

**Международная конференция молодых ученых,  
работающих в области углеродных материалов**

## **СБОРНИК ТЕЗИСОВ ДОКЛАДОВ**

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

Сборник тезисов докладов Международной конференции молодых ученых, работающих в области углеродных материалов. Москва, Троицк: Тровант, 2017 – 162 с.

**ISBN 978-5-89513-418-4**

## **ОРГАНИЗАТОРЫ И СПОНСОРЫ**

Министерство образования и науки Российской Федерации

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

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

ЗАО «УНИХИМТЕК»

АО «Научно-исследовательский институт конструкционных материалов  
на основе графита» (АО «НИИГрафит»)

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

## СОСТАВ

Организационного комитета по проведению Международной конференции молодых ученых, работающих в области углеродных материалов

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. Троицк
- 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:

- ВИТЯЗЬ  
Пётр Александрович – академик НАН Беларуси, г. Минск
- ВОЛОДИН  
Алексей Михайлович – генеральный 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. Троицк
- ДУДАКОВ  
Валерий Борисович – АО «ВНИИАЛМАЗ», г. Москва
- ДУДОЧКИН  
Владимир Евгеньевич – глава городского округа Троицк в г. Москве
- ЗАЙЦЕВ  
Павел Александрович – к.т.н., генеральный директор ФГУП «НИИ НПО «Луч», г. Подольск
- КОМИССАР  
Олег Николаевич – к.т.н., заместитель генерального директора по науке и развитию АО «ОНПП «Технология» им. А.Г. Ромашина», г. Обнинск
- КОСТИКОВ  
Валерий Иванович – чл.-корр. РАН, член Правления Общероссийской общественной организации специалистов в области углерода и углеродных материалов «Углеродное общество», МИСиС, г. Москва
- ЛУНИН  
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

- МАТВЕЕВ  
Сергей Юрьевич – директор Департамента науки и технологий  
Минобрнауки РФ, г. Москва
- НОВИКОВ  
Николай Васильевич – академик НАН Украины, почётный директор Института  
сверхтвёрдых материалов им. В.Н. Бакуля  
Национальной академии наук Украины
- ОРЫЩЕНКО  
Алексей Сергеевич – д.т.н., генеральный директор ФГУП «ЦНИИ КМ  
«Прометей» НИЦ «Курчатовский институт»,  
г. Санкт-Петербург
- ПАРХОМЕНКО  
Юрий Николаевич – д.ф.-м.н., профессор, научный руководитель  
АО «Гиредмет», г. Москва
- ПЛАТОНОВА  
Галина Викторовна – советник президента АК «АЛРОСА» (ПАО), г. Мирный
- ЧААДАЕВ  
Александр Сергеевич – вице-президент по инновациям – директор института  
«Якутнипроалмаз» АК «АЛРОСА» (ПАО), г. Мирный
- ЧОБАНЯН  
Владимир Аршалуйсович – академик РАН, АО «Петровский НЦ «Фугас»,  
г. Москва

## СОСТАВ

Программного комитета по проведению Международной конференции молодых ученых,  
работающих в области углеродных материалов

Сопредседатели:

ПРОХОРОВ – к.ф.-м.н., ФГБНУ ТИСНУМ, г. Москва  
Вячеслав Максимович

БЕЙЛИНА – д.т.н., зам. руководителя Московского регионального  
Наталья Юрьевна отделения Общероссийской общественной организации  
специалистов в области углерода и углеродных  
материалов «Углеродное общество», АО «НИИГрафит»,  
г. Москва

Члены Программного комитета:

БУБНЕНКОВ – д.т.н., АО «НИИГрафит», г. Москва  
Игорь Анатольевич

БУЛЬЧЕВ – д.х.н., химический факультет МГУ им.  
Борис Михайлович М.В. Ломоносова, г. Москва

ИОНОВ – к.ф.-м.н., ЗАО «Унихимтек», г. Москва  
Сергей Геннадьевич

НОЖКИНА – д.т.н., АО «ВНИИАЛМАЗ», г. Москва  
Алла Викторовна

# СОДЕРЖАНИЕ

|   |           |
|---|-----------|
| <b>Абатуров А.Л., Кисельков Д.М., Москалев И.В., Петровых А.П.</b><br><b>ИССЛЕДОВАНИЕ ЗАКОНОМЕРНОСТЕЙ ПРОЦЕССА</b><br><b>ТЕРМООКИСЛИТЕЛЬНОЙ МОДИФИКАЦИИ</b><br><b>СЛАНЦЕВЫХ МАСЕЛ СШИТЫМИ СТРУКТУРАМИ .....</b>   | <b>14</b> |
| <b>Агеева Е.А., Жукова Е.А., Караева А.Р., Соломоник И.Г., Мордкович В.З.</b><br><b>ДЕМЕТАЛЛИЗАЦИЯ УГЛЕРОДНЫХ НАНОТРУБОК</b><br><b>ПУТЕМ ЖИДКОФАЗНОГО И ГАЗОФАЗНОГО ОКИСЛЕНИЯ .....</b>   | <b>16</b> |
| <b>Алексеев А.М., Образцов А.Н.</b><br><b>ОСОБЕННОСТИ ПРОЦЕССА РОСТА КРИСТАЛЛА АЛМАЗА</b><br><b>ПРИ ОСАЖДЕНИИ В ПЛАЗМЕ РАЗРЯДА ПОСТОЯННОГО ТОКА .....</b>   | <b>18</b> |
| <b>Алексенко В.О., Нгуен Дык Ань, Панин С.В., Корниенко Л.А., Иванова Л.Р.</b><br><b>ЭФФЕКТИВНОСТЬ ВВЕДЕНИЯ УГЛЕРОДНЫХ</b><br><b>НАНОВОЛОКОН/НАНОТРУБОК В ФОРМИРОВАНИИ</b><br><b>ФИЗИКО-МЕХАНИЧЕСКИХ И ТРИБОТЕХНИЧЕСКИХ</b><br><b>ХАРАКТЕРИСТИК ПОЛИМЕРНЫХ КОМПОЗИТОВ</b><br><b>НА ОСНОВЕ ТЕРМОПЛАСТИЧНЫХ МАТРИЦ СВМПЭ И ПЭЭК .....</b> | <b>19</b> |
| <b>Бейлина Н. Ю., Петров А.В.</b><br><b>ОСОБЕННОСТИ РАЗРАБОТКИ ТРЕБОВАНИЙ</b><br><b>К ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИМ СВОЙСТВАМ,</b><br><b>НОРМАТИВНЫМ ПОКАЗАТЕЛЯМ КАЧЕСТВА</b><br><b>И ОФОРМЛЕНИЮ ТЕХНИЧЕСКОЙ ДОКУМЕНТАЦИИ</b><br><b>ДЛЯ КОКСОВ ИЗ МОДИФИЦИРОВАННЫХ ГУДРОНОВ .....</b>   | <b>21</b> |
| <b>Богданов Д.Г., Богданов А.С., Плотников В.А., Макаров С.В.</b><br><b>СТРУКТУРА ЧАСТИЦЫ ДЕТОНАЦИОННОГО НАНОАЛМАЗА .....</b>   | <b>23</b> |
| <b>Бондаренко С.А., Сорокин Б.П., Сорокин П.Б.</b><br><b>АВ ІНІТІО ІССЛЕДОВАНИЯ ФАЗОВОГО ПРЕВРАЩЕНИЯ</b><br><b>В СИСТЕМЕ ТВЁРДЫХ РАСТВОРОВ <math>AlN-Al_{1-x}Sc_xN-ScN</math> .....</b>   | <b>25</b> |
| <b>Боровский Г.В., Зайцев И.В., Негинский Е.А., Отт О.С., Хачикян Е.А.</b><br><b>ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССА БУРЕНИЯ ТВЁРДЫХ</b><br><b>ГОРНЫХ ПОРОД ИНСТРУМЕНТОМ</b><br><b>С АЛМАЗНО-ТВЕРДОСПЛАВНЫМИ ПЛАСТИНАМИ .....</b>   | <b>26</b> |
| <b>Бредихина А.С., Кульницкий Б.А., Пережогин И.А.,</b><br><b>Лазарева Е.С., Караева А.Р., Мордкович В.З.</b><br><b>СТРУКТУРНЫЕ ОСОБЕННОСТИ ЧАСТИЦ ЖЕЛЕЗА</b><br><b>ВНУТРИ УГЛЕРОДНЫХ НАНОТРУБОК .....</b>  | <b>30</b> |
| <b>Бутюто М.Д., Гладких Е.В.</b><br><b>ТЕХНИКА И УСТРОЙСТВО ДЛЯ ПОЛИРОВКИ КРИВОЛИНЕЙНЫХ</b><br><b>МОНОКРИСТАЛЛИЧЕСКИХ АЛМАЗНЫХ ПОВЕРХНОСТЕЙ .....</b>   | <b>32</b> |

|  |           |
|--|-----------|
| <b>Грубова А.А., Кудряшов А.В., Чадаев Н.Н., Шешин Е.П.<br/>ИНЖЕКТОР СВОБОДНЫХ ЭЛЕКТРОНОВ<br/>НА ОСНОВЕ АВТОКАТОДОВ ИЗ УГЛЕРОДНЫХ МАТЕРИАЛОВ .....</b>   | <b>34</b> |
| <b>Доронин М.А., Терентьев С.А.<br/>ИССЛЕДОВАНИЕ АНИЗОТРОПИИ ИЗНОСА СИНТЕТИЧЕСКОГО<br/>АЛМАЗА В ПРОЦЕССЕ МЕХАНИЧЕСКОЙ ОБРАБОТКИ .....</b>  | <b>36</b> |
| <b>Емельянова Т.Ю., Кашкина Л.В., Петраковская Э.А., Стебелева О.П.<br/>ЭПР-ИССЛЕДОВАНИЕ КАНСКО-АЧИНСКОГО<br/>БУРОГО УГЛЯ ПОСЛЕ СВЧ-ВОЗДЕЙСТВИЯ .....</b>  | <b>38</b> |
| <b>Ерохин С.В., Сорокин П.Б., Якобсон Б.И.<br/>ИССЛЕДОВАНИЕ ХИМИЧЕСКИ ИНДУЦИРОВАННОГО<br/>ФАЗОВОГО ПЕРЕХОДА МНОГОСЛОЙНОГО ГРАФЕНА В АЛМАЗ .....</b>  | <b>40</b> |
| <b>Жарченкова М.И., Перфилов С.А., Поздняков А.А., Бланк В.Д.<br/>ПОЛУЧЕНИЕ ВЫСОКОПРОЧНОГО И ПЛАСТИЧНОГО МАТЕРИАЛА НА<br/>ОСНОВЕ ВОЛЬФРАМА МЕТОДОМ ЭЛЕКТРОИСКРОВОГО СПЕКАНИЯ .....</b>   | <b>42</b> |
| <b>Журавлев В.В., Дудаков В.Б., Герасимов В.Ф.<br/>РАЗРАБОТКА ПРОМЫШЛЕННОГО СПОСОБА<br/>ПОЛУЧЕНИЯ ГРАФЕНА (ГРФ) .....</b>  | <b>43</b> |
| <b>Журавлев В.В., Дудаков В.Б., Губин С.П., Ткачев С.В., Корнилов Д.Ю.,<br/>Полушин Н.И., Герасимов В.Ф.<br/>ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ ДИСПЕРСИОННЫХ<br/>ДОБАВОК (ОКСИДА ГРАФЕНА – ОГ45)<br/>НА ИЗМЕНЕНИЕ МЕХАНИЧЕСКИХ СВОЙСТВ ОБРАЗЦОВ<br/>ИЗ СПЕЧЁННЫХ АЛЮМИНИЕВЫХ ПОРОШКОВ (САП) .....</b> | <b>44</b> |
| <b>Зай Я.Л., Шешин Е.П.<br/>ИСТОЧНИК СВЕТА С АВТОКАТОДОМ ИЗ УГЛЕРОДНЫХ ВОЛОКОН .....</b>   | <b>46</b> |
| <b>Захарова Е.С., Маркова И.Ю., Полушин Н.И., Маслов А.Л.<br/>ВЛИЯНИЕ ТОНКОЙ КРИСТАЛЛИЧЕСКОЙ СТРУКТУРЫ<br/>НА ГРАФИТИЗАЦИЮ НАНОАЛМАЗОВ .....</b>   | <b>47</b> |
| <b>Иванов А.В., Максимова Н.В.<br/>ВЛИЯНИЕ УСЛОВИЙ ПОЛУЧЕНИЯ ГРАФИТОВОЙ ФОЛЬГИ<br/>НА ЕЁ ГАЗОТРАНСПОРТНЫЕ СВОЙСТВА .....</b>   | <b>49</b> |
| <b>Иванова Е.В., Подгорный Д.А.<br/>ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ ОДНОСТЕННЫХ УГЛЕРОДНЫХ<br/>НАНОТРУБОК НА ЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА СИЛИКОНА .....</b>  | <b>51</b> |
| <b>Кабак А.С., Сафаров Л.Ф., Андрейков Е.И.<br/>ПОЛУЧЕНИЕ ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНЫХ ПЕКОВ<br/>С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ РЕАКЦИЙ ПЕРЕНОСА ВОДОРОДА<br/>ОТ КАМЕННОУГОЛЬНОГО ПЕКА<br/>К РЕАКЦИОННОСПОСОБНЫМ ОРГАНИЧЕСКИМ СОЕДИНЕНИЯМ .....</b>   | <b>53</b> |

|  |           |
|--|-----------|
| <b>Калашник Н.А., Мяснянкина В.В., Калашник А.В.<br/>ТЕПЛОФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА НИЗКОПЛОТНЫХ<br/>УГЛЕРОДНЫХ МАТЕРИАЛОВ ПОЛУЧЕННЫХ<br/>ТЕРМОДЕСТРУКЦИЕЙ ГРАФИТОВЫХ ФОЛЫГ,<br/>ПРОПИТАННЫХ ВОДНЫМИ РАСТВОРАМИ ПРОТОННЫХ КИСЛОТ .....</b>   | <b>55</b> |
| <b>Карпов А.П.<br/>МЕТОД ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНЫХ<br/>ФИЗИКО-МЕХАНИЧЕСКИХ ИСПЫТАНИЙ УУКМ .....</b>  | <b>57</b> |
| <b>Кашкина Л.В., Емельянова Т.Ю., Стебелева О.П., Петраковская Э.А.<br/>КОМПОЗИЦИОННЫЕ МАТЕРИАЛЫ<br/>НА ОСНОВЕ ПРИРОДНОГО УГЛЕРОДОСОДЕРЖАЩЕГО МАТЕРИАЛА .....</b>  | <b>59</b> |
| <b>Квашнина Ю.А., Квашнин А.Г., Чернозатонский Л.А.,<br/>Квашнина О.П., Сорокин П.Б.<br/>МОДЕЛЬ УЛЬТРАТВЕРДОГО ФУЛЛЕРИТА.<br/>ТЕОРЕТИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ .....</b>   | <b>60</b> |
| <b>Кисельков Д.М., Слободинюк А.И., Аношкин А.Н., Шипунов Г.С.<br/>МОДИФИКАЦИЯ ЭПОКСИДНОГО СВЯЗУЮЩЕГО<br/>НАНОРАЗМЕРНЫМИ НАПОЛНИТЕЛЯМИ<br/>ДЛЯ ПРОИЗВОДСТВА ПОЛИМЕРНЫХ КОМПОЗИЦИОННЫХ<br/>МАТЕРИАЛОВ АВИАЦИОННОГО НАЗНАЧЕНИЯ .....</b> | <b>62</b> |
| <b>Клеусов Б.С., Чеблакова Е.Г.<br/>ИССЛЕДОВАНИЕ СИЛИЦИРОВАННОГО ГРАФИТА<br/>РЕНТГЕНОГРАФИЧЕСКИМИ МЕТОДАМИ АНАЛИЗА .....</b>   | <b>63</b> |
| <b>Колодкевич Ю.И.<br/>ПРЕССОВАНИЕ МАХ МАТЕРИАЛОВ<br/>МЕТОДОМ УДАРНО-ВОЛНОВОГО НАГРУЖЕНИЯ .....</b>  | <b>65</b> |
| <b>Корнилов Д.Ю.<br/>ПРИМЕНЕНИЕ ГРАФЕНА В ЛИТИЙ-ИОННЫХ АККУМУЛЯТОРАХ .....</b>   | <b>67</b> |
| <b>Костиков В.И., Ножкина А.В.<br/>ПОВЕРХНОСТНАЯ ЭНЕРГИЯ ГРАФИТА И АЛМАЗА .....</b>  | <b>68</b> |
| <b>Кубрак К.В., Андреев М.Н., Бьядовский Т.Т.<br/>ИССЛЕДОВАНИЕ ВОЗМОЖНОСТИ ПОЛУЧЕНИЯ АЛМАЗНЫХ<br/>КРИСТАЛЛОВ ИЗ ВЫСОКОСКОРОСТНОГО ГАЗОВОГО ПОТОКА .....</b>  | <b>72</b> |
| <b>Кульницкий Б.А., Пережогин И.А., Бланк В.Д.<br/>ОСОБЕННОСТИ ПРЕВРАЩЕНИЯ В СИСТЕМЕ АЛМАЗ-ЛОНСДЕЙЛИТ .....</b>  | <b>74</b> |
| <b>Лазарева Е.С., Караева А.Р., Мордкович В.З.<br/>УГЛЕРОДНЫЕ НАНОТРУБКИ ДЛЯ АРМИРОВАНИЯ ПОЛИМЕРОВ<br/>И ИХ ПОЛУЧЕНИЕ ИЗ ОДНОАТОМНЫХ СПИРТОВ .....</b>   | <b>76</b> |

|   |           |
|---|-----------|
| <b>Ларионов К.В., Квашнин Д.Г., Сорокин П.Б.</b><br><b>ТЕОРЕТИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ</b><br><b>КВАЗИДВУМЕРНЫХ ПЛЕНОК ОКСИДОВ ПЕРЕХОДНЫХ МЕТАЛЛОВ .....</b>   | <b>78</b> |
| <b>Латфулина Ю.С., Самодурова М.Н., Барков Л.А.</b><br><b>НОВЫЕ КОНСТРУКЦИИ КОНТАКТНЫХ</b><br><b>ГОЛОВОК ТОКОСЪЕМНИКОВ ТРОЛЛЕЙБУСОВ</b><br><b>С ГРАФИТОПЛАСТОВЫМИ ВСТАВКАМИ .....</b>   | <b>79</b> |
| <b>Лвин Н.В., Шешин Е.П., Ньен Ч.Ч., Зай Я.Л.</b><br><b>ФЛУКТУАЦИИ АВТОЭМИССИОННОГО ТОКА .....</b>  | <b>81</b> |
| <b>Лобанов С.В., Федоров И.А., Шешин Е.П.</b><br><b>ТЕРМО- И АВТОЭМИССИОННЫЕ СВОЙСТВА</b><br><b>КОМПОЗИЦИОННЫХ КАТОДОВ, ИЗГОТОВЛЕННЫХ</b><br><b>НА ОСНОВЕ ИНТЕРКАЛИРОВАННОГО ПИРОГРАФИТА .....</b>  | <b>83</b> |
| <b>Малыхин С.А., Исмагилов Р.Р., Орехов А.С., Образцова Е.А., Образцов А.Н.</b><br><b>ВЛИЯНИЕ ОБЛУЧЕНИЯ ЭЛЕКТРОННЫМ ПУЧКОМ НА</b><br><b>ЛЮМИНЕСЦЕНЦИЮ МОНОКРИСТАЛЛИЧЕСКИХ АЛМАЗНЫХ ИГЛ .....</b>  | <b>85</b> |
| <b>Мартьянов А.К., Седов В.С., Ральченко В.Г., Хомич А.А.</b><br><b>ПЛАЗМОХИМИЧЕСКИЙ СИНТЕЗ СЛОИСТЫХ КОМПОЗИТНЫХ</b><br><b>СТРУКТУР «<math>\beta</math>-SiC-АЛМАЗ» МЕТОДОМ ХИМИЧЕСКОГО</b><br><b>ОСАЖДЕНИЯ ИЗ ГАЗОВОЙ ФАЗЫ В СМЕСЯХ <math>CH_4</math>-<math>H_2</math>-<math>SiH_4</math> .....</b> | <b>86</b> |
| <b>Маслеников И.И., Морозов А.В.</b><br><b>ИЗМЕРЕНИЕ КОНТАКТНОЙ ЖЕСТКОСТИ СВЕРХУПРУГИХ</b><br><b>МАТЕРИАЛОВ МЕТОДОМ ДИНАМИЧЕСКОГО АНАЛИЗА .....</b>   | <b>88</b> |
| <b>Маслов А.Л., Полушин Н.И., Маркова И.Ю.</b><br><b>ИЗУЧЕНИЕ ВЛИЯНИЯ ЭТИЛОВОГО СПИРТА НА ДЕЗАГРЕГАЦИЮ</b><br><b>НАНОДИСПЕРСНОГО ПОРОШКА АЛМАЗА В ЭЛЕКТРОЛИТЕ</b><br><b>И СТРУКТУРУ ПОЛУЧАЕМЫХ НИКЕЛЕВЫХ ПОКРЫТИЙ .....</b>   | <b>90</b> |
| <b>Мордкович В.З., Караева А.Р., Урванов С.А., Жукова Е.А.</b><br><b>МОДИФИЦИРОВАНИЕ УГЛЕРОДНОГО ВОЛОКНА</b><br><b>УГЛЕРОДНЫМИ НАНОСТРУКТУРАМИ .....</b>  | <b>92</b> |
| <b>Мурина А.С., Бирюков В.П.</b><br><b>МАТЕМАТИЧЕСКАЯ МОДЕЛЬ СТРУКТУРЫ</b><br><b>ПОЛИАКРИЛОНИТРИЛЬНОГО ВОЛОКНА</b><br><b>ПО КОСВЕННЫМ ПОКАЗАТЕЛЯМ .....</b>   | <b>94</b> |
| <b>Мурина А.С., Бирюков В.П.</b><br><b>СПОСОБ И СИСТЕМА УПРАВЛЕНИЯ СТРУКТУРОЙ ОКИСЛЕННОГО</b><br><b>ПАН-ВОЛОКНА В ПРОИЗВОДСТВЕ УГЛЕРОДНОГО ВОЛОКНА .....</b>  | <b>96</b> |
| <b>Мье М.М., Шешин Е.П.</b><br><b>УЛЬТРАФИОЛЕТОВАЯ ЛАМПА С АВТОКАТОДОМ</b><br><b>НА ОСНОВЕ УГЛЕРОДНЫХ МАТЕРИАЛОВ .....</b>  | <b>98</b> |

