практически равные атомные количества бора и азота, а среднее количество углерода в них составило около 10 ат.%. В то же время по итогам TEM EDS анализа среднее содержание углерода в кристаллах оказалось почти в два раза ниже. Значимое различие SEM и TEM результатов связано, по-видимому, с высокой погрешностью количественного анализа легких элементов, имеющих близкие функции рассеяния. На всех спектрах hBCN частиц также проявлялось присутствие кислорода.

По результатам рентгеновского анализа пяти образцов гетеро-графеновой фазы с упорядоченной структурой среднее расстояние между базисными плоскостями в ней составило 0,33743±0,00008 нм. В то же время TEM анализ показал значимые отличия этого расстояния для частиц даже в одном образце, что может быть связано как с температурным градиентом в ячейке, так и с локальными условиями роста, определяющими размер частиц и их дефектность (рис. 3).

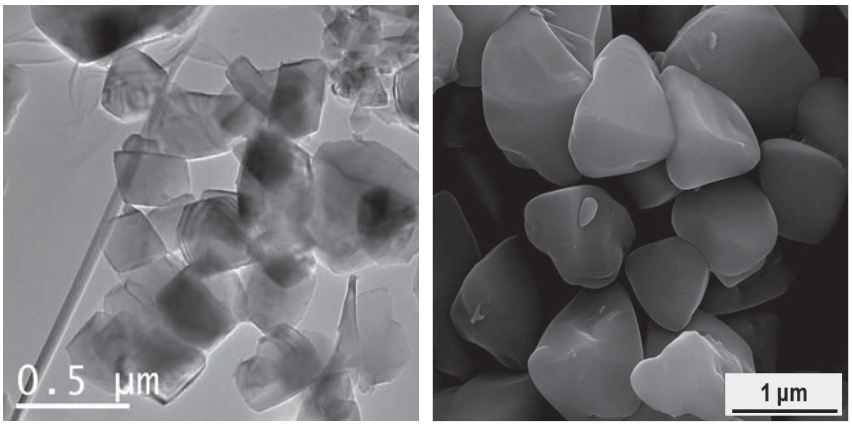
При общей близости параметров решетки графитоподобной hBCN фазы к гексагональному нитриду бора принципиально отличными оказались её электрические характеристики. Для проведения измерений образцы после синтеза растирались в порошок, который затем компактировался под давлением при параметрах, близких к условиям синтеза. Измерения, проведенные на компактах, показали, что с ростом размеров частиц гетеро-графеновой фазы и совершенства их структуры удельное электрическое сопротивление компактов при комнатной температуре возрастает на несколько порядков с единиц Ом-см до десятков кОм-см. Формально hBCN фаза является вырожденным полупроводником, но на всех образцах выявлена необычная зависимость электрического сопротивления от температуры (рис. 4). Установлено, что в температурном интервале от 5 до 300 K локальная энергия активации линейно увеличивается при росте температуры, причем в каждой точке (особенно для низкоомных образцов) она существенно меньше температуры. Полученные результаты свидетельствуют о наличии в гетеро-графеновой фазе широкого спектра примесных уровней, связанных с различными точечными (замещение атомов бора и азота углеродом, вакансии) и линейными (дислокации) дефектами в монослое.




*а* *б*

Рис. 4 (Вкладка: стр. VI, рис. 32). Электрофизические характеристики hBCN фазы: *а* – температурная зависимость электрического сопротивления (синтез и спекание при 5 ГПа и 1500°С); *б* – температурная зависимость энергии активации: 2 – синтез и спекание при 5 ГПа, 1100°С; 3 – 7ГПа, 1200°С; 4 – 7ГПа, 1400°С; 5 – 5ГПа, 1500°С

Тройная кубическая фаза образуется в виде индивидуальных кристаллов при трансформации решетки гетеро-графеновых частиц без дополнительного введения в исходные смеси активаторов фазового перехода. Варьированием термобарических параметров могут быть получены частицы с размерами от 0,05 до 5 мкм. Гетеро-алмазная фаза имеет структуру сфалерита (пространственная группа F4-3m), т. е. её пики на дифрактограммах соответствуют кубическому нитриду бора. В случае использования для синтеза меламина параметр решетки cBCN близок к нитриду бора, а из смесей бора с нитридом углерода формируются кристаллы, ячейка которых увеличена приблизительно на 1%. Морфология частиц (рис. 5) зависит как от исходного состава смесей так и от параметров их термобарической обработки.

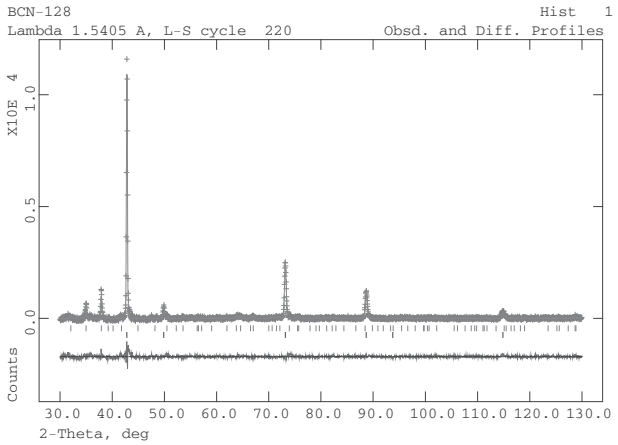



*а* *б*

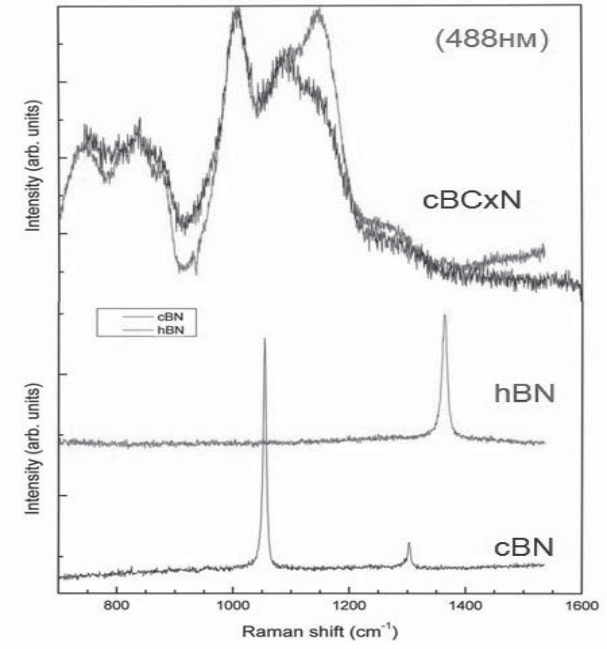
Рис. 5. Морфология частиц гетеро-алмазной фазы: *а* – синтез из смеси бора с нитридом углерода (8 ГПа, 1650°С, 10 сек); *б* – синтез из смеси бора с меламином (8 ГПа, 1500°С, 20 сек)

На основании рентгеновских данных (рис. 6*а*) было проведено уточнение параметров гетеро-алмазной фазы с использованием метода Ритвельда. Согласно результатам уточнения, атомы бора и азота занимают в структуре разные позиции как в кубическом нитриде бора, а углерод статистически распределяется между этими позициями, частично замещая и бор и азот. Установлено, что параметр решетки новой фазы изменяется в небольшом интервале. Его максимальное значение (3,65515 Å) было зафиксировано при использовании наносферической модификации $C_3N_4$, содержащей около 15% хемсорбированного на поверхности кислорода. Для этого случая состав тройной фазы соотвествует формуле – $B_{0,918}C_{0,139}N_{0,943}$ [6]. Уточнение структуры с учетом кислорода

показало, что он не может замещать бор в позиции (0, 0, 0), поскольку было получено отрицательное значение занятости. В позиции азота (0,25; 0,25; 0,25) кислород находиться может, а его количество в гетеро-алмазной BCN фазе составляет около 4%. Наличие в узлах решетки углерода и кислорода проявляется в существенном отличии спектров Рамановского рассеяния $cBC_xN$ фазы от кубического нитрида бора (рис. 6*б*).




*а*




*б*

Рис. 6 (Вкладка: стр. VI, рис. 33).
Анализ гетеро-алмазной BCN фазы:
*а* – рентгеновские данные для уточнения структуры;
*б* – Рамановские спектры двух образцов $cBC_xN$ фазы и нитрида бора

Полученные нами результаты нашли подтверждение в работе [7]. Её авторы научились анализировать монослойные материалы с определением химического типа единичных атомов. На примере монослоя с базовой структурой нитрида бора ими установлены позиции замещения углеродом и кислородом: углерод идентифицирован в виде пар соседних атомов и бензольного кольца, а кислород в виде отдельных атомов только в позициях азота.

Таким образом, продемонстрирована возможность получения тройных $BC_xN$ соединений в виде индивидуальных кристаллов в условиях, позволяющих проводить

наработку материалов до требуемого количества. Показано, что в диапазоне давлений 4–12 ГПа сначала образуются частицы гетеро-графеновой фазы, решетка которых может трансформироваться в кубическую. Содержание углерода в этих фазах достигает 10%. Он гомогенно распределен в узлах решетки, замещая бор и азот.

Установлено, что гетеро-графеновая фаза является вырожденным полупроводником. Её электрическое сопротивление зависит от дефектности структуры и меняется от единиц Ом-см до десятков кОм-см, поэтому она может представлять интерес в качестве материала для резисторов.

Параметр решетки гетеро-алмазной фазы, синтезированной из смесей нитрида углерода с бором, значимо увеличен в сравнении с кубическим нитридом бора, что связывается с наличием в узлах решетки кислорода. Нано и микрокристаллы гетеро-алмазной фазы имеют перспективу использования в качестве суперабразива или для синтеза сверхтвердых композитов.

Работа выполнена за счет финансовой поддержки гранта РФФИ 13-03-00458.

## ЛИТЕРАТУРА

1. **Solozhenko V.L., Andrault D., Fiquet G. et al.** // Appl. Phys. Lett. 2001. V. 78. N 10. P. 1385–1387.
2. **Zhao Y., He D.W., Daemen L.L. et al.** // J. Mater. Res. 2002. V. 17. N 12. P. 3139–3145.
3. **Filonenko V.P., Khabashesku V.N., Davydov V.A. et al.** // Inorganic Materials. 2008. V. 44. N 4. P. 462–468.
4. **Yang Da-Peng, Li Ying-Ai, Yang Xu-Xin et al.** // Chinese Physics Letters. 2007. V. 24. N 4. P. 1088–1092.
5. **Tiana Y.J., Hea J.L., Yua D.L. et al.** // Radiation Effects and Defects in Solids. 2007. V.157. N 1–2. P. 245–251.
6. **Filonenko V.P., Davydov V.A., Zibrov I.P. et al.** // Diamond & Related Materials. 2010. V. 19. N 5–6. P. 541–544.
7. **Krivanek O.L., Chisholm M.F., Nicolosi V. et al.** // Nature. 2010. V. 464. P. 571–574.

# КОАКСИАЛЬНЫЕ ЭЛЕКТРОЛИЗЕРЫ ДЛЯ НЕПРЕРЫВНОГО ИНТЕРКАЛИРОВАНИЯ ДИСПЕРСНОГО ГРАФИТА

**Финаенов А.И., Кузнецова Н.Ю., Забудьков С.Л., Рачковский А.С.**
(Энгельсский технологический институт (филиал) ФГБОУ ВПО «Саратовский государственный технический университет им. Гагарина Ю.А.,
г. Энгельс, Саратовская обл., Россия)
e-mail: carbon@techn.sstu.ru

Интеркалированные соединения графита (ИСГ) с кислотами используются промышленно для получения терморасширенного графита (ТРГ). Причем в основном ИСГ получают по химической технологии, проводя окислительную обработку графита в концентрированных сернокислых или азотнокислых растворах. Альтернативным методом синтеза ИСГ является анодное окисление графита в тех же кислотах. Причем при анодной обработке можно использовать менее концентрированные кислоты и вести синтез ИСГ в управляемом режиме с получением соединений с необходимыми свойствами. Электрохимический синтез также обеспечивает более высокую чистоту ИСГ и ТРГ и предусматривает более высокую экологическую безопасность.

Анодное интеркалирование дисперсного графита является сложной технической задачей для реализации непрерывного синтеза ИСГ в промышленных масштабах. Применение подпрессовки слоя графита к токоотводу анода требует изготовления высокоточного оборудования с эксплуатацией вращающихся узлов в агрессивной среде и под воздействием анодной поляризации металлов [1, 2]. Более простой вариант электролизера непрерывного действия может быть основан на использовании смесей графит-кислота, обладающих достаточной электронной проводимостью, для прокачки суспензии в межэлектродном зазоре. Это достигается определенным соотношением массовых частей в суспензии графит-кислота.

При соотношении в суспензии графит-кислота 1:1,1–1,6 электропроводность суспензии в 8–12 раз превышает ионную проводимость кислоты, то есть суспензия в данных условиях и для сернокислых растворов (≥70%) и для азотнокислых электролитов (≥50%) обладает достаточной электронной проводимостью. Подобные суспензии технически реально прокачивать через кольцевой межэлектродный зазор (наименьшее гидравлическое сопротивление, отсутствие краевых эффектов).

Для подтверждения высказанных предположений были изготовлены два опытно-промышленных электролизера, отличающихся взаимным расположением электродов: коаксиальный электролизер с внутренним катодом и электролизер с внешним катодом [3]. Независимо от варианта конструкция электролизера предполагает на перфорированном катоде для отвода газообразных продуктов наличие диафрагменного чехла (полипропиленовая ткань). В обоих случаях свободный электролит отсутствует, он содержится в суспензии и порах диафрагмы.

При внутреннем расположении катода в коаксиальном электролизере площадь катода ($S_к$) значительно меньше площади анода ($S_а$), что негативно сказывается на общей скорости процесса, так как образование ИСГ регистрируется в первую очередь у поверхности катода [4]. Внешнее расположение катода ($S_к > S_а$) позволяет повысить производительность электролизера, реализовать охлаждение через внутренний полый анод и ворошение суспензии графит-ИСГ маятниковым движением рамок, закрепленных на аноде.

Наработка опытных партий на электролизере коаксиального типа с внешним катодом показала, что при токовой нагрузке в 200 А, напряжении 6–7 В, расходе электроэнергии 0,25–0,3 кВт·ч/кг возможно синтезировать ИСГ, обеспечивающие ($d_{трг}$) 2,0–2,3 г/дм$^3$ при

варьировании подачи суспензии 10–14 кг/ч (96% $H_2SO_4$; $m_{гр}$:$m_{кисл}$ = 1:1,5).

Коаксиальный электролизер относительно просто может быть модернизирован в секционный электрохимический реактор [5], в котором на каждой и секций возможно реализовать нужный режим, например, для получения бисульфата графита и его переокисленных форм.

Таким образом, продемонстрирована возможность создания электрохимического реактора для синтеза ИСГ на основе дисперсного графита в непрерывном режиме с целью получения соединений с необходимыми свойствами.

## ЛИТЕРАТУРА


1. **Финаенов А.И., Авдеев В.В., Краснов В.В. и др.** Патент РФ № 2083723. Способ получения бисульфата графита и реактор для его осуществления. 1997.
2. **Авдеев В.В., Финаенов А.И., Апостолов С.П., и др.** Патент РФ № 2142409. Реактор для электрохимического окисления графита. 1999.
3. **Сорокина Н.Е., Ионов С.Г., Авдеев В.В. и др.** Патент РФ № 2264983. Способ получения окисленного графита, устройство для его осуществления и его вариант. 2005.
4. **Краснов А.В.** Электрохимический синтез бисульфата графита на основе суспензий графит-серная кислота. Автореф. дис. канд. техн. наук. Саратов. 2004. 20 с.
5. **Горбунова Е.А., Забудьков С.Л., Яковлев А.В. и др.** Патент РФ № 2412900. Устройство для получения терморасширяющихся соединений графита. 2011.

# ВЛИЯНИЕ УГЛЕРОДНЫХ НАНОТРУБОК НА КИНЕТИЧЕСКИЕ АСПЕКТЫ ОТВЕРЖДЕНИЯ ТЕРМОРЕАКТИВНЫХ СВЯЗУЮЩИХ НА ПРИМЕРЕ ЭПОКСИДНЫХ СМОЛ

**Хасков М.А.**
(ФГУП «Всероссийский институт авиационных материалов», г. Москва, Россия),
e-mail: khaskovma@viam.ru

В настоящее время наблюдается отчётливая тенденция увеличения доли полимерных композиционных материалов (ПКМ) во многих отраслях промышленности, науки и техники [1]. Так, например, доля ПКМ в современных флагманах зарубежного авиастроения достигает 50% и 52%, для Boeing 787 Dreamliner [2] и Airbus A350 [3], соответственно. Несмотря на то, что различают два класса ПКМ – на основе термопластичных высокомолекулярных соединений и на основе термореактивных полимеров – наибольшую распространённость получили последние, получаемые посредством отверждения различных прекурсоров, например, эпоксидных смол, бисмалеинимидных смол, циановых эфиров, фенолформальдегидных смол и многих других [1]. В качестве наполнителей в ПКМ в зависимости от условий эксплуатации могут быть использованы углеродные и арамидные волокна, стекловолокна, волокна на основе бора и многие другие [4]. Помимо «классических» ПКМ на основе волокнистых или тканевых наполнителей, одним из перспективных классов ПКМ являются композиционные материалы, модифицированные различными наноразмерными наполнителями, такими как углеродные наночастицы (фуллерены, нанотрубки, графены и др.), наночастицы металлов и неметаллов, глин и многими другими, использование которых приводит к улучшению многих физико-химических свойств конечного нанокомпозита. Например, добавление наноразмерных глин приводит к улучшению механических свойств модифицированного композита [5], добавление графена может существенно улучшить электрофизические, механические и барьерные свойства нанокомпозитов [6]. Механические свойства модифицированных композитов улучшаются также и при добавлении фуллеренов [7].

Добавление углеродных нанотрубок (УНТ) может приводить к улучшению теплофизических, электрофизических и механических свойств модифицированного нанокомпозита [8–10]. Например, использование углеродных нанотрубок в качестве модификаторов в ПКМ на основе углеродных волокон позволило создать беспилотный аппарат нового поколения с существенно меньшим по сравнению с аналогами весом, что увеличило его дальность хода в 10 раз, а массу перевозимого груза в три раза [11].

Получение ПКМ на основе термореактивных связующих подразумевает их отверждение под действием различных факторов, таких как температура [12], СВЧ-излучение [13] и т. д. Добавление нанотрубок при этом приводит не только к изменению многих физико-химических свойств конечного композита, но и кинетики отверждения реактопластов [14]. Известно [15], что полимеризация термореактивных полимеров является сильно экзотермическим процессом и неконтролируемое отверждение может приводить к локальным перегревам, что в свою очередь может послужить причинами потери важных физико-химических свойств, неполной сшивки полимера или его разложения [1]. В этой связи, представление о возможном изменении кинетики отверждения связующего при добавлении наноразмерных модификаторов является одной из важных задач для получения качественного ПКМ с заданным набором физико-химических, теплофизических и механических свойств.

В литературе имеются данные, указывающие на изменение кинетики отверждения термореактивных полимеров, например, эпоксидных смол [16] и циановых эфиров [17], после добавления УНТ, при этом подчёркивается каталитический эффект углеродных

нанотрубок. Авторы в обзоре [14] провели анализ литературных данных и пришли к заключению, что основной каталитический эффект УНТ при отверждении эпоксидных смол связан с остатками наноразмерных частиц катализатора синтеза УНТ или с функциональными группами на поверхности УНТ, например гидроксильными или амиными группами [14]. Похожая ситуация, по-видимому, справедлива и для отверждения цианових эфиров в присутствие УНТ [17]. Другой возможной причиной каталитического действия УНТ на отверждение эпоксидных смол согласно [18] связан с увеличенной теплопроводностью композиционного материала. Стоит, однако, отметить, что данные результаты основаны в основном на данных дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК) и отверждении образца с постоянной скоростью нагревания, достаточно высокой для прохождения реакции в кинетически-контролируемой области. При медленном отвержении, когда конечная температура стеклования отверждаемого полимера выше, чем температура синтеза, высокомолекулярное связующее может переходить в стеклообразное состояние или витрифицироваться, что сопровождается существенным замедлением реакции полимеризации вследствие уменьшения подвижности полимерной цепи и перехода реакции в диффузионно-контролируемую область [12]. При этом согласно [19] добавки углеродных нанотрубок к эпоксидной смоле замедляют процесс полимеризации после витрификации, вследствие увеличенной фрагильности образца, а также вследствие повышенной скорости физического старения полимерной матрицы.

Целью данной работы являлось сравнение кинетики отверждения эпоксидных смол в присутствии углеродных нанотрубок до процесса витрификации, когда реакция протекает в кинетически-контролируемой области и после витрификации, когда полимерное связующее застекловывается и реакция протекает в диффузионно-контролируемой области.

В качестве объектов исследования использовалась модельная система продуктов взаимодействия бисфенола А и эпихлоргидрина (торговое название DER330, производитель Dow Chemical) и трёхфункциональный первичный амин (торговое название Jeffamine T-300, производитель Huntsman), а также эпоксидное связующее для инфузии (торговое название ВСЭ21, производитель ВИАМ). В качестве наполнителя использовали нанотрубки ТАУНИТ-М (производства НаноТехЦентр, CVD, катализатор Ni/Mg) представляющие собой карбоксилированные (1,5 ммоль/г) многостенные углеродные нанотрубки (МУНТ) с 6–8 слоями, внешним диаметром от 8 до 15 нм, длиной больше 2 мкм и неуглеродными примесями в количестве не более 1 масс.%. Также в работе использовали нанотрубки производства Института проблем химической физики РАН, г. Черноголовка.

Для определения температур стеклования (ТС) [20], степени отверждения и построения кинетических моделей отверждения связующих использовали данные ДСК (NETZSCH, DSC 204 F1 Phoenix, динамическая атмосфера азота, скорости нагревания: 5, 10 и 20 К/мин). Для кинетических расчётов использовали программное обеспечение Netzsch Thermokinetics version 3.1.

На рис. 1 представлены кривые ДСК для немодифицированного связующего ВСЭ21 и связующего ВСЭ21, модифицированного углеродными нанотрубками.

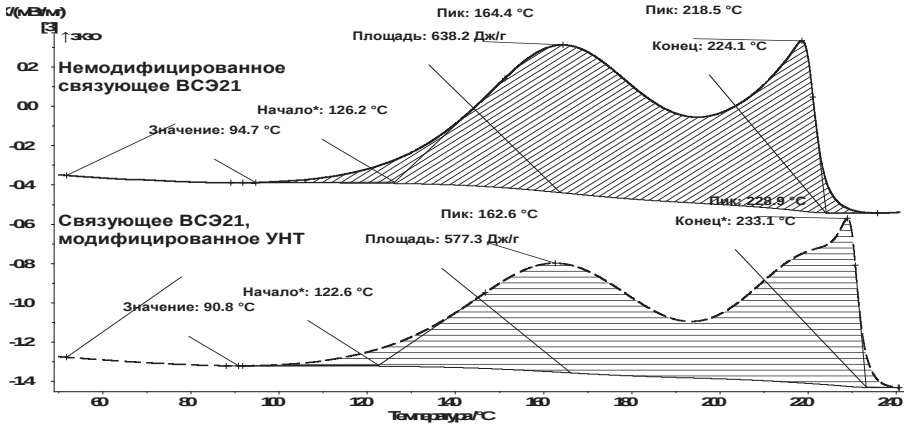



Рис. 1. ДСК-кривые немодифицированного связующего ВСЭ21 и связующего ВСЭ21, модифицированного углеродными нанотрубками

Как можно видеть из рис. 1, добавки нанотрубок приводят к ускорению реакции полимеризации на начальном этапе (понижаются температуры первоначального отклонения от базовой линии, экстраполированное начало реакции, а также температура максимума экзотермического пика), что совпадает с литературными данными [14]. Стоит однако отметить, что добавление нанотрубок приводит к замедлению реакции на конечном этапе отверждения, на что, возможно, указывают повышение экстраполированного окончания реакции и увеличение температуры максимума последнего экзотермического пика. Первоначальное ускорение реакции отверждения может быть обусловлено каталитическим действием примесей частиц катализатора или функциональными группами на поверхности УНТ [14]. Замедление реакции на конечном этапе может быть связано со стерическими затруднениями, возникшими вследствие высокого аспектного соотношения углеродных нанотрубок, затрудняющего образование трёхмерно сшитой полимерной структуры на последнем этапе полиприсоединения. Как было показано ранее, методами динамического механического анализа добавки углеродных нанотрубок приводят к уменьшению степени сшивки трёхмерной полимерной матрицы и как следствие понижению температуры стеклования конечного полностью отверждённого материала [19].

Для сравнительного анализа отверждения УНТ-модифицированного и немодифицированного связующего ВСЭ-21 было проведено их отверждение при различных режимах отверждения – при конечной температуре, которая ниже, чем температура стеклования отверждённого образца ($T<T_C$) и при конечной температуре $T>T_C$. Полученные результаты представлены в табл. 1.

***Таблица 1***

**Характеристики образцов после различных режимов отверждения**

| Система | Исходная | | РО[3] с $T<T_C$ | | РО[3] с $T>T_C$ | | $T_C$[4], °C |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | ΔH[1], Дж/г | $x$[2] | ΔH[1], Дж/г | $x$[2] | ΔH[1], Дж/г | x[2] | |
| Исходная эпоксидная композиция | 638 | 0 | 49,0 | 92 | 27,2 | 96 | 166,3 |
| УНТ-модифицированная эпоксидная композиция | 596 | 0 | 51,8 | 91 | 24,3 | 96 | 167 |

Примечание: 1 – энтальпия реакции отверждения (доотверждения); 2 – степень отверждения; 3 – режим отверждения; 4 – температура стеклования полностью отверждённого связующего

Как видно из табл. 1, при температурах отверждения ниже температуры стеклования отверждённого образца скорость отверждения немодифицированного связующего выше, чем УНТ-модифицированного, тогда как при температурах отверждения выше $T_C$, степени отверждения конечного материала одинакова. Для попытки объяснить наблюдаемые явления были проведены кинетические расчёты.

Для описания кинетики отверждения эпоксидных смол часто используют уравнение Камала, учитывающее автокаталитический эффект гидроксильных групп при раскрытии эпоксидного кольца [12]:

$$\frac{dx}{dt} = \left[k_1 + k_2 \cdot x^m\right] \cdot (1-x)^n, \qquad (1)$$

где $x$ – степень конверсии эпоксидных групп;

$k_1$ – соответствует константе скорости некаталитической реакции;

$k_2$ – соответствует константе скорости автокаталитической реакции посредством гидроксильных групп, образуемых при раскрытии эпоксидного кольца;

$m$ и $n$ – порядок реакций.

Для учёта возможного протекания реакции и в кинетически-контролируемой, и в диффузионно-контролируемой области используют уравнение Рабиновича:

$$\frac{1}{k_{\text{СУММ}}} = \frac{1}{k_{\text{ХИМ}}} + \frac{1}{k_{\text{ДИФФ}}}, \qquad (2)$$

где $k_{\text{СУММ}}$ – суммарная константа скорости реакции;

$k_{\text{ХИМ}}$ – константа скорости химической реакции в кинетически-контролируемом режиме;

$k_{\text{ДИФФ}}$ – константа скорости в диффузионно-контролируемом режиме.

Константу скорости в диффузионно-контролируемом режиме часто описывают с использованием теоретической температурной зависимости коэффициента диффузии [21], который, согласно выражениям Дебая-Стокса-Эйнштейна, обратно пропорционален времени релаксации полимерной матрицы [22]. При этом до температуры стеклования считают, что температурная зависимость коэффициента диффузии изменяется по закону Аррениуса [21]:

$$k_D(T) = k_D(T_C) \cdot e^{-\frac{C_1 \cdot T_C^2}{C_2} \cdot \left[\frac{1}{T} - \frac{1}{T_C}\right]}. \qquad (3)$$

А выше ТС по закону Вильямса-Ландела-Ферри [21]:

$$k_D(T) = k_D(T_C) \cdot e^{\frac{C_1 \cdot (T - T_C)}{C_2 + T - T_C}}, \qquad (4)$$

где $k_D(T_C)$ – коэффициент диффузии при температуре стеклования $T_C$;

$C_1$ и $C_2$ – коэффициенты уравнения Вильямса-Ландела-Ферри.

Данное предположение основано на том, что согласно [23] для аморфных полимеров выше температуры стеклования для описания температурных зависимостей всех механических и релаксационных процессов может быть использована единственная эмпирическая функция, за которую и принимают уравнение Вильямса-Ландела-Ферри (ВЛФ).

Для нахождения изменения коэффициентов $C_1$ и $C_2$ в уравнении Вильямса-Ландела-Ферри при добавлении углеродных нанотрубок использовали дифференциальную сканирующую калориметрию [19] и измерение характеристик процесса стеклования после охлаждения с различными скоростями. При этом использовали модельную систему с одной эпоксидной смолой и избытком трёхфункционального аминного отвердителя, куда были предварительно добавлены нанотрубки и тщательно диспергированы. Полученные результаты представлены в табл. 2.

*Таблица 2*

**Рассчитанные значения коэффициентов уравнения Вильямса-Ландела-Ферри**

| Система | $m^1$ | $T_C^2$ | $C_1^3$ | $C_2^4$ |
|---|---|---|---|---|
| Исходная эпоксидная композиция | 64 | 85,3 | 17,44 | 23,24 |
| УНТ-модифицированная эпоксидная композиция | 80 | 79,3 | 17,44 | 17,29 |

Примечание: 1 – индекс фрагильности; 2 – температура стеклования; 3, 4 – коэффициенты уравнения ВЛФ

Рассчитанные по формулам (3) и (4) с помощью полученных коэффициентов ВЛФ температурные зависимости приведённого коэффициента диффузии представлены на рис. 2.

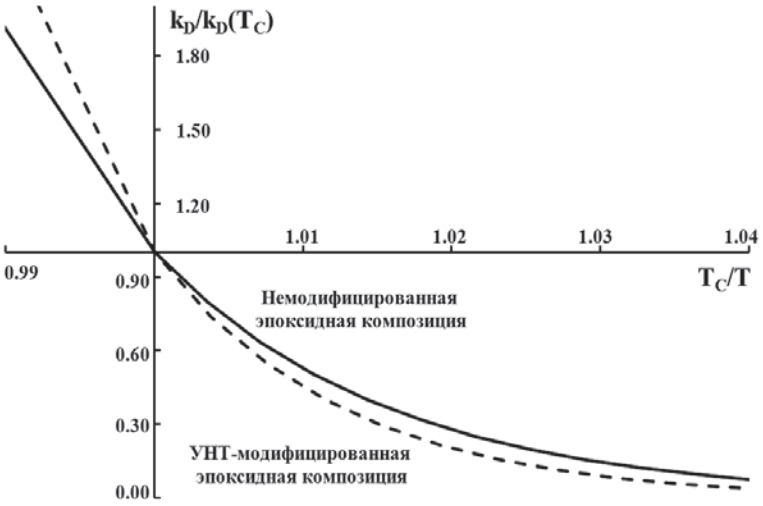



Рис. 2. Зависимость рассчитанных приведённых коэффициентов диффузии для немодифицированной эпоксидной композиции и УНТ-модифицированной эпоксидной композиции

Как видно из рис. 2 ниже температуры стеклования расчётные коэффициенты диффузии для УНТ-модифицированной композиции меньше для одной и той же температуры по сравнению с немодифицированной эпоксидной композицией.

Таким образом, можно предположить, что после витрификации, когда отверждаемое связующее находится в стеклообразном состоянии, присутствие углеродных нанотрубок способствует замедлению реакции отверждения по сравнению с немодифицированным связующим, на что указывают данные табл. 1 и некоторые литературные данные [19]. Данная тенденция может быть объяснена понижением значений коэффициента диффузии, замедлением реакции отверждения при высоких степенях конверсии эпоксидных групп вследствие стерических затруднений, а также повышенной скоростью физического старения полимерной матрицы в присутствие УНТ [19].

В качестве кинетической модели, описывающей отверждение данного связующего, была выбрана модель с двумя параллельно-последовательными реакциями, что обусловлено спецификой отверждаемого связующего, содержащего смесь эпоксидных смол. Для построения кинетической модели использовали результаты ДСК, снятые при различных скоростях нагревания. Экспериментальные результаты ДСК отверждения связующего ВСЭ21, экстраполированные расчётными кривыми Thermokinetics приведены на рис. 3.

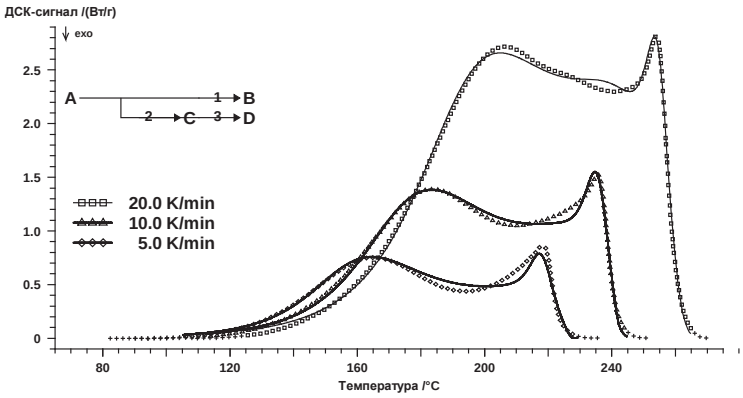



Рис. 3. Экспериментальные результаты ДСК (точки), экстраполированные расчётными кривыми Thermokinetics при отверждении связующего ВСЭ21 при различных скоростях нагревания

Использование в кинетическом уравнении экспериментальных значений коэффициентов $C_1$ и $C_2$, полученных для немодифицированного и модифицированного УНТ связующего ВСЭ21, не приводит к существенному изменению степени конверсии эпоксидных групп при отверждении связующего после витрификации. Таким образом, можно предположить, что основным фактором способствующему замедлению реакции отверждения после витрификации при добавлении УНТ является повышенное физическое старение полимерной матрицы, существенно замедляющее молекулярную подвижность полимерной матицы [12], а также стерические ограничения протекания реакции полимеризации, возникающие при высоких степенях конверсии вследствие присутствия нанометровых частиц с высоким аспектным соотношением. При этом согласно кинетическим расчётам, повышение фрагильности полимерной матрицы при добавлении УНТ не приводит к существенному замедлению реакции.

Предположено, что для получения композитов на основе УНТ необходимо проводить отверждение немного ниже температуры стеклования полимерной матрицы для возможности контроля скорости отверждения, уменьшения возможных стерических напряжений внутри получаемого композита, а также для своевременного отвода выделяемого при полимеризации тепла.

Автор выражает благодарность Меркуловой Ю.И., Гребеневой Т.А. и Большакову В.А. за предоставление образцов.

## ЛИТЕРАТУРА


1. **Strong A.B.** Fundamentals of Composites Manufacturing: Materials, Methods and Applications. Dearborn: SME. 2008. 620 p.
2. **Marsh G.** // Reinforced Plastics. 2009. V. 3. N 8. P. 16–21.
3. Airbus A350: [Электронный ресурс]. URL: http://www.a350xwb.com/advanced/fuselage/.
4. **Campbell F.C.** Structural Composite Materials. ASM International. 2010. 612 p.
5. **Esteves M., Ramalho A., Ferreira J.A.M. et al.** // Tribol. Lett. 2013. V. 52. P. 1–10.
6. **Galpaya D., Wang M., Liu M. et al.** // Graphene. 2012. V. 1. P. 30–49.
7. **Rafiee M.A., Yavari F., Rafiee J. et al.** //J. Nanopart. Res. 2011. V. 13. N 2. P. 733–737.
8. **Marconnet A.M., Yamamoto N., Panzer M.A. et al.** // ACS Nano. 2011. V. 5. N 6. P. 4818–4825.
9. **Pillai S.K., Ray S.S.** In: Advances in Nanocomposites – Synthesis, Characterization and Industrial Applications, Publisher: InTech, Edited by Boreddy Reddy. 2011. Chapter 32.