|   |            |
|---|------------|
| <b>Насибулин А.В., Бейлина Н.Ю., Петров А.В.</b><br><b>ПРИМЕНЕНИЕ ПЕКА ДЛЯ ПРОИЗВОДСТВА</b><br><b>УГЛЕРОД-УГЛЕРОДНЫХ КОМПОЗИЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ .....</b>  | <b>100</b> |
| <b>Новоселов А.С., Сорокин Б.П., Квашнин Г.М.</b><br><b>РАЗРАБОТКА И ИССЛЕДОВАНИЯ ПЬЕЗОЭЛЕКТРИЧЕСКИХ</b><br><b>СЛОИСТЫХ СТРУКТУР НА ОСНОВЕ АЛМАЗА</b><br><b>С РЕКОРДНЫМИ ПАРАМЕТРАМИ НА СВЧ .....</b>   | <b>102</b> |
| <b>Ньен Ч.Ч., Шешин Е.П., Мьё М.М.</b><br><b>ХАРАКТЕРИСТИКИ ИСТОЧНИКОВ ПИТАНИЯ</b><br><b>ДЛЯ АВТОЭМИССИОННЫХ ПРИБОРОВ</b><br><b>С АВТОКАТОДАМИ ИЗ УГЛЕРОДНЫХ МАТЕРИАЛОВ .....</b>   | <b>104</b> |
| <b>Овчинникова М.С., Полушин Н.И., Бубненко И.А., Кадыров К.У.</b><br><b>ПРОЦЕССЫ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ КРЕМНИЯ</b><br><b>С ГРАФИТОВЫМ КВАЗИМОНОКРИСТАЛЛОМ .....</b>   | <b>105</b> |
| <b>Овчинникова М.С., Бубненко И.А., Полушин Н.И., Стояновская А.Д.</b><br><b>ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССА СМАЧИВАНИЯ ГРАФЛЕКСА .....</b>   | <b>107</b> |
| <b>Пальянов Ю.Н.</b><br><b>КРИСТАЛЛИЗАЦИЯ АЛМАЗА В СИСТЕМАХ НА ОСНОВЕ МАГНИЯ .....</b>  | <b>109</b> |
| <b>Паньков А.М., Попов М.Ю., Кириченко А.Н., Кульницкий Б.А.,</b><br><b>Пережогин И.А., Мордкович В.З., Караева А.Р., Сорокин П.Б., Бланк В.Д.</b><br><b>ИССЛЕДОВАНИЕ МАЛОСТЕННЫХ УГЛЕРОДНЫХ</b><br><b>НАНОТРУБОК ПОД ДАВЛЕНИЕМ ДО 60 ГПА .....</b> | <b>111</b> |
| <b>Парницкий А.М.</b><br><b>МОДЕЛИРОВАНИЕ ПРОЦЕССА ПОЛУЧЕНИЯ</b><br><b>КОМПОЗИЦИОННОГО МАТЕРИАЛА НА ОСНОВЕ</b><br><b>МОДИФИЦИРОВАННЫХ МИКРО- И НАНОПОРОШКОВ АЛМАЗА .....</b>  | <b>113</b> |
| <b>Пенцак Е.О., Анаников В.П.</b><br><b>МОДИФИКАЦИЯ ПОВЕРХНОСТИ</b><br><b>УГЛЕРОДНЫХ НОСИТЕЛЕЙ М/С КАТАЛИЗАТОРОВ</b><br><b>В УСЛОВИЯХ МИКРОВОЛНОВОГО ОБЛУЧЕНИЯ .....</b>  | <b>115</b> |
| <b>Перфилов С.А.</b><br><b>ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ МЕТАЛЛОВ С ФУЛЛЕРЕНОМ .....</b>   | <b>117</b> |
| <b>Петровых А.П., Абатуров А.Л., Москалев И.В., Кисельков Д.М.</b><br><b>ПОЛУЧЕНИЕ СИНТЕТИЧЕСКИХ ПЕКОВ</b><br><b>ПРИ ВЫСОКИХ ТЕМПЕРАТУРАХ .....</b>   | <b>118</b> |
| <b>Петрунин Е.Ю., Шешин Е.П., Павленко А.В., Грубова А.А.</b><br><b>РАЗРАБОТКА КАТОДНО-МОДУЛЯТОРНОГО УЗЛА</b><br><b>ДЛЯ РЕНТГЕНОВСКИХ ТРУБОК .....</b>  | <b>119</b> |

|  |            |
|--|------------|
| <b>Приходько Д.Д., Тарелкин С.А., Бормашов В.С., Тетерук Д.В.,<br/>Корнилов Н.В., Волков А.П., Терентьев С.А., Кузнецов М.С., Бланк В.Д.<br/>РАЗРАБОТКА МЕТОДА ОТДЕЛЕНИЯ СВЕРХТОНКИХ АЛМАЗНЫХ<br/>ПЛАСТИН ДЛЯ ИЗГОТОВЛЕНИЯ СИЛОВЫХ ДИОДОВ ШОТТКИ .....</b>   | <b>120</b> |
| <b>Прокудин С.В.<br/>ИССЛЕДОВАНИЕ МЕХАНИЧЕСКИХ СВОЙСТВ<br/>АЛЮМИНИЕВЫХ СПЛАВОВ, ЛЕГИРОВАННЫХ ФУЛЛЕРЕНОМ,<br/>В ТЕМПЕРАТУРНОМ ДИАПАЗОНЕ ДО 400 °С .....</b>   | <b>123</b> |
| <b>Рязанова А.И., Пономарев О.В.<br/>ВАКАНСИИ, VV- И NV-ЦЕНТРЫ В СЛОЯХ ПОВЕРХНОСТИ<br/>АЛМАЗА C(100): КВАНТОВО-ХИМИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ .....</b>  | <b>125</b> |
| <b>Скворцова А.Н., Толочко О.В., Кольцова Т.С.<br/>КОМПОЗИЦИОННЫЕ ПОКРЫТИЯ НА ОСНОВЕ АЛЮМИНИЯ,<br/>УПРОЧНЕННОГО УГЛЕРОДНЫМИ НАНОВОЛОКНАМИ,<br/>ПОЛУЧЕННЫЕ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ МЕТОДА<br/>ХОЛОДНОГО ГАЗОДИНАМИЧЕСКОГО НАПЫЛЕНИЯ .....</b>                        | <b>127</b> |
| <b>Соколовский Д.Н., Волкова Я.Ю., Зеленовский П.С., Бабушкин А.Н.<br/>ВЛИЯНИЕ ВЫСОКОГО ДАВЛЕНИЯ<br/>НА ЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ<br/>И СТРУКТУРУ ДВУСТЕННЫХ УГЛЕРОДНЫХ НАНОТРУБОК .....</b>  | <b>129</b> |
| <b>Тарелкин С.А., Бормашов В.С., Павлов С.Г., Каменский Д.Л., Кузнецов М.С.,<br/>Терентьев С.А., Приходько Д.Д., Галкин А.С., Hübers Н.-W., Бланк В.Д.<br/>ЭФФЕКТ ЗЕЕМАНА В ЛЕГИРОВАННЫХ БОРОМ<br/>МОНОКРИСТАЛЛАХ АЛМАЗА В СИЛЬНЫХ МАГНИТНЫХ ПОЛЯХ .....</b> | <b>131</b> |
| <b>Терентьев С.А., Бланк В.Д., Кузнецов М.С., Носухин С.А.,<br/>Поляков С.Н., Жёлудев С.И., Доронин М.А.<br/>ПРИМЕНЕНИЕ ВЫСОКОЧИСТЫХ МОНОКРИСТАЛЛОВ АЛМАЗА<br/>В СОВРЕМЕННОЙ РЕНТГЕНОВСКОЙ ОПТИКЕ .....</b>  | <b>133</b> |
| <b>Терентьева В.Б., Николаев А.И., Пешнев Б.В., Кочнева В.О., Динисламова Л.А.<br/>ВЛИЯНИЕ МЕХАНОХИМИЧЕСКОЙ ОБРАБОТКИ ГУДРОНА<br/>НА ВЫХОД И ХАРАКТЕРИСТИКИ ОБРАЗУЮЩЕГОСЯ КОКСА .....</b>  | <b>135</b> |
| <b>Ткачев С.В., Корнилов Д.Ю., Воронов В.А., Рычагов А.Ю., Кашарина Л.А.,<br/>Ким В.П., Чеглаков А.В., Геллер М.М., Журавлев В.В., Губин С.П.<br/>ГРАФЕН И ЕГО ПРИМЕНЕНИЕ .....</b>  | <b>137</b> |
| <b>Уляшев В.В., Исаенко С.И.<br/>ОБРАЗОВАНИЕ УПОРЯДОЧЕННОЙ СТРУКТУРЫ В ШУНГИТЕ<br/>ПРИ ВЫСОКОЭНЕРГЕТИЧЕСКОМ ЛАЗЕРНОМ ВОЗДЕЙСТВИИ .....</b>   | <b>139</b> |
| <b>Усеинов А.С.<br/>НОВЫЕ ПОДХОДЫ К КОМПЛЕКСНЫМ ИССЛЕДОВАНИЯМ<br/>ФИЗИКО-МЕХАНИЧЕСКИХ СВОЙСТВ УГЛЕРОДНЫХ МАТЕРИАЛОВ<br/>МЕТОДАМИ ИНСТРУМЕНТАЛЬНОГО ИНДЕНТИРОВАНИЯ .....</b>  | <b>141</b> |

|   |     |
|---|-----|
| <b>Федотов М.Ю., Бейлина Н.Ю., Гареев А.Р., Хижняк С.А.</b><br><b>ОСОБЕННОСТИ ИНТЕГРАЦИИ ОПТОВОЛОКОННЫХ СЕНСОРОВ</b><br><b>В ТРЕХСЛОЙНЫЕ КОМПОЗИТНЫЕ ДЕТАЛИ .....</b>   | 143 |
| <b>Хорьков К.С., Малеев А.В., Кочуев Д.А., Прокошев В.Г.</b><br><b>ФОРМИРОВАНИЕ И ИЗУЧЕНИЕ МОНОКРИСТАЛЛИЧЕСКИХ</b><br><b>УГЛЕРОДНЫХ СТРУКТУР .....</b>  | 145 |
| <b>Черненко Д.Н., Грудина И.Г., Щербакова Т.С.</b><br><b>ПРИМЕНЕНИЕ МЕТОДА ДТА ПРИ РАЗРАБОТКЕ</b><br><b>МОДЕЛЬНОЙ ТЕХНОЛОГИИ КАРБОНИЗАЦИИ</b><br><b>ГИДРАТЦЕЛЛЮЛОЗНЫХ ВОЛОКОН .....</b>   | 146 |
| <b>Чичкань А.С., Чесноков В.В., Пузынин А.В., Исмагилов З.Р.</b><br><b>ИССЛЕДОВАНИЕ ВОЗМОЖНОСТИ ПРИМЕНЕНИЯ</b><br><b>УГЛЕРОДНЫХ НАНОТРУБОК</b><br><b>В КАЧЕСТВЕ ЭЛЕКТРОДОВ В СУПЕРКОНДЕНСАТОРАХ .....</b>   | 150 |
| <b>Чувиков С.В., Клямкин С.Н., Сидоров А.А., Шмелев М.А.</b><br><b>ПОЛУЧЕНИЕ ПОРИСТЫХ УГЛЕРОДНЫХ МАТЕРИАЛОВ</b><br><b>ТЕРМОЛИЗОМ ЦИНКСОДЕРЖАЩИХ</b><br><b>МЕТАЛЛ-ОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ .....</b>  | 152 |
| <b>Швецов А.А., Бардин Н.Г., Бубненко И.А., Кошелев Ю.И.</b><br><b>ИССЛЕДОВАНИЕ СТАДИЙ МЕХАНИЗМА ОБРАЗОВАНИЯ</b><br><b>КАРБИДА КРЕМНИЯ В ПРОЦЕССЕ СИЛИЦИРОВАНИЯ</b><br><b>УГЛЕРОДНЫХ МАТЕРИАЛОВ .....</b>   | 153 |
| <b>Эйсмонт З.В., Бучнев Л.М., Вербец Д.Б., Сергеев Д.В.</b><br><b>РАЗРАБОТКА ТЕХНОЛОГИИ ТЕПЛОИЗОЛИРУЮЩИХ</b><br><b>КОМПОЗИЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ</b><br><b>С ИЗВЕСТНЫМ КОЭФФИЦИЕНТОМ ТЕПЛОПРОВОДНОСТИ</b><br><b>НА ОСНОВЕ МОДЕЛИ ЛУЧИСТОГО ПЕРЕНОСА ТЕПЛА .....</b> | 155 |
| <b>Юдина Т.Ф., Братков И.В., Ершова Т.В., Мельников А.Г.</b><br><b>КОМПОЗИЦИОННЫЕ ПОКРЫТИЯ</b><br><b>С ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИ ДИСПЕРГИРОВАННЫМ ГРАФИТОМ .....</b>   | 158 |
| <b>Ярославцев А.А.</b><br><b>ОСОБЕННОСТИ НАМАГНИЧЕННОСТИ И ТЕПЛОЕМКОСТИ</b><br><b>МОНОКРИСТАЛЛИЧЕСКОГО СИНТЕТИЧЕСКОГО</b><br><b>ТЕННАНТИТА <math>Cu_{12}As_4S_{13}</math> В ДИАПАЗОНЕ ТЕМПЕРАТУР ОТ 2 ДО 350 К .....</b>  | 160 |

# ИССЛЕДОВАНИЕ ЗАКОНОМЕРНОСТЕЙ ПРОЦЕССА ТЕРМООКСИЛИТЕЛЬНОЙ МОДИФИКАЦИИ СЛАНЦЕВЫХ МАСЕЛ СШИТЫМИ СТРУКТУРАМИ

Абатуров А.Л., Кисельков Д.М., Москалев И.В., Петровых А.П.

Институт технической химии УрО РАН, Пермь, Россия  
e-mail: sasha6592@mail.ru

Остаток атмосферной дистилляции сланцевых масел является на сегодняшний день одним из наиболее предпочтительных видов сырья для получения изотропного кокса, используемого как наполнитель при изготовлении высококачественных конструкционных графитов для атомной энергетики и многих других высокотехнологичных отраслей. Изотропным называют кокс, характеризующийся однородной мелкозернистой микроструктурой, оцениваемой средним баллом 2 по ГОСТ 26132. Особенно важно отсутствие в микроструктуре кокса анизотропных элементов, снижающих показатели получаемого графита, помимо этого, к изотропному коксу предъявляются требования как можно более низкой зольности, а также минимального содержания серы и азота, вызывающих вспучивание заготовок при термической обработке [1].

В литературе освещено несколько путей достижения необходимой микроструктуры кокса. Как правило, они связаны либо с введением в сырье карбоидов, способных связываться с поверхностью, образующейся во время коксования углеродной мезофазы и препятствовать ее коалесценции, либо с введением т.н. «сшитых структур» – соединений олигомерной природы, молекулы которых не обладают достаточной планарностью, чтобы вовлекаться в мезофазные превращения, также препятствующих росту и коалесценции мезофазы [2]. Одним из наиболее простых путей ввода сшитых структур в углеводородные смеси является их термоокисление путем продувки воздухом при повышенных температурах.

В связи с прекращением выпуска на территории РФ высококачественного изотропного кокса КНПС, производителями графитов были предприняты попытки найти альтернативный вид кокса со схожими характеристиками, в результате предпочтение было отдано пековым коксам на основе доступного каменноугольного сырья и коксам на основе термоокисленных остатков атмосферной дистилляции сланцевых масел, импортируемым из Эстонии. Последние характеризуются особенно совершенной микроструктурой и отсутствием анизотропии, в отличие от коксов на основе каменноугольного сырья, для которых характерна неоднородность микроструктуры [3, 4].

В целях решения проблемы отсутствия отечественных изотропных коксов требуемого качества, в настоящей работе исследуются характерные особенности процессов термоокисления остатков сланцевых масел. Данные особенности изучаются в свете ранее изученных процессов термоокисления высококипящих продуктов переработки каменноугольных смол и каменноугольных пеков, выясняются различия сырья на основе сланцев и каменноугольных смол, обуславливающие различное качество получаемых изотропных коксов.

Для высококипящих продуктов каменноугольных смол и каменноугольных пеков характерны высокое содержание незамещенных полиароматических соединений и низкое содержание кислорода в сравнении с остатками сланцевых масел, это обуславливает различную активность данных продуктов в ходе термоокисления, влияет на процессы образования сшитых структур и в дальнейшем на мезогенные свойства термоокисленных продуктов. Кроме того, остатки сланцевых масел характеризуются значительно более высокой реакционной способностью в процессах карбонизации и

формируют мезофазу при более низких температурах в сравнении с высококипящими продуктами переработки каменноугольных смол. Данный факт также объясняется высоким содержанием в последних незамещенных ароматических соединений, обладающих высокой термической стабильностью. Смеси, богатые такими соединениями склонны к формированию мезофазы струйчатой структуры и потому, как правило, используются в качестве сырья производства игольчатых коксов, что отражено в литературе [5].

Таким образом, высокотемпературные каменноугольные пеки, используемые в РФ в качестве сырья для производства пекового кокса как альтернативы изотропному коксу КНПС, обогащены шшитыми структурами, т.к. технология их получения предполагает их термоокислительную обработку, это в некоторой мере препятствует образованию анизотропии при получении пекового кокса. Однако высокое содержание незамещенных ароматических соединений в остатках каменноугольных смол серьезно ограничивает качество кокса на их основе, не позволяя введенным шшитым структурам в нужной мере подавить развитие мезофазы. Остатки сланцевых масел в свою очередь лишены этой особенности и позволяют добиться весьма однородной структуры кокса.

#### СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННЫХ ИСТОЧНИКОВ И ЛИТЕРАТУРЫ

1. **Костиков В.И., Самойлов В.М., Бейлина Н.Ю., Остронов Б.Г.** *Рос. хим. журн.* 2004. Т. XLVIII. № 5. С. 64.
2. **Смирнов Б.Н., Тянь Л.С., Фиалков А.С. и др.** *Успехи химии.* 1976. Т. 45. № 10. С. 1731–1752.
3. **Бейлина Н.Ю., Петрович Н.И., Селезнев А.Н.** Перспективы получения новых видов кокса для искусственного графита на основе продуктов переработки сланца // Производство углеродной продукции. Проблемы обеспечения углеродистым сырьем: Сб. трудов. Вып. I. М.: РХТУ им. Д.И. Менделеева. 2002. С. 129–140.
4. **Селезнев А.Н., Сидоров О.Ф., Свиридов А.А., Кохановский С.А.** *Рос. хим. журн.* 2004. Т. XLVIII. № 5. С. 46.
5. **Nesumi Y., Todo Y., Oyama T. et al.** *Carbon.* 1989. V. 27. N 3. P. 367–373.

## ДЕМЕТАЛЛИЗАЦИЯ УГЛЕРОДНЫХ НАНОТРУБОК ПУТЕМ ЖИДКОФАЗНОГО И ГАЗОФАЗНОГО ОКИСЛЕНИЯ

Агеева Е.А.<sup>1,2</sup>, Жукова Е.А.<sup>2</sup>, Караева А.Р.<sup>2</sup>, Соломоник И.Г.<sup>2</sup>, Мордкович В.З.<sup>1,2</sup>

<sup>1</sup>Московский физико-технический институт (государственный университет),  
Долгопрудный, Моск. обл., Россия;

<sup>2</sup>Технологический институт сверхтвердых и новых углеродных материалов,  
Москва, Троицк, Россия  
e-mail: ageeva@phystech.edu

Получение прочных и легких материалов в различных областях науки и промышленности является весьма актуальной задачей. Таковым кандидатом являются углеродные нанотрубки (УНТ). Однако широкому практическому применению УНТ препятствует присутствие примесей в углеродном материале, в особенности, частиц металлов-катализаторов.

Известно [1] большое количество различных способов очистки УНТ от примесей. В данной работе были выбраны и проведены такие методы очистки УНТ, как термическая обработка на воздухе при температурах 380–440°, СВЧ-облучение при постоянной частоте 2,45 ГГц, жидкофазное окисление различными кислотами – азотной, соляной, «царской водкой» при разных условиях, а также газофазное окисление хлором.

Объектом исследования являлись мало- и многослойные углеродные нанотрубки с диаметром в пределах от 2 до 30 нм, синтезированные из смеси углеродсодержащего сырья – этанола и тиофена в присутствии железоорганического катализатора при температуре 1150 °С методом химического осаждения из газовой фазы, с содержанием железа  $\omega(\text{Fe}) = 37,8\%$  вес.

Результаты исследований показали следующее. СВЧ-облучение приводит к образованию агломератов железосодержащих частиц, которые сложно удалить. Химическая же обработка в кислотах приводит к существенному снижению содержания железа в 2–5 раз (до 17–8% вес.) и очищению поверхности УНТ. Отмечена важность проведения предварительной термической обработки на воздухе, поскольку окисление на воздухе приводит к преимущественному окислению углеродных оболочек закапсулированной металлической частицы и выгоранию аморфного углерода.

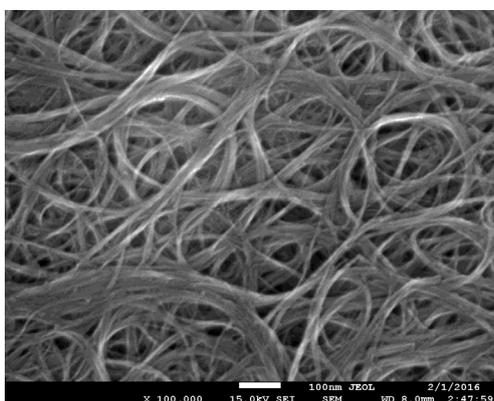


Рис. 1. Фотография растровой электронной микроскопии очищенных УНТ жидкофазным окислением

Наиболее эффективными способами жидкофазной очистки оказались химическая обработка в 37% соляной кислоте без кипячения в течение трех суток

( $\omega(\text{Fe}) = 4,4\%$  вес.) и химическая обработка с кипячением в течение трех часов сначала в 65% азотной кислоте, а затем 37% соляной кислоте ( $\omega(\text{Fe}) = 4,2\%$  вес.).

Снизить количество железа жидкофазным методом очистки ниже 4% вес. не удалось. Для получения наиболее лучших результатов по снижению количества железа до 0,5% вес. и ниже, можно провести очистку УНТ газофазным методом. В литературе есть несколько работ по газофазному хлорированию [2, 3].

Была разработана и собрана лабораторная установка (рис. 2.) по газофазной очистке УНТ методом хлорирования. Проведена серия экспериментов, в диапазоне температур от 400 до 750 °С с продолжительностью от 2 до 5,5 ч.