P. 727–792.
10. **Акатенков Р.В., Аношкин И.В., Беляев А.А. и др.** // Авиац. Матер. Технол. 2011. № 1. С. 35–42;
**Akatenkov R.V., Anoshkin I.V., Belyaev A.A. i dr.** // Aviat. Mater. Technol. 2011. N 1. P. 35–42 (in Russian).
11. CompositesWorld: [Электронный ресурс]. URL: http://www.compositesworld.com/news/zyvex-unveils-piranha-unmanned-surface-vehicle.
12. **Pascault J.P., Sautereau H., Verdu J. et al.** Thermosetting polymers. NY.: Marcel Dekker AG. 2002. 477 p.
13. **Papargyris D.A., Day R.J., Nesbitt A. et al.** // Compos. Sci. Tech. 2008. V. 68. N 7–8. P. 1854–1861.
14. **Allaoui A., Bounia N.E.** // Express Pol. Let. 2009. V. 3. N 9. P. 588–594.
15. **Menczel J.D., Prime R.B.** Thermal analysis of polymers: fundamentals and applications. Hoboke: John Wiley & Sons. 2009. 688 p.
16. **Jahan N., Narteh A.T., Hosur M. et al.** // Open J. Compos. Mater. 2013. V. 3. P. 40–47.
17. **Lin Y., Stone C.A., Shaw S.J. et al.** // J. Pol. Res. 2013. V. 20. N 3. Art. 106. P. 1–12.
18. **Chen S., Hsu S.-H., Wu M.-C. et al.** //J. Pol. Sci.: Part B: Pol. Phys. 2011. V. 49. N 4. P. 301–309.
19. **Хасков М.А., Гребенева Т.А., Бабин А.Н.** // Наностр. Композ. 2014. в печати;
**Khaskov M.A., Grebeneva T.A., Babin A.N.** // Nanostr. Compos. 2014. In press (in Russian).
20. **Хасков М.А.** В сб. тез. докл. XIV Межд. конф. по термическому анализу и калориметрии в России (RTAC–2013). СПб. 2013. С. 455;
**Khaskov M.A.** In the proceedings of XIV Int.conf. on thermal analysis and calorimetry in Russia (RTAC-2013). St-Peter. 2013. P. 455 (in Russian).
21. **Flammersheim H.-J., Opfermann J.R.** // Macromol. Mat. Eng. 2001. V. 286. N 3. P. 143–150.
22. **Corezzi S., Fioretto D., Santucci G. et al.** // Polymer. 2010. V. 51. N 24. P. 5833–5845.
23. **Williams M., Landel R.F., Ferry J.D.** // J. Am. Chem. Soc. 1955. V. 77. N 14. P. 3701–3707.

# ГЕТЕРОЭПИТАКСИЯ МЕТАЛЛОВ И СПЛАВОВ НА АЛМАЗЕ

**Хмельницкий Р.А.[1], Евлашин С.А.[2], Мартовицкий В.П.[1]**
([1]ФГБУН Физический институт им. П.Н. Лебедева РАН, г. Москва, Россия;
[2]Научно-исследовательский институт ядерной физики им. Д.В. Скобельцына МГУ им. М.В. Ломоносова, г. Москва, Россия)
e-mail: roma@lebedev.ru

Гетероэпитаксия – это выращивание одного монокристаллического материала на другом монокристалле. Для некоторых материалов (например, для GaN), недоступных в виде монокристаллических пластин, гетероэпитаксия стала хорошей альтернативой. Отсутствие монокристаллического алмаза в виде пластин, пригодных для современной фотолитографической технологии, стимулирует попытки гетероэпитаксиального выращивания алмаза на большой площади. Ранние работы по гетероэпитаксии предполагали возможность гетероэпитаксии только при хорошем согласовании параметров решеток кристаллов подложки и эпитаксиального материалов. Впоследствии были продемонстрированы гетероэпитаксиальные пары с большой разницей параметров решетки (например, алмаз на Si). Ориентированный, текстурированный и гетероэпитаксиальный рост алмаза продемонстрирован на таких разных материалах, как c-BN, β-SiC, Si, Ni, Cu, Ir, $Al_2O_3$, Co, Ir, Pt, TiC, графит, BeO, $Ni_3Ge$, Re. Иридий является наиболее перспективным материалом для гетероэпитаксиального выращивания пластин алмаза большого размера. Параметр кристаллической решетки Ir составляет a = 3,84 Å. Это на 7,6% больше, чем у алмаза, зато Ir не образует карбиды. Из-за отсутствия монокристаллического Ir используются гетероэпитаксиальные пленки Ir, нанесенные на грани монокристаллов MgO, $SrTiO_3$, $Al_2O_3$, YSZ (иттрий-стабилизированная двуокись циркония) на Si [1].

Развивается также направление гетероэпитаксии металлов и других материалов на алмазе. Гетероэпитаксия на алмазе таких материалов, как AlN, GaN, c-BN позволяет получить отличный отвод тепла от электронных структур на этих перспективных материалах. Наиболее близкий к алмазу материал – кубический нитрид бора (c-BN). Он имеет кубическую гранецентрированную кристаллическую решетку аналогичную алмазной с параметром a = 3,615 Å, что всего на 1,3% больше, чем у алмаза (a = 3,567 Å), и, как у алмаза, низкий коэффициент теплового расширения. Большая поверхностная энергия c-BN обеспечивает хорошую связь с алмазом. Это позволяет создавать интересные гетероструктуры. Показана даже возможность гетероэпитаксии AlN с вюртцитной структурой на алмазе.

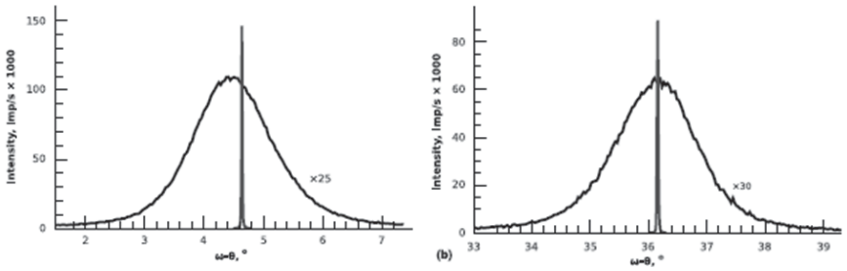
Постоянное расширение сферы применения алмаза (в том числе в электронике) требует разработки технологий его адгезионно-прочной металлизации, которая затрудняется химической инертностью алмаза. Основным способом решения является использование таких металлов, как Ti, Cr, Mo, W и др., образующих на границе с алмазом слой карбида. На их основе разработаны различные технологии металлизации алмаза. Образование слоя карбидов на поверхности алмаза обеспечивает хорошее сцепление алмазных зерен в материале инструмента. Однако часто образование слоя карбида на границе раздела металл/алмаз нежелательно. Слой карбида увеличивает тепловое сопротивление, влияет на электрические свойства контактов, повреждает поверхностный слой алмаза, являющийся основой электронных приборов, создает механические напряжения, приводящие к образованию трещин. Особенно нежелательно образование слоя карбида на алмазе в электронике. Слой карбида металла может быть удален с алмаза только путем механической полировки. Поэтому мы заинтересовались возможностью металлизации алмаза без использования карбидообразующих металлов. Одним из возможных путей решения этой проблемы является гетероэпитаксия металлов на алмазе.

Рассматриваем только металлы с кубической гранецентрированной кристаллической решеткой. Тогда гетероэпитаксия будет достигаться на всех кристаллических гранях алмаза. Это очень важно, так как даже на отменно полированной поверхности алмаза имеются царапины, выколы, каверны, ступеньки, на которых, тем не менее, будет реализована гетероэпитаксия, лишь бы только на поверхности не было неалмазного материала. Не рассматриваем щелочные, легкоплавкие, химически нестойкие (редкие земли) металлы. В принципе перспективны также металлы с кубической объемноцентрированной решеткой. Точное согласование параметров решеток подложки и эпитаксиального материала позволяет уменьшить количество дислокаций несоответствия на интерфейсе и улучшить кристаллическое совершенство эпитаксиального материала. Наиболее перспективными металлами для гетероэпитаксии оказываются Ni (a = 3,524 Å), Cu (a = 3,615 Å), Ir (a = 3,84 Å). Основная трудность – высокая химическая инертность алмаза, которая препятствует адгезионной прочности металлических покрытий. На преодоление этой принципиальной проблемы направлены основные усилия.

Нанесение металлов на алмаз производилось методом магнетронного напыления. Отсутствие в потоке металла кластеров, выгодное соотношение ионизированной и нейтральной компонент, энергетическое распределение частиц металлов, высокая чистота технологии, хорошо контролируемая скорость нанесения, возможность предварительной очистки поверхности in situ, возможность обработки поверхности активными газами (водород, кислород) – эти достоинства технологии магнетронного напыления создают предпосылки для формирования и развития эпитаксиальных кристаллических зародышей металла на поверхности алмаза. В поисках качественной гетероэпитаксии можно управлять двумя основными параметрами: температурой подложки и скоростью нанесения металла.

## ГЕТЕРОЭПИТАКСИЯ Ir НА АЛМАЗЕ

Мы реализовали гетероэпитаксию Ir на алмазе. Диапазон температур подложек оптимальный для гетероэпитаксии Ir – 850–1150°C [2]. Лучшее качество пленок достигается при предварительной обработке поверхности алмаза в плазме водорода. Гетероэпитаксиальные пленки Ir на алмазе являются сплошными, визуально гладкими и повторяют рельеф поверхности алмазной пластинки. Пленки состоят из отдельных кристаллитов размерами 10–100 нм. Кристаллическое совершенство гетероэпитаксиальных пленок Ir характеризуется полной шириной на половине высоты (ПШПВ) кривых качания дифракционных рефлексов (рис. 1). Для разных рефлексов она составляет 1–3°.




*а* *б*

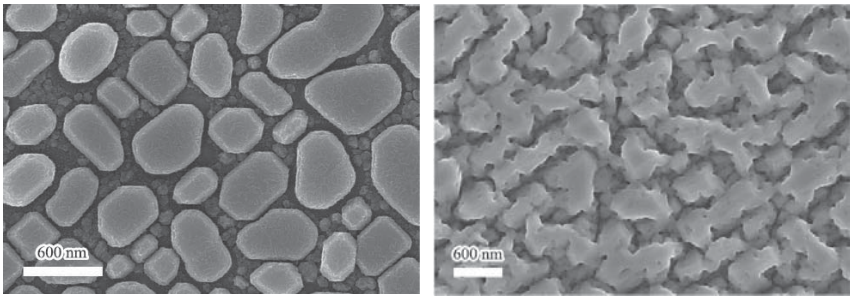
Рис. 1. Кривые качания образца алмаза (101) (разориентирован на 4,7° от плоскости (101)) с Ir, нанесенным при температуре 1000 С; *а* – симметричные рефлексы (202) Ir (широкий) и алмазной подложки (узкий); *б* – асимметричные рефлексы (113) Ir (широкий) и алмазной подложки (узкий)

Ir на алмазе не образует карбиды при температуре напыления. Подробное исследование интерфейса Ir/алмаз методами рентгеновской дифракции, СЭМ и рентгеновского элементного анализа показывает отсутствие переходного слоя. Гетероэпитаксиальные

пленки Ir на алмазе обладают выдающимися физическими и химическими свойствами: а) благородный металл Ir отличается рекордной химической и механической стойкостью; б) алмаз также исключительно химически и механически стоек, но имеет «ахиллесову пяту» – он горит при температурах выше 600°C, Ir защищает алмаз от окисления при высоких температурах; в) адгезия Ir пленок к алмазу оказалась очень высокой – выдерживает механические испытания царапанием и нагрев в вакууме до 1600°C; г) на алмазе p-типа Ir дает омический контакт. Одна из ниш алмаза – электронные приборы, способные работать в тяжелых условиях эксплуатации. Но стойкость таких устройств обычно ограничивается свойствами металлических контактов. Гетероэпитаксиальные пленки Ir на алмазе снимают это ограничение.

## ГЕТЕРОЭПИТАКСИЯ Ni И Cu НА АЛМАЗЕ

Попытки гетероэпитаксии Ni и Cu на алмазе, сделанные в 90-х годах, оказались в целом удачными [3, 4]. Пленки имели островковую структуру. Но исследование кристаллического совершенства металлических пленок не было сделано, а методы нанесения пленок оказались неоптимальными для качественной гетероэпитаксии. Работы были брошены, а напрасно. В результате наших опытов установлен диапазон температур алмазных подложек, обеспечивающий наилучшее качество гетероэпитаксиальных пленок [5]. Для Ni и Cu он оказался примерно одинаков – 300–500°C. Были выращены гетероэпитаксиальные пленки Ni и Cu на гранях {100} и {110} алмаза с помощью метода магнетронного распыления. Нанесенные на алмазные пластинки пленки Ni и Cu являются визуально гладкими и повторяют рельеф поверхности алмазной пластинки. Изучение пленок методом СЭМ показало, что пленки состоят из отдельных зерен (кристаллитов) размерами 20–400 нм. Кристаллиты Ni и Cu имеют ясно выраженную огранку, в основном гранями {100} и {111} и ориентированы по кристаллографическим направлениям алмазной подложки (рис. 2). При увеличении толщины пленки кристаллиты срастаются, покрывая все большую долю поверхности алмаза. Адгезия пленок Ni к алмазу оказалась посредственной, а пленок Cu – плохой.




*а* *б*

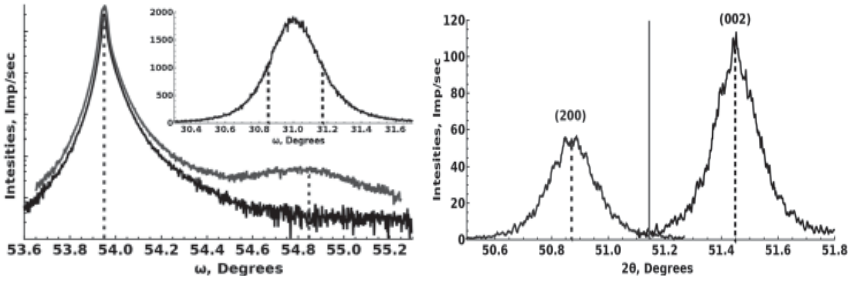
Рис. 2. Изображение СЭМ гетероэпитаксиальных пленок на алмазе: *а* – пленка Cu на пластинке алмаза (001), нанесена при температуре 430°C; *б* – пленка Ni на пластинке алмаза (101), нанесена при температуре 500°C

На лучших образцах значение ПШПВ рентгеновских рефлексов материалов пленок Ni и Cu составляют около 0,15°. Это на порядок лучше, чем в случае гетероэпитаксиального Ir, и это является свидетельством кристаллического совершенства гетероэпитаксиальных пленок Ni и Cu. Из-за рассогласования параметров решеток с алмазной подложкой в эпитаксиальных пленках Ni возникают механические напряжения, которые приводят к различию параметров решетки в плоскости образца ($a_{\parallel}$) и перпендикулярно к ней ($a_{\perp}$). Для наиболее совершенной пленки Ni были получены значения $a_{\parallel}$ = 3,5440 Å и $a_{\perp}$ = 3,5121 Å. Материал в пленке Cu на образце (101) имеет почти равные значения $a_{\parallel}$ = 3,613 Å и $a_{\perp}$ = 3,6137 Å, что показывает слабую адгезию пленки Cu на алмазе.

## ГЕТЕРОЭПИТАКСИЯ СПЛАВОВ НА АЛМАЗЕ

Развитие идеи гетероэпитаксии металлов на алмазе состоит в переходе к металлическим сплавам, имеющих ГЦК решетку с параметрами максимально близкими к алмазному. Это открывает возможность наносить на любую кристаллическую поверхность алмаза совершенные эпитаксиальные пленки с уникальными свойствами. Такие сплавы не должны образовывать на поверхности алмаза карбиды при температурах эпитаксии. В практических целях они должны обладать высокой механической, термической и химической стойкостью. Был проведен анализ большого количества двойных сплавов, отвечающих этим условиям, и их фазовых диаграмм. Из всех возможных кандидатов Ni оказался единственным металлом с параметром кристаллической решетки меньше, чем у алмаза. Все остальные подходящие металлы увеличивают параметр кристаллической решетки сплава. Это определяет использование Ni в качестве основы сплавов для гетероэпитаксии на алмазе. Мы остановились на трех сплавах: а) Ni-Cu, б) Ni-Cu-Cr, в) Ni-W. Однако для сплавов возникает неопределенность состава сплава, связанная с разными коэффициентами теплового расширения металлов и алмаза. Поскольку оптимальная температура гетероэпитаксии заранее неизвестна, то принято решение наносить на алмаз сплав такого состава, который является эпитаксиальным при комнатной температуре, то есть имеет параметр кристаллической решетки a = 3,567 Å. В этом варианте составы сплавов получились такими: а) Ni-Cu: 48wt% Ni+52wt% Cu, б) Ni-Cu-Cr: 48wt% Ni+51wt% Cu+1wt% Cr, в) Ni-W: 86wt% Ni+14wt% W.

Рентгеноструктурные исследования показали, что на всех ориентациях подложек алмаза удается получить гетероэпитаксиальный рост металлических сплавов [6]. Это следует из примерной параллельности симметричных рефлексов плоскостей $(001)_C$ – $(001)_{Me}$ на пластинах $(001)_C$, $(101)_C$ – $(101)_{Me}$ на пластинах $(101)_C$ и $(111)_C$ – $(111)_{Me}$, а также асимметричных рефлексов плоскостей $(113)_C$ – $(113)_{Me}$ для всех трех ориентаций. Здесь С – алмаз, Ме – металлическая пленка на алмазе. В качестве примера на рис. 3 приведены результаты рентгеноструктурного исследования гетероэпитаксиального слоя сплава Ni-Cu на грани алмаза (001).




*а* *б*

Рис. 3. Кривые качания образца Ni-Cu(001):
*а* – на рефлексе (004) в логарифмическом масштабе, записанные до (верхняя кривая) и после поворота (нижняя кривая) образца на 180° вокруг нормали к ростовой поверхности;
на вставке – кривая качания слоя Ni-Cu на рефлексе (002) этого образца в линейном масштабе с ПШПВ 0,33°;
*б* – третьего кристалла–анализатора на рефлексе (200), записанного в скользящей дифракции, и на рефлексе (002)

Основные результаты рентгеноструктурного анализа для некоторых, наиболее совершенных эпитаксиальных слоев на алмазе, приведены в табл. Примеры морфологии гетероэпитаксиальных пленок сплавов Ni толщиной 200 нм на алмазе представлены на рис. 4. Изучение морфологии и рентгеноструктурные исследования гетероэпитаксиальных

пленок сплавов Ni на алмазе позволяет сделать некоторые важные выводы:

- гетероэпитаксия достигается на всех кристаллических гранях алмаза;
- для всех сплавов самое высокое совершенство пленок достигается на кристаллических гранях алмаза {100} (рис. 4*a, c, e*); уже при небольшой толщине пленки отдельные кристаллиты сливаются, формируя гладкую, сплошную пленку, которая в дальнейшем развивается по механизму слоевого роста;
- на других гранях сплошная пленка демонстрирует рельеф, образованный ростовыми гранями {100}, {111} и в меньшей степени {110} (рис. 4*b, f*).

***Таблица***

**Структурные характеристики гетероэпитаксиальных пленок на алмазе по данным рентгеновской дифракции**

| Эпитаксиальная пленка и ориентация подложки | T, °C | V, нм/сек | ПШПВ, Град | Рефлекс, $a_{\perp}$, Å | Рефлекс, $a_{\parallel}$, Å | $a_{relax}$, Å |
|---|---|---|---|---|---|---|
| Ni-Cu-Cr(001) | 290 | 0,5 | 0,99 | (002)-3,5354 | (113)-3,5896 | 3,5660 |
| Ni-Cu-Cr(111) | 340 | 0,15 | 0,68 | (222)-3,5587 | $(\bar{2}\bar{2}2)$ -3,5786 | 3,5664 |
| Ni-W(001) | 480 | 0,15 | 0,429 | (002)-3,5338 | (113)-3,5499 | 3,5424 |
| Ni-W(101) | 480 | 0,15 | 0,364 | $(202)_1$-3,5444<br>$(202)_2$-3,5596 | $(222)_1$-3,5546<br>$(222)_2$-3,6101 | 3,5486<br>3,5802 |
| Ni-W(111) | 480 | 0,15 | 0,420 | (222)-3,5481 | (022)-3,5669 | 3,5550 |
| Ni-Cu(101) | 380 | 0,3 | 0,350 | (202)-3,5614 | (222)-3,5728 | 3,5663 |
| Ni-Cu(111) | 380 | 0,3 | 0,36 | (222)-3,5648 | $(\bar{2}\bar{2}2)$ -3,5798 | 3,5706 |
| Ni-Cu(001) | 380 | 0,3 | 0,330 | (002)-3,5483<br>(004)-3,5554 | (200)-3,5856<br>(400)-3,5832 | 3,5694<br>3,5711 |

Примечание: T – температура нанесения; V – скорость нанесения сплава; $a_{relax}$ – значение «a» после снятия механических напряжений

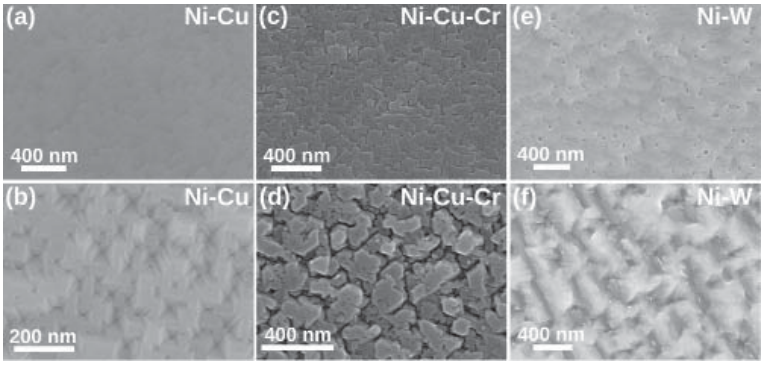



Рис. 4. Изображения СЭМ гетероэпитаксиальных пленок на алмазе: *a* – Ni-Cu на (001) подложке; *b* – Ni-Cu на (101) подложке; *c* – Ni-Cu-Cr на (001) подложке; *d* – Ni-Cu-Cr на (111) подложке; *e* – Ni-W на (001) подложке; *f* – Ni-W на (101) подложке

Самую качественную гетероэпитаксию на алмазе удалось получить со сплавом Ni-Cu. В качественных тестах сплав Ni-W, как и ожидалось, продемонстрировал высокую адгезию к алмазу, а также отличную механическую и химическую стойкость. Сплав Ni-Cu-Cr не оправдал возложенных на него ожиданий. Адгезия этого сплава к алмазу действительно оказалась лучше, чем у Ni-Cu, но хуже, чем у Ni-W. Однако небольшая (1 %) добавка Cr отрицательно сказывается на качестве гетероэпитаксиальной пленки.

Примесь Cr отравляет ступени роста кристаллитов металла, особенно на гранях {111}, что вызывает двойникование, вторичную кристаллизацию и образование неэпитаксиальных кристаллитов на поверхности растущей пленки. Это ухудшает структурное совершенство пленки Ni-Cu-Cr.

Анализ морфологий тонких и толстых гетероэпитаксиальных пленок сплавов Ni на разных алмазных гранях позволяет сделать следующие выводы:

- рост гетероэпитаксиальных пленок на алмазе начинается с образования отдельных округлых островков-кристаллитов, размер которых по мере роста пленки увеличивается от единиц до сотен нм;

- отдельные островки-кристаллиты смачивают поверхность алмаза, так как они очень плоские и угол смачивания заметно меньше 90°;

- по мере роста островки-кристаллиты приобретают огранку, в основном гранями {111}, {100}, а также {110};

- после слияния островков-кристаллитов наблюдается слоевой рост пленки путем развития слоев по плоскостям типа {100} и {111}.

## ЗАКЛЮЧНИЕ

1. Реализована гетероэпитаксия чистых металлов Ir, Ni, Cu на алмазе. Гетероэпитаксиальные пленки Ir на алмазе обладают выдающимися физическими и химическими свойствами. Адгезия пленок Ni к алмазу оказалась посредственной, а пленок Cu – плохой.

2. Показано существенное улучшение качества гетероэпитаксии при использовании согласованных по параметру решетки сплавов Ni – параметры кристаллических решеток гетероэпитаксиальных пленок и алмаза в плоскости эпитаксии отличаются менее чем на 0,5%, ПШПВ рентгеновских рефлексов пленок 0,3–0,4°.

3. Основным недостатком пленок гетероэпитаксиальных металлов и сплавов на алмазе является островковый характер пленок.

4. Улучшение качества гетероэпитаксии приводит к уменьшению угла смачивания островками-кристаллитами поверхности алмаза и усилению адгезии. Для дальнейшего улучшения качества гетероэпитаксиальных пленок нужно наносить на алмаз сплавы таких составов, которые являются эпитаксиальными при температуре нанесения.

Работа выполнена при поддержке гранта РФФИ 12-02-00709.

## ЛИТЕРАТУРА

1. **Gsell S., Bauer T., Goldfuß J. et al.** // Appl. Phys. Lett. 2004. V. 84. P. 4541–4543.
2. **Martovitsky V.P., Evlashin S.A., Suetin N.V., Khmelnitsky R.A.** // J. Phys. D: Appl. Phys. 2011. V. 44. P. 215401 (6 p.).
3. **Kuttel O.M., Schaller E., Osterwalder J., Schlapbach L.** // Diam. Relat. Mater. 1995. V. 4. P. 612–616.
4. **Baumann P.K., Humphreys T.P., Nemanich R.J. et al.** // Diam. Relat. Mater. 1994. V. 3. P. 883–886.
5. **Евлашин С.А., Мартовицкий В.П., Хмельницкий Р.А. и др.** // Письма в ЖТФ. 2012. Т. 38. № 9. С. 44–50.
6. **Khmelnitsky R.A., Evlashin S.A., Martovitsky V.P. et al.** Heteroepitaxy of Ni-based alloys on diamond. Готовится в печать.

# КАК ВЫРАСТИТЬ МОНОКРИСТАЛЛИЧЕСКИЙ АЛМАЗ БОЛЬШОГО РАЗМЕРА
## (Обзор методов изготовления пластин монокристаллического алмаза большой площади)

**Хмельницкий Р.А.**
(ФГБУН Физический институт им. П.Н. Лебедева РАН, Москва, Россия;
Фрязинский филиал ФГБУН Института радиотехники и электроники
им. В.А. Котельникова РАН, г. Фрязино, Московская обл., Россия)
e-mail: roma@lebedev.ru

Внедрение алмаза в электронику и оптоэлектронику требует применения микроэлектронных технологий, ориентированных на методы фотолитографии. Главная трудность широкого использования алмаза в микроэлектронике – отсутствие монокристаллического алмаза в виде пластин, на которых можно выполнять технологические операции электронного производства. Методом HPHT с температурным градиентом научились выращивать малоазотные кристаллы типа IIa весом 7–8 карат (10 мм в поперечнике). Такие кристаллы совершеннее лучших природных. Они прозрачны вплоть до фундаментального края поглощения, содержат незначительное количество примесей (меньше 0,1 ppm по азоту). В лучших из них мало кристаллических дефектов, они однородны и свободны от внутренних напряжений. Несмотря на заметный прогресс технологии HPHT этот метод пока представляется малоперспективным непосредственно для изготовления пластин монокристаллического алмаза большой площади. Выращивание больших монокристаллов алмаза этим методом требует использования больших реакционных камер, а значит огромных прессов высокого давления, стоимость и техническая сложность которых резко нарастает с ростом линейного размера камеры. Однако HPHT монокристаллы являются лучшими подложками для эпитаксии методом CVD. Поскольку эпитаксиальный материал как минимум наследует протяженные структурные дефекты подложки, то для эпитаксии нужно использовать максимально совершенные кристаллы. Кристаллически наиболее совершенный материал в настоящее время может быть получен из <001> ростовых секторов HPHT кристаллов [1].

Метод CVD свободен от пространственных ограничений роста монокристаллов алмаза. В последнее время предложены конструкции реакторов, позволяющие выращивать алмаз на пластинах диаметром до 250 мм. Методом MW CVD без использования добавки азота можно достигнуть скорости роста алмаза ~100 мкм/час при возрастании качества материала. По сути, для выращивания монокристаллического алмаза в виде пластин большого размера методом CVD сейчас не хватает только соответствующей монокристаллической подложки. В обзоре рассказывается об основных направлениях решения этой задачи.

## РОСТ МОНОКРИСТАЛЛА МЕТОДОМ CVD

Очевидным способом выращивания большого монокристалла алмаза кажется эпитаксиальное наращивание граней кристалла-затравки, приводящее к увеличению всех размеров кристалла (рис. 1). На (100) полированных пластинках растет самый качественный гомоэпитаксиальный алмаз. Однако в процессе эпитаксиального наращивания граней затравочного кристалла со всеми полированными гранями {100} меняется габитус кристалла: грань (001) «поворачивается» на 45° и уменьшается по площади, появляются грани {111}, {110}, {311}. Рост граней {111} и {110} сопровождается образованием структурных дефектов, двойников, неэпитаксиальных областей и высоким темпом захвата примесей. Это приводит по мере роста кристалла к образованию поликристаллической «шубы» по краям подложки, что ограничивает дальнейшее наращивание кристалла.

Рост «шубы» сопровождается нарастанием механических напряжений, пронизывающих растущий эпитаксиальный материал, что, в конце концов, приводит к растрескиванию кристалла. Таким образом в процессе эпитаксиального наращивания кристалла нужно избегать разрастания кристаллически несовершенных граней {111} и {110}. Подход к этой проблеме разрабатывается в работах ростовиков из Франции ([2]) путем анализа морфологии растущих монокристаллов при разных ростовых параметрах α, β, γ, определяющих относительные скорости роста граней {100}, {111}, {110}, {311}. Они показали невозможность выращивания кристаллов кубической формы, образованных только гранями {100}. Это очень досадное обстоятельство, так как при росте граней {100} получается наиболее качественный материал, как с точки зрения структурного совершенства, так и с точки зрения примесного состава.

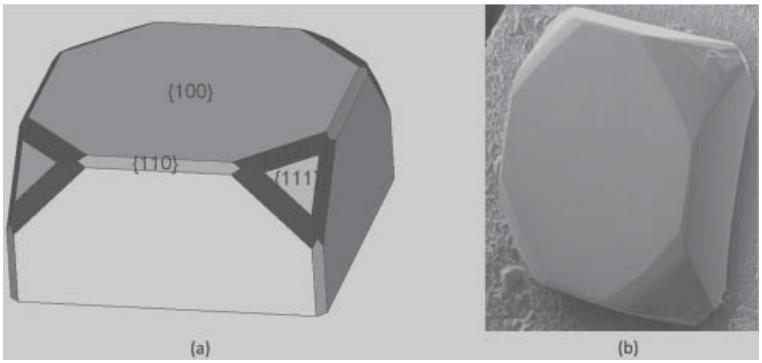



Рис. 1. Морфология гомоэпитаксиальной пленки толщиной 500 мкм на синтетической HPHT подложке (a). Изображение РЭМ такого кристалла (b) (из работы [2] с сохранением нумерации)

Единственной возможностью выращивания крупных монокристаллов алмаза методом CVD с традиционной химией без развития граней {111} и {110} является работа при больших γ и малых α, β, что соответствует росту граней {311} и в меньшей степени {100}. Для этого ростовые параметры должны быть $1<\alpha<1{,}8$, $\beta<1$, $\gamma>11\alpha/5$. Это соответствует температуре подложки в диапазоне 850–950°C, содержанию метана не менее 4% и требует повышенных мощности и давления газов. В процессе эпитаксии в соответствии со значениями ростовых параметров кристалл должен обрести огранку только гранями {311}. Однако на промежуточных стадиях роста в зависимости от формы исходной подложки, как показывает моделирование и опыт, возможно временное развитие других граней, в частности {111} и {100}. На рис. 1 видно образование граней {100} и граней {111} с характерными для них двойниками и другими структурными дефектами. Растущий в этих местах материал будет наследовать эти дефекты, что должно фатально сказаться на качестве кристалла, или даже дать начало росту поликристаллической «шубы». Это явление диктует необходимость правильного выбора формы исходной подложки, при котором ни на каких стадиях эпитаксии не будут образовываться грани {111} и {110}. В частности исследовался рост алмаза на подложках пирамидальной формы [3]. Идея состоит в том, чтобы затруднить формирование нежелательных граней {111} и {110} на краях подложки, предотвратить образование поликристаллической «шубы», дать возможность сформироваться равновесной форме кристалла.

Результаты эпитаксиального наращивания алмаза на подложки пирамидальной формы показывают перспективность этого подхода. На рис. 2 показана эволюция формы кристалла с ростом толщины эпитаксиальной пленки. Видно, что не происходит образования ростовых граней {111} и {110}, даже при длительном наращивании не образуется поликристаллическая «шуба». Площадь грани (001) увеличивается, площадь наклонных граней постепенно уменьшается. Исследования показывают высокое структурное совершенство кристаллов, отсутствие внутренних напряжений. Ростовые дислокации, если и образуются, то в процессе роста отклоняются к краям кристалла,

обеспечивая особенно высокое совершенство разрастающейся центральной части кристалла. Это позволило эпитаксиально наращивать кристаллы уже на миллиметры толщины. Хочется надеяться, что развитие этого подхода позволит выращивать объемные кристаллы алмаза большого размера.

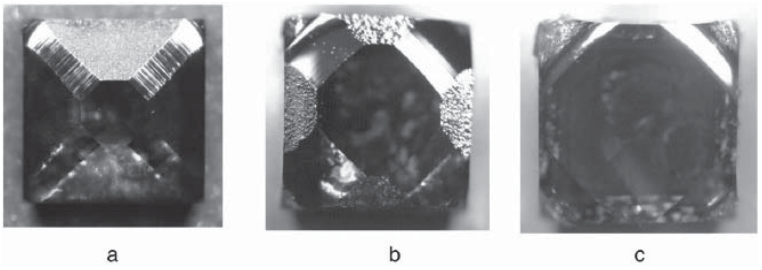



Рис. 2 (Вкладка: стр. VII, рис. 34). Вид кристалла в результате эпитаксии на подложке пирамидальной формы с отклонением 20° в направлениях <100> пленок толщиной: a) 90 мкм; b) 270 мкм; c) 500 мкм (из работы [3] с сохранением нумерации)

## ТЕКСТУРИРОВАННЫЕ И ГЕТЕРОЭПИТАКСИАЛЬНЫЕ АЛМАЗНЫЕ ПЛЕНКИ

Отсутствие монокристаллического алмаза в виде пластин, пригодных для современной фотолитографической технологии, стимулировало попытки гетероэпитаксиального выращивания алмаза. Гетероэпитаксия – это выращивание одного монокристаллического материала на другом монокристалле. Для некоторых материалов (например, для GaN), недоступных в виде монокристаллических пластин, гетероэпитаксия стала хорошей альтернативой. В случае гетероэпитаксии алмаза важными являются следующие обстоятельства: а) устойчивость подложки в условиях CVD роста алмаза, б) взаимодействие материала подложки с углеродом, образование карбидов и растворение углерода в подложке, в) кристаллическая структура подложки и согласование параметра решетки с алмазом, г) доступность подложек хорошего качества и больших размеров. Для гетероэпитаксии алмаза очень важна начальная стадия роста пленки – зародышеобразование. Для этого лучше всего подходит процедура bias enhanced nucleation (BEN), которую приходится оптимизировать под конкретный материал подложки. Подробное экспериментальное и теоретическое изучение механизмов BEN показывает решающую роль ионной бомбардировки и поверхностной диффузии для зародышеобразования алмаза.

В зависимости от размеров и взаимной ориентации алмазных кристаллитов различают собственно гетероэпитаксию, мозаичную структуру, текстуру и, в самом худшем случае, одноосную текстуру. Ориентированный и гетероэпитаксиальный рост алмаза продемонстрирован на таких разных материалах, как сапфир, Co, Pt, TiC, графит, BeO, $Ni_3Ge$, Re. Ниже приведены наиболее перспективные варианты ориентированного и гетероэпитаксиального роста алмаза на разных подложках.

**c-BN.** Наиболее близкий к алмазу материал – кубический нитрид бора (c-BN). Он имеет кристаллическую решетку аналогичную алмазной с параметром 0,3615 нм, что всего на 1,3% больше, чем у алмаза (0,3567 нм), и, как у алмаза, низкий коэффициент теплового расширения. Большая поверхностная энергия c-BN позволяет получить высокую плотность зародышеобразования алмаза ($10^{10}$ $см^{-2}$) без какой-либо предварительной обработки поверхности. Опыты показали, что на гранях {100} кристаллов c-BN растет алмазная пленка высокого качества, на гранях $\{111\}_B$ кристаллов c-BN алмаз растет эпитаксиально, но на гранях $\{111\}_N$ кристаллов c-BN не растет из-за разницы энергий связи $E_{C\text{-}N}<E_{C\text{-}C}<E_{C\text{-}H}$ и $E_{B\text{-}H}<E_{B\text{-}C}$. Главная проблема гетероэпитаксии алмаза на c-BN состоит в том, что пока размеры хороших кристаллов c-BN даже меньше, чем у алмазов. Пока скорее алмаз является хорошей подложкой для гетероэпитаксии c-BN, что позволяет создавать интересные гетероструктуры.

**SiC.** Другой подходящий материал подложек для гетероэпитаксии алмаза – кубический карбид кремния (β-SiC). На нем, несмотря на большое рассогласование (22%) параметров

решетки, с использованием метода BEN с отрицательным смещением подложки удалось вырастить гладкие высокоориентированные алмазные пленки очень хорошего качества, пригодные для многих оптических и электронных применений. Рентгеновская дифракция показывает хорошее согласование кристаллических решеток алмаза и β-SiC и малую ширину рентгеновского рефлекса (0,6°) гетероэпитаксиального алмаза.

**Si.** Кремний – основной материал современной электроники – является самым желательным материалом подложки для гетероэпитаксии алмаза. Трудностью является большое рассогласование параметров решеток алмаза и Si (52%) и малая поверхностная энергия Si (1,5 Дж/м$^2$ для грани {111}). Тем не менее, на Si реализован двухстадийный процесс (без начальной стадии карбидизации) выращивания ориентированной (001) алмазной пленки на Si(001) (рис. 3). Методом ПЭМ было показано, что алмаз (001) растет непосредственно на Si(001) без образования промежуточного слоя [4].