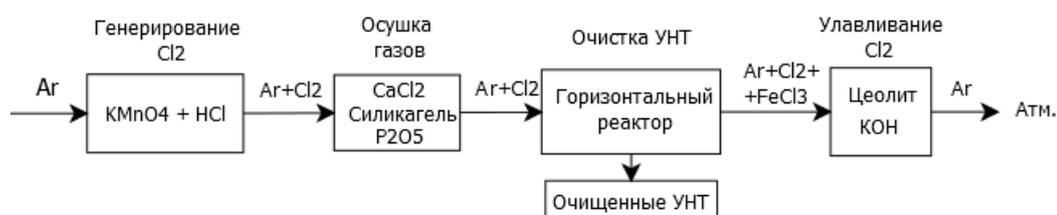


Рис. 2. Блок-схема экспериментальной установки газофазного окисления хлором

Эксперименты показали, что очищенный газофазным методом образец УНТ сохраняет свой внешний вид, в отличие от очищенного жидкофазным окислением, но содержание железа пока удалось снизить с 35% вес. до 10% вес. В настоящее время экспериментальные работы данным методом очистки продолжаются в других условиях и с применением другого осушителя.

#### СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННЫХ ИСТОЧНИКОВ И ЛИТЕРАТУРЫ

1. **Раков Э.Г.** *Успехи химии.* 2000. Т. 69. № 1. С. 41–59 ([http://www.uspkhim.ru/php/paper\\_rus.phtml?journal\\_id=rc&paper\\_id=531](http://www.uspkhim.ru/php/paper_rus.phtml?journal_id=rc&paper_id=531)).
2. **Narutyunyan A.R., Pradhan B.K., Chang J. et al.** *J. Phys. Chem. B.* 2002. V. 106 (34). P. 8671–8675 (DOI: 10.1021/jp0260301).
3. **Gomez V., Irusta S., Lawal O.B. et al.** *RSC Advances.* 2016. V. 6. P. 11895–11902 (DOI: 10.1039/C5RA24854J).

## **ОСОБЕННОСТИ ПРОЦЕССА РОСТА КРИСТАЛЛА АЛМАЗА ПРИ ОСАЖДЕНИИ В ПЛАЗМЕ РАЗРЯДА ПОСТОЯННОГО ТОКА**

**Алексеев А.М., Образцов А.Н.**

Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова,  
физический факультет, Москва, Россия  
e-mail: am.alekseev@physics.msu.ru

В данной работе были изучены структурно-морфологические особенности микрокристаллического алмаза, полученного в результате осаждения из метан-водородной смеси, активированной разрядом постоянного тока. На основании имеющихся экспериментальных данных и проведённого теоретического анализа была предложена геометрическая модель процесса роста алмазного кристалла при газофазном химическом осаждении. В среде программирования Matlab была осуществлена программная реализация разработанной модели и проведён компьютерный эксперимент. Степень сходства результатов компьютерного моделирования с экспериментальными данными подтвердила сделанные предположения о специфике роста граней  $\{111\}$  в ходе формирования алмазного кристалла.

# ЭФФЕКТИВНОСТЬ ВВЕДЕНИЯ УГЛЕРОДНЫХ НАНОВОЛОКОН/НАНОТРУБОК В ФОРМИРОВАНИИ ФИЗИКО-МЕХАНИЧЕСКИХ И ТРИБОТЕХНИЧЕСКИХ ХАРАКТЕРИСТИК ПОЛИМЕРНЫХ КОМПОЗИТОВ НА ОСНОВЕ ТЕРМОПЛАСТИЧНЫХ МАТРИЦ СВМПЭ И ПЭЭК

Алексенко В.О.<sup>2</sup>, Нгуен Дык Ань<sup>2</sup>, Панин С.В.<sup>1,2</sup>, Корниенко Л.А.<sup>1</sup>, Иванова Л.Р.<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Институт физики прочности и материаловедения СО РАН, Томск, Россия;

<sup>2</sup>Национальный исследовательский Томский политехнический университет,

Томск, Россия

e-mail: svp@ispms.tsc.ru

Сверхвысокомолекулярный полиэтилен (СВМПЭ) обладает приемлемыми характеристиками прочности, а также низким коэффициентом трения, высокой износостойкостью, высокой ударной вязкостью, что обеспечивает возможность его широкого применения в различных областях техники в экстремальных условиях эксплуатации и медицине. Композиционные материалы на основе СВМПЭ позволяют кратно повысить износостойкость изделий в узлах трения [1, 2].

Высокотехнологичный конструкционный пластик полиэфирэфиркетон (ПЭЭК) отличается исключительным и сбалансированным сочетанием механических, физических и химических свойств, что определяет его нарастающую популярность в авиационно-космической технике и имплантологии [3]. Однако являясь высокопрочным и термостойким в широком интервале температур (–65 °С до +260 °С), ПЭЭК обладает не достаточной износостойкостью. В последнее время разрабатываются композиты на основе ПЭЭК. Тип и размер наполнителей определяются областью применения и средой использования композиций.

Для «металл-полимерных» трибосопряжений углеродные нановолокна и нанотрубки могут быть использованы в качестве твердой смазки при недостатке либо в отсутствии смазочной среды [1]. 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 ПЭЭК и СВМПЭ с углеродными нанотрубками (нановолокнами) в условиях сухого трения. Проведен сравнительный анализ эффективности углеродных нанотрубок и нановолокон в формировании триботехнических характеристик полимерных композитов на основе двух различных термопластических матриц.

В работе использовали порошок СВМПЭ фирмы Ticona (GUR-2122) молекулярной массой 4,0 млн и размером частиц 5–15 мкм, (Ø 2,2 мкм), ПЭЭК фирмы Victrex, углеродные нановолокна «Таунит» (Ø 60 нм) и углеродные нанотрубки Tuball (Ø 10 нм). Композиты на основе СВМПЭ получали горячим прессованием при давлении 10 МПа и температуре 200 °С со скоростью последующего охлаждения 5 °С/мин. Композиты на основе ПЭЭК спекали при T = 380 °С из холоднопрессованных заготовок.

Износостойкость материалов в режиме сухого трения определяли по схеме «вал-колодка» при нагрузке на образец 60 Н и скорости скольжения вала 0,3 м/сек в соответствии с ASTM G99 на машине трения СМТ-1.

Показано, что механические свойства СВМПЭ и ПЭЭК (твердость, модуль упругости, предел прочности) незначительно изменяются при наполнении различных по природе матриц нановолокнами и нанотрубками. Исключение составляет величина удлинения до разрушения ПЭЭК. В таблице представлены механические

характеристики композитов на основе ПЭЭК и СВМПЭ, наполненных 1 вес.% углеродных нанотрубок и нановолокон.

Таблица

Механические свойства композитов на основе ПЭЭК и СВМПЭ с углеродными нанотрубками (УНТ) и нановолокнами (УНВ)

| Содержание наполнителя, вес. % | Плотность $\rho$ , г/см <sup>3</sup> | Твердость по Шору D | Модуль упругости E, МПа | Предел прочности $\sigma_B$ , МПа | Удлинение до разруш. $\epsilon$ , % |
|--------------------------------|--------------------------------------|---------------------|-------------------------|-----------------------------------|-------------------------------------|
| ПЭЭК                           | 1,307                                | 78,3 ± 1,1          | 2690 ± 202              | 109 ± 5                           | 23 ± 6                              |
| ПЭЭК + 1 вес.% УНТ             | 1,309                                | 79,5 ± 0,4          | 2447 ± 126              | 96,2 ± 8,7                        | 5,6 ± 0,7                           |
| СВМПЭ                          | 0,934                                | 57,7 ± 0,5          | 405 ± 17                | 36 ± 1,6                          | 482 ± 6                             |
| СВМПЭ + 1 вес.% УНВ            | 0,936                                | 57,9 ± 0,7          | 410 ± 4                 | 30 ± 1,7                          | 368 ± 13                            |

Рисунок иллюстрирует данные трибоиспытаний композитов на основе ПЭЭК и СВМПЭ с углеродными нанотрубками и нановолокнами с содержанием 1 вес.%. Видно, что введение УНТ позволяет существенно снизить износ ПЭЭК-композитов.

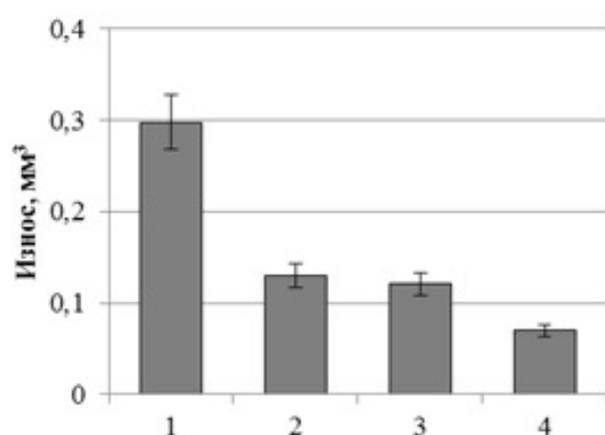


Рис. Величина объемного износа (мм<sup>3</sup>) ПЭЭК (1), СВМПЭ (3) и композитов ПЭЭК + 1 вес.% УНТ (2), СВМПЭ + 1 вес.% УНВ (4) при сухом трении скольжения; нагрузка 60 Н, путь трения 1080 м

Сравнительный анализ роли углеродных нанотрубок и нановолокон в обеспечении износостойкости композитов на основе ПЭЭК и СВМПЭ в условиях сухого трения скольжения, в том числе по данным проведенных нами ранее исследований [2] показал, что УНВ и УНТ наиболее эффективны при содержании 0,5 вес.% для обеих матриц. Формирующаяся надмолекулярная структура определяет оптимальное содержание нанонаполнителя в матрице. Нановолокна (нанотрубки), «осциллируя» в поверхностном слое матрицы, могут обеспечить постоянную твердую смазку «металл-полимерного» трибосопряжения и, тем самым, снизить интенсивность изнашивания деталей при

сухом трении скольжения.

В работе исследованы возможности использования полимерных композитов на указанных матрицах для 3D-технологий изготовления высокопрочных и износостойких изделий сложной формы для трибоузлов в машиностроении и медицине.

Таким образом, углеродные нановолокна и нанотрубки выполняют роль твердой смазки при трибосопряжении композитов на различных по природе термопластических матрицах (высокомолекулярной, высокопрочной) и обеспечивают высокую износостойкость таких нанокомпозитов в требуемых условиях эксплуатации (низкие и повышенные температуры, агрессивные среды и т. д.).

#### СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННЫХ ИСТОЧНИКОВ И ЛИТЕРАТУРЫ

1. **Stein H.L.** Engineered Materials Handbook. V.2: Engineering Plastics. 1999. P. 280.
2. **Люкшин Б.А., Панин С.В. и др.** Компьютерное моделирование и конструирование наполненных композиций. Новосибирск: Изд-во СО РАН. 2015. 263 с.
3. **Zalaznik M., Kalin M., Novak S., Jakša G.** *Wear.* 2016. V. 364–365. P. 31–39 (<http://dx.doi.org/10.1016/j.wear.2016.06.013>).

# **ОСОБЕННОСТИ РАЗРАБОТКИ ТРЕБОВАНИЙ К ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИМ СВОЙСТВАМ, НОРМАТИВНЫМ ПОКАЗАТЕЛЯМ КАЧЕСТВА И ОФОРМЛЕНИЮ ТЕХНИЧЕСКОЙ ДОКУМЕНТАЦИИ ДЛЯ КОКСОВ ИЗ МОДИФИЦИРОВАННЫХ ГУДРОНОВ**

**Бейлина Н. Ю., Петров А.В.**

АО «Научно-исследовательский институт конструкционных материалов  
на основе графита «НИИГрафит», Москва, Россия  
e-mail: beilinan@mail.ru

В связи с нестабильностью сырьевой базы отечественных конструкционных графитов все большее значение приобретают разработки коксов-наполнителей изотропной структуры из различных источников сырья нефтяного и каменноугольного происхождения. К актуальным направлениям исследований следует, на наш взгляд, отнести работы АО «НИИГрафит» по получению изотропного кокса из каменноугольного пека, работы VKG OIL (Эстония) совместно с АО «НИИГрафит» по получению изотропного кокса из окисленного остатка атмосферной дистилляции сланцевой смолы, ИТХ УрО РАН по разработке изотропного кокса из каменноугольной смолы.

Несмотря на принципиальные различия в составе и свойствах исходного сырья, во всех названных разработках были получены образцы, а в ряде случаев промышленные партии коксов, пригодные для производства конструкционных графитов высокого качества, благодаря обоснованности и сбалансированности требований, предъявленных к составу, физико-химическим свойствам коксов, их морфологической структуре и некоторым физическим параметрам.

При анализе и сравнении коксов, полученных из разных источников сырья, следует придерживаться общепринятой терминологии определяемых физических, физико-химических и физико-механических характеристик, а также общих правил отбора проб и приготовления материала к анализу. Для корректного определения стандартных и нестандартных показателей качества следует большое внимание уделить представительности отобранной для анализа пробы и приготовлению из нее аналитической пробы для проведения испытаний. В зависимости от исходного сырья, метода получения кокса: в кубе, камерной печи, или в реакторе замедленного коксования принято отбирать пробы в соответствии нормативными документами. Для нефтяного кокса методы отбора и подготовки проб устанавливает ГОСТ 16799 «Коксы нефтяные замедленного коксования. Отбор проб».

К стандартным показателям качества специальных коксов принято относить в соответствии с требованиями ГОСТ 22898: действительную плотность кокса (после прокаливания до 1300 °С), выход летучих продуктов, зольность, массовую долю общей влаги, массовую долю серы, истираемость, оценку микроструктуры по ГОСТ 26132. Эти параметры обычно включают в перечень показателей качества кокса, нормируемых для различных марок кокса. Причем нормы на каждый из перечисленных показателей для каждой марки кокса обусловлены как исходным сырьем и технологией их получения, так и особенностями технологии их применения в производстве углеродной продукции: конструкционного графита, графитированных электродов, обожженных анодов.

Сравнивая стандартные показатели качества коксов из прямогонных и модифицированных тонкодисперсным коксом гудронов, можно заметить, что кокс из модифицированного гудрона отличается от рядового пониженным содержанием серы и пониженным средним баллом микроструктуры, а также низким значением

действительной плотности. Отмеченные отличия в зольности, сернистости и структурных показателях позволяют выделить кокс из модифицированного сырья в отдельную марку, характерную повышенным содержанием изотропных структурных составляющих с оценкой 2 балла в сравнении с рядовым коксом марки КЗА и КЗГ. Нами были разработаны технические условия «Кокс нефтяной малосернистый из модифицированного гудрона» с нормируемыми показателями качества в соответствии с данными табл. 1, где для сравнения представлены характеристики кокса из немодифицированного гудрона.

**Таблица 1**

**Характеристики коксов из модифицированного и немодифицированного гудрона**

| Марка кокса     | Выход летучих веществ, %, не более | Зольность, %, не более | Массовая доля серы, %, не более | Оценка микроструктуры, Балл | Действительная плотность, $d_{и}$ , г/см <sup>3</sup> |
|-----------------|------------------------------------|------------------------|---------------------------------|-----------------------------|---|
| КНМГ            | 7                                  | 0,3                    | 1,0                             | 2,0-2,6                     | 2,04-2,09   |
| КЗА             | 8                                  | 0,54                   | 1,5                             | 4,1-4,5                     | 2,12-2,13   |
| Метод испытания | ГОСТ 22898                         | ГОСТ 22692             | По ГОСТ 1437 или ГОСТ 8606      | ГОСТ 26132                  | ГОСТ 22898  |

К нестандартным, но рекомендуемым для факультативного контроля показателям качества кокса относят его спекаемость с каменноугольным пеком, структурную прочность частиц, пористость, изменение объема после прокаливания кокса до 1300 °С и графитации до 2400 °С, рентгеноструктурные параметры (межслоевое расстояние –  $d_{002}$ , размеры кристаллитов –  $L_a$ ,  $L_c$ ), определяемые после графитации. Характерные показатели качества для коксов из модифицированного и немодифицированного гудрона представлены в табл. 2.

**Таблица 2**

**Характеристики факультативного контроля коксов**

| Показатели   | КНМГ           | КЗА             | Метод определения       |
|--|----------------|-----------------|-------------------------|
| Структурная прочность кгм/м <sup>2</sup>                                       | 152–182        | 133             | Методика АО «НИИГрафит» |
| Изменения объема, %, при температуре:<br>20–1300 °С<br>1300–2400 °С            | –25,0<br>–1,82 | –18,81<br>+2,33 | Методика АО «НИИГрафит» |
| Рентгеноструктурные параметры:<br>$d_{002}$ , нм<br>$L_c$ , нм                 | 0,3375<br>43,6 | 0,3360<br>42,5  | РСА                     |
| Критерий спекаемости, %:<br>для прокаленного кокса<br>для непрокаленного кокса | 10,0<br>5,5    | 11,7<br>7,6     | Методика АО «НИИГрафит» |

Контролируя нестандартные характеристики кокса, даже не предъявляя к ним жесткие требования по нормам на соответствующие показатели, потребители кокса отмечают отличия в численных значениях характеристик и имеют возможность корректировать параметры технологического процесса: время размола наполнителя, условия (температуру и время) смешивания кокса со связующим, параметры прессования, спекания (обжига) и графитации для получения высокого качества конечного материала.

## СТРУКТУРА ЧАСТИЦЫ ДЕТОНАЦИОННОГО НАНОАЛМАЗА

Богданов Д.Г., Богданов А.С., Плотников В.А., Макаров С.В.

Алтайский государственный университет, Барнаул, Россия  
e-mail: bogdanov.d.g@mail.ru

Повышенный интерес к алмазам объясняется сочетанием уникальных свойств, таких как: высокая прочность, рекордная теплопроводность, стойкость к агрессивным средам. Совокупность этих свойств делает перспективным разработку новых способов синтеза искусственных алмазов и их исследования.

Использование энергии взрывной волны углеродсодержащих взрывчатых веществ позволило организовать промышленный способ получения так называемых детонационных наноалмазов [1]. Их отличительной особенностью является малый размер кристаллов (4–5 нм) и примесная оболочка, находящаяся на поверхности кристаллов [2]. Широкое практическое использование веществ невозможно без комплексного исследования структуры и свойств их частиц.

Настоящая работа посвящена исследованию структуры частиц детонационного наноалмаза.

Электронно-микроскопические исследования (рис.) показали, что в подавляющем большинстве кристаллы детонационного наноалмаза имеют правильную монокристаллическую структуру.

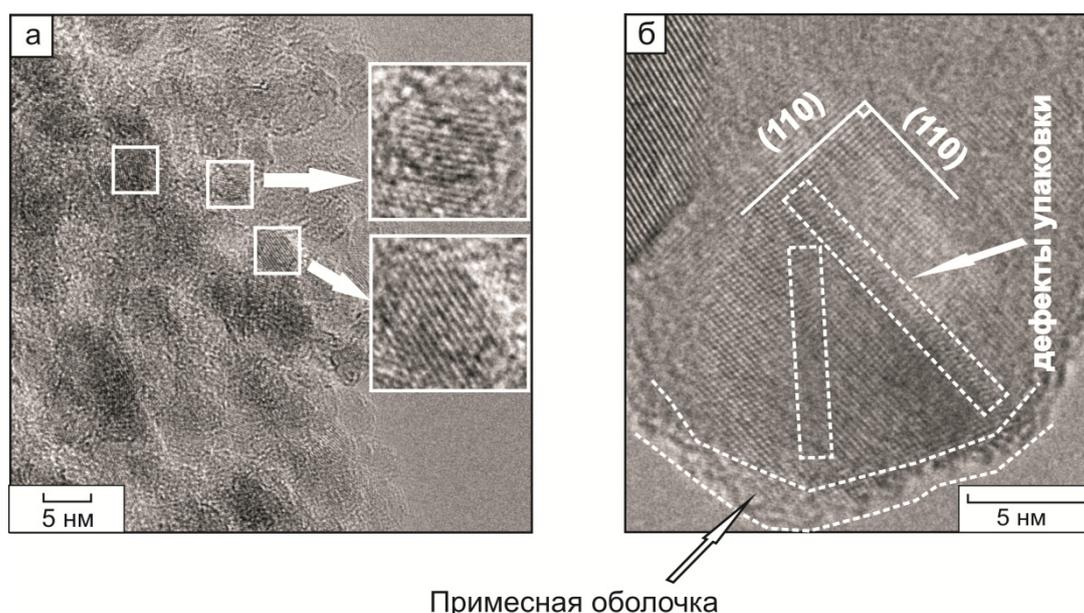


Рис. Электронно-микроскопические изображения:  
а) кристаллы детонационного наноалмаза;  
б) кристалл с дефектом кристаллического строения

В некоторых кристаллах обнаружены дефекты строения, такие как: границы субзерен, фасетированные грани, дефекты упаковки. Один из таких кристаллов изображен на рисунке (б).

Также на рисунке можно выделить и не кристаллическую составляющую детонационного наноалмаза, расположенную на поверхности нанокристаллов, которая представляет собой примесную оболочку [3]. Элементный микроанализ показал, что к основным элементам примесей детонационного наноалмаза можно отнести: кислород, железо, серу, кальций, алюминий.

Нагрев детонационного наноалмаза до температуры 950 °С сопровождается уменьшением массы практически на 20%. Убыль массы связана с выделением летучих соединений, таких как: H<sub>2</sub>O, CH<sub>4</sub>, H<sub>2</sub>S, O, SO<sub>2</sub>, N<sub>2</sub>, CO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>. Каждое вещество выделяется в определенном интервале температур, что указывает на различие в энергии связи молекулярных соединений с наноалмазным ядром. Выделение элементов металлов при отжиге обнаружено не было.

Таким образом, на основании проведенных исследований можно представить следующую модель частиц детонационного наноалмаза. Наночастица состоит из алмазного наноядра, с дефектами свойственными кристаллам алмаза, и оболочки из примесей. Примесная оболочка имеет сложное строение [4]. Внутренняя часть оболочки, прилегающая к нанокристаллу, состоит из гетероатомов металлов, сильно связанных с наноядром. Периферия примесной оболочки состоит из молекулярных комплексов, имеющих Ван-дер-Ваальсовский характер взаимодействия с наноалмазным ядром.

#### СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННЫХ ИСТОЧНИКОВ И ЛИТЕРАТУРЫ

1. **Сакович Г.В., Комаров В.Ф., Петров Е.А.** *Сверхтвердые материалы*. 2002. № 3. С. 3–18.
2. **Долматов В.Ю.** *Успехи химии*. 2007. Т. 76. № 4. С. 375–397.
3. **Богданов Д.Г., Макаров С.В., Плотников В.А.** *Письма в ЖТФ*. 2012. Т. 38. № 4. С. 89–95.
4. **Плотников В.А., Макаров С.В., Богданов Д.Г.** *Фундаментальные проблемы современного материаловедения*. 2015. Т. 12. № 2. С. 183–187.

## AB INITIO ИССЛЕДОВАНИЯ ФАЗОВОГО ПРЕВРАЩЕНИЯ В СИСТЕМЕ ТВЁРДЫХ РАСТВОРОВ AlN-Al<sub>1-x</sub>Sc<sub>x</sub>N-ScN

Бондаренко С.А., Сорокин Б.П., Сорокин П.Б.

Технологический институт сверхтвёрдых и новых углеродных материалов,  
Москва, Троицк, Россия;  
Московский физико-технический институт (государственный университет),  
Долгопрудный, Моск. обл., Россия  
e-mail: svetlana.bondarenko@phystech.edu

Твёрдый раствор замещения Al<sub>1-x</sub>Sc<sub>x</sub>N (ASN), как и AlN, обладает структурой вюрцита R63mc, однако область её существования ограничивается значениями  $x < 0.58$  [1]. При дальнейшем увеличении содержания Sc возникает сосуществование двух фаз: гексагональной пьезоэлектрической типа вюрцита для ASN и centrosymmetric кубической типа Fm3m для ScN. При соотношении Al:Sc = 57:43 пьезомодуль  $d_{33}$  достигает максимума, превышая аналогичное значение для чистого нитрида алюминия более чем в 4 раза.

Существующие экспериментальные данные не позволяют однозначно определить атомную структуру раствора вблизи значения  $x = 0.58$ , что затрудняет понимание поведения пьезоэлектрических свойств материала в этой области концентраций. Таким образом, важным для решения данной задачи является проведение теоретического анализа атомной геометрии Al<sub>1-x</sub>Sc<sub>x</sub>N в широком диапазоне  $x$ , уделяя особое внимание области концентраций вблизи  $x = 0.58$ .

Для выяснения физико-химической природы трансформации вюрцитной структуры Al<sub>1-x</sub>Sc<sub>x</sub>N в кубическую ScN нами было выполнено *ab initio* исследование с помощью метода DFT, реализованного в программном пакете VASP.

Была построена атомная геометрия структуры Al<sub>1-x</sub>Sc<sub>x</sub>N для предельных случаев концентраций  $x = 0$  (кристалл AlN),  $x = 1$  (кристалл ScN). Найдены наиболее устойчивые фазы кристаллов (фаза вюрцита и каменной соли, соответственно), согласующиеся с литературными данными, после чего сконструированы сверхячейки, эмулирующие произвольное расположение атомов в растворе для диапазона  $0 < x < 1$ . Получена критическая величина  $x$  перехода из вюрцитной в кубическую фазу, согласующаяся с экспериментом. Описана атомная структура раствора в этой области концентраций.

Оценены пьезоэлектрические модули раствора и получена их зависимость от  $x$ , согласующаяся с литературными данными.

*Работа поддержана грантом Российского научного фонда (проект № 16-12-10293).*

### СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННЫХ ИСТОЧНИКОВ И ЛИТЕРАТУРЫ

1. **Teshigahara A., Hashimoto K., Akiyama M.** Scandium aluminum nitride: Highly piezoelectric thin film for RF SAW devices in multi GHz range. Proc. IEEE Ultrason. Symp. Dresden, Germany. 2012. P. 1917–1921.

# ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССА БУРЕНИЯ ТВЁРДЫХ ГОРНЫХ ПОРОД ИНСТРУМЕНТОМ С АЛМАЗНО-ТВЕРДОСПЛАВНЫМИ ПЛАСТИНАМИ

Боровский Г.В., Зайцев И.В., Негинский Е.А., Отт О.С., Хачикян Е.А.

ОАО «ВНИИИНСТРУМЕНТ», Москва, Россия  
e-mail: general@vniinstrument.ru

## Введение

Консорциумом исполнителей, состоящим из научных, производственных и образовательных организаций, ведутся работы по разработке технологии производства высокоэффективного породоразрушающего инструмента – долот горизонтального и наклонного бурения для добычи нефти и газа. Сформирован эффективный научный коллектив, в котором молодые ученые, аспиранты и студенты сотрудничают с опытными и квалифицированными исследователями и преподавателями.

В ОАО «ВНИИИНСТРУМЕНТ» создается автоматизированный экспериментальный стенд для исследования процесса бурения твердых горных пород алмазно-твердосплавными пластинами (АТП) для буровых долот, что позволит разработать методику их аттестации и сертификации и обеспечить метрологическую базу для создания серийного импортозамещающего производства. В результате проведенного анализа параметров процесса бурения в соответствии с работами [1–3] и собственных разработок экспериментальных автоматизированных стендов [4] выбраны основные параметры стенда, разработаны и изготовлены средства измерения и анализа результатов испытаний АТП, включая контроль величины износа АТП [5].

## Основная часть

Центральным и наиболее важным узлом автоматизированного стенда является режущий измерительный блок (РИБ) (рис. 1а), выполняющий функции обработки образцов горных пород и измерения основных параметров процесса резания – крутящего момента на шпинделе и температуры контактных поверхностей АТП (рис. 1б).

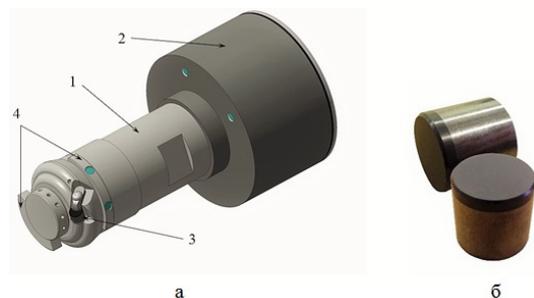


Рис. 1. Общий вид режущего измерительного блока (а): 1 – корпус; 2 – электронный блок; 3 – алмазно-твердосплавные пластины; 4 – опорные секторы. АТП (б)

Разработанный образец существенно отличается от традиционных конструкций [6–8] возможностью сбора и бесконтактной передачи измерительной информации по радиоканалу в компьютерную систему сбора и обработки информации, что позволяет использовать наиболее приближенный к реальным условиям эксплуатации вращающийся инструмент. Ограниченность зоны обработки, конструкция стенда и необходимость обеспечения жесткости системы не позволяют использовать традиционно применяющиеся для

вращающегося шпинделя контактные токосъемники.

Другим наиболее важным отличием предлагаемой конструкции является использование двухрядной оппозитной схемы установки АТП в корпусе по одной пластине в каждом ряду (рис. 2а). Такая схема позволяет исключить влияние фактора биения режущих кромок и, соответственно, случайного распределения динамических и тепловых воздействий на режущие кромки, и в то же время существенно уравновесить радиальные и тангенциальные нагрузки  $F_{t1}$ ,  $F_{r1}$ ,  $F_{t2}$ ,  $F_{r2}$  (рис. 2а).

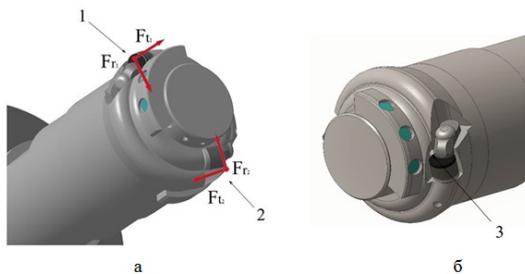


Рис. 2. Двухрядная оппозитная схема установки АТП (а): 1 – периферийная пластина; 2 – осевая пластина. Каналы для внутреннего подвода СОТС через ось шпинделя (б), где 3 – канал для подвода СОТС

стандартной точности изготовления и установки АТП в корпусе радиальное и осевое биение режущих кромок может составлять 0,2 мм и более, что во всем диапазоне рабочих подач (0–0,4 мм на зуб) бурового алмазного инструмента препятствует получению достоверной статистически значимой информации.

Дополнительными конструктивными элементами РИБ являются опорные секторы 4 (рис. 1а), позволяющие исключить повышенные изгибные деформации РИБ при входе в зону обработки и выходе из нее.

Для подвода смазочно-охлаждающей технологической среды (СОТС) под давлением до 2 МПа в корпусе РИБ выполнены каналы с уплотнениями для внутреннего подвода через ось шпинделя (рис. 2б).

Конструктивные параметры РИБ выбраны на основе расчета с использованием результатов предварительных динамических испытаний процесса резания АТП образца горной породы.

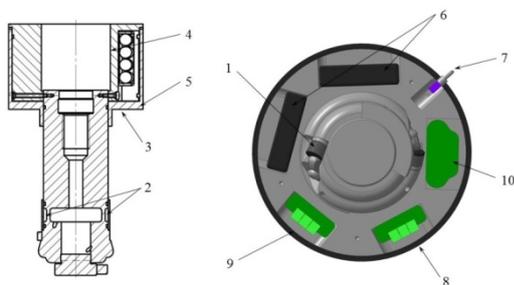


Рис. 3. Конструктивные элементы РИБ: 1 – терморезистор; 2 – два парных тензорезистора; 3 – электронный блок. Электронный блок состоит: 4 – корпус; 5 – крышка; 6 – две сборки батарей блока питания; 7 – тумблер питания; 8 – цифровой преобразователь терморезистор с выходом CAN; 9 – цифровой преобразователь тензорезистора с выходом CAN; 10 – цифровой преобразователь CAN-радиоканал

помощью специального теплопроводного высокотемпературного клея) в отверстиях АТП параллельно оси пластины, причем торцовая рабочая поверхность датчика, расположена внутри алмазного слоя на расстоянии 1 мм от плоской наружной и периферийной поверхности.

Миниатюрные парные тензорезисторы с номинальным сопротивлением 350 Ом устанавливаются (приклеиваются с помощью специального клея) симметрично

Осевая АТП расположена на меньшем радиусе относительно оси РИБ по сравнению с периферийной и смещена в радиальном направлении на 5 мм, а в осевом направлении расположена на 3 мм ниже периферийной. Такое оппозитное двухрядное расположение пластин позволяет частично компенсировать влияние на работоспособность РИБ изгибающих моментов и в то же время увеличить надежность измерения суммарного крутящего момента, исключив влияние фактора биения режущих кромок АТП. При традиционной однорядной схеме расположения и

Наиболее существенными параметрами процесса бурения горных пород являются температура в зоне резания [9, 10] и динамические характеристики процесса резания [11–13].

Измерительная информация с терморезистора (рис. 3), встроенного непосредственно в АТП, и двух парных тензорезисторов, установленных корпусе РИБ и соединенных по мостовой схеме, поступает в установленный в верхней части РИБ электронный блок, осуществляющий обработку и передачу в цифровом виде измерительной информации по радиоканалу в компьютерную систему.

Миниатюрные платиновые терморезисторы диаметром 2,18 мм и длиной 6,3 мм с номинальным сопротивлением 100 Ом устанавливаются (приклеиваются с

относительно оси в проточке корпуса РИБ. Внутри корпуса в зоне проточки образована цилиндрическая полость таким образом, чтобы образовался кольцевой элемент, деформирующийся под действием крутящего момента, возникающего в процессе бурения. Четыре тензорезистора соединяются с помощью изолированных от корпуса проводов по мостовой схеме с целью исключения влияния осевых и радиальных сил, а также изгибающих моментов. Частота опроса термопреобразователя составляет 10 Гц, тензопреобразователя – 2400 Гц.

Электронный блок установлен в верхней части корпуса РИБ вне зоны бурения, чтобы максимально снизить влияние процесса резания и стенок образцов горных пород на качество передачи радиосигнала.

Блок питания РИБ состоит из двух последовательно соединенных сборок, в каждой из которых установлены четыре последовательно соединенные батареи с номинальным напряжением 1,5 В. Суммарно блок питания обеспечивает электронный блок РИБ напряжением 12 В. Для продления времени автономной работы блок питания оснащен тумблером включения-отключения. Расчетное время функционирования блока питания при работе автоматизированного стенда в одну смену с одним комплектом батарей составляет не менее 3 месяцев.

Цифровые преобразователи для повышения надежности передачи информации и возможности дальнейшего расширения функциональных возможностей РИБ соединены с универсальной шиной CAN. Аналогичным образом цифровой преобразователь – приемник радиосигнала также имеет выход на шину CAN с дальнейшим вводом измерительной информации в системный блок компьютера.

Автоматизированная система комплексной оценки параметров процесса резания высокотвердых горных пород, режущими элементами на основе АТП с цифровой обработкой информации состоит из блоков обработки измерительной информации, объединенных в следующие информационные потоки:

1) (температура в зоне резания): терморезистор – соединительный кабель – цифровой термопреобразователь – шина CAN – преобразователь в радиоканал – преобразователь из радиоканала – шина CAN – преобразователь в USB – кабель USB – системный блок компьютера – специальное программное обеспечение на основе STADA – средства отображения визуальной и графической информации.

2) (крутящий момент): тензорезисторный мост – соединительный кабель – цифровой тензопреобразователь – шина CAN – преобразователь в радиоканал – преобразователь из радиоканала – шина CAN – преобразователь в USB – кабель USB – системный блок компьютера – специальное программное обеспечение на основе STADA – средства отображения визуальной и графической информации.

Универсальное программное обеспечение типа STADA позволяет разрабатывать пользовательские программы управления автоматизированным измерительным оборудованием различного назначения. Разработанное на его базе специальное программное обеспечение для автоматизированного стенда предназначено для удаленной настройки параметров цифровых преобразователей, управления процессом измерения, обработки, анализа и хранения измерительной информации, визуального и графического отображения результатов испытаний АТП.

Методика измерения состоит из следующих этапов: разработка и изготовление РИБ, настройка и калибровка измерительных каналов, разработка специального математического обеспечения, проведение измерений. На каждом этапе студенты обучаются технологии применения, как измерительной системы, так и использования самостоятельно разработанных действующих образцов оборудования.

Испытания РИБ на образцах из натурального гранита позволили получить устойчивые результаты измерений, необходимых для проведения сертификационных и аттестационных испытаний АТП, представленные в таблице.

**Результаты измерений, необходимые для проведения сертификационных и аттестационных испытаний АТП**

| № замера | Подача, мм/об.       |       |                      |       |                      |       |                      |       |
|----------|----------------------|-------|----------------------|-------|----------------------|-------|----------------------|-------|
|          | 0,05                 |       | 0,10                 |       | 0,15                 |       | 0,20                 |       |
|          | Параметры процесса   |       |                      |       |                      |       |                      |       |
|          | M <sub>кр</sub> , Нм | t, °С |
| 1        | 73,24                | 76,2  | 87,09                | 88,4  | 90,66                | 112,2 | 117,97               | 126,5 |
| 2        | 80,56                | 76,1  | 95,80                | 88,4  | 98,55                | 112,3 | 107,36               | 126,4 |
| 3        | 67,38                | 76,1  | 100,16               | 88,3  | 113,33               | 112,3 | 129,77               | 126,3 |
| 4        | 84,23                | 76,0  | 80,13                | 88,4  | 102,49               | 112,3 | 108,54               | 126,3 |
| 5        | 77,63                | 76,0  | 79,25                | 88,4  | 101,50               | 112,2 | 103,82               | 126,3 |
| 6        | 64,45                | 76,0  | 81,87                | 88,5  | 86,72                | 112,2 | 122,69               | 126,3 |
| 7        | 66,65                | 76,0  | 96,67                | 88,5  | 92,63                | 112,1 | 135,67               | 126,6 |
| 8        | 76,17                | 76,1  | 90,58                | 88,5  | 89,68                | 112,1 | 130,95               | 126,3 |
| 9        | 75,44                | 76,1  | 76,64                | 88,4  | 109,39               | 112,0 | 125,05               | 126,3 |
| 10       | 68,85                | 76,2  | 92,32                | 88,4  | 104,46               | 112,0 | 110,90               | 126,4 |
| 11       | 81,30                | 76,2  | 89,71                | 88,5  | 108,40               | 112,0 | 121,51               | 126,5 |

Примечание: M<sub>кр</sub> – крутящий момент, Нм; t – температура АТП на режущей кромке, °С

### Выводы

В результате проведенных НИОКР создано устройство, позволяющее собирать и обрабатывать измерительные данные о параметрах процесса бурения вращающимся инструментом, оснащенным АТП, в условиях, максимально приближенных к условиям реальной эксплуатации алмазных буровых долот.

*Работа выполняется при финансовой поддержке Минобрнауки России в рамках соглашения о предоставлении субсидии № 14.579.21.0094 от 27.07.2015 г. (уникальный идентификатор ПНИ RFMEFI57915X0094).*

### СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННЫХ ИСТОЧНИКОВ И ЛИТЕРАТУРЫ

- Che D., Han P., Guo P., Ehmman K.** *Journal of Manufacturing Science and Engineering*. 2012. V. 134. N 6. P. 064001 (doi:10.1115/1.4007468).
- Che D., Han P., Guo P., Ehmman K.** *Journal of Manufacturing Science and Engineering*. 2012. V. 134. N 6. P. 064002 (doi:10.1115/1.4007623).
- Osgouei R.E., Özbayoğlu M.E.** Rate of Penetration Estimation Model for Directional and Horizontal Wells. 16th International Petroleum and Natural Gas Congress and Exhibition of Turkey. 2007.
- Негинский Е.А., Кочеровский Е.В.** Автоматизированные измерительные стенды. М.: ВНИИинструмент. 1986. С. 84–89.
- Tikal F.** Schneidkantenpräparation Ziele, Verfahren und Messmethoden. Kassel. 2009. 193 p.
- Gerbaud L., Menand S., Sellami H.** PDC Bits: All Comes From the Cutter/Rock Interaction. IADC/SPE Drilling Conference. Miami, Florida, USA. 2006. P. 1 (<http://dx.doi.org/10.2118/98988-MS>).
- Lund J., Cooley C., Gonzalez J., Sexton T.** *Diamond tooling journal*. 2009. N 1. P. 20–24.
- Kistler (<http://www.kistler.com/ru/en/applications/sensor-technology/cutting-force-measurement/milling/kistler-rcd-type-9171a-rotating-dynamometer-for-high-performance-cutting>).
- Бондаренко Н.А., Куц В.И., Казьмин А.О.** Сб. науч. тр. «Породоразрушающий и металлообрабатывающий инструмент – техника и технология его изготовления и применения». Киев: ИСМ им. В.Н. Бакуля НАНУ. 2009. Вып. 12. С. 125–130.
- Горшков Л.К.** Совершенствование алмазного бурения на основе нормализации температурного фактора. Дис. ... д.т.н.: 04.00.19. Л.: ЛГИ. 1984. 307 с.
- Пяльченков В.А.** *Современные проблемы науки и образования*. 2015. № 2-2 (<https://www.science-education.ru/ru/article/view?id=21473>).
- Хузина Л.Б., Габдрахимов М.С.** Нефтегазовое дело. 2006 ([http://www.ogbus.ru/authors/Khuzina/Khuzina\\_2.pdf](http://www.ogbus.ru/authors/Khuzina/Khuzina_2.pdf)).
- Трушкин О.Б., Гусев Е.А.** *Территория Нефтегаз*. 2013. № 2. С. 36–39.

## СТРУКТУРНЫЕ ОСОБЕННОСТИ ЧАСТИЦ ЖЕЛЕЗА ВНУТРИ УГЛЕРОДНЫХ НАНОТРУБОК

Бредихина А.С.<sup>1,2</sup>, Кульницкий Б.А.<sup>1,2</sup>, Пережогин И.А.<sup>1-3</sup>, Лазарева Е.С.<sup>2</sup>,  
Караева А.Р.<sup>2</sup>, Мордкович В.З.<sup>1,2</sup>

<sup>1</sup>Московский физико-технический институт (государственный университет),  
Долгопрудный, Моск. обл., Россия;

<sup>2</sup>Технологический институт сверхтвердых и новых углеродных материалов,  
Москва, Троицк, Россия;

<sup>3</sup>Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, Москва, Россия  
e-mail: bredikhina@phystech.edu

Многослойные углеродные нанотрубки имеют широкое применение в науке и технике [1–3]. В ряде случаев, они могут рассматриваться в качестве реакционной камеры. При их каталитическом росте частица катализатора подвергается механическому воздействию со стороны нанотрубки и химическому – в атмосфере газов внутри реакционной зоны. Такие процессы могут пролить свет на взаимные превращения фаз катализатора. В настоящей работе углеродные нанотрубки, выращенные CVD-методом с использованием в качестве катализатора железа, исследовались в просвечивающем электронном микроскопе (ПЭМ). Условия проведения эксперимента позволили осуществить различные химические реакции и избежать преимущественного образования одного и того же карбида железа, благодаря чему были исследованы различные фазы.

При синтезе в CVD-реакторе температура была 1150 °С. Состав сырья был следующим: 98,5% C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>OH + 0,5% C<sub>4</sub>H<sub>4</sub>S + 1% C<sub>10</sub>H<sub>10</sub>Fe; время пребывания в горячей зоне – 25 мин; расход сырья – 14,4 мл/ч; расход газа-носителя (H<sub>2</sub>) – 500 мл/ч (поток сильный, турбулентный), через 10 мин снизили до 200 мл/ч (поток стал ламинарным). Выход углеродного депозита – 0,037 г/мин.

По данным ПЭМ анализа в образце наблюдаются многослойные углеродные нанотрубки (MWNT), преимущественно содержащие сегментированные полости. Внешний диаметр УНТ от 60–80 нм, внутренний – 13–29 нм, длина от 2,5 мкм. В некоторых «шапочках» MWNT обнаружены закапсулированные карбиды железа: цементит Fe<sub>3</sub>C, карбид Хэгга Fe<sub>5</sub>C<sub>2</sub> и Fe<sub>7</sub>C<sub>3</sub> (встретился лишь один раз). Кроме того, наблюдались α- и γ-фазы железа, которые встречались примерно с одинаковой частотой.

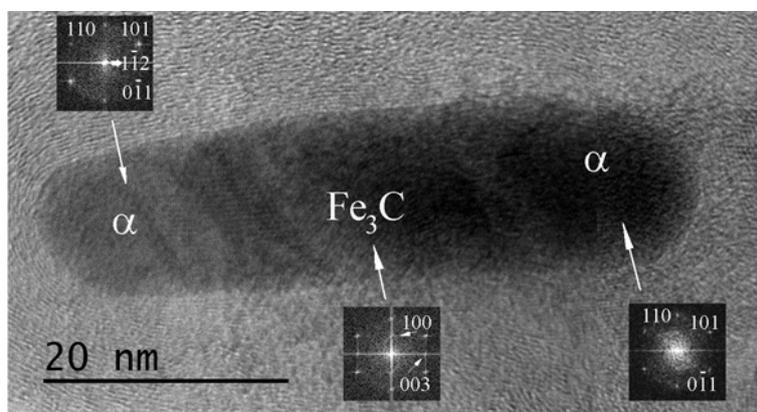


Рис. Изображение частицы, содержащей цементит и α-железо справа и слева от него

На рисунке показана частица, состоящая из трех частей: левая и правая ее части имеют структуру α-железа, внутренняя ее часть представляет собой цементит.