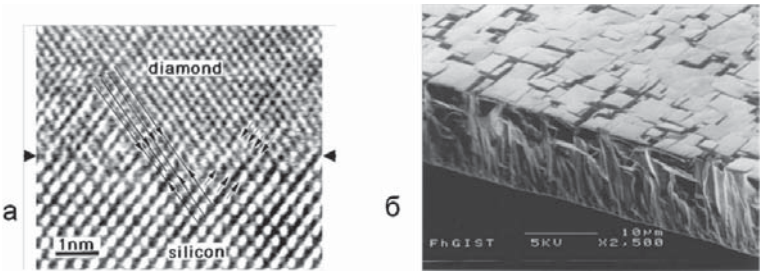



Рис. 3. Картина ПЭМ высокого разрешения интерфейса алмаз/Si, полученная в зоне дифракции [110] алмаза и Si (а). Изображение РЭМ высокоориентированной алмазной пленки, выращенной на Si (б) [4]

**Ni и Cu.** Никель и медь имеют кубические гранецентрированные решетки с параметрами 0,3517 и 0,3608 нм, что на 1,2% меньше и на 1,1% больше, соответственно, чем у алмаза. Но по отношению к углероду свойства у них разные. Никель используется в качестве катализатора-растворителя при HPHT росте алмаза, поэтому он кажется подходящим материалом для гетероэпитаксии алмаза. Проблема в том, что из-за сильного каталитического действия при разложении углеводородов вместо алмаза образуется графит. Однако применение трехстадийного процесса, ключевой стадией которого является насыщение поверхностного слоя Ni углеродом, позволило выращивать гетероэпитаксиальные, в том числе сплошные пленки алмаза. Исследование электронной дифракции показывает неожиданное для условий ПФХО образование слоя $Ni_4C$ на интерфейсе. Он, судя по всему, выступает источником зародышеобразования алмаза.

Медь в отличие от никеля не образует карбидов и не растворяет углерод. На поверхности Cu в углеводородной среде легко образуется графен и графит, который, по-видимому, дает начало <111> текстурированному росту алмаза, причем даже на поликристаллической фольге Cu. При этом адгезия алмазной пленки на Cu подложке такая низкая, что она отслаивается при остывании просто из-за разницы коэффициентов теплового расширения алмаза и Cu.

**Ir.** Иридий считается наиболее перспективным материалом для гетероэпитаксиального выращивания пластин алмаза большого размера. Параметр решетки Ir составляет 0,384 нм. Это на 7,6% больше, чем у алмаза, зато Ir не образует карбиды. Из-за отсутствия монокристаллического Ir используются гетероэпитаксиальные пленки Ir, нанесенные на грани монокристаллов MgO, $SrTiO_3$, $Al_2O_3$, YSZ (иттрий-стабилизированный циркон) и Si. Применение BEN обеспечивает образование высокоориентированных кристаллических зародышей алмаза (рис. 4). У сплошных алмазных пленок на Ir(001) толщиной 8 мкм ширина рентгеновского рефлекса составляет 0,34°, азимутальное угловое распределение 0,65°; у пленки толщиной 34 мкм эти параметры составляют 0,17° и 0,38°. Это характерное проявление эффекта улучшения текстуры высокоориентированных пленок с ростом толщины.

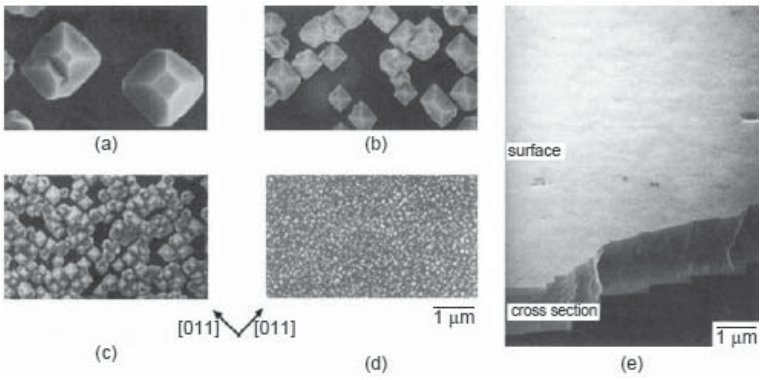



Рис. 4. Изменения размеров и плотности алмазных кристаллитов на Ir/MgO(001) в зависимости от тока при BEN: a) 70 мА/см$^2$; b) 105 мА/см$^2$; c) 140 мА/см$^2$; d) 175 мА/см$^2$; e) ровная гетероэпитаксиальная алмазная пленка толщиной около 1 мкм на Ir/MgO(001) ([6], стр. 141 с сохранением нумерации)

Большое значение для гетероэпитаксии алмаза на Ir имеет коэффициент теплового расширения материала подложки. Так после окончания процесса ПФХО и остывания в алмазной пленке будут развиваться напряжения сжатия 4 ГПа на подложке $Al_2O_3$, 6 ГПа на подложке $SrTiO_3$, 8 ГПа на подложке MgO. Из-за этого пленки толщиной более нескольких мкм станут отслаиваться от подложек. На Si подложке напряжение сжатия не превышало бы 0,7 ГПа, но Si непосредственно использовать нельзя из-за образования силицидов иридия. Преодолеть эту проблему можно нанесением на Si буферного гетероэпитаксиального слоя оксида, такого как $SrTiO_3$ или YSZ [5].

## СОСТАВНАЯ АЛМАЗНАЯ ПОДЛОЖКА

Отсутствие монокристаллических алмазных подложек большой площади стимулировало в качестве паллиатива разработку способов изготовления составных подложек, набранных из отдельных монокристаллических пластин доступного небольшого размера. В качестве подложки для эпитаксии в реакторе CVD размещены впритык друг к другу несколько монокристаллических (001) алмазных пластинок. После эпитаксиального наращивания они срастаются и образуют единую алмазную пластинку. В местах стыка подложек алмаз растет в виде валика. Материал в валике эпитаксиальный, но со структурными дефектами.

Большинство проблем с качеством материала в местах стыка исходных подложек можно решить использованием одинаковых («клонированных») пластинок «нарезанных» из одного кристалла. Способ изготовления «клонов» предложен японскими ростовиками (рис. 5). В его основе использование имплантации легких ионов (например, $He^+$) с большой энергией (несколько МэВ) и большой дозой – больше критической дозы графитизации. Последующий высокотемпературный отжиг приводит к трансформации сильно поврежденного имплантацией слоя алмаза (он находится на глубине несколько мкм) в графитизированный материал и восстановлению прикрывающего его сверху алмаза. Графитизированный материал можно вытравить электрохимическим способом. Правда, этим методом получаются очень тонкие (порядка 1 мкм) пластинки алмаза, с которыми практически невозможно работать. Выход состоит в наращивании эпитаксиального слоя поверх ионно-имплантированного кристалла. Таким способом можно изготавливать большое количество одинаковых подложек и набрать из них, как из одинаковых кафельных плиток, составную подложку большой площади. На этапе (5) производится заращивание подложки методом CVD и образование единой подложки. К ней снова можно применить процедуру клонирования (операция (6)). С применением этой технологии уже удалось изготовить монокристаллические пластины размерами более 1 дюйма (рис. 6). И качество материала в них очень хорошее.

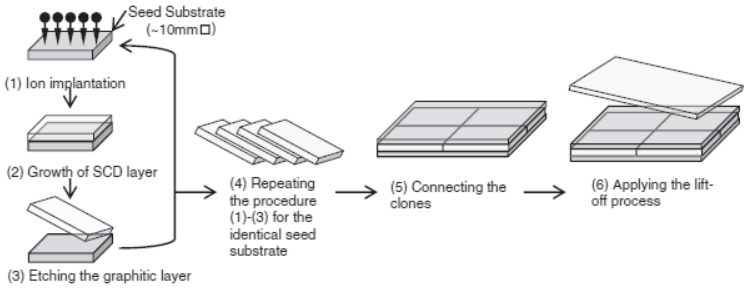



Fig. 1. Procedure to produce clones and tiled clones [See Section 2].

Рис. 5 (Вкладка: стр. VII, рис. 35). Процедура изготовления клонированных пластинок и «кафельной» составной подложки [7]

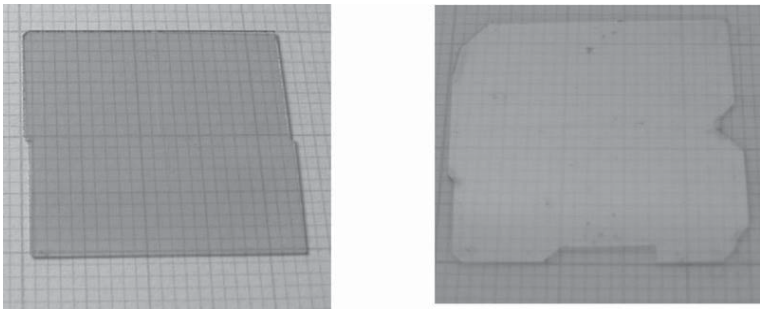


Рис. 6. Составные монокристаллические алмазные пластинки размером около 1 дюйма, полученные мозаичным методом [7]

Самый простой и, что важно, экономичный подход к задаче создания алмазных пластин большого размера с монокристаллическим материалом предложен в работе [8]. Идея состоит в том, чтобы на пластине поликристаллического алмаза расположить набор монокристаллических подложек обычного размера (3–4 мм) и зарастить такую комбинированную подложку методом CVD в режиме, когда возможно одновременно эпитаксиальное наращивание монокристаллического алмаза и рост поликристаллического алмаза. По краям монокристаллических пластинок происходит сращивание с поликристаллическим материалом, что формирует цельную комбинированную подложку. Таким методом можно наращивать тонкие совершенные эпитаксиальные пленки на монокристаллические участки для изготовления электронных приборов на алмазе. Можно так спроектировать фотошаблоны, чтобы активные области электронных приборов приходились на участки качественного монокристаллического материала. Ведь все равно на завершающей стадии технологического процесса изготовления приборов пластина должна быть разрезана на отдельные чипы.

Работа выполнена при поддержке Министерства промышленности и торговли РФ, госконтракт № 13411.1006899.11.023.

## ЛИТЕРАТУРА

1. **Shvyd'ko Y., Stoupin S., Blank V., Terentyev S.** // Nature Photonics. 2011. V. 5. P. 539–542.
2. **Tallaire A., Achard J., Silva F. et al.** // C. R. Physique. 2013. V. 14. P. 169–184.
3. **Tallaire A., Achard J., Brinza O. et al.** // Diam. Relat. Mater. 2013. V. 33. P. 71–77.
4. **Jiang X., Klages C.-P.** // Phys. Status Solidi (a). 1996. V. 154. P. 175–183.
5. **Gsell S., Bauer T., Goldfuß J. et al.** // Appl. Phys. Lett. 2004. V. 84. P. 4541–4543.
6. Physics and Applications of CVD Diamond / ed. by S. Koizumi, C. Nebel, M. Nesladek. WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim. 2008.
7. **Yamada H., Chayahara A., Umezawa H. et al.** // Diam. Relat. Mater. 2012. V. 24. P. 29–33.
8. **Вихарев А.Л., Горбачев А.М., Духновский М.П. и др.** // ФТП. 2012. Т. 46. № 2. С. 274–277.

# АЛМАЗНЫЕ ДЕТЕКТОРЫ С КОНВЕРТОРАМИ ТЕПЛОВЫХ НЕЙТРОНОВ НА ОСНОВЕ ИМПЛАНТИРОВАННОГО $^{6}$Li

**Хмельницкий Р.А.[1], Дравин В.А.[1], Амосов В.Н.[2], Родионов Н.Б.[2], Мещанинов С.А.[2], Родионов Р.Н.[2], Немцев Г.Е.[2], Евлашин С.А.[3], Сарайкин В.В.[4], Заведеев Е.В.[5]**

([1]ФГБУН Физический институт им. П.Н. Лебедева РАН, г. Москва, Россия;
[2]ФГУП «Государственный научный центр Российской Федерации Троицкий институт инновационных и термоядерных исследований», г. Москва, г. Троицк, Россия;
[3]Научно-исследовательский институт ядерной физики им. Д.В. Скобельцына МГУ им. М.В. Ломоносова, г. Москва, Россия;
[4]ФГУП Научно-исследовательский институт физических проблем им. Ф.В. Лукина, г. Зеленоград, г. Москва, Россия;
[5]ФГБУН Институт общей физики им. А.М. Прохорова РАН, г. Москва, Россия)
e-mail: roma@lebedev.ru

Радиометрия тепловых нейтронов является важной задачей ядерной энергетики. Тепловые нейтроны имеют огромное значение для работы ядерных реакторов [1]. Потоки тепловых нейтронов в ядерных реакторах широко используются для получения радиоактивных изотопов [2]. С помощью дифракции тепловых нейтронов проводятся структурные исследования кристаллов. Неупругие рассеяния тепловых и холодных нейтронов дают важные сведения о динамике атомов в твёрдых телах и жидкостях [3]. Алмазный детектор с конвертером тепловых нейтронов на основе изотопов $^{6}$Li или $^{10}$B может эффективно использоваться для этих целей.

Изотопы лития и бора имеют высокие сечения взаимодействия с тепловыми нейтронами. Вторичные заряженные частицы, возникающие в ядерных реакциях, в конвертере имеют энергию в диапазоне 1,5–3 МэВ и эффективно регистрируются алмазным детектором. Например, в детекторе с использованием конвертера на основе $^{6}$Li поток тепловых нейтронов измеряется по каналу реакции: $^{6}Li+n = T+^{4}He+4{,}78$ MeV.

Получившиеся в результате реакции альфа-частица (2,05 MeV) и тритий (2,73 MeV) полностью поглощаются в теле детектора. Детектор из монокристаллического алмаза с тонким слоем конвертера из $^{6}$LiF рассмотрен в [4].

В данной работе конвертер был выполнен методом ионной имплантации $^{6}$Li в алмазный детектор. Были рассмотрены два варианта создания контактов/конвертеров с помощью ионной имплантации. Первый вариант предполагает имплантацию ионов $^{6}Li^{+}$ непосредственно в металлический гетероэпитаксиальный иридиевый контакт (толщиной 750 нм) к алмазному детектору. Во втором варианте контакт/конвертер образован графитизированным слоем, сформировавшимся в результате имплантации в алмаз ионов $^{6}Li^{+}$ с высокой дозой и последующего отжига.

Гетероэпитаксия иридия на алмазе сделана методом магнетронного распыления иридиевой мишени в атмосфере особо чистого аргона. Имплантация ионов $^{6}Li^{+}$ проводилась с энергией 350 кэВ и дозой $1\times10^{18}$ см$^{-2}$ при комнатной температуре через маски. После имплантации проводился высокотемпературный вакуумный отжиг. Пластинки с иридиевым слоем отжигались при температуре 1000°C для восстановления кристаллической структуры иридиевого контакта/конвертера, а имплантированные алмазные пластинки – при температуре 1500°C для формирования графитизированного слоя, насыщенного $^{6}$Li. После отжига все пластинки химически очищались в горячей смеси $H_2SO_4+K_2Cr_2O_7$. Электрические контакты на чувствительных элементах сделаны путем магнетронного напыления гетероэпитаксиального иридия.

Макет детектора испытывался с тремя типами нейтронных источников – ДД и ДТ генераторах и AmBe источнике. Для получения тепловых нейтронов использовался

полиэтиленовый замедлитель. В эксперименте по амплитудным спектрам отклика детектора были одновременно измерены потоки быстрых и тепловых нейтронов. Наиболее четко пик спектра, соответствующий реакции на $^{6}$Li регистрировался на AmBe источнике с замедлителем. Для калибровки энергетической шкалы использовался альфа-источник $^{241}$Am. Результаты измерений приведены на рис. На рисунке наблюдается пик, соответствующий поглощению трития в теле алмазного детектора (канал 260). Пик от поглощения альфа-частицы выражен менее явно (канал 220). Проведенные измерения на различных нейтронных источниках показали принципиальную возможность одновременного измерения как быстрой, так и тепловой компоненты нейтронного спектра алмазным детектором с конвертером.

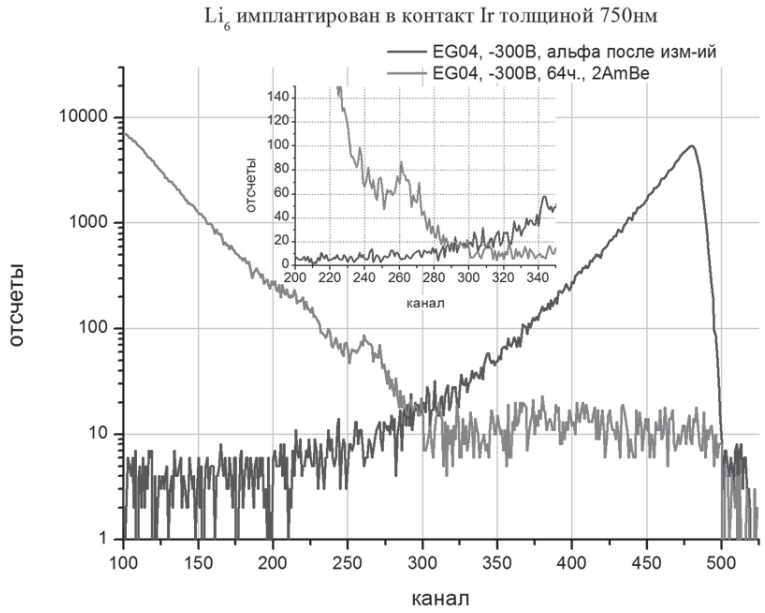



Рис. (Вкладка: стр. VII, рис. 36). Спектр отклика детектора EG04, измеренный на AmBe источнике (красная кривая). На рисунке также приведен измеренный спектр с альфа-источника Am-241 (максимальная энергия в пике 5,5 МэВ)

Чувствительность детектора с площадью сечения 0,16 см$^2$ к тепловым нейтронам составила ~$2\times10^{-4}$ см$^2$. Благодаря гетероэпитаксиальным слоям иридия, которые продемонстрировали очень высокую адгезию к алмазу, чувствительные элементы детектора обладают высокой механической стойкостью, химической инертностью и могут работать в условиях очень высоких температур. Чувствительные элементы изготовлены по технологии отличной от технологии изготовления, используемой в работе [4].

## ЛИТЕРАТУРА


1. **Левин В.Е.** Ядерная физика и ядерные реакторы. 4-е изд. М.: Атомиздат. 1979. 283 с.
2. Радиоактивные индикаторы в химии. Основы метода / под ред. В.Б. Лукьянова. М.: Высшая школа. 1985. 287 с.
3. **Marshall W., Lovesey S.** Theory of thermal neutron scattering: the use of neutrons for the investigation of condensed matter. Oxford, Clarendon Press, 1971. 599 p.
4. **Lattanzi D., Angelone M., Pillon M. et al.** // Fusion Engineering and Design. 2009. V. 84. N 7–11. P. 1156–1159.

# ЭЛЕКТРООСАЖДЕНИЕ КОМПОЗИЦИОННЫХ ПОКРЫТИЙ ЦИНК-УГЛЕРОДНЫЕ НАНОТРУБКИ В РЕВЕРСИВНОМ РЕЖИМЕ

**Целуйкин В.Н., Корешкова А.А., Неверная О.Г., Целуйкина Г.В.**
(Энгельсский технологический институт (филиал) ФГБОУ ВПО «Саратовский государственный технический университет им. Гагарина Ю.А.,
г. Энгельс, Саратовская обл., Россия)
e-mail: tseluikin@mail.ru

Композиционные электрохимические покрытия (КЭП) получают при совместном осаждении металлов с дисперсными частицами из электролитов-суспензий. КЭП на основе цинка применяют для защиты стальных поверхностей от коррозии с улучшением их физико-механических свойств [1–3]. Согласно данным [4], около половины мирового потребления цинка приходится на долю электрохимических покрытий. В настоящее время активно исследуются КЭП, модифицированные наночастицами различной природы. Одним из наиболее перспективных наноматериалов являются углеродные нанотрубки (УНТ), которые представляют собой свернутые в цилиндры графитовые плоскости диаметром от одного до нескольких десятков нанометров [5]. Целью настоящей работы было получение КЭП цинк-УНТ из щелочного (цинкатного) электролита в реверсивном режиме и исследование их эксплуатационных свойств.

Покрытия получали при соотношениях катодного и анодного периодов 10:1, 12:1, 14:1, 16:1 и плотностях тока $i_k$ = 6 А/дм$^2$, $i_a$ = 1,5 А/дм$^2$. При переходе от цинкового покрытия без дисперсной фазы к КЭП цинк–УНТ микротопография поверхности электролитических осадков меняется. Композиционное покрытие имеет более крупнозернистую поверхность, микровыступы которой, очевидно, образуются при заращивании дисперсной фазы металлом. Следовательно, дисперсные частицы УНТ, встраиваясь в осадок, определяют его дальнейший рост. При этом, с ростом толщины КЭП цинк-УНТ, его разрыхления не происходит. Не ухудшается и адгезия покрытий к основе.

***Таблица 1***

**Коэффициенты трения f цинковых покрытий**

| Режим | Цинк | КЭП цинк-УНТ |
|---|---|---|
| 10:1 | 0,37 | 0,28 |
| 12:1 | 0,33 | 0,25 |
| 14:1 | 0,30 | 0,21 |
| 16:1 | 0,26 | 0,17 |

***Таблица 2***

**Область потенциалов пассивного состояния Е, В цинковых покрытий**

| Режим | Цинк | КЭП цинк-УНТ |
|---|---|---|
| 10:1 | 0,13 | 0,17 |
| 12:1 | 0,14 | 0,19 |
| 14:1 | 0,15 | 0,20 |
| 16:1 | 0,17 | 0,25 |

Изменение структуры электролитического осадка должно сказываться на его функциональных свойствах. Одной из наиболее важных в практическом отношении характеристик металлических поверхностей является коэффициент трения скольжения f. Согласно закону Амонтона, коэффициент трения зависит от природы контактирующих материалов и не зависит от нагрузки. В случае КЭП цинк-УНТ коэффициент трения скольжения уменьшается в 1,3–1,5 раза по сравнению с цинковыми осадками без дисперсной фазы (табл. 1). Это связано с тем, что углеродные нанотрубки, которые при электроосаждении включаются в цинковые покрытия, выполняют функцию сухой смазки (эксперимент проводился в условиях сухого трения).

Другой важной эксплуатационной характеристикой гальванических покрытий является защитная способность. Испытания, проведенные в 3% NaCl, показали, что ширина области потенциалов пассивного состояния ЕП для КЭП в 1,3–1,5 раза

превышает значения данной величины для чистых цинковых покрытий (табл. 2). Этот эффект может быть обусловлен несколькими факторами. Чем меньше размер дисперсных частиц в КЭП, тем более стойким является покрытие к коррозионному воздействию, т. к. при этом обеспечивается более равномерное распределение коррозионного тока между центрами, препятствующими его распространению [2]. Кроме того, влияние дисперсной фазы в композиционных покрытиях на коррозию проявляется лишь в случае образования частицами в процессе термодинамических реакций на границах фаз или по всему объему соединений, более коррозионностойких, чем металлическая матрица. В противном случае развитие коррозионного процесса не прекратится, а пойдет в обход частицы. Поэтому можно достаточно уверенно предположить, что в случае КЭП цинк-УНТ происходить образование подобных соединений.

На основании проведенных исследований можно заключить, что введение углеродных нанотрубок в щелочной электролит цинкования способствует формированию композиционных покрытий. Частицы УНТ оказывают определяющее влияние на структуру, а также на трибологические и коррозионные свойства КЭП, полученных в реверсивном режиме.

## ЛИТЕРАТУРА


1. **Сайфуллин Р.С.** Неорганические композиционные материалы. М.: Химия. 1983. 304 с.
2. **Антропов Л.И., Лебединский Ю.Н.** Композиционные электрохимические покрытия и материалы. Киев: Техника. 1986. 200 с.
3. **Целуйкин В.Н.** // Российские нанотехнологии. 2014. Т. 9. № 1–2. С. 25–35.
4. **Окулов В.В.** Цинкование. Техника и технология. М.: Глобус. 2008. 252 с.
5. **Дьячков П.Н.** Углеродные нанотрубки: строение, свойства, применения. М.: Бином. 2006. 293 с.

# ВЛИЯНИЕ МЕХАНОАКТИВАЦИИ ФУЛЛЕРИТОВ $C_{60}$ НА СТРУКТУРУ И СВОЙСТВА ПРОДУКТОВ ИХ ПРЕВРАЩЕНИЯ ПРИ НАГРЕВЕ ПОД ДАВЛЕНИЕМ

**Черногорова О.П.[1], Дроздова Е.И.[1], Потапова И.Н.[1], Сиротинкин В.П.[1], Екимов Е.А.[2], Солдатов А.В.[3], Агафонов С.С.[4]**

([1]ФГБУН Институт металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова РАН, г. Москва, Россия;
[2]ФГБУН Институт физики высоких давлений им. Л.Ф. Верещагина РАН, г. Москва, г. Троицк, Россия;
[3]Технический университет Лулео, Факультет технических наук и математики, г. Лулео, Швеция;
[4]Национальный исследовательский центр «Курчатовский институт», г. Москва, Россия)
e-mail: tchern@imet.ac.ru

Армирование частицами сверхтвердых сверхупругих фаз из легких элементов является перспективным для разработки износостойких металлических композиционных материалов (КМ), обладающих улучшенными трибологическими свойствами. Такие армирующие сверхтвердые частицы могут представлять собой фазы высокого давления, которые образуются и консолидируются в смеси с порошком металла в процессе компактирования композиционного материала при термобарической обработке. В качестве армирующих добавок выбраны частицы сверхупругого твердого углерода, полученного из фуллеренов под давлением. Обработка давлением является способом получения объемного сверхупругого твердого углерода из фуллеренов. Структура продуктов превращения $C_{60}$ при умеренном давлении (3–8 ГПа) была изучена в [1–4]. Показано, что при температурах выше предела устойчивости молекул фуллерена их коллапс под давлением приводит к формированию твердых графитоподобных фаз, состоящих из изогнутых графеновых плоскостей. Структура неупорядоченной графитовой (DG) фазы, состоящей из наноразмерных кластеров, содержащих 5–10 атомных слоев (графеновых плоскостей) характеризуется дальними корреляциями [3], так как слои неупорядоченной графитоподобной структуры параллельны плотноупакованным плоскостям (111) исходной фазы ГЦК $C_{60}$. Такой «твердый» углерод обладает чрезвычайно высоким упругим восстановлением при снятии нагрузки [2, 5]. Причиной такого восстановления считают способность изогнутых графеновых слоев сжиматься без сдвига, а затем расширяться обратно в исходную структуру. Благодаря уникальному сочетанию твердости и сверхупругости продукты распада фуллеренов под давлением являются перспективными, в частности, для армирования металлической матрицы для создания нового класса композиционных материалов с низким коэффициентом трения и высокой износостойкостью [6].

Образцы КМ на основе кобальта диаметром 5 мм и высотой 3–4 мм были получены из смеси порошка кобальта и 10 мас.% $C_{60}$. Спекание порошков осуществляли при давлениях 5–9 ГПа в камере высокого давления типа «тороид» (тороид-15). Порошки в виде предварительно спрессованных (под давлением менее 1 ГПа) таблеток помещали внутрь трубчатого нагревателя в центральную часть с целью снижения градиентов температур по образцу в процессе последующего спекания. В нагревателе с торцов прессовок располагали диски из графита и нитрида бора. Нагреватель изолировали от поверхности камеры молибденовыми дисками. Под давлением образцы нагревались с фиксированной скоростью до 100 К/мин до заданной температуры не выше 1300°С пропусканием тока через нагреватель. Продолжительность спекания при фиксированных параметрах Р и Т составляла 45 с. Температура в ячейке высокого давления контролировалась по показаниям термопары хромель-алюмель. Спай термопары располагали на внешней стенке графитового нагревателя, на середине его высоты (рис. 1).

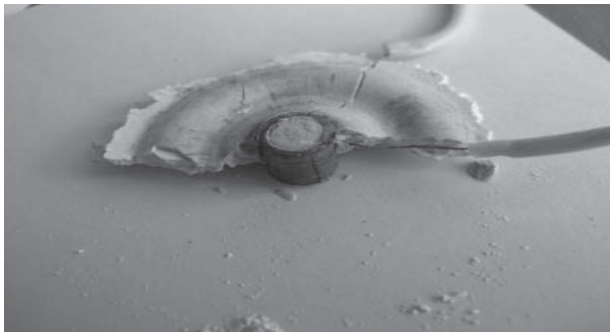
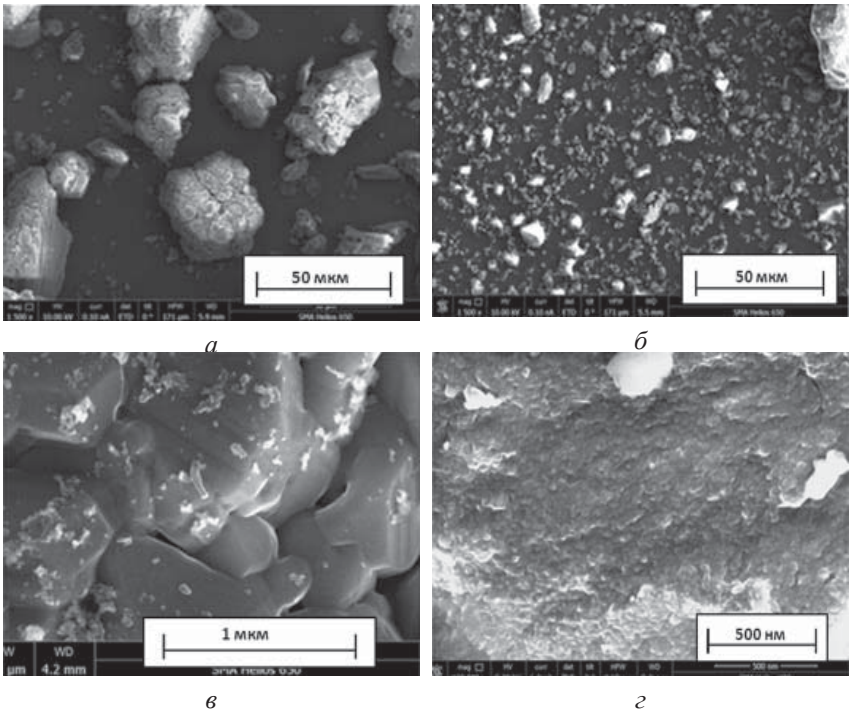


Рис. 1. Ячейка высокого давления с термопарой после синтеза

Давление в камерах высокого давления определялось при комнатной температуре по изменению электросопротивления реперных материалов в Bi и Sn при фазовых переходах под давлением. Фазовые переходы в висмуте и олове сопровождаются скачками электрического сопротивления, что позволяет легко фиксировать полиморфное превращение и соотнести соответствующее давление в ячейке высокого давления с усилием пресса. При увеличении диаметра реперных проволочек и увеличении измерительного тока параметры реперной зависимости не изменялись, что указывает на надежность получаемых результатов калибровки.

Для механоактивации обработку исходных фуллеритов осуществляли в шаровой мельнице Frisch в агатовой ступке с агатовыми шариками при малых скоростях размола в атмосфере гелия. Идентификация углеродных фаз, полученных из фуллеритов, проводилась с помощью спектров КРС, которые регистрировались на высокоразрешающем спектрометре CRM 200 фирмы WITec, оснащенном конфокальной приставкой. Размер лазерного пятна в фокусе составлял около 1 мкм. Тонкая структура сверхупругого твердого углерода исследована методами просвечивающей электронной микроскопии (TEM/STEM TITAN 80-30) при ускоряющем напряжении 300 кВ. Образцы для просвечивающей электронной микроскопии были изготовлены методом ионно-лучевой резки в Helios NanoLab (FEI, США). Регистрация и обработка полученных изображений осуществлялась с помощью программ Digital Micrograph. Поверхности разрушения углеродных фаз исследованы с помощью сканирующего электронного микроскопа Helios NanoLab 660. Механические свойства фаз высокого давления измеряли с помощью многофункциональной испытательной установки UMT-3MO фирмы CETR с регистрацией кривой нагружения-разгружения под нагрузкой 50 г.

Методом тепловой десорбции азота установлено, что механоактивация фуллеритов $C_{60}$ в течение 8 и 12 ч способствует измельчению порошка (рис. 2) и повышает удельную поверхность от ~3 до ~10 и 13 г/м$^3$, соответственно. Методом рентгеноструктурного анализа показано значительное уменьшение областей когерентного рассеяния после МА в течение одного часа. С увеличением времени измельчения средний размер областей когерентного рассеяния практически не изменяется, тогда, как величина микродеформации существенно увеличивается. Дальнейшая обработка в шаровой мельнице (до 48 ч) приводит к значительному уширению пиков вплоть до появления широких гало на рентгенограммах фуллеритов вследствие их аморфизации.




*а* *б* *в* *г*

Рис. 2. Фуллериты $C_{60}$: исходные (*а*, *в*) и после МА в течение 8 ч (*б*, *г*)

Сравнение микроструктуры углеродных частиц, синтезированных из кристаллических и аморфных (механоактивированных) порошков $C_{60}$ при исследовании в оптическом микроскопе с поляризованным светом показывает, что после механоактивации в структуре углеродных частиц исчезают оптически анизотропные домены, характерные для структуры частиц, полученных из кристаллов $C_{60}$ [4].

При анализе электронно-микроскопических изображений углеродных частиц, полученных при разных температурах синтеза (рис. 3), важно учитывать, что структурным элементом этих фаз являются фрагменты фуллеренов (их остатки после коллапса фуллеренов при нагреве выше порога стабильности), состоящие из нескольких шестиугольников. При регулярной упаковке исходных фуллеренов эти фрагменты объединяются в протяженные графеновые слои и образуют пакеты (кластеры) длиной 2–4 нм, состоящие из 7–12 искривленных графеновых плоскостей [4]. Плоскости в таких пакетах имеют определенную ориентацию (рис. 3*а*, *в*), унаследованную от бывшего зерна ГЦК фуллерита. Такая структура характеризуется относительно высокой твердостью предположительно благодаря наличию прочных ковалентных связей между пакетами и высокой степенью упругого восстановления (табл.) благодаря «рессорному» эффекту пакетов. В самом пакете графеновые плоскости связаны между собой слабыми связями, и поверхность разрушения углеродной частицы имеет слоистый (террасный) характер (рис. 4*а*), обнаруживающий корреляцию со структурой исходного кристалла фуллерита.

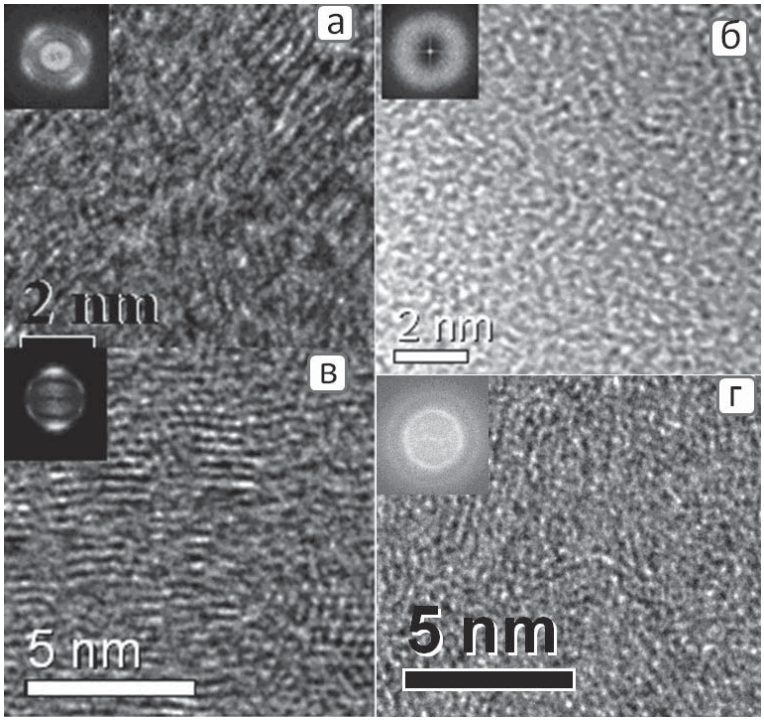
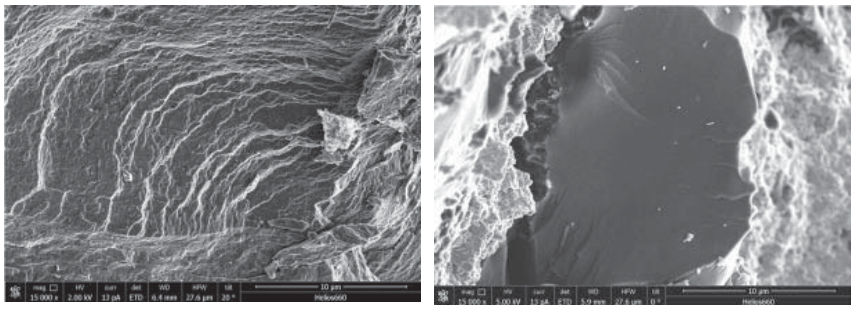



Рис. 3. ВРЭМ изображения и Фурье-преобразования для углеродной фазы, полученной под давлением 8 ГПа из кристаллических (*а*, *в*) и аморфных (*б*, *г*) (механоактивированных) фуллеритов $C_{60}$ при 800°С (*а*, *б*) и 1200°С (*в*, *г*)

***Таблица***

**Механические свойства частиц углеродной фазы в КМ, полученных из Со+10% $C_{60}$, в зависимости от предварительной механоактивации (МА) фуллеритов и условий синтеза КМ**

| Исходный материал, условия синтеза | Упругое восстановление, % | Твердость, ГПа | Модуль Юнга, ГПа |
|---|---|---|---|
| Со+10% $C_{60}$, синтез 8 ГПа, 800°С | 90 | 18 | 104 |
| Со+10% $C_{60}$, синтез 8 ГПа, 1200°С | 94 | 17 | 111 |
| Со+10% $C_{60}$ (МА 48 ч), синтез 8 ГПа, 800°С | 80 | 32 | 256 |
| Со+10% $C_{60}$ (МА 48 ч), синтез 8 ГПа, 1200°С | 95 | 18 | 95 |



*а* *б*

Рис. 4. Поверхности разрушения углеродных частиц, синтезированных при 8 ГПа, 800°С из фуллеритов $C_{60}$ без МА (*а*) и после МА (*б*) в течение 48 ч

Аморфизация исходных фуллеритов при механоактивации нарушает порядок упаковки фуллеренов, что снижает вероятность образования закономерно ориентированных пакетов графеновых плоскостей при нагреве под давлением. В структуре частиц, полученных при относительно низкой температуре синтеза (800°С), наблюдаются хаотично расположенные пакеты из 2–3 коротких слоев. Фурье преобразование такого изображения типично для аморфной структуры, и эти частицы имеют типично аморфный излом (рис. 4*б*). Как показывают

данные по механическим свойствам углеродных частиц (табл.), механоактивация фуллеритов $C_{60}$ в течение 48 ч привела к значительному повышению твердости (от 18 до 32 ГПа) и модуля упругости (от 104 до 256 ГПа) продуктов их превращения под давлением 8 ГПа при 800°С при некотором снижении упругого восстановления (от 94% до 80%). При повышении температуры синтеза углеродных частиц из механоактивированных фуллеритов от 800°С до 1200°С усиливается тенденция к образованию более равновесной графитоподобной фазы, что наблюдается на серии спектров КРС синтезированных частиц (рис. 5).

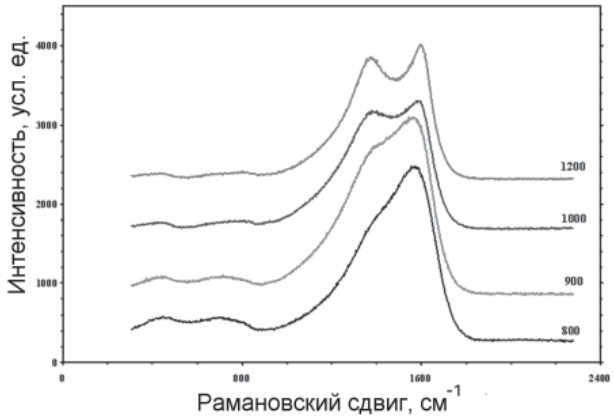



Рис. 5 (Вкладка: стр. VII, рис. 37). Влияние температуры синтеза на спектр КРС углеродных частиц, полученных из $C_{60}$ после МА (48 ч)

В структуре углеродных частиц, полученных из механоактивированных фуллеритов при высокой температуре синтеза, наблюдаются более протяженные изогнутые графеновые слои (рис. 3*г*). Однако, в отличие от пакетов (графеновых нанокластеров), полученных из кристаллов фуллеритов, они ориентированы хаотично. Повышение температуры обработки давлением механоактивированных фуллеритов $C_{60}$ приводит к существенному снижению твердости и модуля Юнга углеродной фазы и к повышению упругого восстановления.

Повышение твердости армирующих частиц вследствие предварительной механоактивации фуллеренов $C_{60}$ при сохранении высокого упругого восстановления (77–80%) способствует повышению износостойкости композиционных материалов в 4–10 раз при снижении в 2 раза коэффициента трения. По сравнению с матричным металлом износостойкость КМ возрастает более чем в 100 раз при снижении коэффициента трения в 3,5–4 раза.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (проект 12-03-00568-а) и Гранта поддержки ведущих научных школ РФ (код проекта НШ-6207.2014.3)

## ЛИТЕРАТУРА

1. **Tat'yanin E.V., Lyapin A.G., Mukhamadiarov V.V. et al.** // J. Phys. Condens. Matter. 2005. V. 17. P. 249–256.
2. **Wood R.A., Lewis M.H., West G. et al.** // J. Phys. Condens. Matter. 2000. V. 12. P. 10411–10421.
3. **Dzwilewski A., Talyzin A., Bromiley G. et al.** // Diamond Relat. Mater. 2007. V. 16. P. 1550–1556.
4. **Chernogorova O., Potapova I., Drozdova E. et al.** // Appl. Phys. Lett. 2014. V. 104. P. 043110 (4 p.).
5. **Tchernogorova O.P., Bannykh O.A., Blinov V.M. et al.** // Mater. Sci. Eng. A. 2001. V. 299. P. 136–140.
6. **Chernogorova O., Drozdova E., Ovchinnikova I. et al.** // J. Appl. Phys. 2012. V. 111. P. 112601–112605.

# ПРИМЕНЕНИЕ УГЛЕРОДНЫХ НАНОТРУБОК В МЕМБРАННО-КАТАЛИТИЧЕСКИХ ПРОЦЕССАХ

**Чичкань А.С., Чесноков В.В., Лучихина В.С.**
(ФГБУН Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН, г. Новосибирск, Россия)
e-mail: AlexCsh@yandex.ru

Углеродные нанотрубки (УНТ), благодаря особенностям своего строения, химической инертности и уникальным механическим характеристикам, рассматриваются как перспективный материал для создания композитов. На сегодняшний день достигнут значительный прогресс, как в изучении механизма образования УНТ, так и регулирования их геометрических размеров. Как известно, диаметры углеродных нанотрубок могут изменяться в диапазоне 1–50 нм, а длина может достигать 10–20 мкм и выше. Применение УНТ в качестве выгорающей добавки позволит варьировать диаметр пор (от 1 до 200 нм) при создании пористых керамических мембран.

Керамические мембраны обладают рядом свойств, позволяющих применять их в специфических технологических условиях эксплуатации. Термическая стабильность керамических мембран выше, чем у полимерных мембран [1]. Химическая стабильность существующих мембранных полимеров, оказывается, сравнительно невелика, особенно к действию pH и органических веществ; мембраны из неорганических материалов могут применяться при любых pH и в разных растворителях [2]. Наиболее наглядно преимущества керамических мембран проявляются при их использовании в пищевой, микробиологической, фармацевтической и других отраслях промышленности, а также при водоподготовке.

Мембранный катализ, как наука, сформировался в 60-е гг. XX столетия и связан с именем академика В.М. Грязнова. В 1964 г. им был открыто явление сопряжения реакций с выделением и поглощением водорода на палладиевой мембране. В тех пор интерес к мембранному катализу резко возрос, что связано с появлением ассиметричных керамических мембран, которые существенно расширяют пределы производительности и термостойкости мембранных катализаторов [3]. Тем не менее, избирательная проницаемость и каталитическая активность редко сочетаются в одном материале. Чтобы осуществлять катализ с введением или удалением продуктов реакции требуется разделить функции мембраны и катализатора. Этого можно добиться, поместив в реактор вместе с каталитически инертной мембраной насыпной катализатор.

В настоящее время актуальной является проблема получения водорода, т. к. являясь самым распространенным элементом на Земле, водород, главным образом, находиться в связанном состоянии. Водород востребован в химической промышленности в таких процессах, как синтез аммиака и гидрирование ненасыщенных растительных масел, а так же перспективен для применения в качестве топлива для автотранспорта, т.к. является высокоэффективным и экологически чистым энергоносителем.

Мембранный реактор на основе водородопроницаемых мембран позволит реализовать процесс паровой конверсии метана с получением водорода высокой чистоты в одном аппарате. В этом случае в зону, где проходит реакция, заполненную катализатором паровой конверсии, подаются под давлением пар и метан. Образующийся в процессе паровой конверсии метана водород (при наличии разницы парциальных давлений на водородопроницаемой мембране) непрерывно удаляется из реакционной зоны.

Настоящая работа была направлена на создание керамических мембран, модифицированных УНТ для выделения водорода из газовых смесей и разработку методов регулирования пористой структуры керамических мембран. В ходе работы необходимо было: разработать состав и технологию изготовления пористой алюмосиликатной керамики на основе оксида алюминия с использованием углеродных нанотрубок и испытать полученные керамические мембраны на проницаемость водорода и других газов, входящих в состав природного газа.

Для изготовления керамических мембран в качестве связующего использовался гидроксид алюминия после термохимической активации и гидратации марки АОК-63-91. В результате термохимической активации гиббсита и последующей его гидратации в воде была получена смесь гидроксидов алюминия: аморфный гидроксид алюминия (63%), псевдобемит (23%), байерит (12%), гидраргиллит (2%). Создание и регулирование пористой структуры образцов осуществлялось путем введения углеродных нанотрубок.

На проницаемость керамические мембраны испытывали на лабораторном стенде: газ пропускали через исследуемый образец, измеряется давление на входе (до образца) и расход газа после прохождение через образец. По измеренным параметрам определяются фильтрационные характеристики пористой среды, т. е. определяется проницаемость мембраны относительно индивидуальных газов. Затем был рассчитан коэффициент разделения мембраны. УНТ были получены методом каталитического разложения легких углеводородов. Как правило, УНТ с внешним диаметром 3–5 нм не содержат во внутреннем канале трубки поперечных перемычек, что делает их привлекательными для создания мембран.

Перспективной системой для разделения водородсодержащих смесей являются углеродные наноматериалы, на которые нанесен палладий. Предполагается, что такое конструирование Pd-УНТ-$Al_2O_3$ мембран позволит повысить стабильность их работы. Как известно, мембраны в виде тонких пленок палладия имеют главный недостаток – низкую механическую прочность. В среде водорода пленки палладия растрескиваются и разрушаются, что значительно снижает срок службы мембраны.

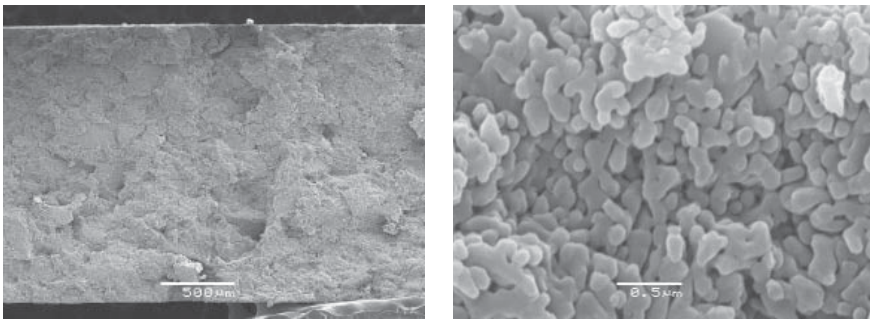
В ходе выполнения данного исследования были разработаны составы керамических мембран и изготовлены опытные образцы мембран на основе оксида алюминия с применением углеродных нанотрубок.

Были проведены исследования на газопроницаемость индивидуальных газов через полученные образцы мембран. Затем был произведен расчет селективности системы водород – метан, также была измерена селективность смеси газов водород – метан с помощью газового хроматографа.

Были проведены исследования на газопроницаемость индивидуальных газов через полученные образцы мембран.

В результате исследований было выявлено, что такие мембраны имеют высокую проницаемость, но фактор разделения газовых смесей низкий. Для метано-водородной смеси он составляет 1,5–1,8. Объясняется это тем, что пористая структура мембран содержит значительное количество макропор. Для разделения газовых смесей мембраны должны обладать размерами пор меньше, чем длина свободного пробега молекул разделяемых веществ.

Мембрана, приготовленная в виде таблетки, была разломана пополам и торцевая стороны была исследована с помощью метода растровой электронной микроскопии. На рис. 1 представлены электронно-микроскопические снимки микроструктуры 13-08.1 мембраны, приготовленной на основе чистого гиббсита.



*а* *б*

Рис. 1. Микроструктура торцевой стороны мембраны № 13-08.1
(2,9 г продукт ТХА + 9 мл раствора $HNO_3$)

На рис. 1*а*, представлен электронно-микроскопический снимок структуры излома образца, где видно значительное количество закрытых макропор, а при большем увеличении

(рис. 1*б*) видны мезопоры. При увеличении количества азотной кислоты, происходит увеличение количества мезопор, что приводит к повышению проницаемости мембран, однако селективность уменьшается.

Поэтому для того, чтобы повысить селективность газоразделения водородосодержащих смесей, необходимо было снизить пористость и размер пор.

При введении УНТ в керамическую массу возрастает открытая пористость, несмотря на полное спекание продукта ТХА и стеклобоя. С ростом содержания УНТ увеличивается проницаемость газов (рис. 2).

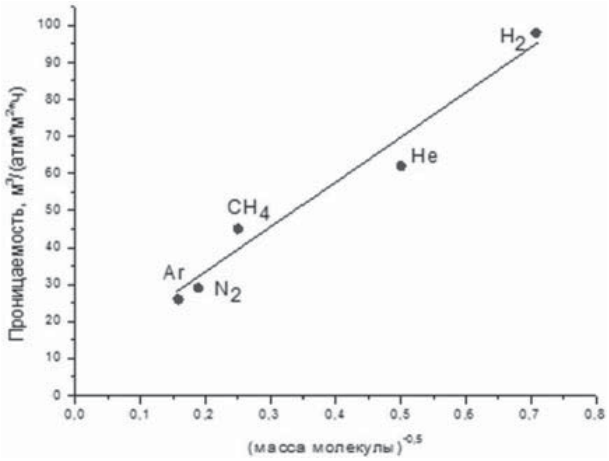



Рис. 2. Проницаемость индивидуальных газов через мембрану № 12-50.7, имеющую состав: 1,25 г – продукт ТХА; 0,3 г – стеклобой; 0,1 г – УНТ, температура прокалки мембраны – 1100°С

Для повышения селективности выделения водорода предлагается введение палладия в образец. В результате исследования была выявлена, зависимость возрастания проницаемости газов от количества, добавляемых УНТ, модифицированных палладием.

Были изготовлены мембраны на основе чистого гиббсита подвергнутого термохимической активации (продукт ТХА), пластифицированного азотной кислотой. В результате исследований было выявлено, что такие мембраны имеют высокую проницаемость, но фактор разделения газовых смесей низкий (для метано-водородной смеси 1,5–1,8). Объясняется это тем, что пористая структура мембран содержит значительное количество макропор. Фактор разделения для метано-водородной смеси удалось повысить до 2,4 за счет снижения размера и объема пор, синтезируемых мембран. С этой целью был модифицирован состав мембран: часть продукта ТХА была заменена на компонент «стеклобой» и добавлены углеродные нанотрубки. Для повышения проницаемости были синтезированы 2-х слойные мембраны. Первый корундовый слой обеспечивал прочность, а второй на основе стеклобоя – селективность разделения метано-водородных смесей. Для повышения селективности выделения водорода был введен палладий в углеродные нанотрубки.

## ЛИТЕРАТУРА


1. **Uemiya S., Koike Y., Sugino K. et al.** // Chem. Lett. 1988. N 10. P. 1687–1690.
2. **Папова Н.Е., Шлейкин А.Г.** Физико-химические основы мембранных процессов. СПб.: СПБГУНИПТ. 2009. 90 с.;
   **Papova N.E., Shleykin A.G.** Physical and chemical bases of membrane processes. St.P: SPBGUNIPT. 2009. 90 p. (in Russian).
3. Мембраны и мембранные технологии / под ред. А.Б. Ярославцев. М.: Научный мир. 2013. С. 456–509;
   Membranes and membrane technologies / ed. by A.B. Yaroslavzev. M.: Nauchniy mir. 2013. C. 456–509 (in Russian).

# ТЕРМОДИНАМИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ ПОВЕДЕНИЯ УРАНА И УГЛЕРОДА ПРИ НАГРЕВАНИИ РАДИОАКТИВНОГО ГРАФИТА В АТМОСФЕРЕ АЗОТА

**Шавалеев М.Р., Барбин Н.М., Терентьев Д.И., Алексеев С.Г.**
(ФГБОУ ВПО «Уральский институт государственной противопожарной службы МЧС России», г. Екатеринбург, Россия;
ФГБОУ ВПО «Уральский государственный аграрный университет», г. Екатеринбург, Россия)
e-mail: NMBarbin@mail.ru

Нет сомнений в том, что атомная энергетика заняла прочное место в энергетическом балансе человечества. Энергия, выделяющаяся в ядерных реакциях, в миллионы раз выше, чем та, которую дают обычные химические реакции (например, реакция горения), так что теплотворная способность ядерного топлива оказывается неизмеримо большей, чем обычного топлива. Так один килограмм урана производит тоже количество энергии, что и три миллиона килограмм угля. Использование ядерного топлива для выработки электроэнергии – чрезвычайно заманчивая и уже реализуемая идея. Однако безопасная эксплуатация атомных электростанций (АЭС) остается одной из ключевых задач современности.

Преимущества АЭС перед тепловыми и гидроэлектростанциями очевидны: нет отходов, газовых выбросов, нет необходимости вести огромные объемы строительства, возводить плотины и хоронить плодородные земли на дне водохранилищ. Пожалуй, более экологичны, чем АЭС, только электростанции, использующие возобновляемую энергию солнечного излучения или ветра. Но и ветряки, и гелиостанции пока маломощны и не могут обеспечить потребности людей в дешевой электроэнергии, а эта потребность все быстрее растет.

И все же целесообразность строительства и эксплуатации АЭС часто ставят под сомнение из-за вредного воздействия радиоактивных веществ на окружающую среду и человека.

В ядерной энергетики России имеется ряд энергоблоков с реакторами, в которых в качестве активной зоны и отражателя используется графит, к ним относятся реакторы большой мощности канальные – РБМК (графитоводный ядерный реактор (LWGR) – по классификации МАГАТЭ). Всего в мире насчитывается около 100 атомных реакторов данного типа. Это – энергетические реакторы, реакторы для производства плутония и исследовательские реакторы [1].

Конструктивной особенностью РБМК является применение графита в качестве замедлителя и отражателя нейтронов. Кроме того, реакторный графит используется в качестве блоков отражателя и оболочек тепловыделяющих элементов (ТВЭЛов) высокотемпературных газоохлаждаемых атомных реакторов. По периферии активной зоны, а так же сверху и снизу расположена сплошная графитовая кладка толщиной 0,65 м. Масса графитовой кладки одного реактора, в зависимости от его типа составляет 1,5-2,5 тыс. т. Сама же внутренняя область реакторного пространства заполнена азотом, подаваемым компрессорами [2].

Графитовая кладка со временем накапливает в себе небольшое количество урана ($^{235}U$), элементов превращения ($^{238}Pu$, $^{239}Pu$, $^{241}Am$ и т. д.), радионуклиды (такие, как тритий и $^{14}C$), а так же продукты деления ($^{137}Cs$, $^{90}Sr$, $^{152}Eu$ и т. п.). Таким образом, радиоактивный графит сам является источником радиации, что создает дополнительные трудности при эксплуатации реактора и безопасной утилизации графитовой кладки [3].

При эксплуатации реактора могут возникать различные нештатные ситуации, которые приводят к повышению температуры в активной зоне в результате разгона реактора без разрушения реакторного пространства. Примерами таких ситуаций для графито-водяных реакторов являются: наличие пара в активной зоне, повышение температуры и снижение плотности теплоносителя.

В данной статье рассмотрено поведение урана и углерода в радиоактивном графите при его нагревании в атмосфере азота. Расчеты проводились методом термодинамического моделирования при помощи пакета программ ТЕРРА, которая показала свою высокую уникальность и эффективность при исследовании высокотемпературных процессов, поскольку экспериментальные методики не всегда позволяют получить полные и надежные сведения о свойствах и поведениях веществ при T>2000–2500 K в связи с затруднениями проведения опытов и ошибками измерений. Данная программа содержит обширную базу термодинамических данных индивидуальных веществ (порядка нескольких тысяч) [5, 6].

Измерение проводили в атмосфере азота, при начальном давлении $P = 0{,}98 \cdot 10^5$ Па (одна техническая атмосфера). Температура изменялась от 370 K до 3300 K с шагом 100 K. В расчетах учитывались только компоненты с концентрацией не менее $10^{-10}$ моль/кг. Временем, которое требуется для изменения фазового состояния, газообменом с окружающей средой, и скоростью протекания реакции пренебрегаем [4].

Распределение урана в системе показано на рис. 1. Видно, что до температуры 2370 K весь уран находится в конденсированной фазе в виде соединений карбида урана UC, $UC_2$, $U_2C_3$. Дальнейшее нагревание системы приводит к интенсивному образованию паровой фазы U. При температуре выше 2800 K уран находится только в газовой фазе. На всем температурном диапазоне соединения урана с хлором (UCl, $UCl_2$, $UCl_3$, $UCl_4$) близки к нулю и ими можно пренебречь.

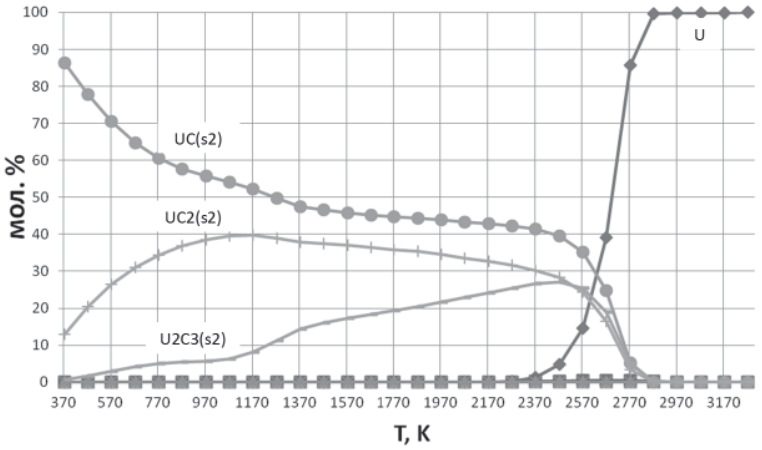



Рис. 1 (Вкладка: стр. VII, рис. 38). Распределение урана по фазам

Распределение углерода по фазам в рассматриваемой системе представлен на рис. 2. Из графика можно сделать вывод, что углерод при температуре ниже 2500 K практически полностью находится в конденсированной фазе. Дальнейшее нагревание приводит к его интенсивному взаимодействию с азотом с образованием парообразных соединений CN и $C_2N_2$. При температуре 3300 K только 83% углерода находится в конденсированном состоянии.

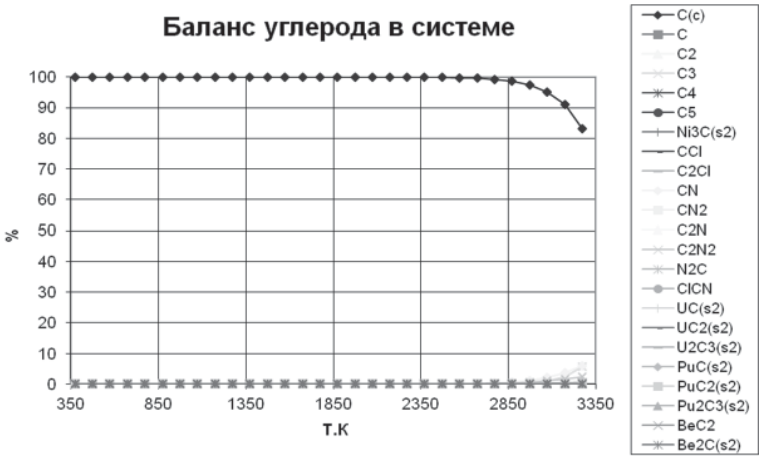



Рис. 2 (Вкладка: стр. VII, рис. 39). Распределение углерода по фазам

На основании данных термодинамического моделирования, а также графиков можно выделить четыре температурных интервала поведения рассматриваемых элементов и свести их в сводную таблицу.

***Таблица***

**Фазовое состояние урана и углерода в температурных интервалах**

| Номер интервала | Температурный диапазон, K | Фазовое состояние элемента | |
|---|---|---|---|
| | | уран (U) | углерод (C) |
| 1 | <2270 | Конденсированное | Конденсированное |
| 2 | 2270–2500 | Переходное (образование парообразной фазы) | |
| 3 | 2500–2870 | | Переходное (образование парообразной фазы) |
| 4 | 2870–3300 | Парообразное | |

Из таблицы видно, что при температуре радиоактивного графита менее 2270 K (первый интервал) уран и углерод практически полностью находится в конденсированном состоянии. Второй температурный интервал (2270–2500 K) связан только с фазовым состоянием урана, в котором наблюдается интенсивное уменьшение конденсированных веществ UC, $UC_2$, $U_2C_3$ и образованием паров U. На третьем температурном диапазоне (2500–2870 K) наблюдается переход в парообразное состояние обоих элементов. При дальнейшем нагревании рассматриваемой системы 2870–3300 K (четвертый интервал) уран полностью находится в парообразной фазе, а углерод продолжает переходить из конденсированного состояния в парообразное в виде CN и $C_2N_2$, чем выше температура системы в этом интервале, тем интенсивнее углерод взаимодействует с азотом.

Таким образом, можно сделать вывод, что при высоких температурах уран и частично углерод находятся в виде газа. Данный радиоактивный газ будет присутствовать в системе охлаждения и в случае её разгерметизации может быть вынесен в окружающую среду. Вынесенные радиоактивные частицы поступят в окружающую среду, легко распространятся на большие расстояния и будут вдыхаться лёгкими. Также они будут перенесены на поверхность земли, водоёмов, растительных и продовольственных культур.

## ЛИТЕРАТУРА


1. **Бескоровайрный Н.М., Калин Б.А., Платонов П.А.** Конструкционные материалы ядерных реакторов. М.: Энергоатомиздат. 1995. 704 с.
2. **Матвеев Л.В., Рудик А.П.** Почти все о ядерном реакторе. М.: Энергоатомиздат. 1990. 240 с.
3. **Криницын А.П., Пазухин Э.М.** // Радиохимия. 1994. Т. 36. № 6. С. 522–528.
4. **Скачек М.А.** Обращение с отработанным ядерным топливом и радиоактивными отходами АЭС. М.: Изд. дом МЭИ. 2007. 448 с.
5. **Моисеев Г.К., Вяткин Г.П., Барбин Н.М., Казанцев Г.Ф.** Применение термодинамического моделирования для изучения взаимодействий с участием ионных расплавов. Челябинск: Изд-во ЮУрГУ. 2002. 165 с.
6. **Ватолин Н.А., Моисеев Г.К., Трусов Б.Г.** Термодинамическое моделирование в высокотемпературных системах. М.: Металлургия. 1994. 352 с.

# СИНТЕЗ УГЛЕРОДНЫХ НАНОТРУБОК С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ПЛАЗМОТРОНА ПОСТОЯННОГО ТОКА

**Шавелкина М.Б.[1], Амиров Р.Х.[1], Исакаев Э.Х.[1], Шаталова Т.Б.[2], Словоохотов Ю.Л.[2]**
([1]ФГБУН Объединенный институт высоких температур РАН, г. Москва, Россия;
[2]ФГОУ ВПО «Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова», г. Москва, Россия)
e-mail: Mshavelkina@gmail.com

Анализ состояния и тенденций развития объектов наноиндустрии в настоящее время позволяет сделать вывод о том, что одной из наиболее перспективных областей нанотехнологий является синтез углеродных наноматериалов (УНМ) – фуллереноподобных структур, представляющих собой новую аллотропную форму углерода в виде замкнутых, каркасных, макромолекулярных систем. Среди этих материалов особое место занимают углеродные нанотрубки (УНТ) или нанотубулены, которые при диаметре 1–50 нм и длине до нескольких микрометров образуют новый класс квазиодномерных нанообъектов. УНТ обладают рядом уникальных свойств, обусловленных упорядоченной структурой их нанофрагментов: хорошая электропроводность и адсорбционные свойства, способность к холодной эмиссии электронов и аккумулированию газов, диамагнитные характеристики, химическая и термическая стабильность, большая прочность в сочетании с высокими значениями упругой деформации. Материалы, созданные на основе УНТ, могут успешно использоваться в качестве структурных модификаторов конструкционных материалов, аккумуляторов водорода, элементов радиоэлектроники, добавок в смазочные материалы, лаки и краски, адсорбентов, газораспределительных слоев топливных элементов.

Основной проблемой, тормозящей практическое применение УНТ, остается отсутствие достаточно надежных и недорогих методов высокопроизводительного и эффективного синтеза УНТ с заданными свойствами. Применяемые методы оказываются очень чувствительными ко всем управляющим параметрам синтеза и зачастую приводят к недостаточно хорошо воспроизводимым результатам [1].

Согласно [2] на эффективность синтеза наноструктур помимо характеристик разряда (напряжение, ток, давление, состав газа) влияют скорость газового потока, размеры реактора и его конфигурация, природа и чистота материалов электродов и другие параметры, которым трудно дать количественную оценку. Главные параметры, определяющие выход наноструктур – скорость роста и скорость закаливания нанотрубок – зависят от многих переменных. Этим объясняется отсутствие теоретических моделей (связанных с геометрией установок), без которых невозможно масштабирование. В настоящий момент нет однозначной модели, которая бы объясняла влияние типа катализатора на синтез углеродных наноструктур.

Целью работы явилось синтез углеродных нанотрубок при пиролизе сажи и конденсации углерода в присутствии катализаторов в плазмоструйном реакторе. Эксперименты проводились на оригинальной установке (рис. 1), созданной для разработки технологии высокопроизводительного синтеза углеродных нанотрубок на базе плазмотрона постоянного тока с расширяющимся каналом выходного электрода [2].

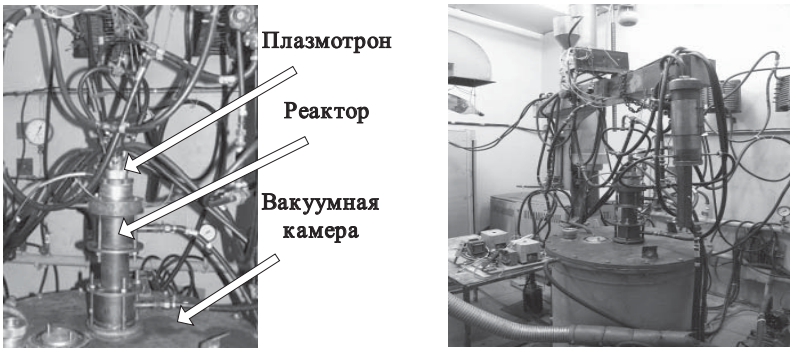



Рис. 1. Установка для получения углеродных наноструктур:
*а* – реакторный узел установки; *б* – общий вид установки

Использование расширяющегося канала выходного электрода в плазмотроне позволяет существенно повысить скорость холодного газа на входе в канал и интенсифицировать теплообмен между дугой и плазмообразующим газом, что способствует уменьшению длины дуги и более равномерному распределению теплового потока в стенку электрода. Столб дуги может занимать значительный объем разрядного промежутка, а его анодная привязка осуществляется посредством микродуг, что значительно уменьшает плотность тока и удельный тепловой поток в анод. При этом однородность магнитного поля тока и, как следствие, устойчивость столба дуги обеспечиваются степенью расширения выходного электрода.

Тангенциальный ввод смеси сажи с металлическими катализаторами дает лучшие условия для испарения твердых частиц, не снижает устойчивость дуги, обеспечивает оптимальные условия синтеза.

Для получения углеродного продукта используют реактор длиной 50 см, в которой поступает струя плазмы из плазмотрона постоянного тока при его высокой средней мощности. Реактор, охлаждаемый водой, состоит из графитового цилиндра и перемещаемой металлической мишени для сбора продуктов синтеза, которая устанавливается на выходе из реактора перпендикулярно потоку плазмы. Дуговой разряд обеспечивается соосно-расположенными электродами: с расширяющимся каналом анод, изменяющимся по длине в направлении выхода от 9° до 2° и стержневой катод из лантанированного вольфрама, что увеличивает ресурс катодного узла, с рабочим торцом в плоскости наименьшего сечения сопловой части выходного электрода. Катод и анод охлаждаются водой. Расстояние между электродами составляет – 6 мм. Рабочий газ с углеродсодержащим материалом и катализатором вводятся тангенциально.

Для каждого эксперимента ввод мелкодисперсных порошков осуществлялся после установления поля температур в графитовом реакторе. Как правило, это составляло 5–10 мин и определялось по температуре воды в охлаждающих трактах. Углеродный продукт конденсировался на поверхности реактора и металлической мишени.

Величина тока плазмотрона поддерживалось во всех экспериментах постоянной, и равнялась 250–400 А. Характерное напряжение горения дуги менялось от 60 до 80 В в зависимости от условий эксперимента (давления гелия и его расхода). Электрическая мощность плазмотрона составила 25–35 кВт, что близко к предельной мощности 40 кВт для существующей установки. В качестве рабочего газа использовали один из газов: гелий или аргон. Гелий при давлениях 350–710 Торр при изменении расхода от 0,5 до 1 г/сек, расход аргона от 1,5 до 3 г/сек при давлениях 450–600 Торр. В качестве исходного углеродсодержащего материала использовали сажу, графит в порошкообразном или гранулированном виде. В экспериментах использовались различные комбинации концентраций металлических катализаторов из группы переходных металлов Ni, Co, Y и соединения железа. Расход сажи с катализаторами составлял 0,18–2,11 г/мин.

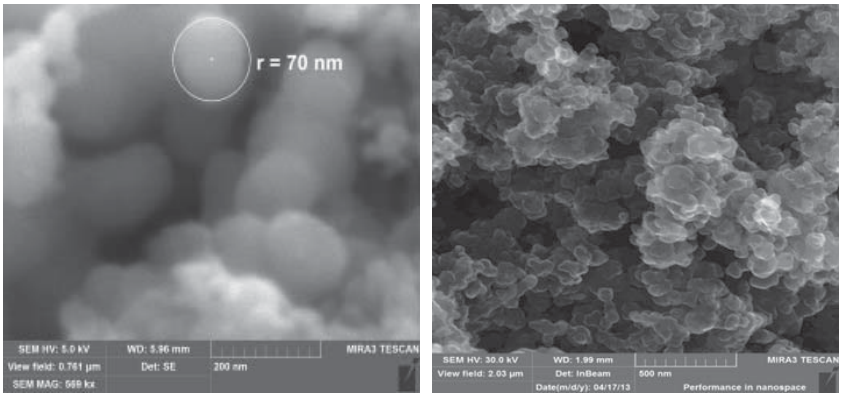
В течение экспериментов удалось добиться достаточно стабильной мощности нагрева

сажи и катализаторов. Изменение мощности плазмотрона на уровне менее 5% было связано с изменением напряжением горения дуги, что объясняется случайным изменением положения токовой привязки на аноде, что может регулироваться увеличением расхода гелия.

Для анализа продуктов пиролиза сажи применили два на сегодняшний день наиболее распространенных метода для диагностики структуры наноразмерных материалов – это метод рентгеновской дифракции и метод электронной микроскопии. Для оценки эффективности синтеза и фазового состава углеродных продуктов применили метод термогравиметрии. Термический анализ выполнялся с использованием достаточно большого количества исследуемого материала. Вес составлял от 0,58 до 6,8 мг. Среда-воздух. Скорость подъема температуры 10 К/мин. Согласно [3] данные окислительной термогравиметрии позволяют количественно оценить значение выхода углеродных наноструктур по кривым потери веса в промежутке 300–700°С. Обычно принимают, что начало окисления нанотрубок и других хорошо графитизированных углеродных компонентов начинается при 510°С/мин.

В качестве образцов использовали продукты пиролиза сажи, взятые из разных областей металлической мишени, полученные при варьировании концентрации катализаторов, давления инертного газа и скорости его расхода. Предварительно исследовали исходный углеродный материал (рис. 2*а*). Размер сажевых частиц, определённый из рентгеновской дифрактограммы ~50 нм, согласуется с микроскопией (50–70 нм).

Ввод 10 вес.% катализаторов Ni и Co при давлении гелия 600 Торр не изменило картину квазиаморфной структуры исходной сажи (рис. 2*б*), отвечающее состоянию форме чешуйчатого дендрита.