Как следует из Фурье-образа полученного изображения, обе частицы  $\alpha$ -железа имеют одну и ту же ориентацию. Из рисунка следует параллельность плоскостей (001) цементита и (1-12)  $\alpha$ -железа. Ориентационное соотношение (ОС) для данного случая:  $(110)_\alpha \parallel (100)_{\text{Fe}_3\text{C}}$  и  $[-111]_\alpha \parallel [010]_{\text{Fe}_3\text{C}}$ .

Изучая другую частицу, содержащую несколько фаз, а именно, двойники  $\gamma$ -железа и цементит, мы пришли к выводу, что выполняется следующее ОС:  $(111)_\gamma \parallel (100)_{\text{Fe}_3\text{C}}$  и  $[1-10]_\gamma \parallel [010]_{\text{Fe}_3\text{C}}$ .

Следовательно,  $(111)_\gamma \parallel (110)_\alpha$ . Это справедливо для ОС Курдюмова-Закса и для ОС Нишиямы-Вассермана.

Обнаружены политипы в цементите по плоскости (001). Из данных настоящей работы следует, что как плоскость  $\{211\}_\alpha$ , так и плоскость  $\{211\}_\gamma$  железа могли превратиться в  $(001)_{\text{Fe}_3\text{C}}$ . Однако вероятное наследование двойникования и политипии делает превращение из  $\alpha$ -фазы, для которой характерно двойникование по плоскости  $\{112\}$ , по нашему мнению, более вероятным.

Для нескольких десятков случаев была определена ориентация частицы  $\text{Fe}_5\text{C}_2$  по направлению роста волокна. Было установлено, что этим направлением является направление  $[100]_{\text{Fe}_5\text{C}_2}$ , которое соответствует направлению  $\langle 112 \rangle$  в оцк-решетке  $\alpha$ -железа.

#### СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННЫХ ИСТОЧНИКОВ И ЛИТЕРАТУРЫ

1. **Ajayan P.M., Iijima S.** *Nature*. 1993. V. 361. P. 333.
2. **Rinzler A.G., Hafner J.H., Nikolaev P. et al.** *Science*. 1995. V. 269. P. 1550.
3. **Ruoff R.S., Lorents D.C.** *Carbon*. 1995. V. 33. P. 925.

# ТЕХНИКА И УСТРОЙСТВО ДЛЯ ПОЛИРОВКИ КРИВОЛИНЕЙНЫХ МОНОКРИСТАЛЛИЧЕСКИХ АЛМАЗНЫХ ПОВЕРХНОСТЕЙ

Бутюто М.Д.<sup>1,2</sup>, Гладких Е.В.<sup>1,3</sup>

<sup>1</sup>Технологический институт сверхтвердых и новых углеродных материалов,  
Москва, Троицк, Россия;

<sup>2</sup>Национальный исследовательский ядерный университет «МИФИ», Москва, Россия;

<sup>3</sup>Московский физико-технический институт (государственный университет),  
Долгопрудный, Моск. обл., Россия  
e-mail: ekat.gladkih@yandex.ru

При полировке поверхностей различных типов высокая точность процесса формирования морфологии и требуемые параметры шероховатости достигаются посредством применения соответствующего инструментария, полировальных паст, а также режимов обработки. В случае, когда требуется улучшить качество труднообрабатываемого образца с криволинейными поверхностями, изготовленного из твердого материала, например, титанового сплава, требуется разработка специальных методик, описанная в [1]. Как правило, процесс полировки представляет последовательность нескольких стадий, в течение каждой из которых обрабатываемая поверхность приобретает лучшие по сравнению с предыдущим этапом свойства.

Абразив, используемый для полировки, может быть как связанным, так и свободным. При применении закрепленных частиц абразива, как правило, достигается более высокая скорость полировки. Однако в данной работе использовался свободный абразив, поскольку изготовление инструмента со связанным абразивом является гораздо более затратным.

Для достижения еще меньшего значения шероховатости обрабатываемых поверхностей, чем при механической полировке, используются химические, лазерные и другие методы, применяемые, в том числе и к алмазоподобным покрытиям [2].

Целью данной работы является повышение качества криволинейных монокристаллических алмазных поверхностей на основе установления наиболее эффективного режима для достижения минимально возможной шероховатости.

Одним из примеров образцов, полировка которых вызывает большой интерес, являются алмазные линзы для рентгеновской оптики. Их изготавливают из пластинок искусственно выращенных алмазов, в которых вытачивают углубления параболической формы. В процессе вытачивания углублений на внутренней поверхности линз остаются следы от режущего инструмента, которые хорошо видно в оптический микроскоп. Они представляют собой наросты и бугорки с диаметром примерно в несколько микрон. Для улучшения рабочих свойств линзы, т. е. ее способности пропускать излучение, требуется улучшение качества ее внутренней поверхности.

Схема взаимодействия инструмента и поверхности полирующего инструмента представляла собой следующее. Внутрь углубления линзы помещалась абразивная суспензия, после чего в его центр подводился наконечник, по форме повторяющий полируемую поверхность, и осуществлялось его вращение вокруг вертикальной оси.

Для образцов, имеющих сложную форму, к примеру, криволинейную поверхность переменного радиуса, большое значение имеет тип используемого полирующего инструмента. В случае углубления параболической формы, характерного для алмазной линзы, необходимым условием является хорошее согласование форм полирующего наконечника и обрабатываемой поверхности. В идеале они должны совпадать и находиться в таком положении, чтобы эти тела разделял лишь тонкий слой полирующей суспензии. Также необходимым условием является прецизионное позиционирование наконечника относительно центра углубления в образце, поскольку

требуется одновременная обработка всей поверхности, а не только той части, к которой прижат полирующий инструмент. В противном случае будет иметь место возникновение неравномерных удельных контактных нагрузок, что приводит к истиранию обрабатываемого наконечника в виду его меньшей по сравнению с алмазом твердости. Еще одной особенностью является то, что при вращении полирующего наконечника абразивная паста вытесняется из внутреннего углубления линзы, поэтому важно контролировать ее количество между трущимися поверхностями. В данной работе в качестве абразива была использована суспензия из алмазного порошка и масла. Размер алмазного зерна, которое используется при обработке, всегда выбирается на основе компромисса между скоростью обработки и глубиной нарушенного слоя [3].

#### СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННЫХ ИСТОЧНИКОВ И ЛИТЕРАТУРЫ

1. **Михайлов Д.А.** *Прогрессивные технологии и системы машин и оборудования.* 2014. Т. 3. № 49. С. 120–127.
2. **Malshe A.P., Park B.S., Brown W.D., Naseem H.A.** *Diam. Relat. Mater.* 1999. V. 8. N 7. P. 1198–1213.
3. **Ивенин С.В.** *Электротехника.* 2015. Т. 25. № 4. С. 37–50.

## ИНЖЕКТОР СВОБОДНЫХ ЭЛЕКТРОНОВ НА ОСНОВЕ АВТОКАТОДОВ ИЗ УГЛЕРОДНЫХ МАТЕРИАЛОВ

Грубова А.А., Кудряшов А.В., Чадаев Н.Н., Шешин Е.П.

Московский физико-технический институт (государственный университет),  
Долгопрудный, Моск. обл., Россия  
e-mail: nastya-grubova@mail.ru

Пучки свободных электронов, выведенных в атмосферу, давно используются в разных отраслях промышленности [1]. Однако подавляющее число установок, генерирующих такие электроны, имеют ускоряющие напряжения миллионы вольт, что препятствует их широкому распространению.

Однако известно, что для большого диапазона приложений пучков свободных электронов вполне достаточно энергий 100–200 кэВ при сравнительно небольших токах [2]. В данной работе рассматривается конструкция компактного высокоэкономичного инжектора с выводом пучка электронов в атмосферу, в котором используется автоэлектронный катод из наноструктурированных углеродных материалов. Конструкция инжектора приведена на рисунке.

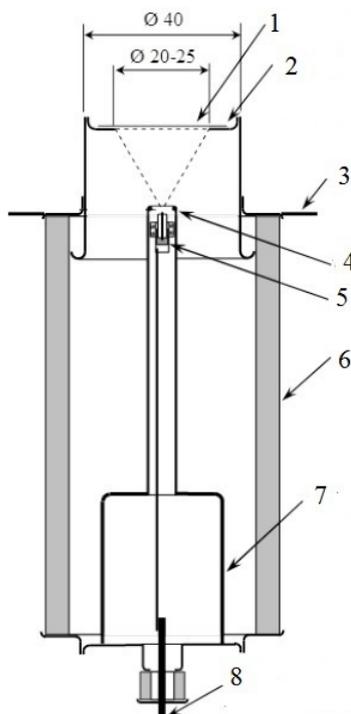


Рис. Конструкция инжектора:

- 1 – титановая фольга толщиной 14 мкм; 2 – шайба с поддерживающей решёткой;
- 3 – фланец для крепления инжектора; 4 – модулятор; 5 – катодный узел;
- 6 – металлокерамический корпус  $\text{Ø} 50 \times 90$ ;
- 7 – геттерный объём; 8 – ввод катода, вводы геттера и штенгель

Инжектор имеет металлокерамический корпус диаметром 50 и длиной 90 мм (6), на который с одной стороны приваривается выходное окно, представляющее собой шайбу с поддерживающей решеткой (2), на которую диффузионной сваркой приварена титановая фольга толщиной 14 мкм (1). С другой стороны корпуса находятся металлокерамический ввод автокатода, вводы геттера и медный штенгель (8) (на рис. не показаны). Остеклованный автокатод из углеродного полиакрилонитрильного углеродного волокна (5) располагается внутри модулятора, который представляет

электрополированную трубку из нержавеющей стали (4) [3]. Во избежание разрушения эмитирующей поверхности автокатода высокоэнергетическими ионами остаточных газов он углублен внутрь модулятора на несколько миллиметров. Расстояние от внешней поверхности модулятора до выходного окна составляет 20 мм.

Для безопасной работы инжектора выходное окно заземляется, а высокий потенциал ( $-100$  кВ) подается на автокатод. Отрицательное напряжение на модуляторе относительно катода ( $\sim 1-2$  кВ) производится подключением модулятора к катоду через резистор величиной  $10-40$  Мом.

Испытания показали работоспособность инжектора. Люминесцентный анализ показал заметное прохождение электронного пучка через фольгу при напряжении на катоде  $-15$  кВ [4].

#### СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННЫХ ИСТОЧНИКОВ И ЛИТЕРАТУРЫ

1. **Рыкалин Н.Н., Углов А.А., Зуев И.В., Кокора А.Н.** Лазерная и электронно-лучевая обработка материалов: справочник. М.: Машиностроение, 1985. 496 с.
2. **Пикаев А.К.** Современная химия. М.: Наука. 1987. 448 с.
3. **Егоров Н.В., Шешин Е.П.** Автоэлектронная эмиссия. М.: Интеллект. 2011. 703 с.
4. **Чадаев Н.Н., Шешин Е.П.** Компактный инжектор электронов с автокатодом из углеродных материалов. // Труды 56-й конференции МФТИ «Физическая и квантовая электроника». Долгопрудный: МФТИ. 2013. С. 63–64.

# ИССЛЕДОВАНИЕ АНИЗОТРОПИИ ИЗНОСА СИНТЕТИЧЕСКОГО АЛМАЗА В ПРОЦЕССЕ МЕХАНИЧЕСКОЙ ОБРАБОТКИ

Доронин М.А., Терентьев С.А.

Технологический институт сверхтвердых и новых углеродных материалов,  
Москва, Троицк, Россия  
e-mail: diamax408@mail.ru

Алмаз является одним из самых труднообрабатываемых материалов. Прочные ковалентные связи между атомами, плотность структуры кристаллической решетки определяют высокую твердость алмаза. Разная плотность плоских сеток приводит к анизотропии твердости граней кристалла, более плотные плоские сетки имеют большую твердость [1]. Анизотропия твердости существует и в пределах одной грани [2], образуя так называемые «твердые» и «мягкие» направления, соответствующие минимальной и максимальной интенсивности изнашивания при обработке алмаза.

Вопросы алмазообработки всегда являются актуальными – появляются новые изделия из алмазов, обладающие рядом параметров, требования к которым повышаются, например, шероховатость поверхности ( $R_z$ ,  $R_a$ ). Для соответствия требованиям современных изделий из алмаза существует множество методов обработки: механический, механохимический, термохимический, метод динамического трения и др. [3–5]. В этих методах задействованы разные подходы к обработке материала, но все они в основном направлены на достижение наименьшей шероховатости ( $R_z$ ,  $R_a$ ) и/или наибольшей интенсивности изнашивания алмазного материала.

В представленной работе проведено исследование традиционной механической обработки синтетического алмаза. Рассмотрено изменение интенсивности изнашивания при обработке алмаза в разных плоскостях и по разным направлениям (рис. 1). Подробно изучены направления с максимальной и минимальной интенсивностью, которые являются «мягкими» и «твердыми» направлениями исследуемой плоскости. В этих направлениях оценка качества получаемой поверхности определялась разными методами: с помощью оптической микроскопии, сканирующей зондовой микроскопии. В число измеренных показателей входит температура нагрева держателя образца.

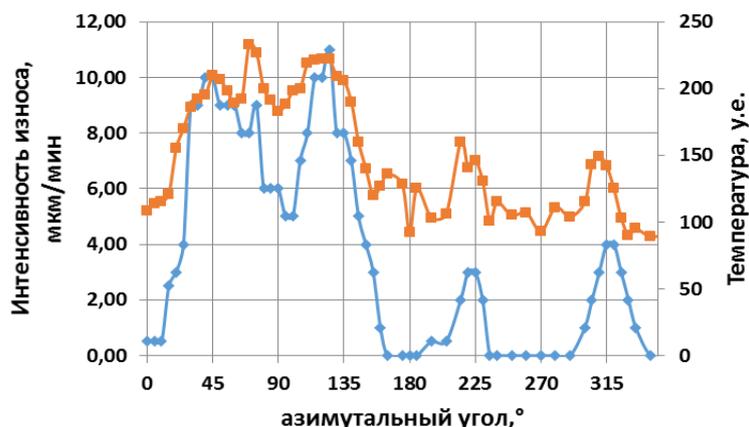


Рис. 1. Зависимость интенсивности износа (ромбовидные маркеры) и температуры нагрева алмаза (квадратные маркеры) от азимутального угла поворота (измерения проведены для синтетического алмаза Па типа в плоскости {117})

После проведения серии измерений была получена зависимость интенсивности изнашивания алмаза от азимутального угла поворота или кристаллографического направления в разных плоскостях, одна из них изображена на графике на рис. 1. Начиная от плоскости  $\{100\}$ , образец наклоняли в сторону плоскости  $\{111\}$ . На основании анализа полученных данных можно утверждать, что традиционная механическая обработка является эффективным методом обработки с точки зрения скорости обработки (рис. 1) и позволяет достигать необходимого для современных изделий качества поверхности (рис. 2).

Для достижения наибольшей эффективности съема необходимо ориентировать заготовку в «мягких» направлениях, для полировки с получением высокого качества поверхности – в «твердых». Это требование не всегда возможно выполнить, не зная морфологии кристалла алмаза, альтернативным вариантом ориентирования выступает анализ температуры: определив максимумы и минимумы температуры, становится возможным установление «мягкого» и «твердого» направления обработки.

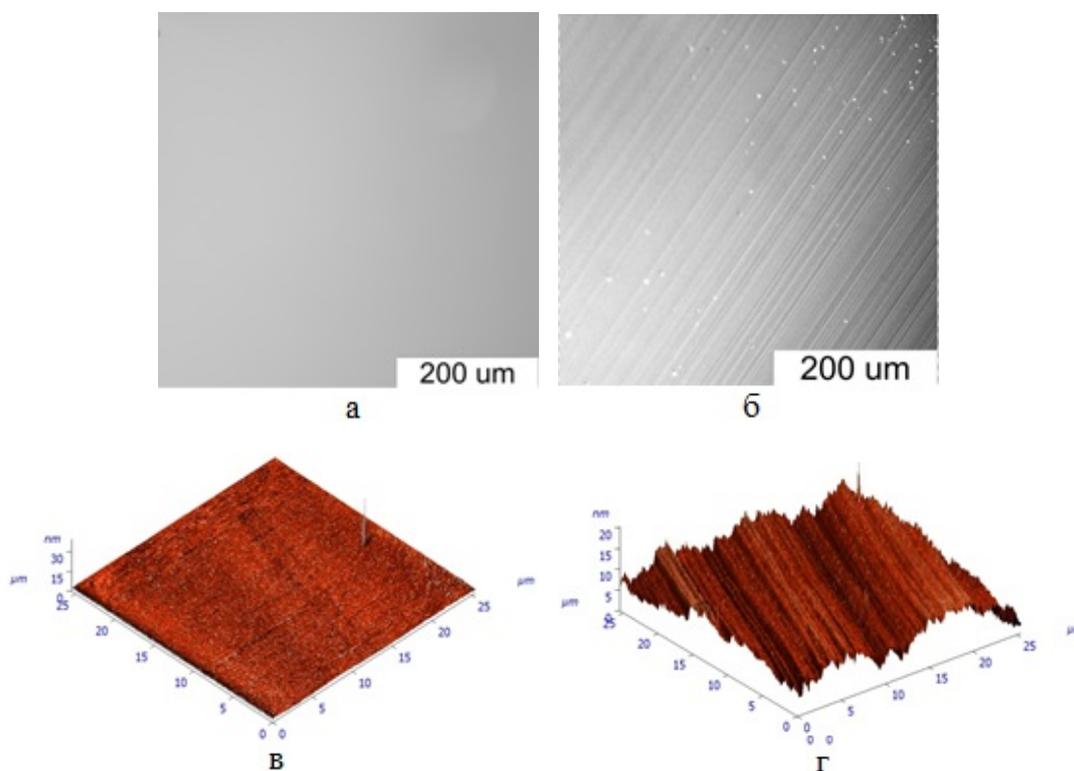


Рис. 2. Поверхность алмаза после обработки: а – «твердое» направление; б – «мягкое» направление (а и б – снимок с микроскопа Olympus VX51); в – «твердое» направление; г – «мягкое» направление (в и г – измерения среднеарифметической шероховатости с помощью сканирующего зондового микроскопа Ntegra Prima)

#### СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННЫХ ИСТОЧНИКОВ И ЛИТЕРАТУРЫ

1. **Поляков В.П., Ножкина А.В. Чириков Н.В.** Алмазы и сверхтвердые материалы: учебное пособие для вузов. М.: Металлургия. 1990. 327 с.
2. **Шафрановский И.И.** Алмазы. М. – Л.: Наука. 1964. 174 с.
3. **Malshe A.P., Park B.S., Brown W.D., Naseem H.A.** *Diamond and Related Materials*. 1999. V. 8. P. 1198–1213.
4. **Schuelke T., Grotjohn T.A.** *Diamond and Related Materials*. 2013. V. 32. P. 17–26.
5. *Polishing of Diamond Materials* / ed. by Chen Y., Zhang L. London: Springer – Verlag. 2013.

# ЭПР-ИССЛЕДОВАНИЕ КАНСКО-АЧИНСКОГО БУРОГО УГЛЯ ПОСЛЕ СВЧ-ВОЗДЕЙСТВИЯ

Емельянова Т.Ю.<sup>1</sup>, Кашкина Л.В.<sup>1</sup>, Петраковская Э.А.<sup>2</sup>, Стебелева О.П.<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Сибирский федеральный университет, Красноярск, Россия;

<sup>2</sup>Красноярский научный центр СО РАН, Красноярск, Россия

e-mail: emelyanovatatiana.sfu@mail.ru

В работе [1] высказано предположение, что при всестороннем использовании химического потенциала угля есть вероятность его успешного применения в высокотехнологичных производствах, в качестве замены синтетическим углеродным материалам (фуллерены, нанотрубки, графен). Известно, что ископаемые угли относят к неупорядоченным аморфным материалам, состоящим из неоднородной органической массы (ОМУ), минеральных включений и влаги. Надмолекулярная структура ОМУ включает аморфные и кристаллические (упорядоченные), хаотично расположенные графитоподобные участки. В настоящее время активно развиваются различные высокоэнергетические технологии переработки угля с целью расширить область эффективного использования низкокачественных углей. К таким относится СВЧ-технология. Понимание процессов изменения структуры природного угольного материала под воздействием высокоэнергетических внешних факторов также важно для изучения возможностей его альтернативного использования.

Исследовался Канско-Ачинский бурый уголь (зольность 8%, влажность 20%) после СВЧ-сушки в течение 60 с, 120 с (микроволновая печь, мощность 850 Вт). Электронная структура угля изучалась методом электронного магнитного резонанса (ЭПР-спектрометр X-диапазона SE/X-2544, фирма Брукер, температура 300 К и 80 К). Приготовление образцов для ЭПР осуществлялось следующим образом:

1. Помол исходного угля в лабораторной мельнице МБЛ-100 (образец 1);
2. СВЧ-сушка образца 1 в течение 60 с, 120 с, в микроволновой печи (образцы 2 и 3 соответственно).

На рисунке приведен спектр ЭПР, характерный для всех исследуемых образцов. Спектр состоит из низкополевой широкой линии L и высокополевой интенсивной узкой линии R. Фиксируются очень слабые линии сверхтонкой структуры  $Mn^{2+}$  (6 линий), расположенные вблизи линии радикала R.

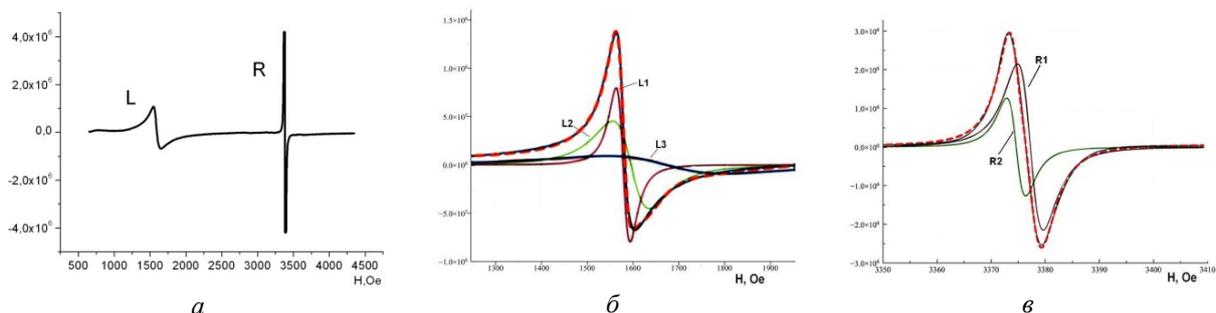


Рис. Спектр ЭПР (Канско-Ачинский бурый уголь, 300 К):  
а – образец 1; б – моделирование линии L тремя линиями Лоренца (L1, L2, L3);  
в – моделирование линии R двумя линиями Лоренца R1, R2

Резонансная линия в области магнитных полей 1600 Oe с g-фактором  $\sim 4.27$  может быть отнесена к ионам  $Fe^{3+}$  локализованным в кислородных тетраэдрах. Подобные линии ЭПР были найдены в стекле [2]. Выводы о стеклообразной структуре угля были высказаны ранее в литературе.