*а* *б*

Рис. 2. Исследование сажи: *а* – исходная морфология частиц сажи; *б* – морфология продуктов пиролиза сажи

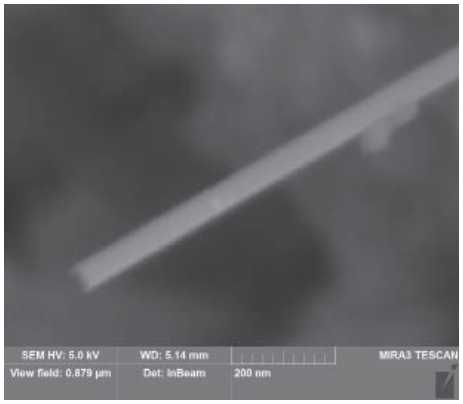



Рис. 3. Морфология продуктов пиролиза сажи с катализаторами при Ni:Co:Y = 5,4:5,4:7,2 вес.% и давлении He 500 Торр

Добавление в композицию $Y_2O_3$ при соотношении Ni:Co:$Y_2O_3$ = 5,4:5,4:7,2 вес.% и снижение давления плазмообразующего газа до 500 Торр инициировало образование единичных протяженных цилиндрических структур с постоянным диаметром (60 нм) и с корнем из квазиаморфной матрицы. Отличие полученной структуры от известных УНТ состоит в образовании кластерами упорядоченного каркаса с открытым концом и ровной топологией (рис. 3).

Уменьшение скорости подачи сажи с катализаторами с соотношением Ni:Co:$Y_2O_3$ = 4,5:4,5:6,0 вес.% и давлении He 500 Торр до 0,32 г/мин увеличило выход УНТ. Разброс диаметра связан с неравновесностью условий образования НТ в дуге. Цилиндрические образования менее

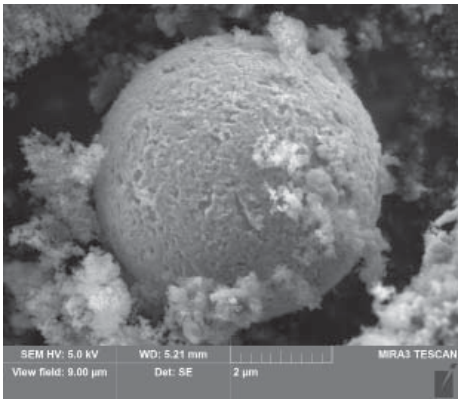



Рис. 4 Полиэдрическая частица, образовавшаяся при пиролизе сажи с катализаторами с соотношением Ni:Co:Y = 4,5:4,5:6,0 вес.% и давлении аргона 450 Торр, центр мишени

одномерны по длине, дефектны по структуре и распределены по квазиаморфной поверхности матрицы сажи, а не перпендикулярно к ней. Наноэлементы матрицы в форме чешуйчатого дендрита более «размыты» по граничным краям. На поверхностях наноразмерных объектов наблюдается большое число сферических частиц катализаторов (рис. 4). При снижении давления до 350 Торр происходит наноструктурирование материала в виде сферических кластерных образований с большеугловым типом границ.

В продуктах пиролиза сажи, полученных при постоянных параметрах дуги и соотношении катализаторов к углероду 1:15 вес.%, но с увеличением давления плазмообразующего газа до 600 Торр и в среде аргона, вновь появились нанотрубки с равномерным диаметром от 39 до 59 нм и корнями из квазиаморфной структуры матрицы, образованной наносферами.

При пиролизе сажи при токе 400 А установлено отличие морфологии продуктов испарения на центре мишени и на периферии. На периферии отсутствуют нанотрубки и в качестве нанообъектов выступают – полиэдрические частицы, окруженные углеродной фазой сажи.

Увеличение скорости подачи плазмообразующего газа до 3,4 г/с и уменьшение давления аргона до 450 Торр привело к увеличению содержания фазы аморфного углерода. Единичные нанотрубки почти полностью покрыты аморфными частицами. При данных условиях УНТ геометрически неоднородны. Кроме цилиндров, в качестве углеродного наноразмерного объекта можно наблюдать полиэдрические образования с кристаллической структурой, окруженные мелкими частицами. Причем, структура сложена из слоев. Или правильных шестиугольников. На периферии мишени образуются также и слоистые структуры. Их поверхность покрыта мелкими аморфными частицами.

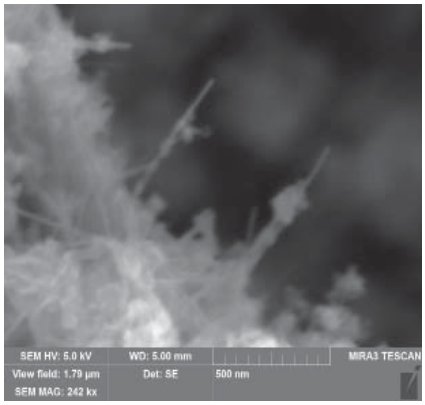
В среде гелия при давлении 500 Торр и концентрации катализаторов Ni:Co:$Y_2O_3$ = 6,0:6,0:8,0 вес.% образуются нанотрубки с диаметрами от 36 до 118 нм, на поверхности которых находятся мелкие частицы катализаторов. Корни цилиндров упираются в чешуйчатый дендрит из аморфного углерода. Таким образом, в токе гелия образование цилиндрических структур существенно выше чем, в токе аргона. При повышении давления аргона углерод образует полиэдрические углеродные структуры.

Введение в ток дуги катализаторов разной концентрации для плазмотрона с расширяющимся каналом анода, при которой образуются цилиндрические структуры с равномерным диаметром и открытым концом, оптимально соотношение по отношению к углероду 1:15 вес.%. На выход нанотрубок влияет также скорость подачи плазмообразующего газа. С увеличением скорости до оптимального значения 0,75 г/с уменьшается образование аморфного и квазиаморфного углерода.

Результаты, полученные при электронно-микроскопическом исследовании, подтверждаются методом термогравиметрического анализа. При температурах 310–380°С и 380–473°С происходит окисление на воздухе сажевых частиц с аморфной и квазиаморфной структурой. На термогравиметрических кривых образцов, синтезированных в среде аргона, формируются пики выше 500°С, связанные с окислением структурированного углерода и графитной фазы при 710–810°С. Можно полагать, отсутствие других пиков указывает, что данные условия неэффективны для синтеза нанотрубок.

При увеличении концентрации катализаторов до 20 вес.% по отношению к саже в механической смеси и давлении гелия 500 Торр, токе дуги 400 А наблюдается увеличение

цилиндрических образований и их сростков с открытыми концами (рис. 5), а также графеновые слои углерода. В соответствии с окислительной термогравиметрией фракции аморфного углерода окисляются в интервале 200–400°С, углеродные нанотрубки при 400–600°С, графитизированные частицы при 600–800°С, остающийся после прогрева до 1000°С остаток состоит из металлов (рис. 5).



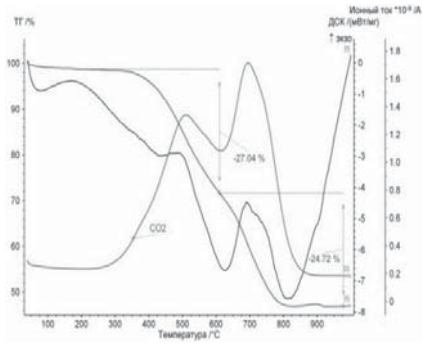




Рис. 5. Морфология конденсированных продуктов при соотношении катализаторов Ni:Co:$Y_2O_3$ = 6,0:6,0:8,0 вес.% и при давлении гелия 500 Торр, центр мишени. Термограмма окисления образца в центре мишени при содержанием катализаторов Ni:Co:$Y_2O_3$ = 6,0:6,0:8,0 вес.% и давлении Не 500 Торр

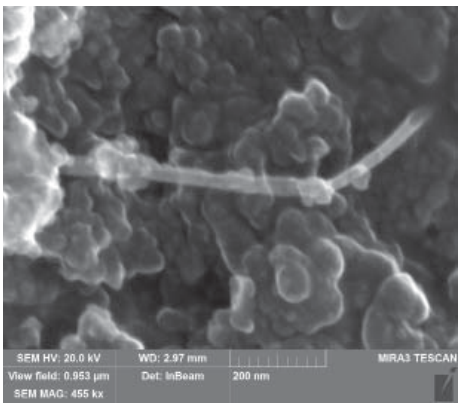



Рис. 6. Морфология продуктов конденсации сажи на периферии мишени, при соотношении Ni:Co:Y = 6,4:6,4:3,2 вес.% давление Не 500 Торр, ток дуги 200 А. Образование однослойной углеродной нанотрубки с диаметром 60 нм

В следующей серии экспериментов изменено атомарное отношение катализаторов 1:4 = (Ni+Co):Y и их весовое содержание в смеси с сажей 16–20% при изменении силы тока в интервале 250–300 А. Среда – гелий. Диапазон давлений 500–700 Торр. Микроскопический анализ морфологии продуктов конденсации сажи показал, что изменение соотношений с уменьшением иттрия позволяет получить значительно длиннее цилиндрические образования с меньшим диаметром до 20 нм, но более «грязные» – поверхность покрыта частицами углерода и содержит дефекты в структуре – УНТ с некоторым изгибом. При данных параметрах на периферии мишени происходит формирование одностеночных углеродных трубок (рис. 6). Поскольку концы трубок находятся в матрице из квазиаморфного углерода, сложно говорить о направлении роста трубок. Тогда как, при высоком содержании иттрия наблюдался корневой рост УНТ. При 700 Торр УНТ обнаружены в продуктах конденсации, собранные в центре мишени. На периферии – морфология сферических частиц с квазиаморфными границами, объединенных в агломераты.

Таким образом, давление гелия 500 Торр, ток 400 А и расход смеси 0,45 г/мин – условия синтеза углеродных нанотрубок с максимальным выходом в 13%.

Известно, что при дуговом методе синтеза применение железа в качестве катализатора, впрессованного в графит, дает паутинообразный осадок с однослойными нанотрубками. Используя отработанные условия получения нанотрубок в плазмоструйном реакторе, но в качестве катализатора – карбонильное железо, вводимого вместе с сажей в соотношении 30:70 в потоке плазмообразующего газа, были получены углеродные нановолокна с равномерным диаметром. Термогравиметрическая кривая имеет аномалии в виде ступенек в характерных интервалах температур потери массы для углеродных нанотрубок. В области 250–500°С

наблюдается пик на кривой ДСК, характеризующий непрерывное выделение теплоты, отвечающее окислению аморфного углерода, и в области до 700°С – спиралеобразных нанотрубок, выше которой пик отражает процесс окисления графитизированных частиц. Выход составил более 28%. (рис. 7).

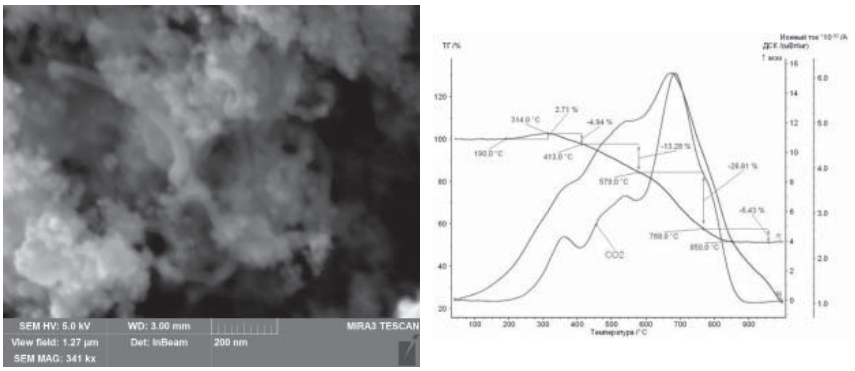



Рис. 7. Исследование продуктов пиролиза сажи из коллектора при соотношении C:Fe = 70:30 вес.%, давление гелия 500 Торр, ток 400 А: *а* – морфология продуктов пиролиза; *б* – окислительная термограмма

Проведенные экспериментальные исследования показали: реализован высокоэффективный метод синтеза углеродных наноматериалов, позволяющий в процессе плазмоструйного пиролиза сажи независимо регулировать концентрацию катализаторов, расход сажи, плазмообразующего газа и мощность плазмотрона. Изменением скорости подачи, давлением и рода плазмообразующего газа, а также подбором катализаторов и изменением их состава, возможно, влиять на выход углеродных наноструктур и их форм.

Работа выполнена при поддержке РФФИ, грант № 12-08-00695-а.

## ЛИТЕРАТУРА

1. **Апресян Л.А., Власов Д.В., Власова Т.В. и др.** // Журнал техн. физики. 2006. Т. 76. Вып. 12. С. 92–96;
   **Apresian L.A., Vlasov D.V., Vlasova T.V. i dr.** // J. Techn. Physics. 2006. V. 76. N 12. P. 92–96 (in Russian).
2. **Amirov R.H., Asinovsky E.I., Isakaev E.Kh., Kiselev V.I.** // Journal of High Temperature Material Process. 2006. V. 10. N 2. P. 197.
3. **Фурсиков П.В., Тарасов П.В.** // Альтернативная энергетика и экология. 2004. Т. 10. Вып. 18. С. 24–39;
   **Fursikov P.V., Tarasov P.V.** // Int. J. Alternative Energy Ecol. 2004. V. 10. N 18. P. 24–39 (in Russian).

# ИСТОЧНИКИ ОБЩЕГО ОСВЕЩЕНИЯ С АВТОКАТОДАМИ ИЗ УГЛЕРОДНЫХ МАТЕРИАЛОВ

**Шешин Е.П., Рауфов А.С., Колодяжный А.Ю.**
(ФГАОУ ВПО «Московский физико-технический институт (государственный университет»), г. Долгопрудный, Московская обл., Россия)
e-mail: sheshin.ep@mipt.ru

Сегодня наиболее перспективными источниками света общего назначения считаются люминесцентные «энергосберегающие лампы» и светодиоды. Однако и те, и другие источники освещения общего назначения наряду с определёнными преимуществами имеют и ряд серьёзных недостатков.

Энергосберегающие лампы имеют высокую световую отдачу и относительно продолжительный срок службы, но содержат пары ртути, создающие серьёзные экологические проблемы при утилизации отслуживших свой срок ламп. Стоит так же отметить их ярко выраженный линейчатый спектр излучения и ухудшение характеристик за время эксплуатации.

Для производства светодиодных источников света требуется применение сверхчистых материалов, ряд из которых имеет ограниченное распространение в природе (индий), а некоторые крайне ядовиты (мышьяк). Так же необходимы весьма дорогие и сложные технологий, собственного оборудования для которых в России нет. Светодиодные источники также оказываются чувствительными к режимам эксплуатации и для ряда образцов изменяют свои световые характеристики во времени.

Реальной альтернативой существующим энергосберегающим источникам света, по нашему мнению, могут стать экологически безопасные энергосберегающие катодолюминесцентные источники света (КИС) нового поколения, основанные на свечении люминофора под действием электронов, полученных при автоэлектронной эмиссии [1, 2] с автокатода, изготовленного из наноструктурированного углеродного материала [3].

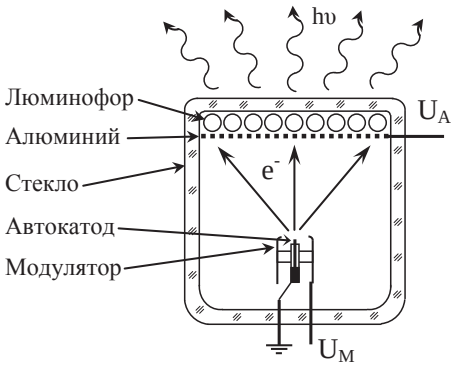



Рис. 1. Принципиальная схема работы КИС с автокатодом

Работа источников света на основе наноструктурированных углеродных материалов основана на явлении автоэлектронной эмиссии [2]. Она заключается в вытягивании электронов из катода под воздействием электрического поля практически без затрат энергии.

Электроны, вылетевшие из катода под действием поля модулятора, ускоряются электрическим полем и возбуждают световые кванты в слое люминофора, нанесённого на анод (рис. 1). Спектр свечения определяется типом используемого люминофора (смеси люминофоров). Слой алюминия так же служит для увеличения яркости свечения, т. к. излучение от зерен люминофора распространяется на 360°, а слой алюминия используется в качестве зеркала, отражающего свет во внешнюю часть лампы.

По совокупности примененных решений КИС с автокатодами имеют следующие достоинства:

- высокая световая эффективность и яркость;
- благоприятный для человека спектр излучения;
- экологическая чистота – отсутствие вредных и ядовитых веществ;
- мгновенная готовность к работе;
- широкий диапазон рабочих температур (от −196°С до +150°С);
- большая площадь светоизлучающей поверхности;

- срок службы более 50 тыс. ч;

- в производстве ламп используются простая технология и широко распространенные в природе и дешевые материалы.

Основное применение возможных разработок — экономичное и экологически чистое производство эффективных экологичных источников света для общего освещения и подсветки различных объектов светом любого спектрального в видимом диапазоне, в том числе, и для использования в проекционном телевидении.

На сегодняшний день многие организации таких стран, как США, Великобритания, Южная Корея, Япония и Китай конкурируют между собой на пути создания энергоэффективных АЛК нового поколения с большим сроком службы. К примеру, авторами [3] было предложено использование катода из углеродных наноострий, с целью улучшения характеристик автоэлектронной эмиссии.

Стоит отметить, что уровень вакуума, необходимый для работы этого светоизлучающего устройства (рис. 2) должен быть лучше $10^{-7}$ Торр. В зависимости от требуемой яркости, значение напряжения между катодом и управляющим электродом может составлять от 100 до 1400 В. К аноду же прикладывается напряжение в диапазоне от 1 до 35 кВ.

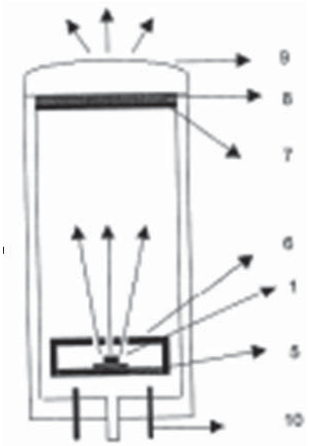
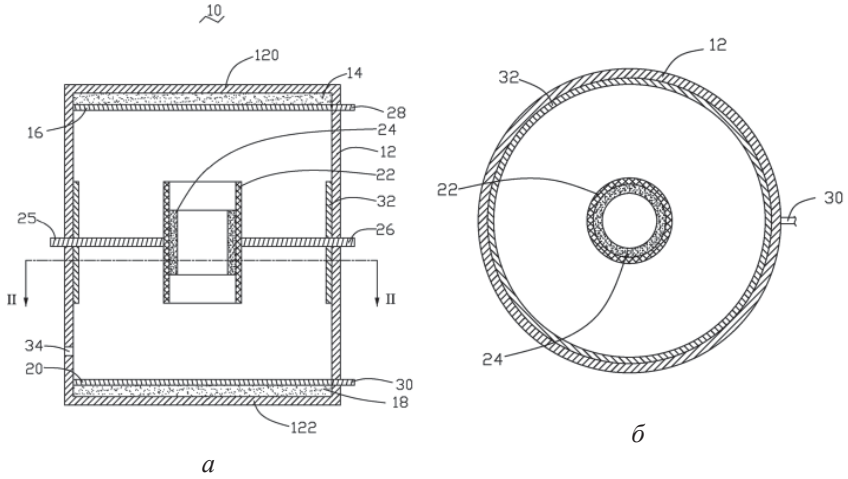



Рис. 2. Светоизлучающее устройство: катод из углеродных наноострий (1), имеющий площадь 1–100 мм$^2$; управляющий электрод (6), представляющий собой металлическую сетку, имеющую площадь 1–10 мм$^2$; фокусирующая линза (9), для фокусировки излучаемого света; анод (7), покрытый слоем люминофора (8)

Авторами [4, 5] же была представлена концепция автоэмиссионного устройства (рис. 3*а, б*), включающего в себя герметичный корпус (12) со светопроницаемой частью (120, 122) (одной, либо двумя противоположными), покрытой слоем люминофора (14, 18) с сформированным на нем светопроницаемым анодом (16, 20). Напротив светопроницаемого анода расположен катод (24), представляющий собой слой проводящей суспензии, содержащий наноматериал. С ним электрически соединен защитный цилиндр (22), конец которого обращен к светопроницаемому аноду.




*а* *б*

Рис. 3. Схематичный вид устройства в поперечном разрезе (*а*). Схематическое поперечное сечение устройства, сделанное по линии II-II (*б*)

Изобретение [6] относится к автоэмиссионному источнику света и методу его изготовления.

Анод содержит прозрачную подложку (выпуклое, вогнутое или плоское прозрачное стекло или прозрачная керамика) и нанесенный на ее поверхность проводящий слой ИТО. Флуоресцентный материал (трехцветный, либо цветной люминофор) нанесен на проводящий слой.

Катод представляет собой металлическую сетку из металла с хорошей проводимостью, поверхность которой покрыта углеродными нанотрубками (однослойными, либо многослойными с длиной от 1 мкм до ~9 мм). Ее поперечное сечение имеет дугообразную форму для содержания большего числа углеродных нанотрубок. Сетчатая структура катодной пластины способствует распределению углеродных нанотрубок, увеличивая расстояние между их концами и, тем самым, уменьшая их экранирующее действие друг на друга. Таким образом, по заявлению авторов, значительно увеличивается количество эмитированных электронов с углеродных нанотрубок, что повышает эффективность излучения и позволяет получить стабильный источник света.

Форма анодной и катодной пластины, по существу, одинаковы, что может гарантировать постоянное расстояние между ними, чтобы обеспечить равномерность светоизлучающего устройства.

Способ изготовления автоэмиссионного источника света включает в себя следующие стадии:

1. Изготовление из металлической проволоки сетки катодной пластины.

2. Осаждение углерода на поверхность катодной пластины.

3. Подготовка анодной пластины и нанесение на ее поверхность флуоресцентного материала.

4. Сборка катодной и анодной пластин, базы, полупрозрачных панелей в единый автоэмиссионный источник света.

По словам авторов, метод производственного процесса является простым и легким для продвижения.

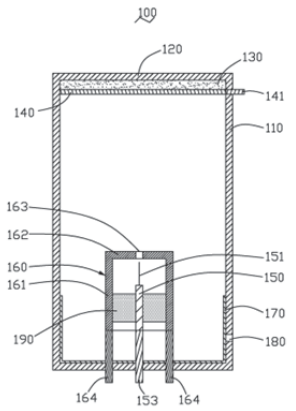



Рис. 4. Схематичный вид пиксельной трубки для устройства полевой эмиссии в поперечном разрезе. Пиксельная трубка (100) включает в себя герметичный контейнер (110), имеющий светопроницаемую часть (120), слой люминофора (130), сформированный на слое люминофора анодный электрод (140), катод (150) на основе нити их углеродных нанотрубок (151), электропроводного защитного корпуса (160)

Авторы [7] предложили прототип устройства автоэлектронной эмиссии (рис. 4). Большое внимание авторы уделяют защитному корпусу, который включает в себя периферийную и верхнюю стенки. Периферийная стенка окружает нить из углеродных нанотрубок, в то время как верхняя стенка с отверстием или сеткой выполняет функции электрода.

Яркость такой пиксельной трубки должна быть достаточно высока и при использовании относительно низкого напряжения. Количество электронов, испускаемых нитью углеродных нанотрубок можно регулировать путем изменения напряжения, подаваемого на анод, таким образом, регулируя яркость. Кроме того, поскольку нить из углеродных нанотрубок окружена защитным корпусом, она имеет длительный срок службы и защищена от воздействия высокого напряжения.

На сегодняшний день в лабораториях МФТИ разработано несколько прототипов катодолюминесцентных источников света с большим сроком службы, часть из которых описана ниже. Отметим, что форма КИС может

быть весьма разнообразной. Кроме общего освещения КИС можно использовать как лампы специального назначения для светофоров и семафоров, для цветной подсветки и в качестве пикселов экранов большого размера, а так же для создания проекционного телевидения. Экспериментально показано, что может быть достигнута яркость свыше 100000 кд/м$^2$.

Ток анода может управляться как напряжением, подаваемым на модулятор (в диапазоне 0,7–5 кВ), так и напряжением, подаваемым на анод (в диапазоне 5–25 кВ). Важно, что эти напряжения не представляют для потребителя опасности в силу малых токов (несколько мкА) и возможности разработки драйвера-источника питания КИС, размещаемого в цоколях E27/27, E27/30, E27/40.

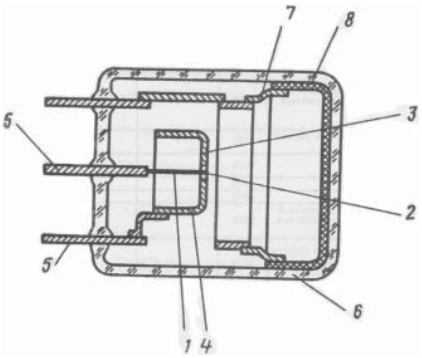



Рис. 5. Электровакуумный источник света: эмитирующий торец (2) катода (1) расположен в плоскости (3), обращенной к экрану поверхности модулятора (4). Катод (1) и модулятор (4) укреплены на двух вводах (5), вваренных в оболочку (6) прибора. На третьем вводе (5) прикреплена пружина (7), через которую высокое напряжение подается на люминесцентный экран (8)

Цель изобретения [8] заключалась в повышении экономичности электровакуумного источника света (рис. 5) за счет снижения энергопотребления при одновременном повышении его долговечности, за счет снижения внутреннего тепловыделения и снижения габаритных размеров за счет большей расходимости электронного пучка.

На экран прибора подается напряжение 5–6 кВ, при этом автокатод эмитирует расходящийся пучок электронов с углом при вершине 60–90° и током до 400 мкА, величина которого зависит от напряжения на модуляторе.

В качестве катода в изобретении используется автокатод стержневого типа с диаметром стержня 20–300 мкм и плоским эмитирующим торцом. Эмитирующий торец расположен в плоскости, обращенной к поверхности модулятора, при этом отношение диаметров отверстия модулятора и торца лежит в пределах от 3:1 до 10:1 для получения наилучших эксплуатационных характеристик, высоких экономичности и эффективности устройства. Расстояние между торцом и экраном составляет 0,5–1,0 диаметра экрана, благодаря чему электронный пучок равномерно возбуждает экран, вызывая его эффективное свечение.

Все это позволяет в 3–4 раза уменьшить продольные размеры за счет высокой расходимости пучка электронов, более чем на треть снизить потребляемую мощность, а так же повысить долговечность за счет уменьшения рабочей температуры и числа спаев металла со стеклом.

Аналогичная цель преследовало изобретение [9], однако при этом значения рабочего напряжения на экране и модуляторе были увеличены до 5–10 кВ и 1–2 кВ соответственно. При этом угол разлета с каждого автокатода составляет ~90°. Электроны, попадающие на люминесцентный экран, вызывают его свечение. Высокая равномерность свечения обусловлена эффективным перекрытием изображений отдельных автокатодов на экране.

Катодно-модуляторный узел (КМУ), содержащий 5–10 автокатодов расположенных равномерно по окружности. Автоэмиссионные катоды выполнены в виде стержней диаметров 10–300 мкм, эмитирующие торцы автокатодов расположены соосно с отверстиями в модуляторе. Расстояние между эмитирующей поверхностью автокатодов и модулятором – не более 0,1 расстояния между автокатодами, так как в противном случае, согласно экспериментальным исследованиям, взаимная экранировка катодов приводит к необходимости увеличения управляющего напряжения.

В совокупности проведенные работы позволяют уменьшить токоотбор с каждого отдельного автокатода и, соответственно, понизить управляющие напряжения. Благодаря этому, уменьшившиеся пондеромоторные нагрузки на катод, позволяют повысить

долговечность автокатодов и всего прибора в целом. Разработанная конструкция позволяет значительно повысить силу света (в 1,5–2 раза) и однородность свечения люминесцентного экрана (с 30–40% до 80–90%), в 1,5 раза уменьшить длину прибора и повысить его долговечность.

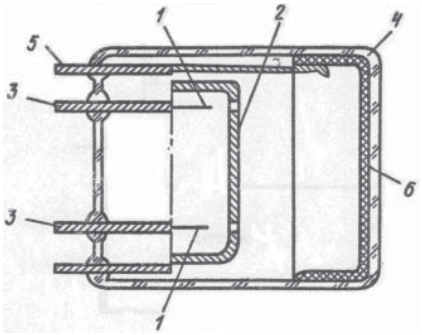



Рис. 6. Электронно-лучевой источник света: автокатоды (1) и модулятор (2) укреплены на вводах (3), вваренных в стеклооболочку (4) прибора. Через дополнительный ввод (5) высокое напряжение подается на люминесцентный экран (6)

Таким образом, заявленное КИС (рис. 6) имеет повышенную яркость и равномерное свечение, и сниженное управляющее напряжение, уменьшенные габаритные размеры и повышенную долговечность.

Автоэмиссионное устройство (рис. 7) [10] предназначено для использования в электронно-лучевых приборах с автоэлектронной эмиссией, а именно в зондовых приборах, экранах, растровых электронных микроскопах, а также может быть использовано в исследовательских и аналитических установках. Автоэмиссионное устройство содержит размещенные в вакуумной колбе автокатод, выполненный из пучка углеродных волокон, модулятор с отверстием и контактные выводы. Технический результат заключается в точной фокусировке электронного пучка, что способствует улучшению параметров и рабочих характеристик электронно-лучевых приборов.

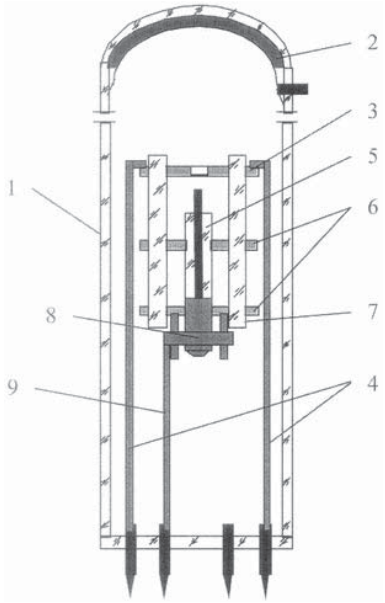



Рис. 7. Автоэмиссионное устройство содержит: вакуумную колбу (1), анод (2), модулятор (3), контактные выводы (4), автокатод (5), выполненный из пучка углеродных волокон, заключенных по длине в диэлектрическую оболочку, преимущественно из стекла. Автокатод размещен в отверстиях юстировочных дисков (6), имеющих пазы по периметру, в которых жестко установлены штабики (7), выполненные преимущественно из стекла, и ориентирующие диски таким образом, чтобы центры их отверстий были соосны с отверстием модулятора, что обеспечивается в процессе сборки катодно-модуляторного узла. Контактный узел (8) автокатода выполнен из электропроводного вещества, в частности аквадага, нанесенного на свободный от оболочки пучок волокон и контактирующей с ним по боковой поверхности обечайки, с которой жестко соединен контактный вывод (9) автокатода

Целью предлагаемого изобретения является улучшение автоэмиссионных характеристик, в частности повышение срока службы и обеспечение виброустойчивости, за

счет обеспечения точной ориентации пучка волокон относительно модулятора и устранения механических нагрузок на волокна.

Реализация конструкции предложенного автоэмиссионного устройства осуществляется следующим образом. Пучок углеродных волокон покрывают оболочкой из диэлектрика, в частности из стекла, при этом операция «остекловки» позволяет изготавливать катоды с пучком волокон, ориентированным вдоль оси и расположенным строго по центру катода при отсутствии механических нагрузок на волокна. Остеклованные и нарезанные на требуемую длину заготовки освобождают от стеклянной оболочки с обоих концов и на один конец наносят электропроводное вещество, в частности аквадаг, для увеличения площади контактирующей поверхности, после чего обжимают обечайкой для получения надежного электрического контакта с катодом с последующей приваркой к обечайке контактного вывода.

Для обеспечения точности центровки катода и установки расстояния от модулятора до катода служат юстировочные диски, которые жестко связаны с модулятором, таким образом, что центры их отверстий соосны между собой и с отверстием модулятора посредством штабиков, изготовленных из стекла и одновременно присоединенных к пазам юстировочных дисков и модулятора с образованием механического соединения. Автокатод помещают в отверстия юстировочных дисков, жестко крепят к нижнему диску, затем собранный таким образом КМУ посредством выводов модулятора устанавливают на монтажном цоколе, подсоединяют контактные выводы автокатода с последующей герметизацией и вакуумированием колбы. Подготовленное таким образом автоэмиссионное устройство готово к работе.

Новейшие источники света, разработанные в МФТИ (рис. 8), несколько отличаются от прототипа [10] конструкцией КМУ (рис. 9), который обеспечивает засветку люминесцентного экрана, однако принцип действия и применяемые материалы остались прежними.

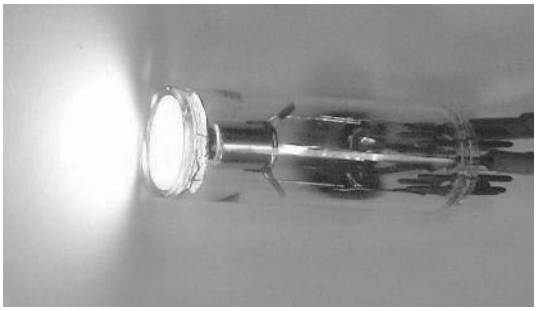
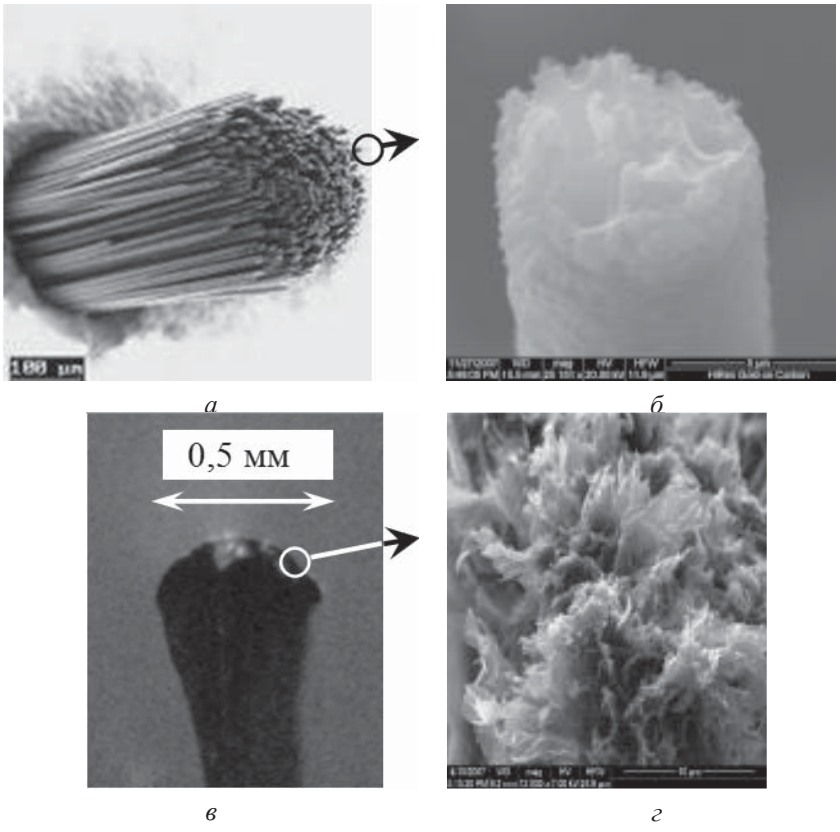


Рис. 8 (Вкладка: стр. VII, рис. 40). Лабораторный образец АКЛ с бело-голубым спектром свечения

Рис. 9. КМУ

В лабораториях МФТИ разработаны весьма устойчивые и надежные автокатоды из наноструктурированных углеродных материалов [3] (рис. 10), которые при определенных режимах эксплуатации имеют практически неограниченный эмиссионный ресурс и различные конструкции КМУ, позволяющие наряду с выбором величины анодного напряжения обеспечивать равномерность и необходимую интенсивность свечения люминофора на аноде. Эти обстоятельства в основном и определяют крайне высокую долговечность ламп с такими автокатодами. Аналогичных автокатодов и стабильности работы КИС, несмотря на конкуренцию многих организаций таких стран, как США, Великобритания, Южная Корея, Япония и Китай, пока нет нигде в мире (стабильность работы ряда лабораторных образцов, полученных в МФТИ, сохраняется уже в течение примерно 10 лет).




*а* *б*

*в* *г*

Рис. 10. Автокатоды из наноструктурированных волокон (*а*, *б*) и терморасширенного графита (*в*, *г*)

В технологии изготовления автокатода используются углеродные материалы, промышленно производимые в Российской Федерации. Среди множества углеродных материалов наиболее перспективны углеродные волокна и терморасширенный графит. Их исходное структурное строение наилучшим образом подходит для автокатодов источников света и позволяет получать энергию и интенсивность потока электронов, необходимую для наиболее эффективного возбуждения катодолюминофоров.

Для увеличения эмиссионного ресурса автокатода исходный материал подвергается дополнительной обработке, которая осуществляется в несколько этапов:

- предварительная обработка исходного материала, включающая, как правило, стадию температурного отжига — она позволяет улучшить наноструктурированность исходного материала;

- формовка эмиссионной поверхности автокатода потоками ионов или фотонов – способствует вскрытию и увеличению числа эмиссионных центров и формообразованию автокатода;

- тренировка автокатода при термовакуумной обработке лампы на финишном этапе.

В результате такой обработки удается получать автокатоды с высокой стабильностью, воспроизводимыми характеристиками и долговечностью. Лампы можно производить по стандартной технологии электровакуумного производства без значительных дополнительных усилий по улучшению вакуумных условий в лампе, т. е. можно использовать электровакуумное оборудование, которое имеется в наличии в Российской Федерации.

Предлагаемый автокатодный люминесцентный источник света сопоставим по параметрам с наилучшими современными образцами, но превосходит их по рабочему температурному диапазону в 2–5 раз, равномерности свечения, потенциально низкой цене производства, использованию в производстве дешёвых, доступных, широко распространенных в природе и экологически чистых материалов и технологий.

Из выше приведённых данных видно, что по своим характеристикам автокатодные

люминесцентные лампы, особенно после оптимизации их конструкции могут составить серьёзную конкуренцию существующим и ещё разрабатываемым перспективным энергосберегающим источникам света, работа которых основана на других физических принципах.

Однако у автокатодных люминесцентных ламп есть ещё ряд стратегических преимуществ: все материалы, технология и разработки – российские, т. е. независимы от внешних поставок. Кроме того, в стране имеются все предпосылки (разработки, существующие производства) для организации массового изготовления таких ламп.

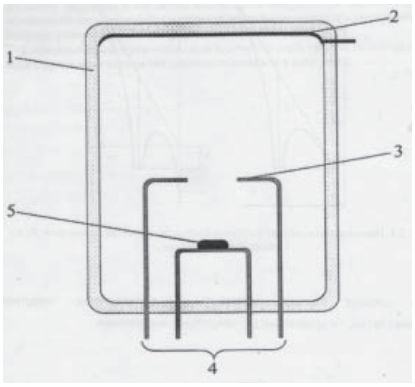



Рис. 11. Автоэмиссионное устройство содержит: вакуумную колбу (1), анод (2), модулятор (3), контактные выводы (4) и автокатод (5)

Работы по оптимизации конструкции КИС до сих пор активно ведутся в лабораториях МФТИ, так, задача заявленного в [11] изобретения заключается в упрощении конструкции автоэмиссионного устройства (рис. 11), а, следовательно, и технологии его изготовления.

В автоэмиссионном устройстве применяют автокатод изготовленный из монолитного композиционного материала наноалмаз-углерод с соотношением компонентов 1:0,2–1:0,4. Такой композит получают обработкой заготовки, сформированной из порошка наноалмаза в среде газообразных углеводородов при температуре, превышающей температуру их разложения с образованием углерода. В результате такого процесса получают объемный стержень или диск из описанного композита круглого или квадратного сечения размером, например, 1–2 мм и длиной, например, 10–15 мм.

Преимуществами заявленного устройства, как показали испытания, являются высокие токи эмиссии, устойчивость при работе в относительно низком вакууме (~$10^{-6}$ Торр), повторяемость автоэмиссионных характеристик и долговечность автоэмиссионного устройства. Кроме того, в отличие от приведенного выше технического решения, эмиттером электронов является не гибкая волокнистая структура, требующая остекловывания, а достаточно прочный композит, который легко закрепляется в автоэмиссионном приборе.

Приведенные выше образцы и прототипы ламп были разработаны для различных программ и использовали стандартные телевизионные люминофоры и не оптимизированную для источников света общего назначения конструкцию. В настоящее время, к сожалению, не существует разработанных оптимизированных конструкций ламп общего назначения с автоэлектронным катодом ни у нас, ни за рубежом. Поэтому на первом этапе необходимо разработать рабочий прототип высокоэффективной КИС с низкой себестоимостью при массовом производстве.

## ЛИТЕРАТУРА


1. **Егоров Н.В., Шешин Е.П.** Автоэлектронная эмиссия. Принципы и приборы: Учебник-монография. Долгопрудный: Интеллект. 2011. 704 с.
2. **Шешин Е.П.** Структура поверхности и автоэмиссионные свойства углеродных материалов. М.: МФТИ. 2001. С. 126–132.
3. **Hun L.S., Jong K.S., Sik K.H., Jin J.** Light emitting apparatus using carbon nano-tip. Korea Patent KP 1020010025503. 2002.
4. **Yang Y.-Ch., Tang J., Liu L., Fan Sh.-Sh.** Field emission device. Patent US 20080018227 A1. 2008.
5. **Yang Y.-Ch., Tang J., Liu L., Fan Sh.-Sh.** Field emission device. Patent US 20080007153

A1. 2008.
6. **Ming-jie Zh., Tao L., Wenbo M.** Field emission light source device and manufacturing method thereof. Patent CN 102347204 A. 2012.
7. **Yang Y.-Ch., Wei Y., Liu L., Jiang K.-L., Fan Sh.-Sh.** Pixel tube for field emission device. Patent US 20080030123 A1. 2008.
8. **Бондаренко Б.В., Браверманн И.Я., Дмитриева В.Н. и др.** Электровакуумный источник света. SU 1306397 A1. 1985.
9. **Бондаренко Б.В., Меерович Г.А., Петрушенко Ю.В. и др.** Электронно-лучевой источник света. SU 1417708 A. 1986.
10. **Батурин А.С., Кафтанов В.С., Кузьменко С.Г., Шешин Е.П.** Автоэмиссионное устройство. Патент РФ № 2180145. 2005.
11. **Гордеев С.К., Шешин Е.П., Корчагина С.Б. и др.** Автоэмиссионное устройство. RU 80994 U1. 2009.

# СОЗДАНИЕ ПЛАНАРНОГО АВТОЭМИССИОННОГО КАТОДА НА ОСНОВЕ БУМАГИ ИЗ НАНОТРУБОК

**Шорникова А.Л., Шешин Е.П.**
(ФГАОУ ВПО «Московский физико-технический институт (государственный университет»), г. Долгопрудный, Московская обл., Россия)
e-mail: a.shornikova@gmail.com

Автоэлектронная эмиссия является наиболее экономичным видом эмиссии свободных электронов, что дает возможность создавать эффективные электронные приборы [1, 2]. Одной из актуальных задач является создание эффективного планарного катода с большой площадью поверхности и хорошими техническими характеристиками.

Цель данной работы заключалась в получении первичных автоэмиссионных свойств катода на основе бумаги из нанотрубок и оксида хрома ($Cr_2O_3$).

В качестве исходного материала для получения бумаги применяли углеродные нанотрубки (далее – УНТ), представляющий собой малослойные УНТ со средним числом углеродных слоев 2–4 и средним наружным диаметром 6 нм. Длина нанотрубок (оцененная по длине образуемых ими пучков) достигает 0,1 мм и более (рис. 2) [3]. УНТ получены методом CVD на катализаторе (Fe, Co, Mo)/MgO-$Al_2O_3$ с применением ацетона или пропилена в качестве источника углерода (рис. 1, 2).

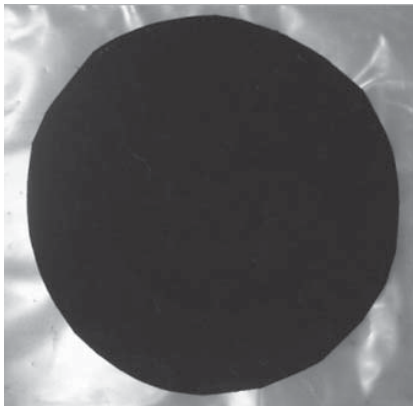


Рис. 1. Диск бумаги из нанотрубок

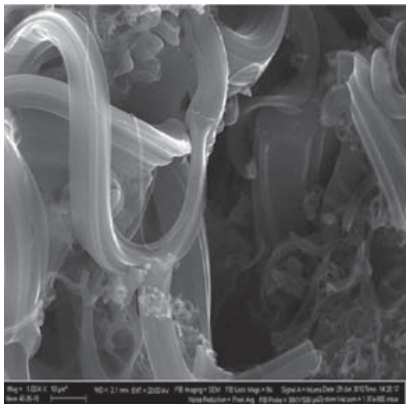


Рис. 2. Углеродные нанотрубки

В качестве подложки для катода использовалось стекло с проводящим слоем, $Cr_2O_3$ наносился из спиртовой суспензии, в качестве контактов использовался аквадаг. Для увеличения форм-фактора образца на поверхность бумаги из нанотрубок было нанесена решетка при помощи лазера. Шаг заливки (ширина полосок решётки) составлял 200 мкм, размер полученной решётки 5 мм на 5 мм.

Суспензия из $Cr_2O_3$ и спирта была нанесена тонким слоем на стекло с проводящим слоем так, чтобы этот слой был не меньше размера углеродного катода. Потом была нанесен аквадаг, который служил креплением решётки к подложке. После получения катода он был прикреплен на фланец и помещен в вакуумную камеру. В ходе эксперимента в диодном режиме была получена вольтамперная характеристика (рис. 3). Так же были получены автоэмиссионные изображения (рис. 4). Пороговое напряжение было порядка 800 В, при 1,5 кВ максимальное значение тока составляло 60 мкА и было видно, что светится большая часть поверхности катода.

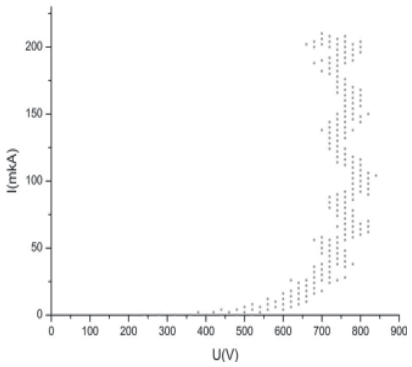



Рис. 3. ВАХ образца

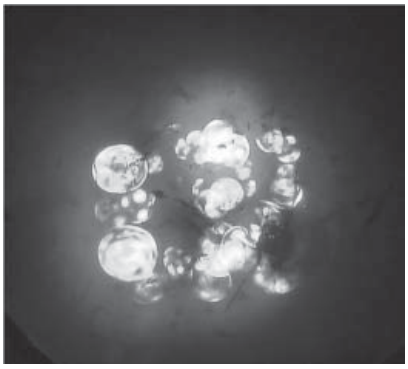


Рис. 4 (Вкладка: стр. VII, рис. 41). Автоэмиссионное изображение

Исходя из первичных экспериментов, можно сделать вывод, что данный материал при дальнейшем исследовании и внесении изменений в методику изготовления и обработки катода может стать перспективным материалом для планарных автоэмиссионных источников электронов.

## ЛИТЕРАТУРА

1. **Nordheim L.W.** // Proc. Roy. Soc. A. 1928. V. 121. P. 626.
2. **Fowler R.H., Nordheim L.W.** // Proc. Roy. Soc. A. 1928. V. 119. P. 173.
3. **Дьячкова Т.П., Мележик А.В., Ткачев А.Г., Филатова Е.Ю.** Углеродные нанотрубки и их композиты с полианилином: перспективы применения // Электроника и связь. Тематический выпуск «Электроника и нанотехнологии». 2011. № 4(63). С. 21–25.

# ПОЛУЧЕНИЕ МАГНИТНОГО УГЛЕРОДНОГО СОРБЕНТА ДЛЯ НЕФТЕПРОДУКТОВ

**Шорникова О.Н., Авдеев В.В., Сорокина Н.Е.**
(ФГОУ ВПО «Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова»,
г. Москва, Россия)
e-mail: nsorokina@mail.ru

С развитием современной промышленности выросло потребление энергоресурсов, что в свою очередь послужило причиной разработки новых и интенсивной эксплуатации существующих месторождений нефти. Морская добыча и транспортировка нефти неизбежно связаны с рисками разливов и утечек, поэтому, сегодня остро стоит проблема разработки сорбентов жидких углеводородов. Среди существующих пористых материалов, подходящих на роль такого сорбента, особое место занимает пенографит, терморасширенный графитовый материал со своеобразной складчатой морфологией, пористая структура которого представлена в основном макропорами, обеспечивающими высокую сорбционную емкость. Дополнительным преимуществом пенографита является его гидрофобность и возможность вносить разнообразные добавки, оксиды бора, фосфора, металлов в процессе получения материала. Введение в пенографит железосодержащих фаз позволит придать магнитные свойства и обеспечит возможность создания магнитного сорбента для эффективной утилизации разливов углеводородов с помощью внешнего магнитного поля.

В работе разработаны способы получения железосодержащего пенографита с частицами α-$Fe_2O_3$, $FeOOH \cdot 2H_2O$, $Fe_3O_4$ и α-Fe, обладающего высокой пористостью – до 99,9%, низкой насыпной плотностью – до 2,0 г/л, содержанием железа до 23,0 масс.%, намагниченностью насыщения до 50 эме/г. Показано, что глубокое электрохимическое окисление графита в растворе нитрата железа (III) приводит к образованию материала с минимальной насыпной плотностью. Установлено, что интеркалированием графита хлоридом железа (III) достигается наибольшее содержание железа в пенографите. Установлено, что в процессе пропитки окисленного графита нитратом железа (III) реализуется равномерная сорбция соли железа по поверхности, что обеспечивает наименьший размер нанесенных на пенографите частиц $Fe_xO_y$ (до 300 нм). Использование восстановительной атмосферы ($CH_4$+Ar) при получении железосодержащего пенографита обеспечивает образование ферримагнетика $Fe_3O_4$, а восстановление железосодержащего пенографита в атмосфере водорода-ферромагнетика α-Fe.

Определены сорбционные емкости образцов пенографита с частицами α-Fe по отношению к октану (до 84 г/г), нефти (до 93 г/г), моторному маслу (до 116 г/г), которые значительно превосходят показатели существующих сорбентов. Установлено, что сорбционная емкость определяется плотностью компактированного пенографита и вязкостью сорбата, и не зависит от содержания железа. Пенографит с магнитными железосодержащими фазами может быть рекомендован в качестве сорбента жидких углеводородов, например, при ликвидации последствий разливов нефти и нефтепродуктов.

# УГЛЕРОД В ЭКСТРЕМАЛЬНЫХ УСЛОВИЯХ. УГЛЕРОДНЫЕ ЗВЕЗДЫ

**Шумилова Т.Г.[1], Гончаров А.В.[2], Раппенглюк М.А.[3]**
([1]ФГБУН Институт геологии Коми научного центра УрО РАН, г. Сыктывкар, Россия;
[2]Геофизическая лаборатория Института Карнеги Вашингтонского университета,
г. Вашингтон, США;
[3]Институт междисциплинарных наук Гильхинга, г. Гильхинг, Германия)
e-mail: shumilova@geo.komisc.ru

Углеродные вещества представлены большим разнообразием углеродных фаз с моноэлектронным состоянием – кубический алмаз, гексагональный алмаз/лонсдейлит, гексагональный графит, ромбоэдрический графит, кубический графит, графен, нанотрубки, α-карбин, β-карбин, чаоит, фуллерен, фуллерит, а также смесями электронных состояний – аморфный алмазоподобный углерод, стеклоподобный углерод, пиподы, диафит и др. Многие из перечисленных веществ имеют важное практическое значение, интерес к открытию новых углеродных материалов постоянно растет [1–7 и многие др.]. В связи с этим детальное исследование новых углеродных фаз имеет большое как фундаментальное, так и прикладное значение.

Кристаллические углеродные фазы являются хорошо изученными. В последнее время существенное внимание уделяется аморфным углеродным материалам, таким как аморфный алмазоподобный углерод (тетраэдрический углерод, ta-углерод), который имеет широкий спектр применения в различных приложениях в зависимости от физических свойств, обусловленных особенностями строения на субатомарном уровне. Получают аморфный алмазоподобный углерод в настоящее время методом газофазной поликонденсации (CVD). В то же время существенно возрос интерес к изучению аморфного углерода при экстремально высоких давлениях и температурах в связи с предполагаемыми уникальными свойствами, возникающими при экстремальных условиях, в том числе очень высокой твердостью [8–12].

Жидкий углерод исследуется уже достаточно давно, включая область плавления алмаза [13, 14]. Диаграмма фазового состояния углерода постоянно развивается [15], в настоящее время она теоретически проанализирована до 12000 K и 400 ГПа [9, 10]. При этом экстремально высокие PT-условия (близкие к точке плавления углерода и выше) экспериментально очень трудно достигаются. Наиболее интенсивное изучение жидкого углерода проводится в Объединенном институте высоких температур РАН, где условия плавления углерода (4800–35000 K) при относительно низком давлении (до 5 ГПа) создаются только на очень короткий период – 1–5 мкс [1, 16–18]. Особенно труднодостижимыми являются экспериментально контролируемые измерения экстремально высоких температур, которые производятся только в нескольких лабораториях в мире [17–21].

В этом контексте возможность проведения экспериментального синтеза новых углеродных материалов с контролем измерения экстремально высоких температур, выдерживаемых относительно длительное время, является уникальной и может позволить получить принципиально новые углеродные материалы и новые механизмы из синтеза.

На первом этапе, при экспериментальном изучении процессов формирования природных алмазов в карбонатных расплавах из природного магматического кальцита с использованием алмазных наковален с лазерным нагревом, нашей российской группой в сотрудничестве с группой немецких ученых Департамента кристаллографии Института геонаук Франкфуртского университета (Германия) экспериментально было осуществлено получение свободного углерода из карбоната кальция [22–23]. В этих экспериментах мы наблюдали сильную термическую эмиссию, которая предполагала существенное локальное повышение температуры, вплоть до температуры плавления углерода, которая может

быть измерена с помощью спектрорадиометрии по закону Вина и Планка. Достигнутые температуры предварительно на качественном уровне были оценены нами величиной 5000–7000 K [23]. На рис. 1 показано проявление термической эмиссии в камере алмазных наковален в процессе формирования самородного углерода – из расплава природного магматического кальцита [23].

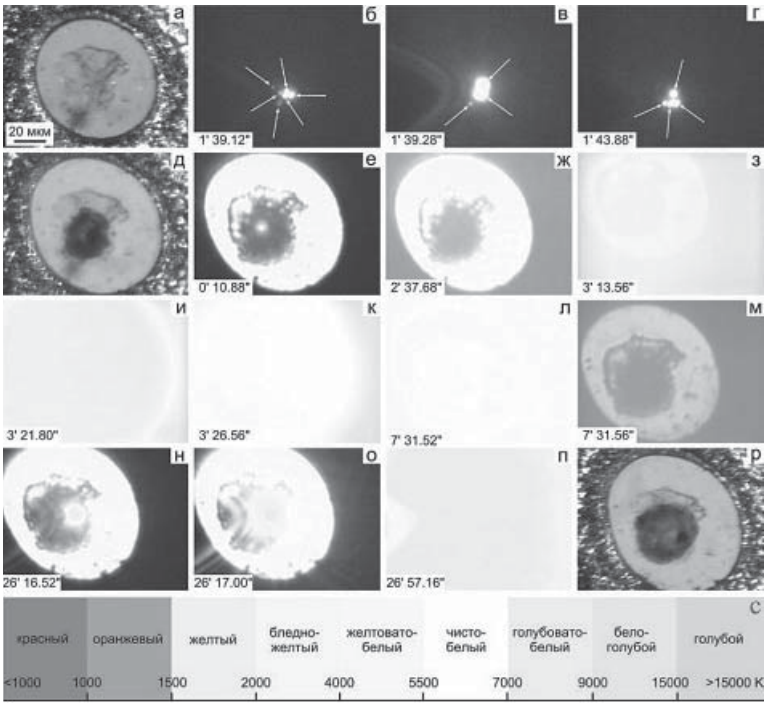



Рис. 1 (Вкладка: стр. VIII, рис. 44). Проявление термической эмиссии в камере алмазных наковален в процессе формирования самородного углерода – из расплава природного магматического кальцита [23].
Снимки а, д, р – изображения кальцита в проходящем неполяризованном свете внутри наковален под давлением 13 ГПа:
а – до лазерного нагрева; д – после первого этапа лазерного нагрева; р – после второго.
Остальные изображения получены из видеозаписи процесса эксперимента с наблюдениями «in situ», время на снимках соответствует продолжительности с момента начала нагрева на этапе с точностью 0,04 с. Снимки приведены последовательно по ходу эксперимента: б–г – первый этап (давление 13 ГПа, лазерный нагрев 1200 K); е–р – второй этап (давление 13 ГПа, лазерный нагрев 2000 K). Цветовые характеристики и контрастность изображений сохранены без дополнительной обработки для возможности сопоставления снимков в естественном виде, слабые вспышки указаны стрелками.
Снимки б–г, и–л, п получены без принудительной подсветки, остальные – при искусственной подсветке лампой накаливания для контроля положения образца и его видимых изменений; с – шкала цветов свечения в зависимости от величины температуры (K) объекта согласно законам Вина и Планка

Нами был предложен следующий механизм возникновения сверхвысоких температур [23]. Мы предполагаем, что интенсивный локальный нагрев может быть вызван экзотермической реакцией при формировании ковалентных связей между атомами свободного углерода. Данный процесс может быть на начальном этапе стимулирован реакциями между природными флюидными включениями в кальците – CO, $CH_4$, $H_2$ и др. восстановленными газами, находящимися в природном магматическом кальците, приводящими к формированию свободного углерода [22]. Атомы углерода могут легко диффундировать в расплаве и образуют ковалентные связи, формирование которых сопровождается выделением большого количества энергии, почти вдвое превышающего необходимую энергию разложения $CO_2$. Таким образом, возникает локальная цепная реакция с выделением тепла. Выделяющаяся энергия стимулирует разложение все новых порций $CO_2$ и выделения свободного углерода и дальнейшее формирование кристаллического алмаза и стеклоподобного углерода.

Позже наши исследования были экспериментально повторены А.В. Спивак с соавторами [24], которые предложили иной механизм формирования свободного углерода в подобных экспериментах – за счет углерода алмазных наковален. Однако, приведенные данными авторами аргументы являются неубедительными, так как они не провели изотопных исследований продуктов синтеза и сделали заключение об изотопном составе продуктов синтеза только на основании данных рамановской спектроскопии. Приведенный А.В. Спивак с соавторами рамановский сдвиг является результатом не влияния изотопного состава, а вызван неупорядоченным строением синтезированного углеродного вещества, о чем однозначно свидетельствует очень большая ширина рамановских полос.

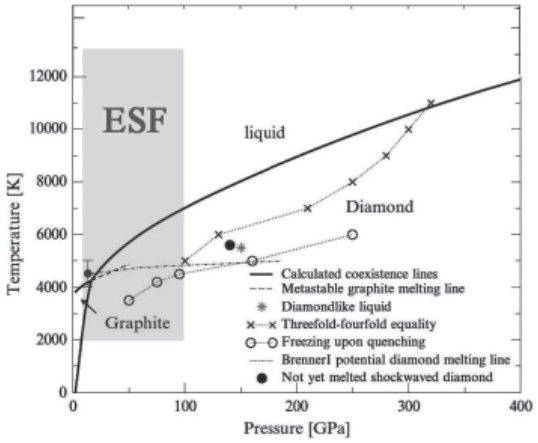



Рис. 2. Диаграмма фазового состояния углерода по Гирингхелли и Миллеру (2010) с выделенной областью условий проведенного экспериментального синтеза углеродного алмазоподобного стекла (ESF)

Для подтверждения достигаемых в экспериментах высоких температур нами были проведены исследования в Геофизической лаборатории Института Карнеги Вашингтонского университета (США) с применением алмазных наковален с двухсторонним лазерным нагревом и возможностью проведения спектрорадиометрических измерений температур непосредственно при проведении эксперимента «in situ». В результате мы осуществили синтез углеродного вещества в системе, изолированной от алмаза наковален с помощью инертного газа с прямыми измерениями температуры [25]. В ходе экспериментов нами было зафиксировано повышение температуры в ходе синтеза от 2000 K до 7000–13000 K при максимально активном протекании процесса, в результате которого происходило повышение давления в системе от стартового 11,5 ГПа до 50–100 ГПа (рис. 2).

Следует особо отметить, что нами наблюдалось выдерживание экстремальных условий в течение порядка полутора минут, что является исключительно длительным по сравнению со всеми ранее проводившимися экспериментальными исследованиями, после чего система охлаждалась со скоростью не менее 50000–100000 K/c до температуры 2000 K.

Возникновение сверхвысоких температур помимо спектрорадиометрических измерений в проведенных нами экспериментах может быть также доказано наличием признаков плавления и кипения иридия (более 4701 K при атмосферном давлении). При условии высокого давления температура кипения иридия должна существенно повышаться. Поэтому, реально возможная температура в процессе эксперимента, как по спектрорадиометрическим данным, так и по иридию вполне может соответствовать величинам порядка 7000 K и более.

Продукты синтеза были нами проанализированы с помощью комплекса

методов, включая высокоразрешающую рамановскую спектроскопию, рентгеновские синхротронные исследования, сканирующую электронную микроскопию и поэлементное картирование с помощью микрозондового анализа.

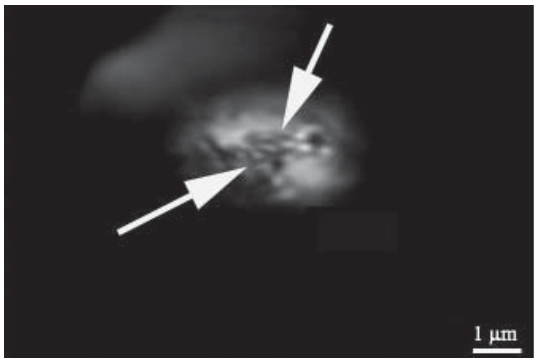



Рис. 3. Частицы алмазоподобного стекла в проходящем свете, снято на микроскопе Olympus BX41 с объективом ×100. Частицы находятся внутри иридиевого кеплера при нормальных условиях спустя три недели после синтеза

Исходя из PT-условий эксперимента и диаграммы фазового состояния образующийся свободный углерод должен находиться в жидком состоянии. Согласно комплексу полученных данных синтезированный углерод, полученный при 7000–13000 K и 50–100 ГПа со скоростью остывания 50000–100000 K/c, представляет собой при нормальных условиях оптически прозрачное алмазоподобное углеродное вещество (рис. 3) с аморфной матрицей и нанокристаллическими кластерами размером около 10 нм. Согласно рамановской спектроскопии вещество характеризуется широкими полосами D и G с положениями 1341 и 1595 $см^{-1}$ (с шириной на полувысоте соответственно 150 и 100 $см^{-1}$), кроме того, при математическом разложении спектра выявляются широкая интенсивная полоса D3 (1465 $см^{-1}$) и полосы 1253 и 1147 $см^{-1}$. Присутствие упорядоченных кристаллитов в углеродном веществе было установлено с помощью рентгеновского синхротронного излучения по присутствию линии алмаза $d_{111}$ = 2,03 Å.

Полученный алмазоподобный углерод ведет себя стабильно при нормальных условиях, видимых изменений визуально и инструментально зафиксировано не было на протяжении нескольких месяцев. Мы предполагаем, что синтезированное углеродное вещество является алмазоподобным стеклом и обладает специфическими свойствами, учитывая существенно уменьшенный параметр кристаллический структуры алмазных кристаллитов (a = 3,519 Å, при стандартном значении – 3,57 Å), находящихся под остаточным давлением порядка 12 ГПа, следовательно, синтезированное вещество должно иметь очень высокую твердость, существенно превышающую стандартную твердость кристаллического алмаза.

Произведенные нами эксперименты позволили воспроизвести условия с экстремально высокими значениями температуры, которые практически не достижимы в условиях Земли, включая даже условия земного ядра, однако, они могут отвечать условиям ряда других небесных тел, включая звезды.

Полученные нами данные позволяют экспериментально оценить возможное состояние углерода в условиях существования звезд и ядерных частей планет [9, 26–28]. Звезды богатые углеродом были открыты около 40 лет назад и с тех пор довольно активно исследуются [29–32]. В 2004 г. Гарвард-Смитсоновским центром астрофизики и в 2012 г. Йельским университетом была опубликована информация об открытии алмазных звезд, что привлекло внимание большого числа ученых и населения. Однако,

все заключения до сих пор были основаны на дистанционных данных, которые весьма небесспорны, учитывая тот аспект, что все известные небесные тела являются лишь углеродсодержащими, с высоким соотношением кислорода с углеродом, а не углеродными. Наиболее благоприятными для существования алмаза являются белые карлики [33–37], в которых может достигаться соотношение C/O = 1–10. Тем не менее и для этих звезд вопрос о возможности сосуществования углерода алмазного типа и кислорода остается открытым.

Проведенные нами эксперименты показали, что в экстремальных условиях температур и давлений возможно сосуществование углерода алмазного типа и кислорода, данное обстоятельство экспериментально подтверждает возможность существования звезд богатых углеродом алмазного типа, при этом в условиях 7000–13000 K и 50–100 ГПа углерод находится в жидком состоянии.

Таким образом, в результате проведенных экспериментов в условиях экстремально высоких температур и давлений было получено устойчивое при нормальных условиях оптически прозрачное углеродное вещество преимущественно аморфного строения с кристаллическими нанокластерами алмаза величиной около 10 нм, которое интерпретировано нами как алмазоподобное стекло. Данный тип вещества, вероятно, обладает комплексом необычных свойств, в том числе высокой твердостью. Экспериментально показано возможное существование свободного углерода в присутствии кислорода в экстремальных условиях, что доказывает возможность существования углерода алмазного типа в составе богатых углеродом звезд.

Авторы выражают благодарность С.С. Лобанову за помощь в проведении экспериментов, проф. Т.Л. Евансу за научную консультацию, С.И. Исаенко, С.С. Шевчуку, С.Н. Ткачеву за выполненные аналитические измерения.

## ЛИТЕРАТУРА

1. **Шумилова Т.Г.** Алмаз, графит, карбин, фуллерен и другие углеродные фазы. Екатеринбург: Изд. УрО РАН. 2002. 88 с.
2. **Шумилова Т.Г.** Минералогия самородного углерода. Екатеринбург: Изд. УрО РАН. 2003. 316 с.
3. **Barnard A.S.** // Rev. Adv. Mater. Sci. 2004. V. 6. P. 94–119.
4. **Dresselhaus M.S.** // Annu. Rev. Mater. Sci. 1997. V. 27. P. 1–34.
5. **Novoselov K.S., Geim A.K., Morozov S.V. et al.** // Science. 2004. V. 306. N 5696. P. 666–669.
6. **Singh V., Joung D., Zhai L. et al.** // Progress in Materials Science. 2011. V. 56. N 8. P. 1178–1271.
7. **Song X., Gao J., Fu Q. et al.** // Nanotechnology. 2009. V. 20. N 40. P. 405208.
8. **Lin Y., Zhang L., Mao H-K. et al.** // Phys. Rev. Lett. 2011. V. 107(17). P. 175504 (5 p.).
9. **Ghiringhelli L.M., Meijer E.J.** // Carbon Materials: Chemistry and Physics. 2010. V. 3. P. 1–36 (doi: 10.1007/978-1-4020-9718-8_1).
10. **Ponyatovsky E.G.** // J. Phys.: Condens. Matter. 2003. V. 15. N 36. P. 6123–6141.
11. **Reitmeijer F.J.M., Schultz P.H., Bunch T.E.** // Chemical Physics Letters. 2003. V. 374. N 5–6. P. 464–470.
12. **Wang L., Liu B., Li H. et al.** // Science. 2012. V. 337. N 6096. P. 825–828.
13. **Gold J.S., Bassett W.A., Weathers S., Bird J.M.** // Science. 1984. V. 225. N 4665. P. 921–922.
14. **Heer W.A., Poncharal Ph., Berger C. et al.** // Science. 2005. V. 307. N 5711. P. 907–910.
15. **Bundy F.P., Basset W.A., Weathers M.S. et al.** // Carbon. 1996. V. 34. N 2. P. 141–153.

16. **Башарин А.Ю., Лысенко И.Ю., Спицын Б.В.** Переход переохлажденного жидкого углерода в метастабильный твердый углерод: эксперимент, термодинамика и механизмы, применение для получения алмаза // Сб. тез. докл. 8-ой Междунар. конф. «Углерод: фундаментальные проблемы науки, материаловедение, технология». Троицк: Тровант. 2012. С. 44–49.
17. **Savvatimsliy A.I.** // J. Phys.: Condens. Matter. 2008. V. 20. N 11. P. 114112 (6 p.).
18. **Fortov V.E., Korobenko V.N., Savvatimskiy A.I.** // EPJ Web of Conferences. 2011. V. 15. N 02001. 4 p. (doi: http://dx.doi.org/10.1051/epjconf/20111502001).
19. **Goncharov A.F., Montoya J.A., Subramanian N. et al.** // J. Synchrotron Rad. 2009. V. 16. Part 6. P. 769–772 (doi: 10.1107/S0909049509033433).
20. **Wang P.-J., Tzeng Ch.-Ch., Liu Y.** // Advances in Optical Technologies. 2010. V. 2010. Article ID 656421. 7 p. (doi: 10.1155/2010/656421).
21. **Tateno Sh., Hirose K., Ohishi Y., Tatsumi Y.** // Science. 2010. V. 330. N 6002. P. 359–361.
22. **Bayarjargal L., Shumilova T.G., Freidrich A., Winkler B.** // European Journal of Mineralogy. 2010. V. 22. N 1. P. 29–34.
23. **Шумилова Т.Г., Исаенко С.И.** // Вестник Института геологии Коми НЦ УрО РАН. 2011. № 2(192). С. 2–5.
24. **Spivak A.V., Dubrovinskii I.S., Litvin Yu.A.** // Doklady Earth Sciences. 2011. T. 439. № 2. P. 1171–1174.
25. **Shumilova T.G., Goncharov A.F., Lobanov S. et al.** // Nature. 2014. (in preparation).
26. **Benedetti L.R., Nguyen J.H., Caldwell W.A. et al.** // Science.1999. V. 286. N 5437. P. 100–102.
27. **Bradley D.K., Eggert J.H., Hicks D.G. et al.** // Physical Review Letters. 2000. V. 84. N 24. P. 5564–5567.
28. **Haggerty S.E.** // Earth-Science Reviews. 2014. V. 130. P. 49–72.
29. **Evans T.L.** // Carbon Stars: review. J. Astrophys. Astr. (in press).
30. **Evans T.L.** // J. Astrophys. Astr. 2010. V. 31. P. 177–211 (http://www.ias.ac.in/jaa/dec2010/JAA32.PDF).
31. **Morgan D.H., Hatizimitriou D.** // Astronomy & Astrophysics. Supplement Series. 1995. V. 113. P. 539.
32. **Kontizas E., Dapergolas A., Morgan D.H., Kontizas M.A.** // Astronomy & Astrophysics. 2001. V. 369. N 3. P. 932–938.
33. **Zhilayev B.E., Zubko V.G.** // Sov. Astron. Lett. 1983. V. 9. P. 122–123.
34. **Zhilyaev B.E., Zubko V.G.** // Space Sci. 1984. V. 105. P. 99–107.
35. **Van Horn H.M.** // The Astrophysical Journal. 1968. V. 151. P. 227–238.
36. **Lamb D.Q., Van Horn H.M.** // The Astrophysical Journal. 1975. V. 200. P. 306–323.
37. **Metcalfe T.S., Montgomery M.H., Kanaa A.** // The Astrophysical Journal Letters. 2004. V. 605. N 2. P. L133–L136.

# УГЛЕРОДНЫЕ КОМПОЗИТЫ ДЛЯ ВОДОПОДГОТОВКИ И ОЧИСТКИ ВОДЫ

**Яковлев А.В., Забудьков С.Л., Яковлева Е.В., Финаенова Э.В.**
(Энгельсский технологический институт (филиал) ФГБОУ ВПО
«Саратовский государственный технический университет им. Гагарина Ю.А.,
г. Энгельс, Саратовская обл., Россия)
e-mail: AW_71@mail.ru

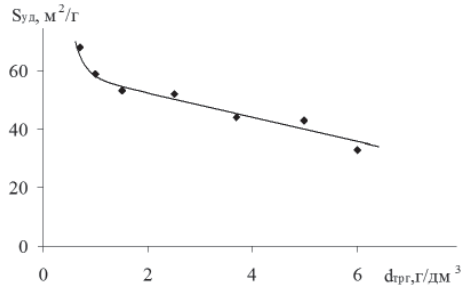



Рис. 1. Зависимость удельной поверхности ТРГ от его насыпной плотности

Терморасширенный графит является продуктом термолиза соединений внедрения графита. Процесс модификации углерода через образование соединений внедрения графита позволяет создавать новые материалы с уникальным сочетанием физико-химических свойств. Одним из таких свойств является способность СВГ к образованию пеноструктур, обладающих развитой поверхностью, что создает предпосылки для их использования в качестве сорбционных материалов. По нашим экспериментальным данным обнаруживается связь между насыпной плотностью ТРГ с удельной поверхностью (рис. 1).

По классическим представлениям [1] на поверхности графита хемосорбируется кислород, что в дальнейшем, при погружении в водные растворы, обеспечивает положительные значения электродного потенциала. При анодном окислении графита в кислотах образуются СВГ и увеличивается количество ПФГ, состав и концентрация которых определяется режимом анодной обработки [2]. Последующая промывка СВГ приводит к частичному или полному замещению ионов и молекул кислоты в составе интеркалата на гидроксил-ионы и воду. Быстрый нагрев СВГ при термообработке должен приводить практически к полному удалению ПФГ и интеркалата. Таким образом, ТРГ по свойствам поверхности вновь приближаются к исходному графиту, отличаясь лишь многократным увеличением поверхности [3], что подтверждается потенциометрическими измерениями (табл. 1).