Линия L моделируется тремя линиями Лоренца (L1, L2, L3) с g-факторами 4.2706, 4.217, 4.0491.

Элементный состав исследуемых образцов определен методом рентгеновского картирования поверхности угольных частиц, это C, O, Fe, S, Ca, Mn, Na, Mg, Al, Si, P, Cl, Ti, Sr, Ba (микроэлементы входят в состав ОМУ угля или его минеральных включений). Влияния СВЧ-сушки используемых режимов на элементный состав не обнаружено. СВЧ-обработка по-разному действует на g-фактор линий L1, L2, L3. У всех образцов минимальное изменение g-фактора ( $g \approx 4.27$ ) при СВЧ-обработке наблюдается для L1, g-фактор L3 более зависит от СВЧ-обработки, чем L2. Известно, что при СВЧ-нагреве большая часть энергии поглощается углеродными составляющими, а не минеральными. Согласно этим данным, стабильная линия L1 может быть отнесена к ионам  $Fe^{3+}$ , локализованным в кислородных тетраэдрах минеральной составляющей угля. Линия L2 соответствует ионам  $Fe^{3+}$ , расположенным в кислородных тетраэдрах, принадлежащих деформированным графитоподобным участкам органической составляющей. Линия L3 определена ионами  $Fe^{3+}$ , расположенными в ОМУ.

Известно, что интенсивности линий ЭПР для парамагнитных ионов увеличиваются с понижением температуры. При 80 К в образцах 2 и 3 наиболее сильно увеличивается интенсивность линий L1 и L2. Интенсивность L3 при понижении температуры увеличивается меньше. Возможно, что при воздействии СВЧ усиливается подвижность ионов  $Fe^{3+}$ , что стимулирует переход (отток) ионов из нестабильного состояния L3 в органической части угля в более стабильные L1 (минеральная часть угля), частично в графитоподобные участки органической части угля, линия L2. Ширина  $\Delta H$  линии L1 – наименьшая для всех образцов, поскольку кислородные тетраэдры (окружение иона  $Fe^{3+}$ ) в неорганической (минеральной) компоненте угля более однородны, чем тетраэдры, находящиеся в органической части угля. Максимальная ширина линии наблюдается у L3 за счет неоднородности окружения. При СВЧ-обработке (нагрев) наблюдается увеличение ширины всех линий, особенно для образца 3. Понижение температуры (80 К) приводит к уменьшению ширины линий L1, L2, L3. Это может быть связано с изменением характера электронной проводимости углеродного вещества (перехода одномерной проводимости углеродного материала в трехмерную проводимость), вызванным изменением внутренней пористой структуры угля при удалении воды [3].

Радикальная линия R моделируется двумя линиями Лоренца R1 (g-фактор 2.0039), R2 (g-фактор 2.0055). Значение g-фактора для R1 и R2 больше, чем для g-фактора при фиксированном положении электрона – 2.0023, т. е. присутствует 2 радикальных центра со значительной подвижностью электронов. Величина g-фактора при снижении температуры увеличивается, особенно для R2. По сравнению с исходным образцом увеличение g-фактора у обработанных СВЧ образцов меньше. Это связано с деформацией электронной структуры угля.

#### СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННЫХ ИСТОЧНИКОВ И ЛИТЕРАТУРЫ

1. **Keller B.D., Ferralis N., Grossman J.C.** *Nano Letters*. 2016. V. 26. P. 2951–2957 (DOI: 10.1021/acs.nanolett.5b04735).
2. **Альтшулер С.А., Козырев Б.М.** Электронный парамагнитный резонанс соединений элементов промежуточных групп. М.: Наука. 1972. 672 с.
3. **Самаров А.В., Барнаков Ч.Н., Козлов А.П., Исмагилов З.Р.** Нанопористый углеродный материал с одномерной проводимостью // Сб. трудов XIII Междунар. научно-практической конференции «Энергетическая безопасность России. Новые подходы к развитию угольной промышленности». Кемерово. 2011. С. 328–334.

# ИССЛЕДОВАНИЕ ХИМИЧЕСКИ ИНДУЦИРОВАННОГО ФАЗОВОГО ПЕРЕХОДА МНОГОСЛОЙНОГО ГРАФЕНА В АЛМАЗ

Ерохин С.В.<sup>1</sup>, Сорокин П.Б.<sup>1,2</sup>, Якобсон Б.И.<sup>3</sup>

<sup>1</sup>Технологический институт сверхтвёрдых и новых углеродных материалов,  
Москва, Троицк, Россия;

<sup>2</sup>Национальный исследовательский технологический университет «МИСиС»,  
Москва, Россия;

<sup>3</sup>Rice University, Houston, Texas, USA  
e-mail: sverohin@tisnum.ru

Открытие графена сформировало новую область науки об атомарно тонких двумерных плёнках. Так из многослойного графена могут быть получены квазидвумерные алмазные плёнки нанометровой толщины, алмазы [1]. Такие плёнки являются широкозонными полупроводниками с шириной запрещённой зоны, зависящей от их толщины [2]. Вследствие растущего интереса к подобным структурам появился ряд теоретических исследований [3, 4] и экспериментальных работ [5, 6], посвящённых трансформации многослойного графена в алмаз.

В случае алмазов нанометрового размера определяющую роль в общей стабильности играют поверхностные эффекты. При нормальном давлении и температуре энергетически выгодной фазой углерода является слоистая структура – графит. На наноуровне многослойный графен также более выгоден, чем алмазные плёнки нанометровой толщины. Трансформация многослойного графена в алмазную плёнку требует преодоления барьер перехода (например, приложив высокие давления). С другой стороны этот барьер можно уменьшить химическим путём, с помощью адсорбции атомов на поверхность графена, как было предсказано в нашей предыдущей работе (химически индуцированный фазовый переход) [3]. Однако, механизм химически индуцированного фазового перехода не до конца понятен и требуют дальнейшего изучения.

В данной работе показано, что, если рассмотреть последовательное соединении атомов углерода графена то энергетически выгодным оказывается образование не кубического, а гексагонального алмаза. Критически важным является вопрос при каком количестве адсорбированных атомов водорода алмазная наноструктура становится более выгодной чем графитоподобная. Для этого была рассчитана аналитически, а затем подтверждена *ab initio* методом, разница в энергиях между фазой алмаза и графена, в зависимости от количества адсорбированных атомов водорода. Из данной зависимости можно определить, когда процесс зародышеобразования алмазной фазы станет энергетически выгодным.

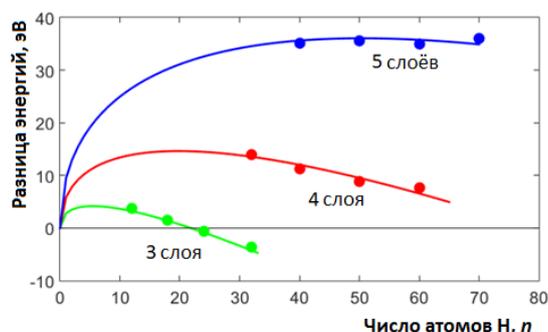


Рис. Разница энергий алмазной плёнки и многослойного графена с присоединённым водородом на поверхности в зависимости от числа атомов водорода.

Точки – рассчитанные данные, непрерывные кривые – аналитическая зависимость

Как видно из рисунка, рассчитанные и аналитические данные отлично совпадают друг с другом. Максимум кривых соответствует началу нуклеации алмазной плёнки, однако после определённого числа слоёв в графене разница в энергиях будет всегда положительной для любого числа атомов водорода на поверхности, что свидетельствует о невозможности нуклеации и образования алмазной плёнки. Мы получили, что такой процесс возможен только до 15 слоёв графена. Это значение существенно ниже, чем в нашей предыдущей работе [3] поскольку лонсдейлит менее выгоден, чем кубический алмаз.

*Работа выполнена при поддержке гранта РФФИ № 16-32-60138 мол\_а\_дк.*

#### СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННЫХ ИСТОЧНИКОВ И ЛИТЕРАТУРЫ

1. **Чернозатонский Л.А., Сорокин П.Б., Квашнин А.Г., Квашнин Д.Г.** *Письма в ЖЭТФ*. 2009. Т. 90. № 2. С. 144–148.
2. **Chernozatonskii L.A., Sorokin P.B., Kuzubov A.A. et al.** *J. Phys. Chem. C*. 2011. V. 115. N 1. P. 132–136.
3. **Kvashnin A.G., Chernozatonskii L.A., Yakobson B.I., Sorokin P.B.** *Nano Lett.* 2014. V. 14. N 2. P. 676–681.
4. **Odkhuu D., Shin D., Ruoff R.S., Park N.** *Sci. Rep.* 2013. V. 3. P. 3276.
5. **Barboza A.P.M., Guimaraes M.H.D., Massote D.V.P. et al.** *Adv. Mater.* 2011. V. 23. N 27. P. 3014–3017.
6. **Clark S.M., Jeon K.-J., Chen J.-Y., Yoo C.-S.** *Solid State Commun.* 2013. V. 154. P. 15–18.

# ПОЛУЧЕНИЕ ВЫСОКОПРОЧНОГО И ПЛАСТИЧНОГО МАТЕРИАЛА НА ОСНОВЕ ВОЛЬФРАМА МЕТОДОМ ЭЛЕКТРОИСКРОВОГО СПЕКАНИЯ

**Жарченкова М.И.,** Перфилов С.А., Поздняков А.А., Бланк В.Д.

Технологический институт сверхтвёрдых и новых углеродных материалов,  
Москва, Троицк, Россия  
e-mail: zharchenkova@phystech.edu

Перспективы развития машино- и приборостроения во многом определяются широким применением специальных сплавов, имеющих повышенный уровень эксплуатационных свойств. Вольфрам обладает самой высокой температурой плавления, минимальным коэффициентом линейного расширения, высокими значениями упругости, прочности и радиационной стойкости. Поэтому вольфрам находит широкое применение в современной технике, как в виде чистого металла, так и в сплавах [1].

Целью данной работы являлось получение высокопрочного и пластичного сплава на основе вольфрама методом электроискрового спекания (SPS).

В данной работе был получен сплав вольфрама, в котором используется связка на основе мартенситно-старееющей стали (МСС). МСС получили широкую область применения благодаря сочетанию высоких прочностных и пластичных свойств. Содержание молибдена, никеля и кобальта в таких сталях существенно повышает теплостойкость матрицы и интенсивность упрочнения при старении, которое способствует выделению интерметаллидных фаз. При увеличении содержания углерода в процессе изготовления в качестве упрочняющей фазы выступают карбиды легирующих элементов [2].

В результате были изучены физико-механические свойства материалов, изготовленных методом SPS. Методом гидростатического взвешивания была установлена плотность образцов. Методом Виккерса использовался для получения значения твёрдости. Проведение механических испытаний позволило определить прочность и пластичность материалов. Для исследования выделения карбидных (например,  $\text{Co}_6\text{W}_6\text{C}$  и  $\text{Fe}_6\text{W}_6\text{C}$ ) и интерметаллидных (например,  $\text{Co}_7\text{W}_6$ ) фаз в связке использовался метод рентгенофазового анализа. Характер разрушения образцов был рассмотрен с помощью сканирующей электронной микроскопии.

## СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННЫХ ИСТОЧНИКОВ И ЛИТЕРАТУРЫ

1. **Савицкий Е.М., Бурханов Г.С.** Редкие металлы и сплавы. Физико-химический анализ и металловедение. М.: Наука. 1980. 255 с.
2. **Гольдштейн М.И., Грачев И.С., Векслер Ю.Г.** Специальные стали, учебник для вузов. М.: Металлургия. 1985. 408 с.

## РАЗРАБОТКА ПРОМЫШЛЕННОГО СПОСОБА ПОЛУЧЕНИЯ ГРАФЕНА (ГРФ)

Журавлев В.В.<sup>1</sup>, Дудаков В.Б.<sup>1</sup>, Герасимов В.Ф.<sup>2</sup>

<sup>1</sup>АО «Научно-исследовательский институт природных, синтетических алмазов  
и инструмента «ВНИИАЛМАЗ», Москва, Россия;

<sup>2</sup>НИЦ «Вятич», Москва, Троицк, Россия  
e-mail: vniialmaz@list.ru

Существует несколько способов получения графена [1], в том числе в виде чешуек, плёнок, отдельных фрагментов. Литературный анализ этих способов показал, что наиболее часто графен получают методом Хаммера через получение оксида графена с последующим его восстановлением, а также в виде плёнок используя вакуумные или плазменные установки и высокие температуры.

При разработке промышленного способа получения графена (ГРФ) была поставлена задача по разработке способа, не требующего использования кислот, дорогих солей для интеркалирования графита, сложного оборудования связанного с применением вакуума, плазмы, защитных атмосфер и т. п.

Был предложен метод получения ГРФ на основе электрохимического и механического воздействия.

Отказавшись от интеркалирования графита, был разработан способ [2] получения диспергированного графита путём иглофрезерования с выделением ГРФ в плотных жидкостях, используя гидрофобность и малый удельный вес ГРФ. Однако сложности связанные с наличием мелкодисперсной пыли графита, заставили отказаться от этого процесса как от промышленного.

На следующем этапе разработки был предложен электрохимический способ, учитывая, что регулируя плотностью тока, временем процесса можно контролировать количество атомов углерода осажденных на аноде и количество слоев ГРФ.

В результате проведенных исследований удалось подтвердить получение слоёв ГРФ при использовании водных электролитов на основе солей угольной, уксусной, муравьиной кислот, а также: глюкозы ( $C_6H_{12}O_6$ ), аммиачных солей ( $NH_4HCO_3$ ) и др. углеродосодержащих веществ.

Наличие осадков определялось экспресс методом, по прозрачности и смачиваемости водой (растекание капли), а также с помощью Рамановской спектроскопии.

Метод опробован на различных металлических подложках: алюминий, медь, железо, нержавейка, титан и молибден. Способ патенточист и позволяет получать осадки значительной площадью до  $1\text{ дм}^2$  (в данном случае) и зависит от величины зеркала ванны.

### СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННЫХ ИСТОЧНИКОВ И ЛИТЕРАТУРЫ

1. Губин С.П., Ткачев С.В. Графен и родственные наноформы углерода. М.: Издательская группа URSS. 2015. 112 с.
2. Журавлев В.В., Дудаков В.Б. Патент РФ № 2570069. 2015.

# ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ ДИСПЕРСИОННЫХ ДОБАВОК (ОКСИДА ГРАФЕНА – ОГ45) НА ИЗМЕНЕНИЕ МЕХАНИЧЕСКИХ СВОЙСТВ ОБРАЗЦОВ ИЗ СПЕЧЁННЫХ АЛЮМИНИЕВЫХ ПОРОШКОВ (САП)

Журавлев В.В.<sup>1</sup>, Дудаков В.Б.<sup>1</sup>, Губин С.П.<sup>1</sup>, Ткачев С.В.<sup>1</sup>, Корнилов Д.Ю.<sup>1</sup>,  
Полушин Н.И.<sup>2</sup>, Герасимов В.Ф.<sup>3</sup>

<sup>1</sup>АО «Научно-исследовательский институт природных, синтетических алмазов и инструмента «ВНИИАЛМАЗ», Москва, Россия;

<sup>2</sup>Национальный исследовательский технологический университет «МИСиС»,  
Москва, Россия

<sup>3</sup>НИЦ «Вятич», Москва, Троицк, Россия  
e-mail: vniialmaz@list.ru

Благодаря высоким электрохимическим, механическим, теплопроводящим свойствам графен и композиционные материалы, содержащие графен, представляют интерес для использования в качестве компонентов в различных композитах. Ниже представлены исследования по влиянию процентного содержания оксида графена (источник графена) на изменение механических свойств композита на основе спечённых алюминиевых порошков (САП). Для исследований использовались алюминиевые порошки поставляемые по ГОСТ 6058-73 марки ПА4 зернистостью 100% проходящих через сито 014.

Так как технологическая температура спекания в порошковой металлургии зависит от температуры плавления композиционных материалов, то изначально она принята равной 500 °С, т. е. приблизительно 0.8 T<sub>пл.</sub> алюминия.

Считалось, что при этой температуре оксид графена восстановится до графена. Композиционные материалы изготавливались по схеме: холодное брикетирование смеси алюминиевых порошков (1 т/см<sup>2</sup>) с оксидом графена. Спекание образцов при T = 500 °С, в течение одного часа в защитной атмосфере (водород) или вакууме.

Попытки получения компактных образцов при спекании их в водороде, вакууме оказались неудачными. Образцы разваливались при выпрессовке или спустя некоторое время после.

Хорошие образцы (прочные, твердые) были получены при использовании схемы горячего прессования образцов при давлении 350 кг/см<sup>2</sup> и снижении температуры компактирования до 350 °С.

На основании экспериментов по прессованию алюминиевых порошков с оксидом графена сделан вывод, что прочность образцов определяется термостойкостью порошков оксида графена имеющих наноразмерную зернистость.

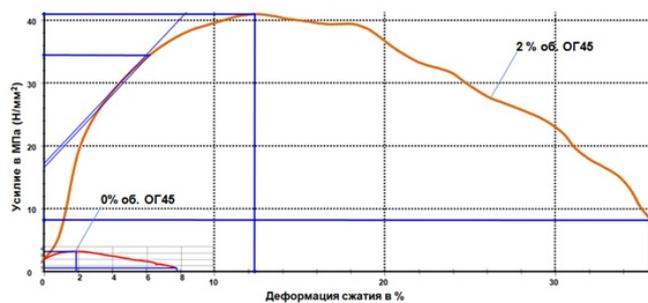
В дальнейшем все образцы спечённого алюминиевого порошка с различным содержанием графена изготавливались методом горячего прессования при T<sub>спек</sub> = 350 °С и времени спекания – 30 мин. Полученные результаты представлены на рис. 1.

Установлено также, что способ введения оксида графена в композиционную смесь оказывает влияние на конечные характеристики прочности и твердости образца.

На рис. 1 оксид графена вводился прямым перемешиванием порошков.

На рис. 2 оксид графена вводился с предварительным нанесением на порошки алюминия.

На рис. 3 оксид графена вводился с предварительным нанесением на порошки алмаза.



Алюминиевый порошок без оксида графена:  $\sigma_{\text{в}} = 3,2 \text{ МПа (Н/мм}^2\text{)}$

Алюминиевый порошок с 2 % об. оксида графена:  $\sigma_{\text{в}} = 40,1 \text{ МПа (Н/мм}^2\text{)}$   
 $\sigma_{0,2} = 34,4 \text{ МПа (Н/мм}^2\text{)}$

**Введение оксида графена до 2%об. в алюминиево-оксидную матрицу (САП) позволяет увеличить усилие разрушения в ~13 раз, повысить степень деформации образца без его разрушения ~ в 6 раз**

**Дальнейшее повышение концентрации оксида графена в спеченном алюминиевом порошке приводит к разупрочнению ( $\sigma_{\text{в}} = 21,5 \text{ МПа (Н/мм}^2\text{)}$  и  $\sigma_{0,2} = 18,9 \text{ МПа (Н/мм}^2\text{)}$  при 5 % об.) Работа разрушения образца с ОГ45 увеличилась ( $S_2 / S_1$ ) на порядки**

Рис. 1. Влияние оксида графена на прочность спечённых алюминиевых порошков

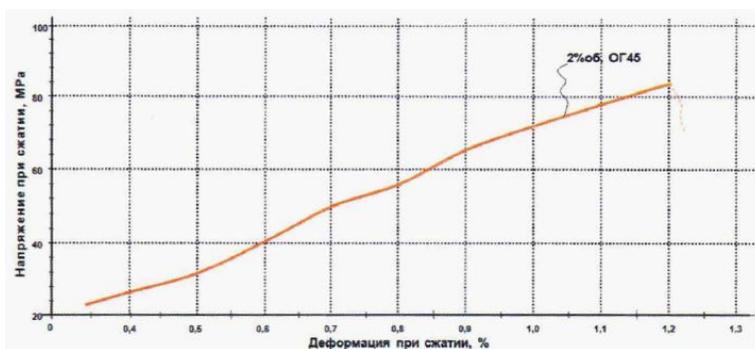


Рис. 2. Влияние оксида графена (ОГ45) на прочность САП (введение оксида графена на поверхность алмазных порошков)

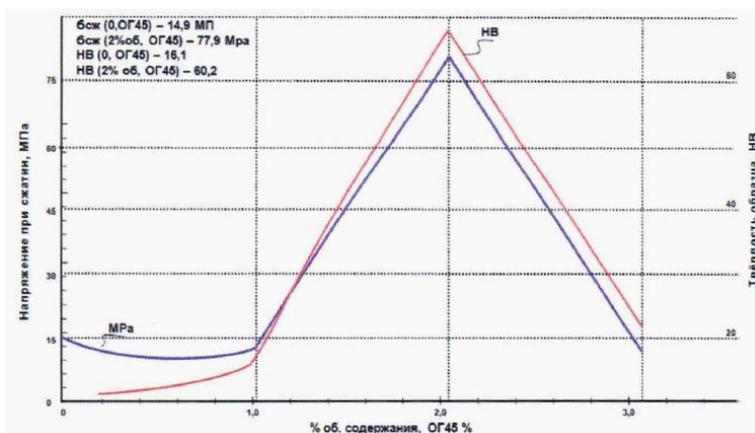


Рис. 3. Влияние оксида графена (ОГ45) на прочность, твердость образцов из САП (введение оксида графена на поверхность алмазных порошков)

#### Выводы:

1. Дисперсное упрочнение спечённых алюминиевых порошков (САП) оксидом графена позволяет значительно повысить прочность, твердость материалов типа САП.
2. Способ введения оксида графена в композицию влияет на повышение характеристик прочности и твердости композиции.

# ИСТОЧНИК СВЕТА С АВТОКАТОДОМ ИЗ УГЛЕРОДНЫХ ВОЛОКОН

Зай Я.Л., Шешин Е.П.

Московский физико-технический институт (государственный университет),  
Долгопрудный, Моск. обл., Россия  
e-mail: minmin.mipt@gmail.com

Наиболее яркими были созданы источники света пальчиковой конструкции, которые позволили получить яркость сечения такой лампы более  $100000 \text{ кД м}^2$  при напряжении 30 кВ [1].

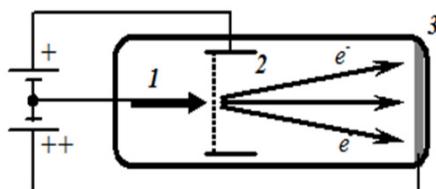


Рис. Схематическая конструкция катодолюминесцентной пальчиковой лампы

На рисунке показана схематическая конструкция катодолюминесцентной пальчиковой лампы. В этой конструкции автокатод (1) эмитирует электроны посредством электрического поля управляющего электрода (2). Напряжение, подаваемое на модулятор, составляет 0,7–2 кВ. Напряжение, которое подаётся на люминесцентный экран, составляет 5–30 кВ.