***Таблица 1***

**Стационарные потенциалы различных углеродных материалов в дистиллированной воде**

| Углеродный материал | Графит | ТРСГ | НТРСГ | ТРГ, 900°С | ТРГ, 250°С |
|---|---|---|---|---|---|
| $E_{погр.}$, В (хсэ) | 0,116 | 0,816 | 0,864 | 0,362 | 0,383 |
| $E_{ст}$., В (хсэ) | 0,161 | 0,345 | 0,361 | 0,225 | 0,281 |
| $\tau_{ст}$, мин | 23 | 35 | 50 | 55 | 68 |

Результаты измерений стационарных потенциалов необходимо в дальнейшем учитывать при изучении ионообменных свойств углеродных материалов. Обоснованно полагать, что некоторое увеличение потенциала графита, вызвано проходом $OH^-$-ионов в раствор [1], что свидетельствует о преимущественном содержании фенольных групп на поверхности образца. Снижение потенциала для остальных образцов, по-видимому, свидетельствует о присутствии карбоксильных групп и переходе в электролит протона.

Для создания фильтрующих элементов из ТРГ был использован метод самопрессования [4, 5], заключающийся в проведении термообработки образцов ТРСГ в замкнутой газопроницаемой форме. Подобная ТО обеспечивает взаимное врастание частиц ТРГ с образованием компактного пористого материала из чистого углерода. Такой способ позволяет регулировать пористость углеродного материала варьированием массы закладки

в форму и степени терморасширения ТРСГ. Экспериментально был определен режим термолиза, обеспечивающий равномерное терморасширение ТРСГ в газопроницаемой форме (t = 650°С, τ = 8 мин). В табл. 2 приведены характеристики самопрессованных фильтров (Ø 60 мм; h = 8мм).

***Таблица 2***

**Характеристики самопрессованных фильтров (Ø 60 мм; h = 8мм)**

| № образца | Плотность фильтра, г/см$^3$ | $m_{трсг}$, г | $S_{уд}$, м$^2$/г | Прочность на излом, кг/см$^2$ | Пористость, % | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | | | | | расчетная | по воде | по толуолу |
| 1 | 0,08 | 1,95 | 41 | 1,5 | 96,3 | 62,0 | 82,2 |
| 2 | 0,10 | 2,35 | 37 | 1,8 | 95,1 | 61,6 | 80,8 |
| 3 | 0,12 | 2,73 | 36 | 2,3 | 94,3 | 60,9 | 74,6 |
| 4 | 0,13 | 3,02 | 34 | 2,6 | 94,3 | 60,5 | 79,1 |
| 5 | 0,14 | 3,31 | 33 | 2,8 | 93,4 | 60,1 | 76,7 |

Почти двукратное изменение плотности фильтров незначительно влияет на пористость и удельную поверхность образцов. Причем, различия в значениях пористости, определенных по воде и толуолу, указывают на гидрофобность полученных углеродных изделий и недоступности части объема пор для водных растворов. Для увеличения механической прочности фильтров из ТРГ необходимо введение в их состав армирующих металлических сеток, или каркаса из волокнистых, или спеченных материалов.

Оценка ионно-адсорбционных свойств, изготовленных из ТРГ фильтров, была проведена фильтрованием модельных никель ($^{нач}C_{Ni}^{2+}$ = 0,254 г/л) и железосодержащих ($^{нач}C_{Fe}^{2+}$ = 0,830 г/л) водных растворов (табл. 3). Увеличение плотности фильтра снижает скорость фильтрации раствора, и за счет увеличения времени контакта углеродного материала с загрязняющими компонентами, приводит к возрастанию степени извлечения катионов. При этом адсорбционная емкость снижается, так как в более плотных фильтрах увеличение массы углеродного материала превышает рост степени извлечения.

***Таблица 3***

**Результаты очистки никель- и железосодержащих растворов (V = 0,2 л) фильтрами из ТРГ**

| Извлекаемый ион | Номер образца | Конечная концентрация катиона, мг/л | R, % | (С), мг-экв/г |
|---|---|---|---|---|
| $Ni^{2+}$ $^{нач}C_{Ni}^{2+}$ = 254 мг/л | 1 | 144 | 43 | 0,38 |
| | 2 | 134 | 47 | 0,35 |
| | 3 | 129 | 49 | 0,31 |
| | 4 | 126 | 50 | 0,29 |
| | 5 | 122 | 52 | 0,27 |
| $Fe^{2+}$ $^{нач}C_{Fe}^{2+}$ = 830 мг/л | 1 | 489 | 41 | 1,25 |
| | 2 | 424 | 49 | 1,23 |
| | 3 | 414 | 50 | 1,09 |
| | 4 | 379 | 52 | 1,06 |
| | 5 | 371 | 55 | 0,99 |

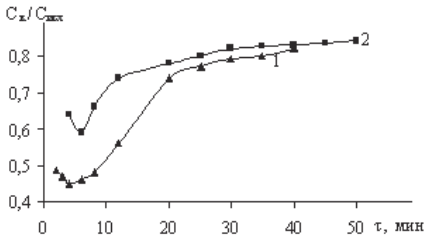



Рис. 2. Зависимость динамической активности ТРГ (фильтр 1) во времени при непрерывном фильтровании растворов:
1 – никельсодержащих
($^{нач}C_{Ni}^{2+}$ = 0,254 г/л);
2 – железосодержащих
($^{нач}C_{Fe}^{2+}$ = 0,830 г/л) растворов

Для фильтров с самой низкой плотностью ТРГ, а, следовательно, максимальной скоростью фильтрации в непрерывном режиме была проведена очистка тех же модельных растворов (рис. 2). Соотношение концентраций катионов $C_{кон}/C_{нач}$ в первоначальный момент фильтрации несколько снижается, что вызвано продолжающимся во времени процессом смачивания фильтра. Затем динамическая активность по экспоненциальному закону приближается к значению степени извлечения, порядка 14–15%. Средняя скорость фильтрации по никельсодержащему раствору составляла ~50 мл/мин, для железосодержащего ~40 мл/мин. По результатам проведенного эксперимента была рассчитана адсорбционная емкость фильтра из ТРГ в зависимости от времени пропускания растворов (табл. 4).

***Таблица 4***

**Изменение адсорбционной емкости по катионам $Ni^{2+}$ и $Fe^{2+}$ при непрерывном пропускании модельных растворов**

| τ, мин | 4 | 6 | 8 | 12 | 20 | 25 | 30 | 35 | 40 | 45 | 50 |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| (C)$Ni^{2+}$, мг-экв/г | 0,38 | 0,58 | 0,68 | 1,12 | 1,57 | 1,79 | 1,98 | 2,16 | 2,33 | – | – |
| (C)$Fe^{2+}$, мг-экв/г | 1,20 | 1,41 | 1,84 | 2,49 | 3,59 | 4,21 | 4,77 | 5,32 | 5,85 | 6,36 | 6,86 |

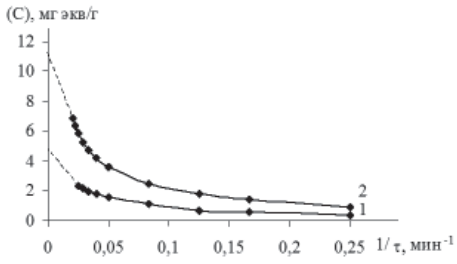



Рис. 3. Зависимость адсорбционной емкости фильтра из ТРГ от обратного времени фильтрования никельсодержащего (1) и железосодержащего (2) растворов

Начальные значения сорбционной емкости в табл. 4 коррелируют с величинами, приведенными в табл. 3. Далее со временем фильтрации адсорбционная емкость ТРГ, как по $Ni^{2+}$, так и по $Fe^{2+}$ закономерно возрастает. Экстраполяцией линейного участка зависимости (С) от обратного времени фильтрования на ось ординат (рис. 3) определялись максимально возможные значения (С). Для никельсодержащих растворов такое значение составляет ~5 мг-экв/г, а для железосодержащих ~11 мг-экв/г.

Общеизвестно [6], что для увеличения гидрофильности углеродных материалов их подвергают окислительной обработке. Более того, такое воздействие увеличивает концентрацию кислородсодержащих групп на поверхности углеродных частиц, тем самым, усиливая их ионообменные и адсорбционные свойства. В нашем случае также осуществляется аналогичная модификация графита при его анодном окислении, однако, при последующей высокотемпературной обработке, как показали потенциометрические измерения, эффект окисления практически нивелируется. Применение НТРСГ для получения самопрессованных фильтров обеспечит большую сохранность гидрофильных свойств углеродного материала. Для проверки данной гипотезы были изготовлены фильтры из СВГ, способные терморасширяться при 250°С. Кроме того, при изготовлении фильтров использовалась комбинация НТРСГ с ТРСГ, с термообработкой при 250°С, т. е. часть материала, закладываемая в пресс-форму, остается в виде расслоенных подвспененных частиц. Условия изготовления фильтров с низкотемпературной обработкой и результаты их испытаний представлены в табл. 5.

*Таблица 5*

**Условия изготовления и свойства фильтров на основе СВГ с пониженной температурой терморасширения (250°С)**

| Материал фильтра | Масса, г | Катион | $C_{кон}$, мг/л | R, % | С, мг-экв/г |
|---|---|---|---|---|---|
| НТРСГ | 2,3 | $Ni^{2+}$ | 118 | 54 | 0,40 |
| | | $Fe^{2+}$ | 338 | 59 | 1,53 |
| НТРСГ+ТРСГ | 1,15+1,15 | $Ni^{2+}$ | 112 | 56 | 0,42 |
| | | $Fe^{2+}$ | 315 | 62 | 1,60 |

Согласно данным табл. 5, за счет увеличения гидрофильности фильтров на основе НТРСГ возросла селективность (на 15–20%) и адсорбционная емкость (на 10–25%) по ионам $Ni^{2+}$ и $Fe^{2+}$. Представленные результаты носят оценочный характер и подтверждают принципиальную возможность применения ТРГ, полученного по электрохимической технологии, в процессах очистки стоков гальванических производств от катионов металлов.

## ЛИТЕРАТУРА


1. **Тарасевич М.Р.** Электрохимия углеродных материалов. М.: Наука. 1984. 253 с.
2. **Шапранов В.В., Ярошенко А.П., Кучеренко В.А.** // Электрохимия. 1990. Т. 26. № 9. С. 1130–1135.
3. **Тарасевич Ю.И. и др.** // Журнал прикладной химии. 2003. Т. 76. № 10. С. 1619–1624.
4. **Аварбэ Р.Г. и др.** // Журнал прикладной химии. 1996. Т. 69. № 12. С. 2068–2070.
5. **Аварбэ Р.Г. и др.** // Журнал прикладной химии. 1996. Т. 69. № 12. С. 2065–2067.
6. **Тарковская И.А.** Окисленный уголь. Киев: Наукова думка. 1981. 200 с.

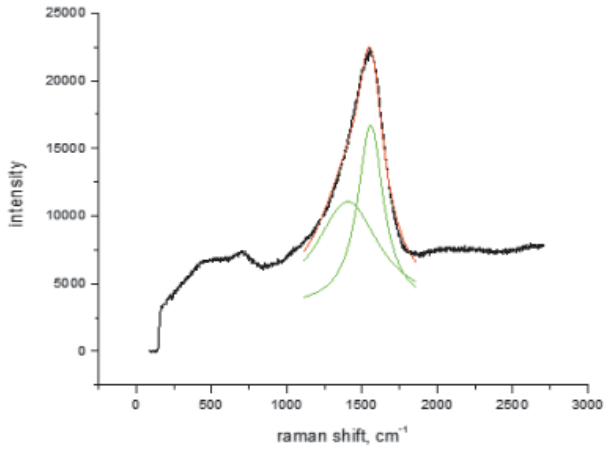



Рис. 1 (Стр. 27, рис. 2). Спектр КРС образца фуллерена с сероуглеродом после снятия давления. Разложение пика на лоренцианы. Пик представляет собой суперпозицию двух линий на частотах 1490 и 1600 см$^{-1}$, что свидетельствует о соответствии этого спектра IV фазе. В области 800 см$^{-1}$ наблюдаются промежуточные моды

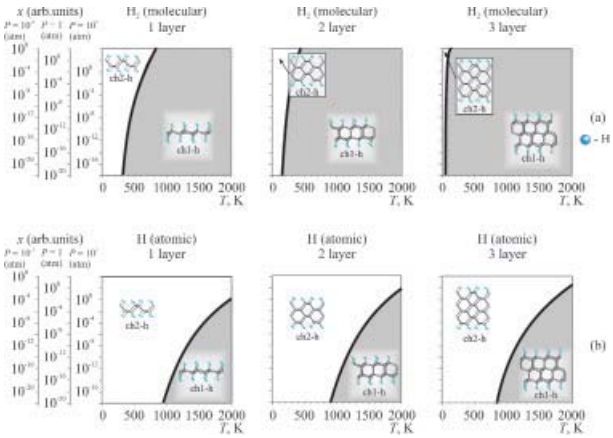


Рис. 3 (Стр. 33, рис. 2). Фазовая диаграмма (x, T) (при внешнем давлении 0,01; 1 и 100 атм) образования одно-, двух- и трехслойных конформеров при функционализации графена: молекулярным водородом (a), атомарным водородом (b)

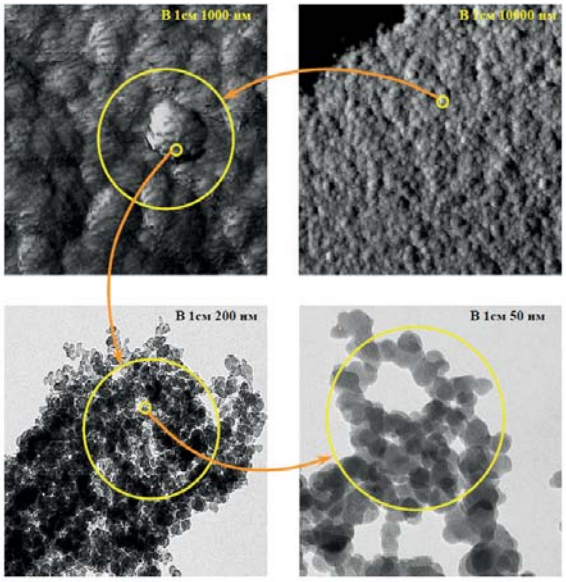



Рис. 5 (Стр. 55, рис. 1). Образец ультрадисперсного углерода в поле зрения сканирующего электронного микроскопа при различном увеличении

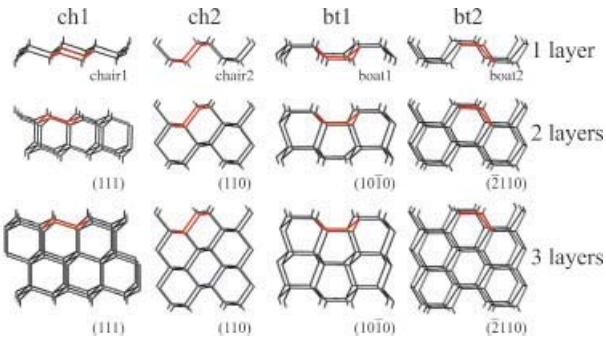



Рис. 2 (Стр. 32, рис. 1). Схема и название функционализированных конформеров одно-, двух- и трехслойного графена, рассматриваемых в данной работе. Циклогексановая структурная единица выделена красным. Однослойный функционализированный графен назван в соответствии в названием конформеров, в то время как sp$^3$-гибридизованные пленки названы в соответствии с ориентацией образованной поверхности

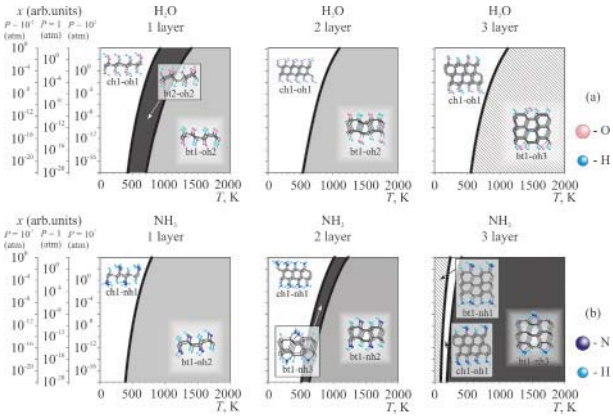


Рис. 4 (Стр. 34, рис. 3). Фазовая диаграмма (x, T) (при внешнем давлении 0,01; 1 и 100 атм) образования одно-, двух- и трехслойных конформеров при функционализации графена: молекулярным водородом (a), атомарным водородом (b)

*а*

*б*

Рис. 6 (Стр. 45, рис. 5). Специальный стенд исследования износостойкости АТП (*а*) и специальная оправка для закрепления исследуемого образца (*б*)

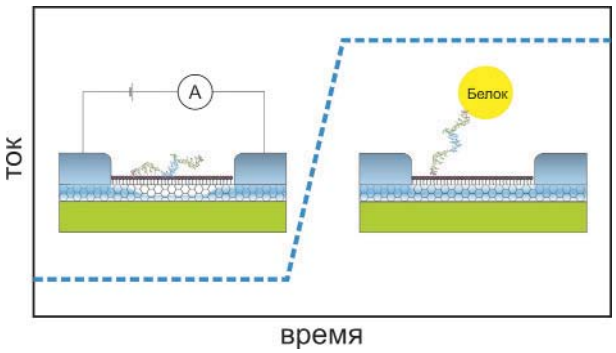
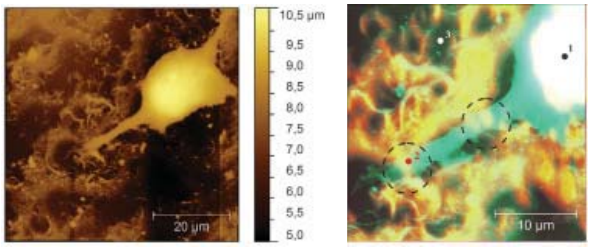
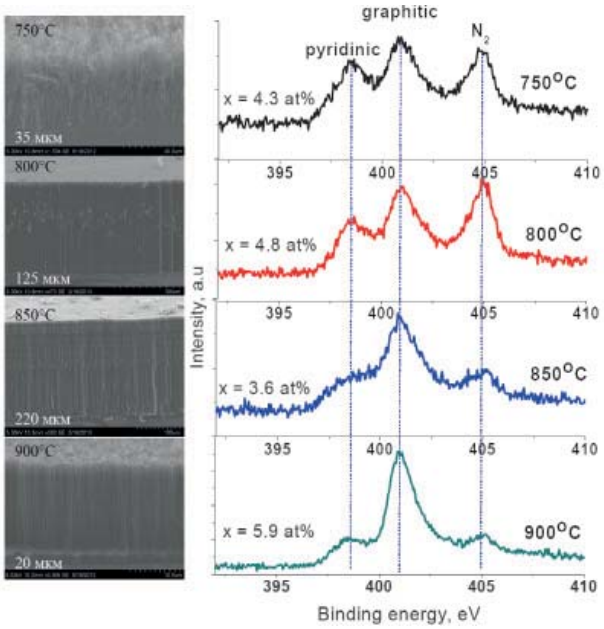



Рис. 7 (Стр. 62, рис. 2). Схема работы аптасенсора на основе одной нанотрубки




*а* *б*

Рис. 8 (Стр. 64, рис. 4). АСМ изображение клетки линии Neuro-2a на поверхности нанотрубок:
*а* – топография, *б* – комбинированное с картой распределения интенсивности сигнала КРС на частоте 2D-пика нанотрубок



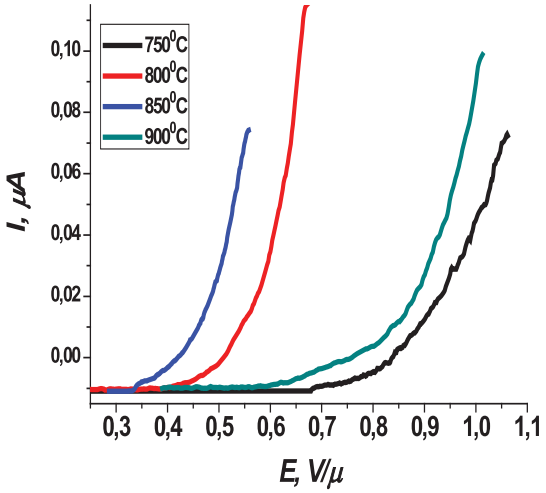




Рис. 9 (Стр. 78, рис. 1). Слева – РЭМ изображения боковой стороны массива $CN_x$ нанотрубок, полученных пиролизом 2 мас.% раствора ферроцена в ацетонитриле при температурах 750°C, 800°C, 850°C, 900°C в течение часа.
В центре – РФЭС N1s спектр $CN_x$ нанотрубок, состоящий из трех компонент, относящихся к пиридиновому, графитовому и молекулярному азоту. X – указывает содержание азота, определенное из обзорного спектра, измеренного при энергии возбуждения 1486,6 eV.
Справа – вольтамперные зависимости полевых катодов из массивов $CN_x$ нанотрубок

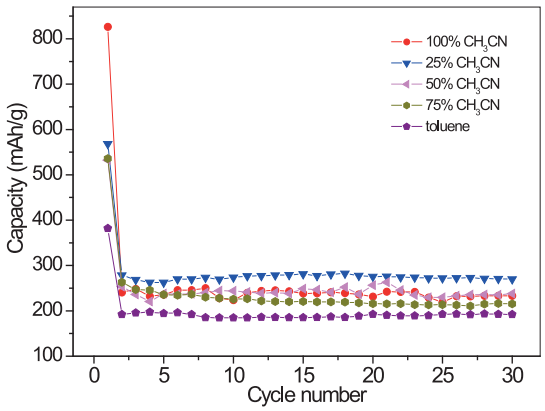



Рис. 10 (Стр. 81, рис. 2). Зависимость удельной ёмкости образцов $CN_x$ нанотрубок, синтезированных из смеси толуола и ацетонитрила при 0%, 25%, 50%, 75% и 100% содержании ацетонитрила, от числа измерений

Рис. 11 (Стр. 118, рис. 1). ТАКМ различной формы

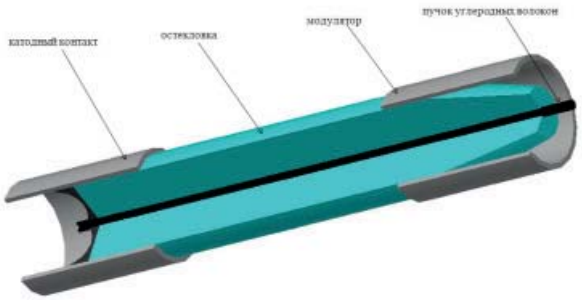



Рис. 12 (Стр. 155, рис. 2). Модель электронной пушки с автоэмиссионным катодом

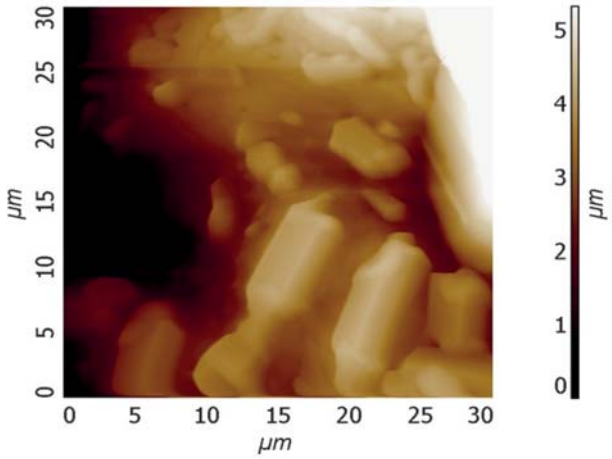



Рис. 13 (Стр. 162, рис. 5). Атомно-силовое изображение поверхности стеклокристаллического покрытия системы $ZrB_2$-$TiSi_2$. Тетрагональная огранка частиц оксидов, сглажена боросиликатной матрицей

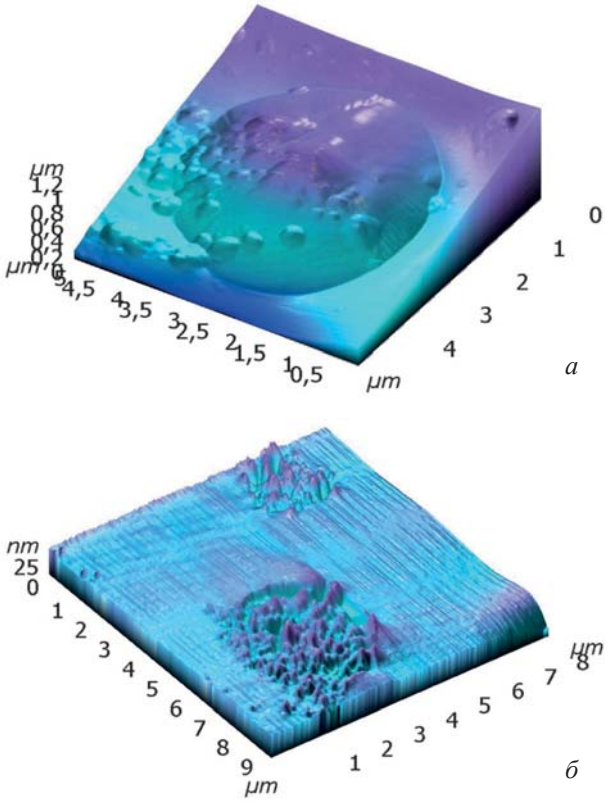



Рис. 14 (Стр. 162, рис. 6). Атомно-силовые изображения поверхности покрытия 70$ZrB_2$-30$MoSi_2$, мол.%, после термообработки 1400°С, 2 ч на воздухе: *а* – газовый пузырь, давящий на стеклопленку из внутреннего объема; *б* – следы на поверхности стекломатрицы после выхода газовых пузырей

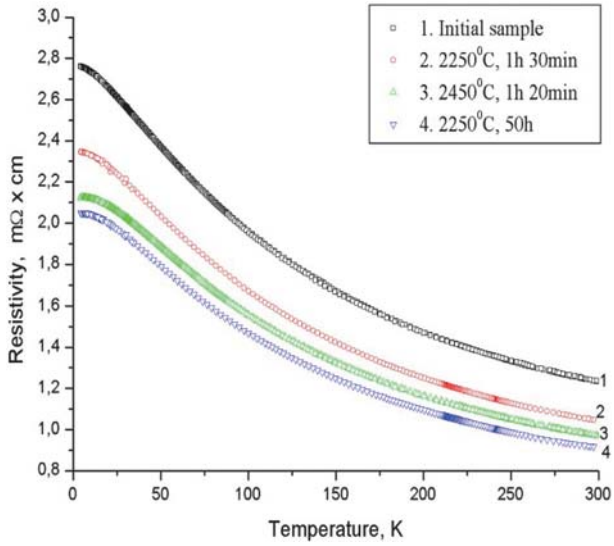



Рис. 15 (Стр. 166, рис.). Температурная зависимость удельного электросопротивления прогретых и непрогретого образцов МПГ-7 [3]

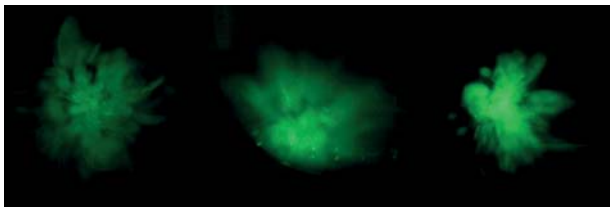


Рис. 16 (Стр. 230, рис. 3). Автоэмиссионные изображения трех типов исследуемых ПАН УВ, полученных при одинаковом эмиссионном токе

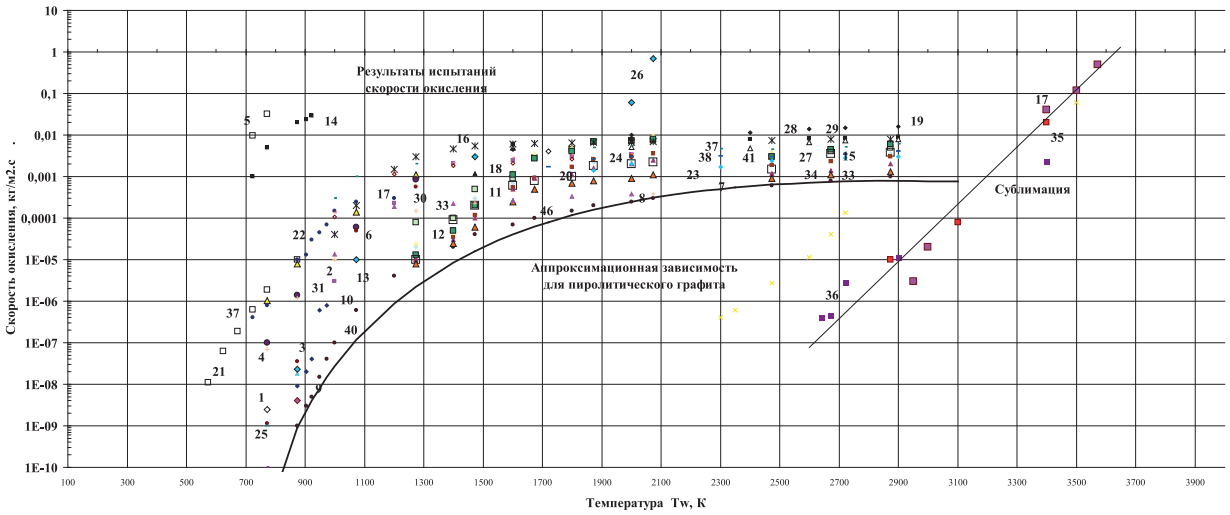



Рис. 17 (Стр. 223, рис. 1). Экспериментальные результаты испытаний скорости окисления УГМ и УУКМ и аппроксимационная зависимость для эталонного материала на базе пиролитического графита

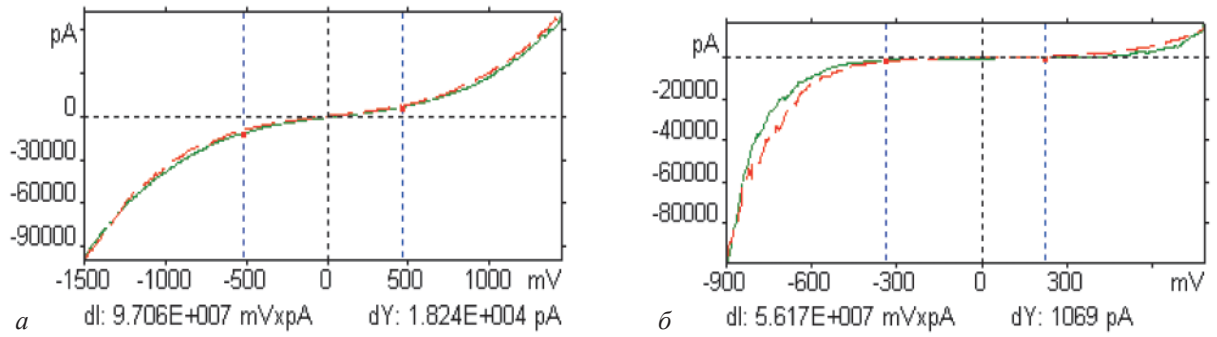
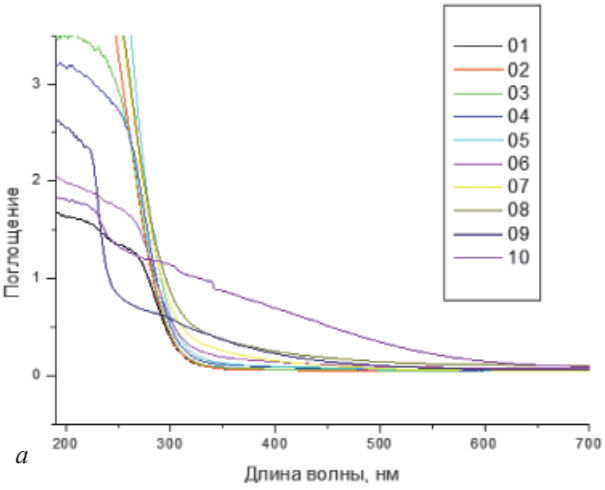



Рис. 18 (Стр. 257, рис. 7). Туннельные ВАХ пленочной системы Cd-ЛЦУ до (*а*) и после (*б*) отжига



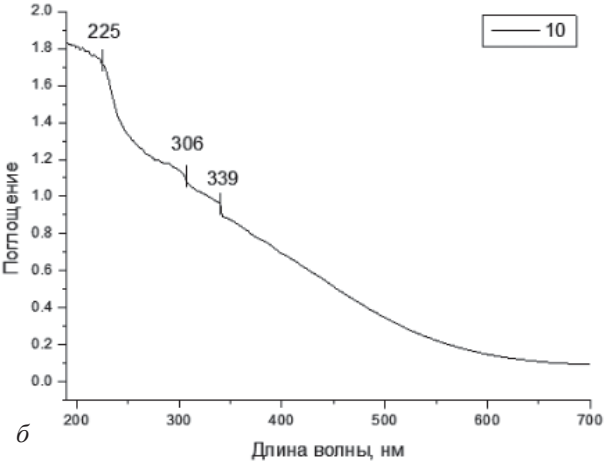




Рис. 19 (Стр. 262, рис. 1). Результаты исследования методом УФ-спектроскопии процесса формирования полисопряженных структур при дегидрохлорировании ХПХВ. Спектры поглощения пленок ХПВХ (*а*): исходной (01) и подвергнутых дегидрохлорированию за разные промежутки времени:
02 – 0,5 мин; 03 – 1 мин; 04 – 3 мин;
05 – 5 мин; 06 – 10 мин; 07 – 20 мин;
08 – 25 мин; 09 – 30 мин; 10 – 30 мин
(без подложки).
Спектр поглощения образца 10 (*б*),
30 мин дегидрохлорирования
(без подложки)

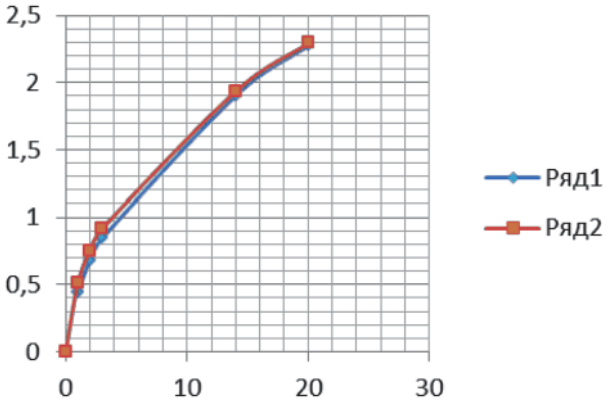



Рис. 20 (Стр. 280, рис. 1). Кривые сорбции влаги исходным (ряд 1) и модифицированным (ряд 2) связующими

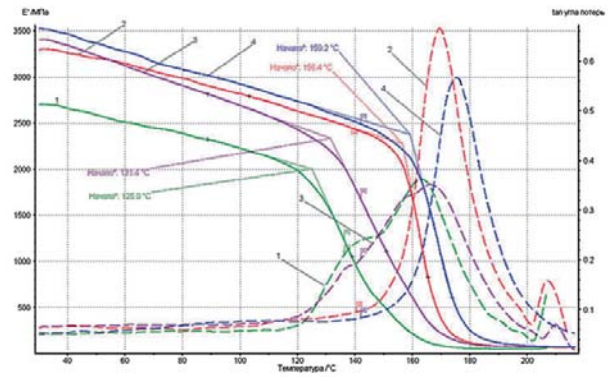
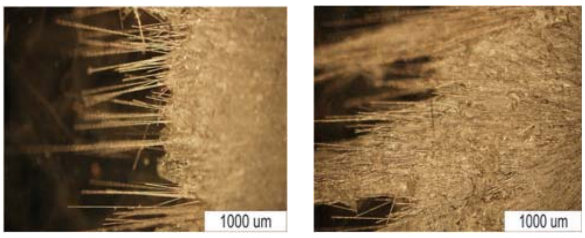


Рис. 21 (Стр. 281, рис. 2). Термомеханические характеристик исходного и модифицированного связующих до (кривые 4, 2 соответственно) и после воздействия факторов тепла и влаги (кривые 1, 3 соответственно)




*а* *б*

Рис. 22 (Стр. 433, рис. 3). Области разрушения образцов КМ, изготовленных из резины и исходного УВ (*а*) и резины и УВ, модифицированного УНТ (*б*)

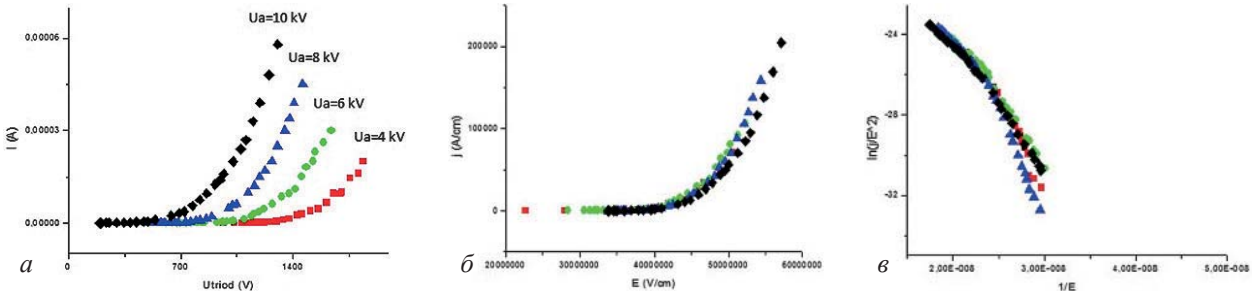



Рис. 23 (Стр. 325, рис. 2). Вольт-амперные характеристики при различных значениях $U_a$ (*а*). Зависимость плотности эмиссионного тока от приложенного поля (*б*). График Фаулера – Нордгейма (*в*)

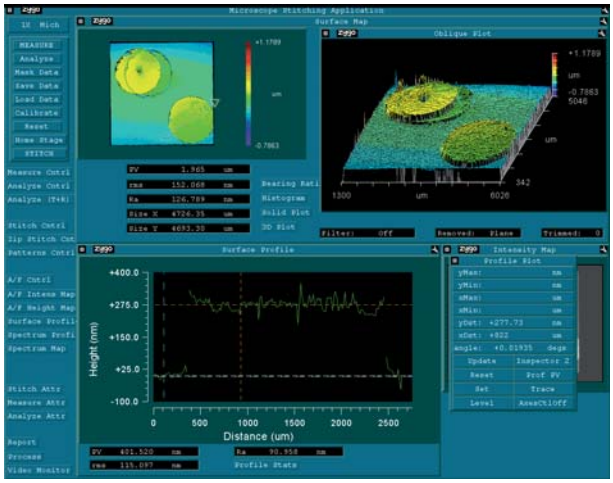



Рис. 24 (Стр. 333, рис. 1). Измерение толщины металлических контактов на монокристаллическом алмазе, выращенном методом CVD

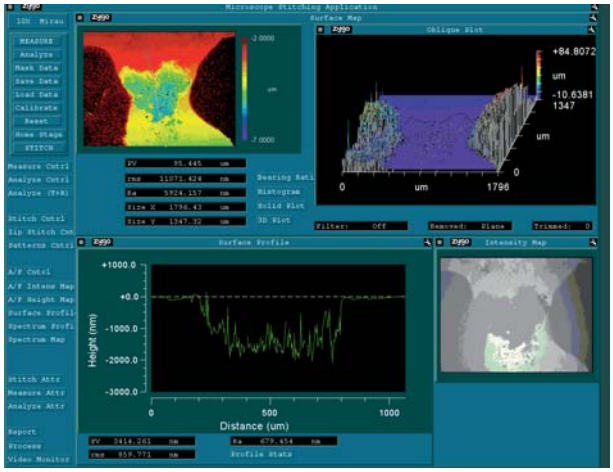



Рис. 26 (Стр. 335, рис. 3). Кратер на поверхности алмазной пластины после нагрева в контакте с Ni в течение 2 ч при температуре 1100°C

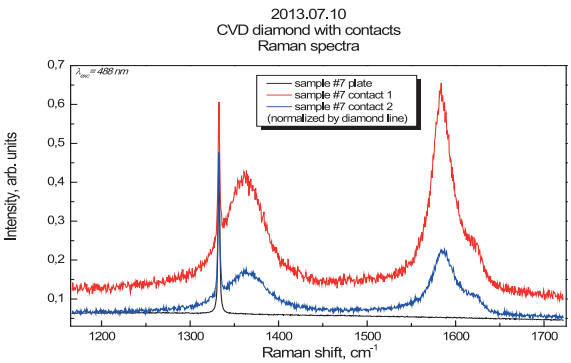



Рис. 25 (Стр. 334, рис. 2). Спектры КР образца: на площадке 1 (красный цвет), площадке 2 (синий) и вдали от площадок (черный цвет)

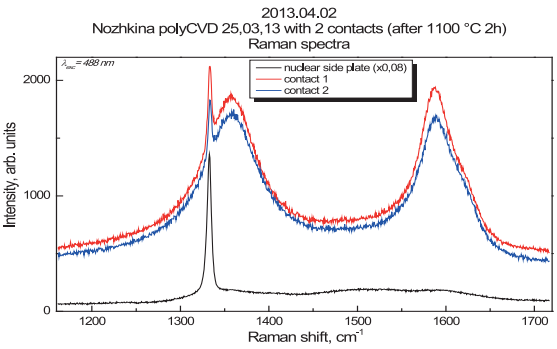



Рис. 27 (Стр. 335, рис. 4). Спектры КР исходной поверхности (без металла, вдали от контактов) – черный спектр; и двух никелевых контактов – синий и красный спектры

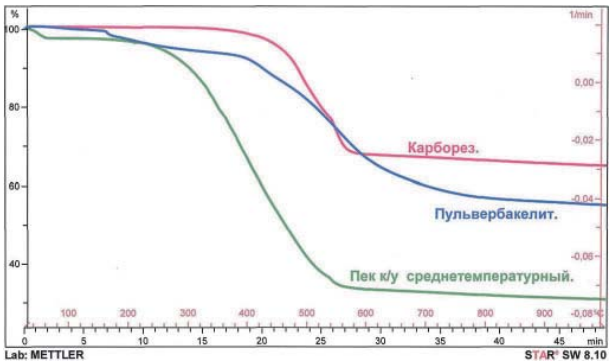



Рис. 28 (Стр. 338, рис. 1). Сравнительный термогравиметрический анализ среднетемпературного пека и добавок к пеку

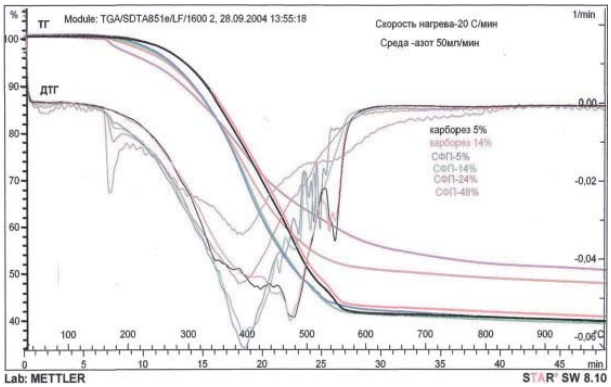



Рис. 29 (Стр. 338, рис. 2). Сравнительный термогравиметрический и дифференциально-термический анализ среднетемпературного пека с добавками CARBOREZ P и пульвербакелита (СФП)

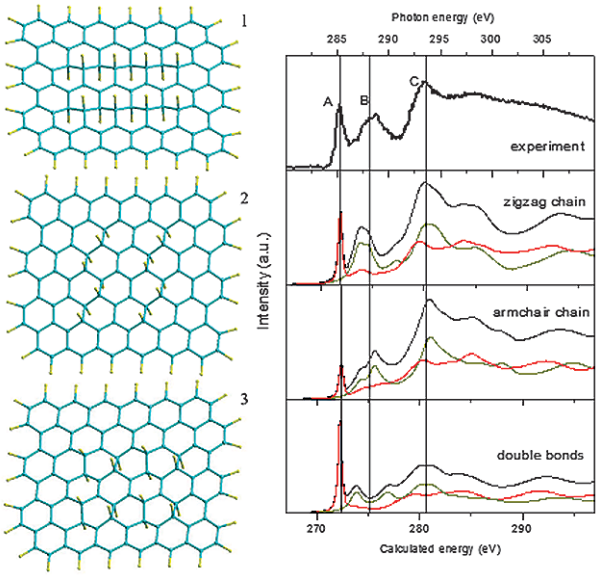
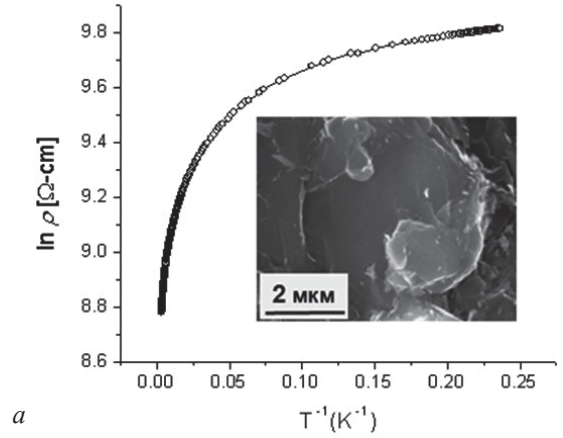
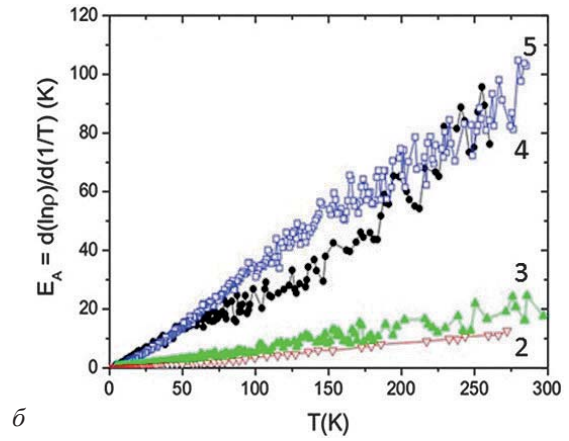



Рис. 31 (Стр. 346, рис. 3). Слева – модели $C_2F$ с зигзагообразными C-C и C-F цепочками (1), с креслообразными цепочками (2) и с двойными связями (3). Справа – экспериментальный NEXAFS спектр, измеренный вблизи CK-края $C_2F$ и теоретические спектры с выделенными вкладами для углеродных цепочек и C-F цепочек, построенные для моделей 1–3




*а*




*б*

Рис. 32 (Стр. 442, рис. 4). Электрофизические характеристики hBCN фазы: *а* – температурная зависимость электрического сопротивления (синтез и спекание при 5 ГПа и 1500°C); *б* – температурная зависимость энергии активации: 2 – синтез и спекание при 5 ГПа, 1100°C; 3 – 7ГПа, 1200°C; 4 – 7ГПа, 1400°C; 5 – 5ГПа, 1500°C

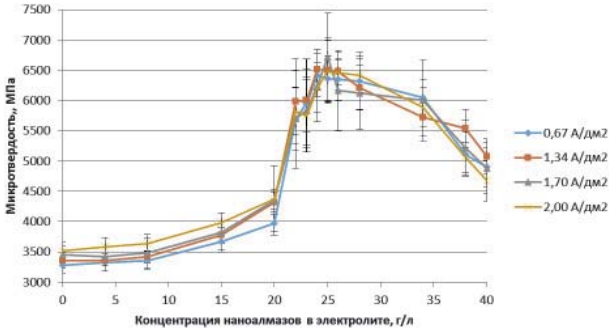
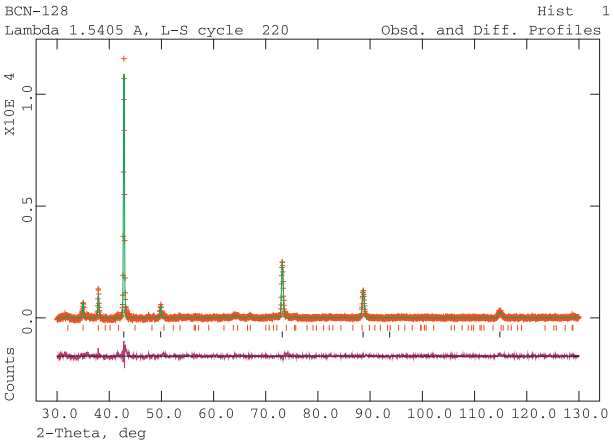
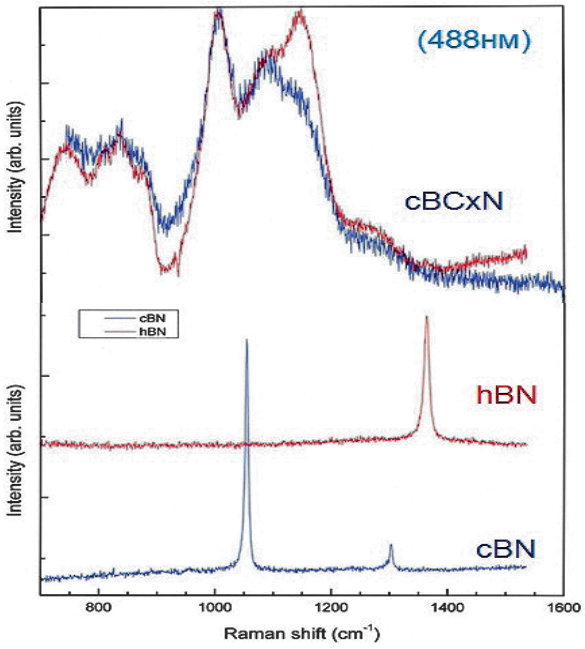



Рис. 30 (Стр. 341, рис. 1). График зависимости микротвердости гальванических никелевых покрытий с наноалмазами от концентрации нанопорошка в электролоите при разных плотностях тока осаждения




*а*




*б*

Рис. 33 (Стр. 443, рис. 6). Анализ гетеро-алмазной BCN фазы: *а* – рентгеновские данные для уточнения структуры; *б* – Рамановские спектры двух образцов $cBC_xN$ фазы и нитрида бора

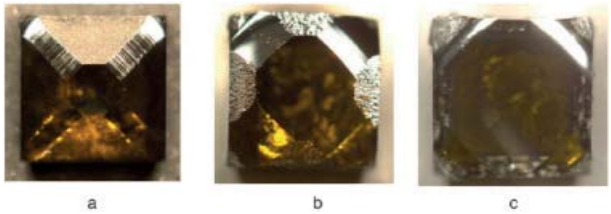



Рис. 34 (Стр. 462, рис. 2). Вид кристалла в результате эпитаксии на подложке пирамидальной формы с отклонением 20° в направлениях <100> пленок толщиной: a) 90 мкм; b) 270 мкм; c) 500 мкм (из работы [3] с сохранением нумерации)

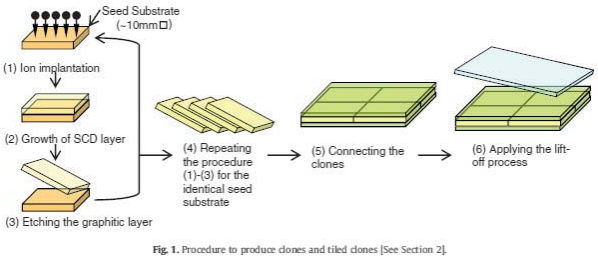



Fig. 1. Procedure to produce clones and tiled clones [See Section 2].

Рис. 35 (Стр. 465, рис. 5). Процедура изготовления клонированных пластинок и «кафельной» составной подложки [7]

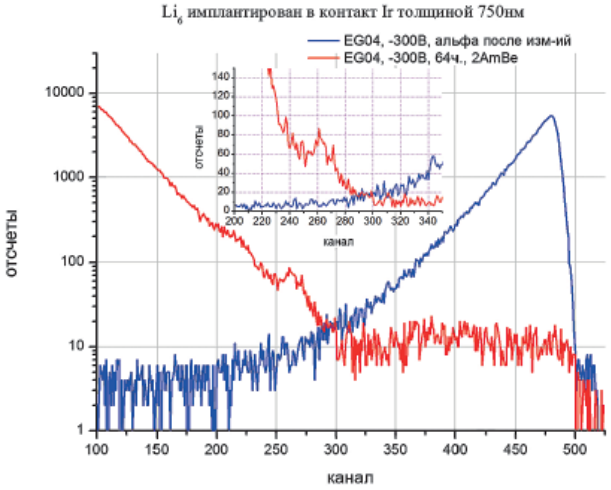



Рис. 36 (Стр. 467, рис.). Спектр отклика детектора EG04, измеренный на AmBe источнике (красная кривая). На рисунке также приведен измеренный спектр с альфа-источника Am-241 (максимальная энергия в пике 5,5 МэВ)

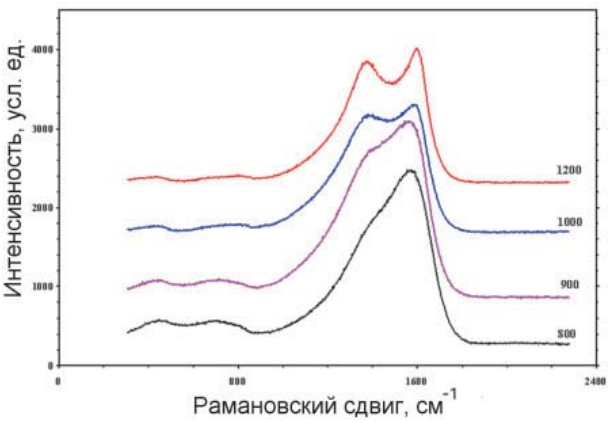



Рис. 37 (Стр. 474, рис. 5). Влияние температуры синтеза на спектр КРС углеродных частиц, полученных из $C_{60}$ после МА (48 ч)

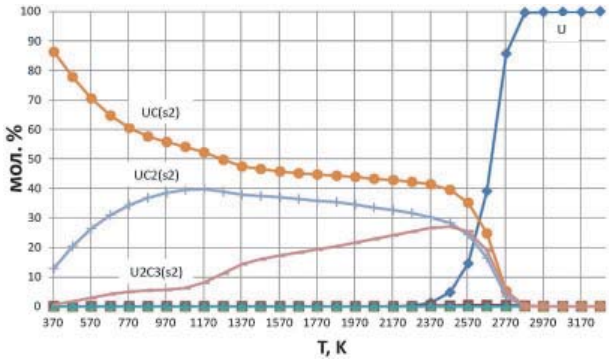



Рис. 38 (Стр. 479, рис. 1). Распределение урана по фазам

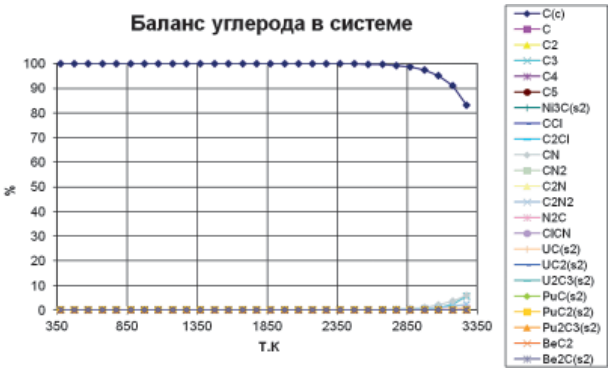



Рис. 39 (Стр. 479, рис. 2). Распределение углерода по фазам

Рис. 40 (Стр. 492, рис. 8). Лабораторный образец АКЛ с бело-голубым спектром свечения

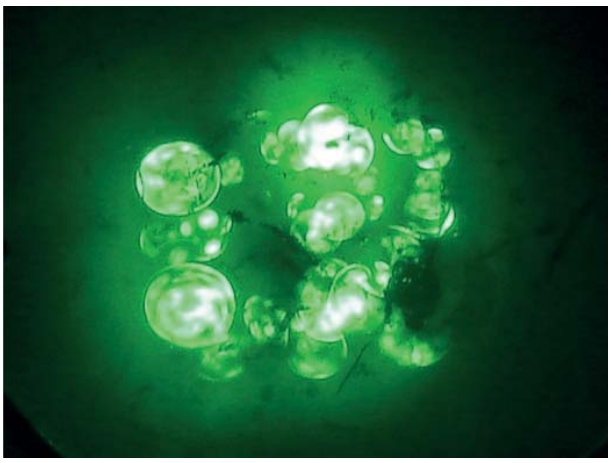


Рис. 41 (Стр. 497, рис. 4). Автоэмиссионное изображение

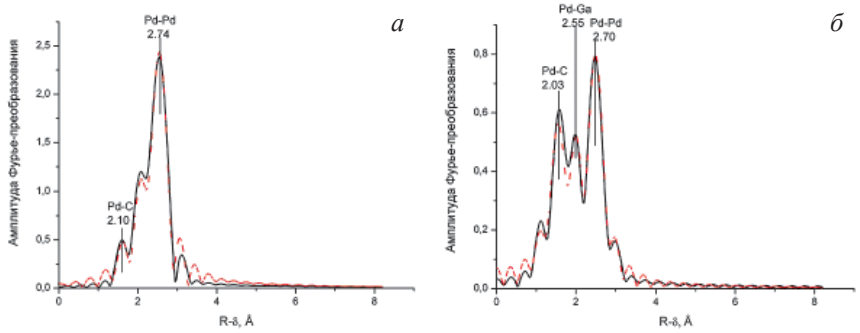



Рис. 42 (Стр. 394, рис. 1). Кривые РРА палладия: для 1% Pd/Сибунит (*а*); для 1% Pd-2,6% Ga/Сибунит (*б*). Сплошной линией показан экспериментальный спектр, пунктирной – модельная кривая

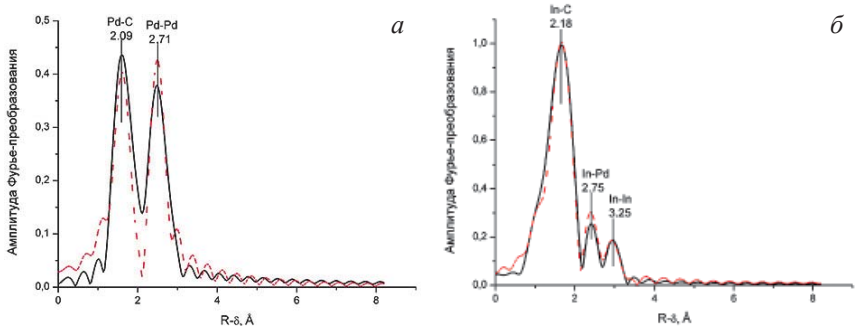



Рис. 43 (Стр. 395, рис. 2). Кривые РРА палладия (*а*) и индия (*б*) для 1% Pd-2,2% In/Сибунит. Сплошной линией показан экспериментальный спектр, пунктирной – модельная кривая

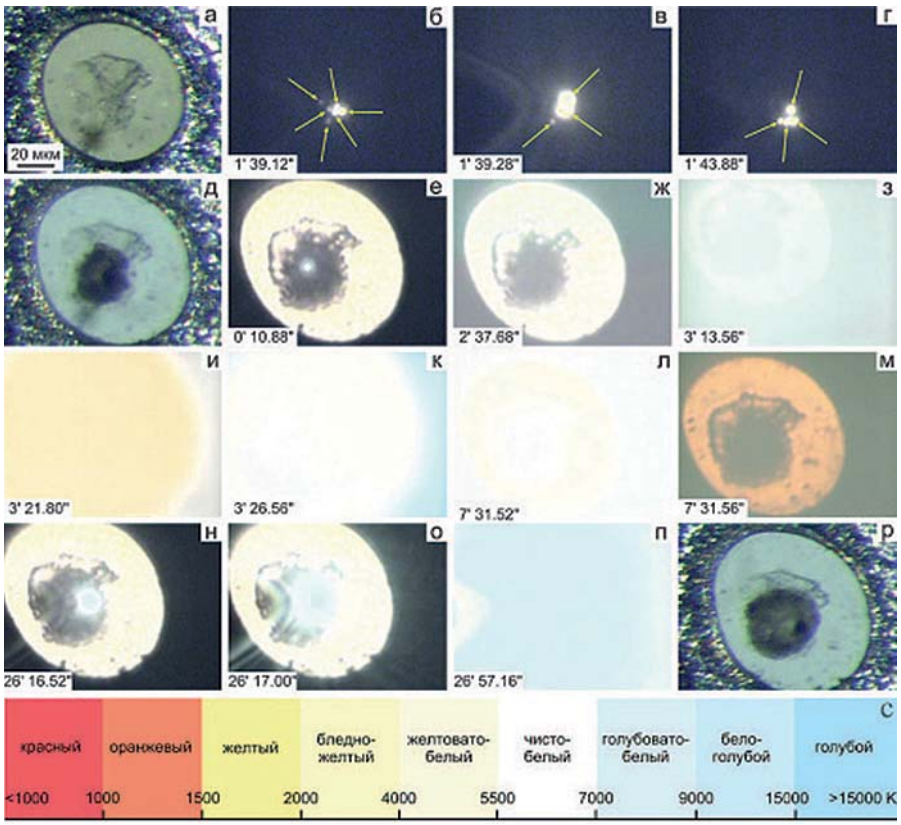



Рис. 44 (Стр. 500, рис. 1). Проявление термической эмиссии в камере алмазных наковален в процессе формирования самородного углерода – из расплава природного магматического кальцита [23].

Снимки а, д, р – изображения кальцита в проходящем неполяризованном свете внутри наковален под давлением 13 ГПа:

а – до лазерного нагрева; д – после первого этапа лазерного нагрева; р – после второго.

Остальные изображения получены из видеозаписи процесса эксперимента с наблюдениями «in situ», время на снимках соответствует продолжительности с момента начала нагрева на этапе с точностью 0,04 с. Снимки приведены последовательно по ходу эксперимента: б–г – первый этап (давление 13 ГПа, лазерный нагрев 1200 К); е–р – второй этап (давление 13 ГПа, лазерный нагрев 2000 К). Цветовые характеристики и контрастность изображений сохранены без дополнительной обработки для возможности сопоставления снимков в естественном виде, слабые вспышки указаны стрелками.

Снимки б–г, и–л, п получены без принудительной подсветки, остальные – при искусственной подсветке лампой накаливания для контроля положения образца и его видимых изменений; с – шкала цветов свечения в зависимости от величины температуры (К) объекта согласно законам Вина и Планка

# АВТОРСКИЙ УКАЗАТЕЛЬ


Абрамов О.Н. 20
Абрамов П.А. 268
Авдеев В.В. 206, 274, 498
Агафонов С.С. 470
Агхамохаммадигалехджуги М. 22
Александрова Л.И. 42
Алексеев М.В. 26, 373, 417
Алексеев С.Г. 478
Амиров Р.Х. 481
Амосов В.Н. 466
Анаников В.П. 363
Ананьина О.Ю. 270
Андрейков Е.И. 29
Аношкина Е.А. 392
Антипина Л.Ю. 32
Апухтина Т.Л. 20
Арбузов А.Б. 261, 413
Арефьева И.В. 35
Архангельский И.В. 36, 259
Асанов И.П. 131, 343
Аскаров Р.Т. 38
Афанасьева Н.А. 365
Ашкинази Е.Е. 42
Баньковская И.Б. 48
Барбин Н.М. 478
Барков Л.А. 181, 386
Бейлина Н.Ю. 53, 294
Бервено А.В. 58
Бервено В.П. 58
Бланк В.Д. 26, 118, 129, 265, 340, 373, 374, 417
Бобринецкий И.И. 60
Богданов Р.К. 42
Большаков В.А. 279
Бормашов В.С. 129
Брусенцов В.А. 245
Бубненков И.А. 66, 69, 71, 74
Буга С.Г. 129
Булушева Л.Г. 77, 131, 268, 343
Булычев Б.М. 82
Бучнев Л.М. 92, 94, 95
Ваганов В.Е. 169
Валевин Е.О. 279
Валинурова Э.Р. 84
Варламова Т.В. 86
Вербец Д.Б. 92, 94, 95
Вершкова Е.А. 97
Витязь П.А. 99, 107
Войт А.В. 170
Волков А.П. 129
Гаврилова Н.В. 74
Гаврилюк А.О. 58
Галимов Д.М. 86, 397
Галкина М.Е. 114, 367
Гамзелева Т.В. 107
Гаргин В.Г. 42
Гатитулин М.Н. 116
Гаязов Р. 374
Герасимов В.Ф. 118
Герус Ж.В. 367
Гилязова И.Р. 124
Голованов А.В. 129
Гончаров А.В. 499
Гусельников А.В. 131
Данилов Е.А. 95, 163
Диденко Н.А. 170
Дмитриев А.В. 133, 138
Дравин В.А. 466
Дроздов В.А. 261, 413
Дроздова Е.И. 470
Дунаев А.В. 290
Дыскина Б.Ш. 143
Евдокимов Д. 373
Евлашин С.А. 454, 466
Евтухова Т.Е. 365
Екимов Е.А. 470
Елисеев В.С. 413
Емельянова Т.Ю. 214
Ерохин С.В. 146
Ерошенко В.Д. 147, 152
Ерошкин П.А. 154
Ефименко Л.П. 159
Жедаева В.Г. 163
Жеребцов Д.А. 397
Жмуриков Е.И. 166
Жуков Л.А. 386
Жукова Е.А. 302, 430
Журавлёв В.В. 118
Забудьков С.Л. 167, 445, 505
Заведеев Е.В. 466
Закора А.П. 42
Закревская Л.В. 169
Захаров Е.С. 86
Звонарев Е.В. 190
Земскова Л.А. 170
Зиатдинов А.М. 172, 327, 382

Зибров И.П. 439
Иванов А.В. 179
Иванов В.А. 181
Иванов Л.А. 118
Иванова Л.Р. 357
Иващенко О.В. 413
Иким М.И. 187
Ильющенко А.Ф. 99, 190, 196
Ионов С.Г. 206, 259
Исакаев Э.Х. 481
Кабанова Т.В. 143
Казённов Н.В. 211, 302, 430
Калашник А.В. 259
Караева А.Р. 211, 302, 430
Качанова А.В. 411
Кашкина Л.В. 214
Квашнин А.Г. 131, 216, 219
Квашнина Ю.А. 219
Кириченко А.Н. 26, 118, 238, 373, 374, 417
Кирьян И.М. 376
Киселькова Д.М. 307
Клевченя Д.И. 365
Кодолов В.И. 220
Кокшина А.В. 255
Колесников С.А. 222
Колесов В.В. 232
Коловертнов Д.В. 48
Колодяжный А.Ю. 229, 487
Колпаков А.Я. 114, 367
Коморный А.А. 196
Кондратьев А.М. 348
Кондрашов С.В. 232, 279
Конов В.И. 42
Корепанов В.И. 388
Корешкова А.А. 468
Корженевский А.П. 196
Корнейчук С.А. 187
Корниенко Л.А. 357
Корниенко Н.Е. 238, 245
Костиков В.И. 332
Кочаков В.Д. 255
Кочубей Д.И. 392
Кошелев Ю.И. 66, 69, 71, 74
Кошина Н.А. 259
Кравчук К.С. 434
Краснов В.В 409
Краснова А.Г. 255
Кривцун В. 374
Кряжев Ю.Г. 261, 413
Кудашева Ф.Х. 84
Кузнецов В.П. 411
Кузнецова Н.Ю. 445
Кульбачинский В.А. 82
Кульницкий Б.А. 26, 265, 373, 374, 417
Кураков Ю.И 275, 277
Куреня А.Г. 77, 268
Кучина И.Ю. 285
Лаптев А.И. 332
Лесюк В.С. 143
Лихолобов В.А. 261, 413
Лунин Р.Г. 82
Лучихина В.С. 475
Львова Е.С. 147
Львова Н.А. 270
Лясова А.Е. 86
Макаренко И.В. 36
Макарова О.Э. 272
Макарова Т.Л. 343
Максимова Н.В. 179, 274
Малахо А.П. 179
Маликов И.Н. 275, 277
Малинина Ю.А. 69
Манкусова А. 367
Манохин С.С. 367
Мараховский П.С. 279
Маркова Л.В. 107
Мартовицкий В.П. 454
Мартыненко Е.С. 261
Масленников И.И. 283, 434
Маслов А.Л. 285, 341
Матвеев А.В. 290
Медведев В. 374
Медведева М.В. 167, 409
Мельнийчук Ю.А. 42
Меркулова Ю.И. 279
Мещанинов С.А. 466
Мизитов Е.Л. 294
Мирзоев В.Р. 411
Митберг Э.Б. 211, 302
Михайлина А.А. 298
Момот А.И. 245
Морданов С.В. 133
Мордкович В.З. 211, 302, 340, 373, 430
Москалев И.В. 29, 307
Мубояджян С.А. 348
Мурашко В.И. 196
Навольский П.В. 375

Нгуен Суан Т. 357
Неверная О.Г. 468
Негуторов Н.В. 124, 312
Немцев Г.Е. 466
Нечаев Ю.С. 316
Нидеккер Л.Г. 324
Николаева А.В. 163
Николенко Ю.М. 170, 327
Новичков В.Ю. 411
Ножкина А.В. 332
Нонишнева Н.П. 337
Овсянников Д.А. 340
Овчинникова М.С. 285, 341
Окотруб А.В. 77, 131, 268, 343
Онуфриев С.В. 348
Орехов Н.Д. 353
Орехов Т.В. 66, 69, 71, 74
Осипов В.А. 190
Павленко Е.Л. 245
Панин С.В. 357
Панфилова М.Н. 332
Пенцак Е.О. 363
Пережогин И.А. 265, 373, 374, 417
Перфилов С.А. 340, 373
Петраковская Э.А. 214
Петров И.В. 196
Петровых А.П. 307
Петрунин С.Ю. 169
Петюшик Е.Е. 99, 190, 365
Пивоваров Г.И. 118
Пинаков Д.В. 343
Пинчук Т.И. 365
Подкопаев С.А. 419
Поздняков А.А. 340
Полтаранин М.А. 357
Полушин Н.И. 285, 341
Поплавский А.И. 114, 367
Попов М.Ю. 26, 340, 373, 374, 417
Потапова Г.Ф. 187
Потапова И.Н. 470
Протасова О.В. 261
Прохоров В.М. 340
Прохоров С.В. 169
Пугачев К.Э. 159
Пучков С.В. 375
Пыхова Н.В. 124, 312
Ральченко В.Г. 42, 332
Раппенглюк М.А. 499
Рауфов А.С. 487
Рачковский А.С. 167, 445
Редькин А.Н. 388
Решетов В.Н. 283
Родионов Н.Б. 466
Родионов Р.Н. 466
Рожкова Н.Н. 298
Романенков В.Е. 365
Рудь А.Д. 238, 376
Русский В.С. 196
Савватимский А.И. 348
Саенко Н.С. 382
Сазонова М.В. 159
Самодурова М.Н. 181, 386
Самойлов В.М. 163
Сарайкин В.В. 466
Сарычев Г.А. 407
Сафаров Л.Ф. 29
Северов А.Н. 66
Седловец Д.М. 388
Сенють В.Т. 107
Сергеев Д.В. 92, 94, 95
Сидоров В.А. 439
Сидоров Д.В. 20
Сидорова С.В. 375
Сиротинкин В.П. 470
Словоохотов Ю.Л. 481
Смирнов А.В. 255
Смирнов Г.В. 196
Смирнов Г.О. 411
Смирнова Н.В. 147, 152
Смирнова Н.С. 392
Смолякова К.Р. 397
Смолянский А.С. 187
Смыслов А.И. 92, 94, 95
Соколов А.Н. 42
Солдатов А.В. 470
Солдатов А.И. 38, 97, 403
Соловьянчик Л.В. 232
Солодовниченко В.С. 261
Сорокин О.Ю. 69
Сорокин П.Б 32, 146, 216, 219
Сорокина Н.Е. 274, 498
Сорокина Т.П. 32
Ставрев С.Я. 406
Стасюк Л.Ф. 42
Стебелева О.П. 214
Стегайлов В.В. 353
Степарева Н.Н. 66, 69
Стороженко П.А 20
Судник Л.В. 196

Супрун М.В. 42
Тананаев И.Г. 407
Тарелкин С.А. 129
Терентьев Д.И. 478
Тимофеева Н.В. 409
Ткач В.Н. 42
Толочко Б.П. 413
Торощина Н.В. 411
Тренихин М.В. 392, 413, 439
Тринеева В.В. 220
Трофимова Н.Н. 66, 163
Тур В.А. 343
Тюкалова Е.В. 26, 374, 417
Тюменцев В.А. 419
Уракаев Ф.Х. 424
Урванов С.А. 430
Усеинов А.С. 283, 434
Фазлитдинова А.Г. 419
Филиппова В.П. 316
Филоненко В.П. 439
Финаенов А.И. 167, 409, 445
Финаенова Э.В. 505
Фионов А.С. 232
Фокин В.П. 290
Хаджийский Ф. 374
Хайдаров Б.Б. 152
Хасков М.А. 447
Хейфец М.Л. 107
Хмельницкий Р.А. 454, 460, 466
Хомич А.М. 332
Храмкова В.А. 20
Целуйкин В.Н. 468
Целуйкина Г.В. 468
Цырульников П.Г. 392
Чалых А.С. 114
Чеблакова Е.Г. 66, 69, 71, 163
Чепенко А.И. 114
Чернобай А.П. 118
Черногорова О.П. 470
Чесноков В.В. 475
Чехова Г.Н. 343
Чичикова Т.О. 214
Чичкань А.С. 475
Шавалеев М.Р. 478
Шавелкина М.Б. 481
Шаталова Т.Б. 481
Шведкова А.К. 279
Швецов А.А. 66, 69
Шешин Е.П. 35, 154, 229, 272, 487, 496
Шляпин Д.А. 392
Шонгалова А.К. 114
Шорникова А.Л. 496
Шорникова О.Н. 498
Шульженко А.А. 42
Шумилова Т.Г. 499
Эйсмонт З.В. 92, 94, 95
Юрков Г.Ю. 232, 279
Яковлев А.В. 505
Яковлева Е.В. 505
Яров Б.А. 181
Billups W.E. 216