Под действием этих напряжений пучок электронов разгоняется, бомбардирует люминофор, нанесенный на поверхность анода. В результате это люминофор генерирует свет, спектр которого соответствует химическому составу люминофора.

В устройстве используется автокатод из углеродных волокон с диаметром около 300 мкм. Эмитирующий торец находится в центре и внутри модулятора соосно с отверстием в модуляторе. При этом расстояние между модулятором и торцом волокна лежит в пределах от 0,5–1 мм для получения наилучших характеристик. Люминесцентный экран располагается на расстоянии 10 мм от модулятора.

Такой источник света разрабатывался для использования в качестве светоэлементов больших уличных видео экранов низкого разрешения [2]. Авторами работ [3, 4] также разработан прототип триодной катодолюминесцентной пальчиковой лампы, который использовался в разных типах источников света.

## СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННЫХ ИСТОЧНИКОВ И ЛИТЕРАТУРЫ

1. Saito Y., Hata K., Takakura A. et al. *Physica B: Condensed Matter*. 2002. V. 323. N 1–4. P. 30–37.
2. Труфанов А.И., Батурин А.С., Лешуков М.Ю. и др. *Микросистемная техника*. 2004. № 3. С. 32–35.
3. Батурин А.С., Кафтанов В.С., Кузьменко С.Г., Шешин Е.П. Патент РФ № 2180145. 2000.
4. Leshukov M.Yu., Baturin A.S., Chadaev N.N., Sheshin E.P. *Appl. Surf. Science*. 2003. V. 215. N 1–4. P. 260–264.

## ВЛИЯНИЕ ТОНКОЙ КРИСТАЛЛИЧЕСКОЙ СТРУКТУРЫ НА ГРАФИТИЗАЦИЮ НАНОАЛМАЗОВ

Захарова Е.С., Маркова И.Ю., Полушин Н.И., Маслов А.Л.

Национальный исследовательский технологический университет «МИСиС»,  
Москва, Россия  
e-mail: elenazakharova93@gmail.com

Методами рентгеновской дифрактометрии и просвечивающей микроскопии исследованы исходные порошки нанодiamondов: УДА-СП-М модифицированный ультрадисперсный алмаз фирмы Sinta, УДА ГО-СП ультрадисперсный алмаз глубокой очистки фирмы Sinta и нанодiamondы марки RUDDM [1] (рис. 1).

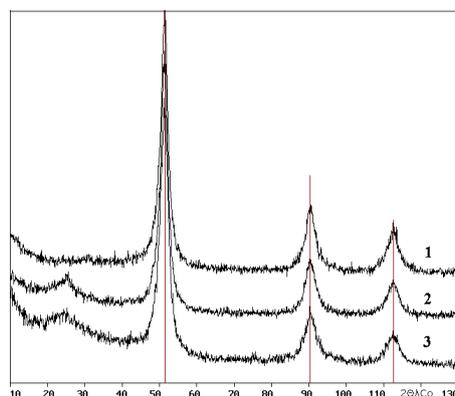


Рис. 1. Рентгенофазовый анализ исходный порошков: УДА-СП-М (1); УДА ГО-СП (2); RUDDM (3)

Установлено, что в порошках УДА ГО-СП и RUDDM присутствует гало в области  $2\theta$  20–40°, которое вызвано рентгеноаморфной фазой. По данным электронной микроскопии (рис. 2) видно, что природа рентгеноаморфной фазы различна, для УДА ГО-СП характерны поликристаллы с размером кристаллитов меньше области когерентного рассеяния, для RUDDM – аморфные частицы с размером от 20 до 100 нм [1, 2].

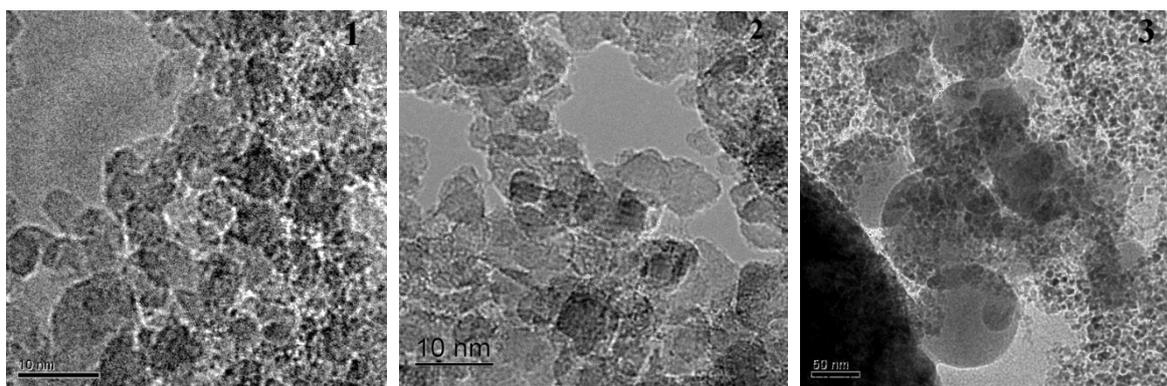


Рис. 2. Данные просвечивающей микроскопии исходных порошков: УДА-СП-М (1); УДА ГО-СП (2); RUDDM (3)

Определены размеры области когерентного рассеяния (ОКР), однородная ( $\epsilon_u$ ) и хаотическая ( $\epsilon_r$ ) среднеквадратичные микродеформации исходных образцов (табл.) [3].

Таблица

## Параметры тонкой кристаллической структуры

|                        | УДА-СП-М        | УДА ГО-СП       | RUDDM           |
|------------------------|-----------------|-----------------|-----------------|
| ОКР <sub>ср</sub> , нм | 4,3 ± 0,5       | 4,8 ± 0,5       | 4,7 ± 0,5       |
| a, нм                  | 0,3563 ± 0,0002 | 0,3559 ± 0,0002 | 0,3562 ± 0,0002 |
| ε <sub>ц</sub> , %     | 0,00 ± 0,01     | 0,12 ± 0,01     | 0,10 ± 0,01     |
| ε <sub>г</sub> , %     | 0,00 ± 0,01     | 0,09 ± 0,01     | 0,03 ± 0,01     |

Проведены исследования в процессе нагрева нанопорошков в вакууме на высокотемпературном дифрактометре Rigaku. Расчет межплоскостного расстояния ( $d_{002}$ ), интегральной интенсивности (I) и размера ОКР графитовой фазы показал, что в образце RUDDM начинается образование графитовой фазы при температуре 700 °С, обладающей низкой степенью совершенства кристаллической структуры, в образцах УДА ГО-СП и УДА-СП-М при температуре 1100 °С и 1200 °С образуется графитовая фаза, обладающая средней степенью совершенства кристаллической структуры. Процесс графитизации начинается при более низкой температуре в образце с аморфной фазой, в образце с наночастицами менее 4 нм и без рентгеноаморфной фазы образование новой фазы идет в основном за счет алмазного ядра.

## СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННЫХ ИСТОЧНИКОВ И ЛИТЕРАТУРЫ

1. **Полушин Н.И., Маслов А.Л., Степарева Н.Н.** Исследование порошка наноалмазов на просвечивающем электронном микроскопе // 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». Суздаль. 2010. С. 284–285.
2. **Храмов А.С., Назипов Р.А.** Рентгеноструктурный анализ поликристаллов. Часть V. Краткий терминологический словарь. Казань: КГУ. 2009. 72 с.
3. **Горелик С.С., Скаков Ю.А., Расторгуев Л.Н.** Рентгенографический и электронно-оптический анализ. 3-е изд. доп. и перераб. М.: МИСИС. 1994. 328 с.

## ВЛИЯНИЕ УСЛОВИЙ ПОЛУЧЕНИЯ ГРАФИТОВОЙ ФОЛЬГИ НА ЕЁ ГАЗОТРАНСПОРТНЫЕ СВОЙСТВА

Иванов А.В., Максимова Н.В.

Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, Москва, Россия  
e-mail: key700@mail.ru

Благодаря своим уникальным физическим и химическим свойствам графитовая фольга (ГФ) используется для изготовления уплотнительных материалов [1]. С другой стороны недавние работы показывают, что материалы на основе графита являются перспективными для создания газоразделительных мембран [2]. Таким образом, важной задачей является исследование газопроницаемости графитовой фольги и создание материала с заданными газотранспортными свойствами. Получение ГФ включает несколько стадий [3]. На первой стадии происходит синтез интеркалированных соединений графита (ИСГ) при взаимодействии графита с кислотами Бренстеда в присутствии окислителя и последующий гидролиз с образованием окисленного графита. Окисленный графит представляет собой нестехиометрический аддукт, содержащий молекулы воды и остаточной кислоты в межкристаллитных областях, а также достаточно большое количество кислородосодержащих групп на своей поверхности. При резком нагреве происходит быстрое разложение остаточной кислоты и данных кислородосодержащих групп, а также испарение воды, при этом внутри графитовой матрицы создается диспергирующее давление, которое приводит к значительному расширению окисленного графита с образованием высокопористой структуры терморасширенного графита (ТРГ). Пористость ТРГ можно разделить на два типа [4]. Внешняя пористость соответствует порам в промежутках между извилистыми частицами ТРГ, в то время как внутренняя пористость соответствует порам, расположенным непосредственно в каждой частице. Особенностью ТРГ является способность компактироваться в механически прочные изделия различной формы и плотности. Таким образом, прессование ТРГ до необходимой плотности является последней стадией получения графитовой фольги.

В начале прессования червеобразные частицы постепенно перестраиваются в пространстве, но остаются разориентированы относительно друг друга. По мере прессования материала частицы ТРГ сближаются друг с другом, при этом происходит сокращение как внешней, так и внутренней пористости. В работе [4] было показано, что при прессовании наблюдается постепенный переход от внешней пористости между частицами ТРГ к внутренней пористости и внешняя пористость ТРГ исчезает при прессовании выше плотности  $0,1 \text{ г/см}^3$ . Транспорт газа осуществляется через образующуюся при прессовании пористую структуру ГФ.

Стоит отметить, что пористая структура исходного ТРГ, а, следовательно, и ГФ на его основе, определяется способом и условиями его получения, и на нее влияет природа исходного графита, интеркалат и номер ступени (количество графитовых слоев между двумя слоями интеркалата) образующегося ИСГ, а также температура терморасширения окисленного графита. Таким образом, целью настоящей работы стало исследование влияния условий получения терморасширенного графита на газотранспортные свойства графитовой фольги на его основе.

В ходе работы были получены образцы ТРГ на основе бисульфат графита (БСГ) с различными номерами ступени (I-IV ступени). Терморасширение проводилось при температуре  $600 \text{ }^\circ\text{C}$ ,  $800 \text{ }^\circ\text{C}$  и  $1000 \text{ }^\circ\text{C}$ . Далее полученные ТРГ были запрессованы в ГФ толщиной  $0,6 \text{ мм}$  и плотностью  $1 \text{ г/см}^3$ .

Измерение газопроницаемости водорода и азота проводилось на мембранной диффузионной ячейке. Поток исследуемого газа подавался над поверхностью графитовой фольги (надмембранное пространство), газ, прошедший через ГФ, смешивался с газом-носителем (He) в подмембранном пространстве. Концентрация прошедшего газа в смеси с газом-носителем определялась с помощью газового хроматографа. Проницаемость [л/м<sup>2</sup>·ч·атм] рассчитывалась следующим образом:

$$Q = \frac{J \cdot c_i}{A \cdot p_{atm} \cdot (c_0 - c_i)},$$

где  $J$  – поток смеси исследуемого газа и газа-носителя,  $A$  – площадь ГФ,  $p_{atm}$  – атмосферное давление,  $c_0$  – начальная концентрация исследуемого газа над ГФ и  $c_i$  – концентрация исследуемого газа в смеси с газом-носителем.

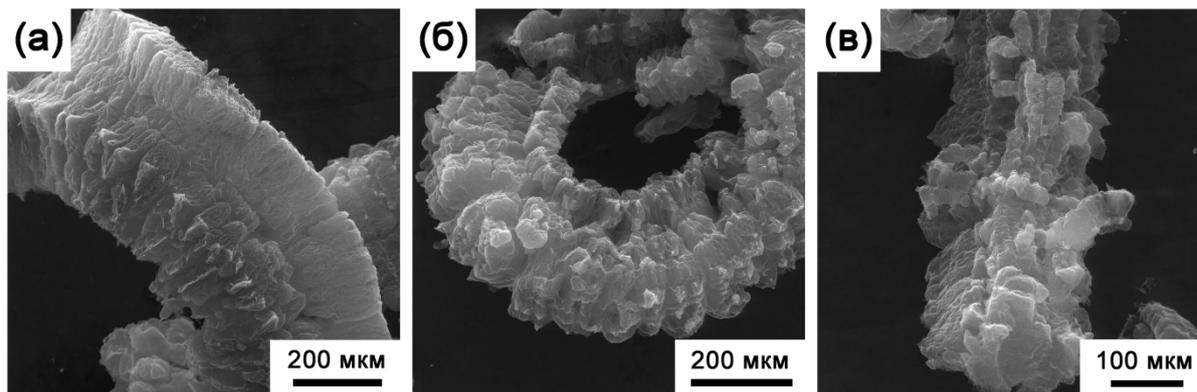


Рис. Изображения СЭМ образцов ТРГ полученных на основе бисульфата графита I ступени при температурах 600 °C (а), 800 °C (б) и 1000 °C (в)

Исследование полученных образцов методом СЭМ (см. рис.) показало, что с ростом температуры получения увеличивается дефектность червеобразной частицы ТРГ на основе бисульфата графита I ступени. При этом для ГФ на его основе наблюдалось увеличение проницаемости как по азоту, так и по водороду при переходе от температуры 600 °C к 1000 °C (от 0,09 до 3,71 л/(м<sup>2</sup>·ч·атм) для N<sub>2</sub> и от 0,36 до 12,79 л/(м<sup>2</sup>·ч·атм) для H<sub>2</sub>), при этом проницаемость данных образцов была на порядок меньше, чем у ГФ на основе БСГ других ступеней. Значительное увеличение проницаемости при переходе к температуре получения 1000 °C наблюдалось и для ГФ на основе других ступеней БСГ. При увеличении номера ступени от I к IV исходного БСГ проницаемость ГФ также возрастает при постоянной температуре получения ТРГ (что характерно для каждого ряда температур). Также наблюдалось значительное увеличение проницаемости для ГФ на основе IV ступени БСГ по сравнению с другими ступенями.

#### СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННЫХ ИСТОЧНИКОВ И ЛИТЕРАТУРЫ

1. Sorokina N.E., Redchitz A.V., Ionov S.G. et al. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*. 2006. V. 67. P. 1202–1204.
2. Schulz A., Steinbach F., Caro J. *Journal of Membrane Science*. 2014. V. 469. P. 284–291.
3. Afanasov I.M., Shornikova O.N., Kirilenko D.A. et al. *Carbon*. 2010. V. 48. P. 1858–1865.
4. Biloe S., Mauran S. *Carbon*. 2003. V. 41. P. 525–537.

# ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ ОДНОСТЕННЫХ УГЛЕРОДНЫХ НАНОТРУБОК НА ЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА СИЛИКОНА

Иванова Е.В., Подгорный Д.А.

Национальный исследовательский технологический университет «МИСиС»,  
Москва, Россия  
e-mail: bobrysheva\_ev@mail.ru

Проводящий силикон широко распространен в электронике и медицине. Материал применяется для герметизации, как проводящий слой в дисплеях, электродах, гибких микросхемах и экранах. Для создания проводимости в силиконах в настоящее время используют металлические добавки (Cu, Al, Ni, Ag), технический углерод, углеродные волокна, многостенные углеродные нанотрубки. Концентрация этих добавок в силиконе колеблется в интервале от 10 до 40% в зависимости от желаемого уровня проводимости. Современные добавки решают вопрос проводимости, но ухудшают физико-механические свойства силикона, а также вносят изменения в процесс производства силиконового изделия [1].

Изучение свойств силиконов с добавлением одностенных углеродных нанотрубок показало, что нанотрубки влияют на электрические свойства силикона. Предполагается, что ОУНТ встраиваются в силикон и формируют взаимосвязанные сети между силиконовой матрицей и углеродными нанотрубками. Низкая концентрация таких материалов может обеспечить требуемую электропроводность и одновременно сохранить механические свойства эластомерной матрицы, что делает одностенные углеродные нанотрубки идеальными для такого применения. Однако проведение эксперимента стало доступным только после того, как в 2013 году российская компания ОКСиАл разработала технологию синтеза одностенных углеродных нанотрубок, и стало доступно коммерческое использование этого материала. Образцы одностенных нанотрубок, полученные от компании, были изучены на СЭМ и ПЭМ микроскопах [2] (рис. 1).

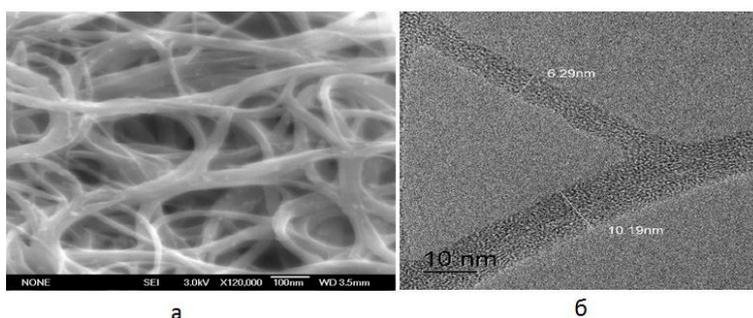


Рис. 1. Изображение ОУНТ, полученное с помощью СЭМ (а) и ПЭМ (б)

Были получены образцы проводящих силиконов с различными концентрациями ОУНТ путем смешения жидких силиконов с одностенными нанотрубками. Жидкий силикон смешивался с нанотрубками с помощью миксера до достижения однородной серой массы. Основной проблемой смешения силиконов с одностенными нанотрубками – это образование агломератов. При появлении агломератов объемное сопротивление в изделии растет. Для снижения вероятности получения агломератов в смесь добавляли специальные добавки. Затем полученную смесь вулканизовали и проводили измерение объемного сопротивления.

Электросопротивление измерялось четырехточечным методом при комнатной температуре, при этом размер образца составлял  $40 \times 15 \times 0,8$  мм.

На рис. 2 приведена зависимость электросопротивления силикона от содержания в нем ОУНТ. Наблюдается характерная кривая для содержания ОУНТ и уменьшения сопротивления. После расчета модели, и сопоставления теории и эксперимента было выведено, что нанотрубки в силиконе создают перколяционную проводимость [3].

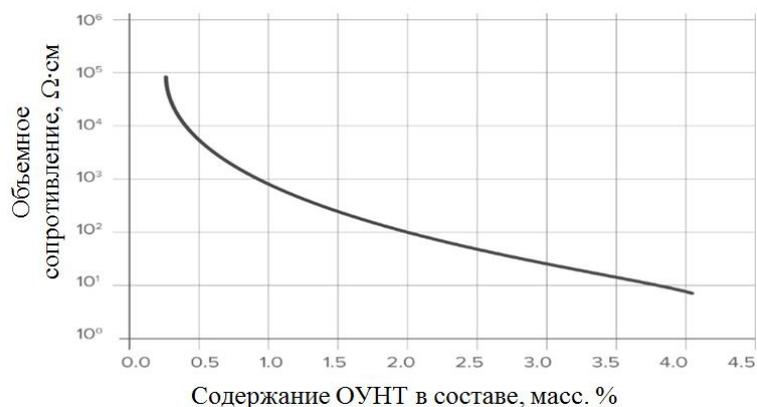


Рис. 2. График зависимости электросопротивления силикона от содержания нанотрубок

При добавлении малых концентраций одностенных нанотрубок в силикон создается объемное сопротивление от  $10^8$  до  $10^1$  Ом\*см, при этом влияние на физико-механические свойства (такие как вязкость, растяжение, упругость, прочность) незначительное, что делает одностенные углеродные нанотрубки новой перспективной добавкой для силиконов.

#### СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННЫХ ИСТОЧНИКОВ И ЛИТЕРАТУРЫ

1. Шетц М. Силиконовый каучук. Л.: Химия. 1975. С. 148.
2. Елецкий А.В. *Успехи физических наук*. 1997. Т. 167. № 9. С. 945–972.
3. Тарасевич Ю.Ю. Перколяция: теория, приложения, алгоритмы. М.: Едиториал УРСС. 2002. 112 с.

# ПОЛУЧЕНИЕ ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНЫХ ПЕКОВ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ РЕАКЦИЙ ПЕРЕНОСА ВОДОРОДА ОТ КАМЕННОУГОЛЬНОГО ПЕКА К РЕАКЦИОННОСПОСОБНЫМ ОРГАНИЧЕСКИМ СОЕДИНЕНИЯМ

Кабак А.С.<sup>1,2</sup>, Сафаров Л.Ф.<sup>1,2</sup>, Андрейков Е.И.<sup>1,2</sup>

<sup>1</sup>Институт органического синтеза им. И.Я. Пастера УрО РАН,  
Екатеринбург, Россия;

<sup>2</sup>АО «Восточный научно-исследовательский углехимический институт»,  
Екатеринбург, Россия  
e-mail: cc@ios.uran.ru

Высокотемпературный каменноугольный пек используется в производстве пекового кокса, в качестве связующего при выпуске анодной массы, конструкционных и углеграфитовых изделий, доменных огнеупорных масс. Традиционный метод получения высокотемпературного каменноугольного пека заключается в термоокислительной обработке при температуре 330–370 °С среднетемпературного каменноугольного пека, получаемого фракционированием смолы [1]. Кислород воздуха инициирует реакции полимеризации и поликонденсации соединений, входящих в состав среднетемпературного пека. В результате возрастают средняя молекулярная масса каменноугольного пека, его температура размягчения и коксообразующие свойства.

Проведение совместной термической обработки среднетемпературного каменноугольного пека (КП) и таких полимеров, как эпоксидная (ЭС) и новолачная смола (НС) и поликарбонат (ПК) позволяет получить модифицированный каменноугольный пек близкий по свойствам к высокотемпературному пеку.

В табл. 1 приведены характеристики исходного среднетемпературного каменноугольного пека, модифицированных пеков, полученных при совместной термической обработке среднетемпературного пека и полимеров в интервале температур 380–420 °С в течение 1 часа, высокотемпературного каменноугольного пека для сравнения. Смеси с различным содержанием полимера и условия термообработки зашифрованы как КП-НС(ЭС, ПК)Х-У, где Х – содержание полимера в смеси, % масс., У – температура обработки, °С.

Таблица 1

Характеристики исходного среднетемпературного каменноугольного пека, модифицированных пеков, полученных при термической обработке смесей среднетемпературного пека и полимеров, высокотемпературного каменноугольного пека

| Образец  | T <sub>p</sub> , °С | α, % масс. | α <sub>1</sub> , % масс. | V <sup>f</sup> , % масс. |
|--|---------------------|------------|--------------------------|--------------------------|
| КП   | 68                  | 27         | 5                        | 61                       |
| КП-380   | 78                  | 31         | 8                        | 55                       |
| КП-НС25-400                                      | 162                 | 59         | 39                       | 43                       |
| КП-НС17-400                                      | 120                 | 47         | 32                       | 48                       |
| КП-НС17-420                                      | 134                 | 50         | 34                       | 44                       |
| КП-ЭС25-380                                      | 153                 | 55         | 32                       | 44                       |
| КП-ПК23-380                                      | 161                 | 55         | 31                       | 42                       |
| КП-ПК28-380                                      | 190                 | 54         | 32                       | 42                       |
| КП-ПК33-380                                      | 260                 | 62         | 34                       | 37                       |
| Высокотемпературный пек по ТУ 1104-345352-164-98 | 135–145             | 46–54      | 20–30                    | 40–46                    |

Примечания: T<sub>p</sub> – температура размягчения по КиС; α – массовая доля нерастворимых в толуоле веществ; α<sub>1</sub> – массовая доля нерастворимых в хинолине веществ; V<sup>f</sup> – выход летучих веществ при 850 °С

Как видно из табл. 1, для модифицированных пеков, полученных в процессе термической обработки смесей каменноугольного пека и полимеров, по сравнению с

исходным пеком, значительно возрастают значения температуры размягчения, количеств нерастворимых в толуоле и хинолине веществ и снижается выход летучих веществ. Сравнение микроструктуры коксов из окисленных каменноугольных пеков и высокотемпературных пеков, полученных термообработкой с поликарбонатом, проведено в работе [2].

Изменение свойств каменноугольного пека может быть объяснено переносом водорода от полиароматических соединений среднетемпературного каменноугольного пека к радикальным продуктам деструкции полимеров, при этом в каменноугольном пеке протекают реакции дегидрогенизационной поликонденсации [3].

При проведении термической обработки смесей каменноугольного пека и фенолсодержащих полимеров в интервале температур 380–420 °С достигается практически полная деструкция полимера с образованием индивидуальных фенольных продуктов, которые выводятся из реактора. Таким образом, полученный модифицированный пек представлен преимущественно соединениями исходного каменноугольного пека, претерпевшими химические превращения. Это подтверждается данными материального баланса, приведенными в табл. 2.

**Таблица 2**

**Материальный баланс термической обработки смесей каменноугольного пека и полимеров**

| Образец     | Масса загрузки, г |         |       | Масса продуктов, г |                 |      |
|-------------|-------------------|---------|-------|--------------------|-----------------|------|
|             | пек               | полимер | общая | твердый остаток    | жидкие продукты | газы |
| КП-НС25-400 | 45,1              | 15,1    | 60,2  | 47,2               | 11,5            | 1,5  |
| КП-НС17-400 | 50,0              | 10,0    | 60,0  | 50,4               | 8,6             | 1,0  |
| КП-НС17-420 | 50,1              | 10,0    | 60,1  | 50,1               | 8,7             | 1,3  |
| КП-ЭС25-380 | 42,5              | 8,5     | 51,0  | 47,8               | 2,9             | 0,3  |
| КП-ПК23-380 | 60,4              | 18,0    | 78,4  | 58,0               | 17,6            | 2,8  |
| КП-ПК28-380 | 60,0              | 24,0    | 84,0  | 60,6               | 21,8            | 1,6  |
| КП-ПК33-380 | 60,0              | 30,0    | 90,0  | 58,2               | 26,6            | 5,1  |

Таким образом, совместная термическая обработка промышленного среднетемпературного каменноугольного пека и полимеров в интервале температур 380–420 °С, которая предлагается для утилизации отходов полимеров [3, 4], может быть одновременно использована для получения каменноугольного пека с высокой температурой размягчения.

#### СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННЫХ ИСТОЧНИКОВ И ЛИТЕРАТУРЫ

1. **Привалов В.Е., Степаненко М.А.** Каменноугольный пек. М.: Metallurgy. 1981. 207 с.
2. **Сафаров Л.Ф., Андрейков Е.И., Москалев И.В.** *Изв. вузов. Химия и хим. технология.* 2015. Т. 58. Вып. 5. С. 78–80.
3. **Андрейков Е.И., Амосова И.С., Диковинкина Ю.А. и др.** *Журнал прикладной химии.* 2012. Т. 85. № 1. С. 93–102.
4. **Андрейков Е.И., Сафаров Л.Ф., Первова М.Г., Мехяев А.В.** *Химия твердого топлива.* 2016. № 1. С. 13–21.

**ТЕПЛОФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА  
НИЗКОПЛОТНЫХ УГЛЕРОДНЫХ МАТЕРИАЛОВ  
ПОЛУЧЕННЫХ ТЕРМОДЕСТРУКЦИЕЙ ГРАФИТОВЫХ ФОЛЬГ,  
ПРОПИТАННЫХ ВОДНЫМИ РАСТВОРАМИ ПРОТОННЫХ КИСЛОТ**

**Калашник Н.А., Мяснянкина В.В., Калашник А.В.**

Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, Москва, Россия  
e-mail: natali.koshina@gmail.com

В настоящее время возрос интерес к способам вторичного вспенивания графитовой фольги (ГФ) не только с точки зрения экологических проблем, но и как один из возможных способов получения графена [1]. В ряде методик предложен способ получения низкоплотных углеродных материалов (НУМ) на основе дробленой графитовой фольги путем вымачивания последней в различных реагентах, таких как криогенные жидкости [2], вода или водные растворы поверхностно-активных веществ (ПАВ) [3], с последующей термодеструкцией. Значения насыпной плотности полученного материала достаточно высоки, что негативно сказывается на физико-химических свойствах. Работа посвящена разработке методов вторичной переработки графитовой фольги с применением различных водных растворов с получением НУМ, а также изучению теплофизических свойств полученных материалов.

В работе были определены краевые углы натекания систем ГФ-жидкость. В качестве тестирующих жидкостей были взяты дистиллированная вода, водные растворы  $H_2O_2$  (3%),  $H_3BO_3$  (4,5%), ПАВ (1,6%; Сульфол-П),  $H_3PO_4$  (4,7%),  $H_3PO_4$  (4,7%) с добавлением ПАВ (0,8–3,8%; Сульфол-П). Исследуемые образцы – графитовые фольги, полученные прокаткой без связующего продуктов термолитиза гидролизованных интеркалированных соединений графита с серной (ГФ<sub>БС</sub>) и азотной кислотой (ГФ<sub>Н</sub>) (табл. 1). Краевые углы натекания ( $\theta_a$ ) измеряли методом лежащей капли с помощью горизонтального микроскопа марки «МГ» с гониометрической приставкой при 20 °С.

Также в работе были получены низкоплотные углеродные материалы по следующей методике. Дробленную графитовую фольгу (ГФ<sub>БС</sub>) выдерживали в растворах, перечисленных в табл. 1, в соотношении  $m(\text{ГФ}):m(\text{раствора}) = 1:5$ . Затем отфильтровывали основную часть жидкости и подвергали термообработке при 900 °С в муфельной печи. Полученные низкоплотные углеродные материалы имели насыпную плотность равную 26; 16,3; 12,2; 14,5; 11,5; 11,8; 11,3 и 12,1 г/л для образцов, полученных термодеструкцией графитовой фольги обработанной растворами 1–8 соответственно.

*Таблица 1*

**Краевые углы натекания различных жидкостей для образцов графитовой фольги, полученной различными способами**

| № | Жидкость  | ГФ <sub>БС</sub> | ГФ <sub>Н</sub> |
|---|---|------------------|-----------------|
| 1 | Дистиллированная $H_2O$                                     | 80°              | 82°             |
| 2 | 3% раствор $H_2O_2$ в воде                                  | 73°              | 71°             |
| 3 | 4,5% раствор $H_3BO_3$ в воде                               | 65°              | 53°             |
| 4 | 4,7% раствор $H_3PO_4$ в воде                               | 72°              | 70°             |
| 5 | 1,6% раствор ПАВ в воде                                     | 14°              | 13°             |
| 6 | Водный раствор с концентрацией ПАВ – 0,8%, $H_3PO_4$ – 4,7% | 10°              | 14°             |
| 7 | Водный раствор с концентрацией ПАВ – 1,6%, $H_3PO_4$ – 4,7% | 10°              | 12°             |
| 8 | Водный раствор с концентрацией ПАВ – 3,8%, $H_3PO_4$ – 4,7% | 9°               | 11°             |

В результате изучения краевых углов смачивания показано, что ПАВ значительно уменьшает краевой угол, что приводит к увеличению количества

адсорбированной воды в порах дробленой ГФ, а значит, к увеличению степени диспергирования графитовой матрицы и уменьшению значений насыпной плотности.

Методом термогравиметрического анализа исследовано окисление образцов графитовой фольги, полученной холодной прокаткой без связующего НУМ, которые будем называть ГФ<sub>1</sub>, ГФ<sub>2</sub> и ГФ<sub>3</sub> в зависимости от жидкости, которой пропитывали: дистиллированной водой, раствором борной кислоты или раствором фосфорной кислоты с добавлением ПАВ соответственно. Установлено, что температура начала окисления смещается на ΔТ ~ 100К в случае ГФ<sub>2</sub> и на ΔТ ~ 80К в случае ГФ<sub>3</sub>.

В отличие от образцов ГФ<sub>1</sub> и ГФ<sub>2</sub> (плотность 1,0 г/см<sup>3</sup>), для которых наилучшее приближение дала модель двух последовательных реакций [4], образцы ГФ<sub>3</sub> описываются моделью двух параллельных реакций. Процесс окисления графитовой фольги описывается следующими функциями:

- уравнением Праута-Томпкинса реакции n-ого порядка с автокатализом

$$-\frac{d\alpha}{dt} = A \cdot \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right) \cdot (1 - \alpha)^n \cdot \alpha^m,$$

- уравнением реакции n-ого порядка

$$-\frac{d\alpha}{dt} = A \cdot \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right) \cdot (1 - \alpha)^n.$$

Кинетические характеристики полученных уравнений представлены в табл. 2.

Таблица 2

Результаты расчета кинетических параметров по кривым окисления

| Образец         | Кинетическая модель | E <sub>a</sub> , КДж/моль | logA        | Порядок реакции, n | Фактор ветвления, m         | Доля реакции |
|-----------------|---------------------|---------------------------|-------------|--------------------|-----------------------------|--------------|
| ГФ <sub>1</sub> | Вna                 | 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 <sub>2</sub> | Вna                 | 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         |
| ГФ <sub>3</sub> | Вna1                | 216 ± 16                  | 7,3 ± 0,7   | 3,0 ± 0,4          | 0,01 ± 9 · 10 <sup>-5</sup> | 0,54         |
|                 | Вna2                | 129 ± 3                   | 3,5 ± 0,2   | 0,57 ± 0,04        | 0,69 ± 0,09                 | 0,46         |

Примечания: Вna, Fn – сокращения, принятые в программе Netzsch «Thermokinetics»; Вna – уравнение Праута-Томпкинса реакции n-ого порядка с автокатализом; Fn – уравнение реакции n-ого порядка

Программа Netzsch «Thermokinetics» позволяет моделировать изотермические процессы. Модельные изотермические кривые для температуры 650 °С показали, что степень превращения α = 1% для ГФ<sub>1</sub> достигается через 5,5 мин от начала нагревания, для ГФ<sub>2</sub> - через 124 мин, а для ГФ<sub>3</sub> - через 65 мин.

#### СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННЫХ ИСТОЧНИКОВ И ЛИТЕРАТУРЫ

1. **Dhakate S.R., Chauhan N., Sharma S. et al.** *Carbon*. 2011. V. 49. P. 1946–1954.
2. **Hayward T.P.** Method of making graphite foam material. Patent US558271. 1996.
3. **Meza D.V. et al.** Water based method of making expanded graphite the product produced and expended graphite polymeric pellets. Patent US6620359B1. 2003.
4. **Калашник Н.А., Калашник А.В., Архангельский И.В. и др.** *Изв. вузов. Химия и хим. технология*. 2015. Т. 58. № 5. С. 41–45.

## МЕТОД ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНЫХ ФИЗИКО-МЕХАНИЧЕСКИХ ИСПЫТАНИЙ УУКМ

**Карпов А.П.**

Госкорпорация «Росатом», АО «Наука и инновации», АО «Научно-исследовательский институт конструкционных материалов на основе графита «НИИграфит»,  
Москва, Россия  
e-mail: apkarпов@niigrafit.org

Углерод-углеродные композиционные материалы (УУКМ) применяются в высокоответственных изделиях аэрокосмической, авиационной и ракетной техники, работающих в «тяжелых» температурных (до 3000 °С) условиях.

Серьёзной проблемой высокотемпературных физико-механических испытаний УУКМ, является нагрев до высоких температур (до 3000 °С) за относительно короткое время и измерение перемещений (деформаций) образцов под воздействием приложенных нагрузок.

Быстрый нагрев образца из УУКМ возможен, используя такие методы, как метод непосредственного пропускания электрического тока, методы индукционного или электронно-лучевого нагрева. Но добиться равномерного прогрева по всему объёму образца, используя данные методы, довольно сложно. К тому же, поддержание заданной температуры указанными методами затруднительно в процессе приложения нагрузки и деформирования образца, из-за изменения структуры материала вследствие деформационного упрочнения, а так же возникновением и развитием микро- и макротрещин как внутри, так и на поверхности образца. Появление трещин, расслоений и других «дефектов» может приводить к возникновению областей перегрева и пагубно влиять на результаты испытаний.

Наиболее приемлемым к применению является метод косвенного нагрева образца, с возможностью применения нагревателей различной формы, в зависимости от размеров и конфигурации применяемых образцов.

Наряду с проблемой описанной выше, так же не менее серьёзной задачей является измерение продольного перемещения (деформации) испытываемых образцов. Контактные методы с применением специальных щупов с керамическими ножами надёжно работают только до 1200–1600 °С.

Применение же бесконтактных оптических и лазерных датчиков, в случае с УУКМ, влечет за собой ряд сложностей, таких как сцепление керамических (контрастных) меток с углеродной матрицей и углеродным наполнителем (углеродными тканью, жгутами или стержнями), поскольку величина адгезии меток к каждому компоненту может сильно различаться. При нагружении и деформировании этот факт, а также различие в деформационных свойствах кокса и наполнителя может приводить к отслаиванию меток при температурных испытаниях. Необходимо также помимо указанных выше проблем подбирать материал керамических меток так, чтобы их контрастность по отношению к образцу сохранялась при нагреве до 2000 °С и выше, поскольку при температурах выше 1400 °С светимость углеродного образца начинает преобладать над светимостью меток.

Перечисленные проблемы удалось решить на разработанной в НИИграфит универсальной высокотемпературной испытательной машине ИМГр3000-1000.

Для нагрева в ней применен трубчатый графитовый нагреватель переменного сечения. Применение данной конструкции позволило проводить испытания на растяжение, сжатие и изгиб, с применением специально разработанной неохлаждаемой оснастки из УУКМ.

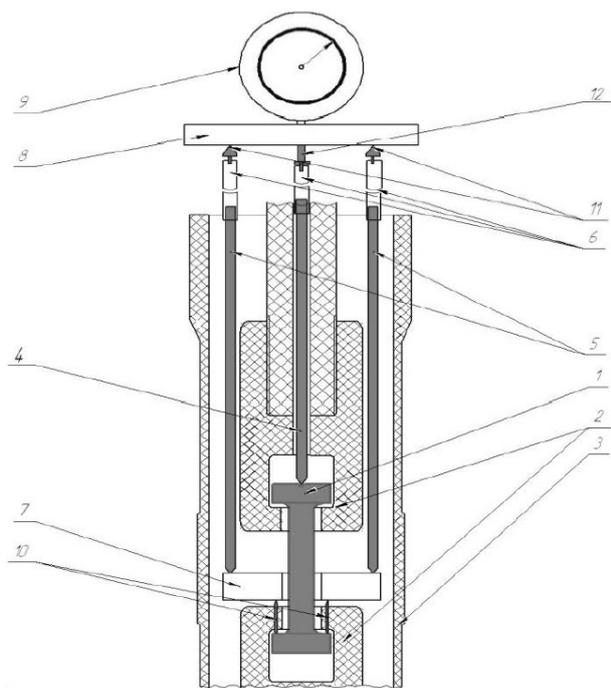
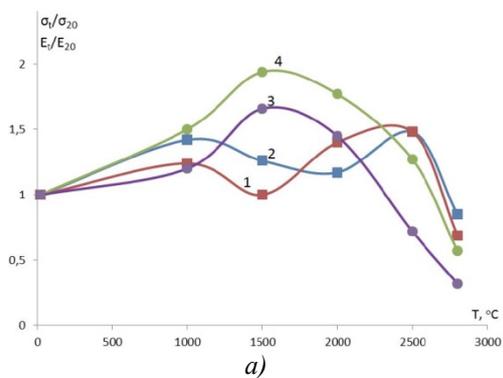


Рис. 1. Схематическое изображение дилатометрической системы измерения деформации:  
 1 – испытываемый образец, 2 – графитовые (либо УУКМ) захваты, 3 – графитовый нагреватель, 4 – центральный графитовый стержень, 5 – боковые графитовые стержни, 6 – кварцевые стержни, 7 – графитовое коромысло, 8 – платформа, 9 – измерительная головка, 10 – игольчатые стержни, 11 – стальные наконечники, 12 – подвижный шток индикатора часового типа



Для измерения деформаций при растяжении, сжатии и прогиба образцов использована дилатометрическая система (рис. 1), состоящая из трёх составных экстензометрических стержней и высокоточного датчика измерения перемещения, вынесенного из горячей зоны.

На рис. 2 приведены температурные зависимости прочности, модуля упругости и предельной деформации 4-х мерно армированного УУКМ описывающие изменение физико-механических свойств материала. Данные диаграммы применяются в термпрочностных расчетах изделий из УУКМ и позволяют прогнозировать их поведение при воздействии высоких температур.

Полученные результаты полностью описывают уровень физико-механических и упруго-деформационных свойств УУКМ и его изменение: рост либо падение предела прочности, модуля упругости и деформации при различных условиях эксплуатации.

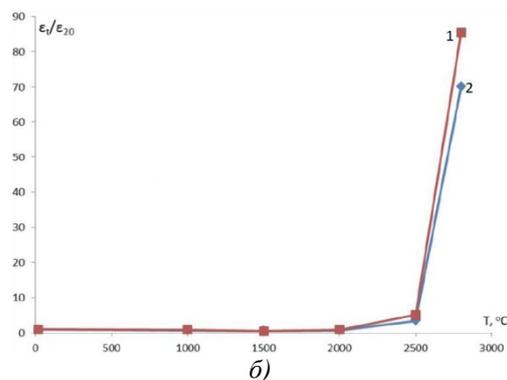


Рис. 2. Температурные зависимости прочности, модуля упругости и предельной деформации 4-х мерно армированного УУКМ:  
 а) предел прочности 1 в направлении Z, 2 в направлении X, модуль упругости 3 в направлении Z, 4 в направлении X;  
 б) предельная деформация 1 в направлении Z, 2 в направлении X

Благодаря разработанному в институте «НИИГрафит» высокотемпературному испытательному оборудованию и уникальной оснастке, стало возможным исследование не только изменения прочности конструкционных углеродных материалов и УУКМ, но и их упругих и деформационных характеристик, изучение влияния состава, технологии получения и особенностей структуры материалов, на работоспособность изделий из них при температурах до 3000 °С.

## КОМПОЗИЦИОННЫЕ МАТЕРИАЛЫ НА ОСНОВЕ ПРИРОДНОГО УГЛЕРОДОСОДЕРЖАЩЕГО МАТЕРИАЛА

Кашкина Л.В.<sup>1</sup>, Емельянова Т.Ю.<sup>1</sup>, Стебелева О.П.<sup>1</sup>, Петраковская Э.А.<sup>2</sup>

Сибирский федеральный университет, Красноярск, Россия;  
Институт физики им. Л.В. Киренского СО РАН, Красноярск, Россия  
e-mail: sfugeo@mail.ru, opstebeleva@mail.ru

Приводятся результаты исследования синтезированных композитов на основе природного углеродосодержащего материала (Канско-Ачинский бурый уголь) при комбинированном использовании кавитационной технологии и СВЧ-обработки. Были применены порошковые технологии (добавки наноглерода). В качестве композитов в докладе рассматриваются водоугольная суспензия (топливный элемент) и радиопоглощающий полимерный материал на основе пенополиуретана и мелкодисперсного угольного порошка, который предназначен для обеспечения помехозащищенности георадарных устройств.

Использовались традиционные методы исследования физико-химических свойств коллоидных систем и современные методы анализа тонкой структуры материалов: метод электронного магнитного резонанса, ЭМР (спектрометр X-диапазона SE/X-2544, Брукер), электронная микроскопия (растровый ЭМ, микрозондовый анализатор Bruker Quantax 70), <sup>1</sup>H ЯМР-томография (микротомограф на базе Bruker AVANCE DPX 200). Гранулометрический состав получен на приборе CPS Disc Centrifuge DC 2400. Теплофизические характеристики композитов изучались на приборе STA 449 C Netzsch (Германия). Для исследования электрофизических свойств пористых композитов в СВЧ диапазоне использовался прибор «Обзор 304», рабочий диапазон частот 0.3 МГц...3.2 ГГц. Показано, что применяемые, в работе высокоэнергетические кавитационные и СВЧ-технологии эффективны при создании различных композиционных материалов на основе бурого Канско-Ачинского угля.

### СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННЫХ ИСТОЧНИКОВ И ЛИТЕРАТУРЫ

1. Кулагин В.А., Сапожникова Е.С., Стебелева О.П. и др. *Журнал СФУ. Серия: техника и технологии*. 2014. Т. 7. № 5. С. 605–614.
2. Кашкина Л.В., Емельянова Т.Ю., Стебелева О.П., Петраковская Э.А. *Известия высших учебных заведений. Физика*. 2015. Т. 58. № 7–2. С. 88–94.
3. Кашкина Л.В., Стебелева О.П., Петраковская Э.А. *Изв. вузов. Химия и хим. технология*. 2015. Т. 58. № 5. С. 34–38.
4. Кашкина Л.В., Емельянова Т.Ю., Стебелева О.П. и др. Эффекты сегрегации при гидродинамическом кавитационном воздействии на неструктурированную водоугольную суспензию // Тез. докл. XVIII Всероссийского симпозиума с международным участием «Сложные системы в экстремальных условиях». Красноярск. 2016. С. 42.
5. Емельянова Т.Ю., Стебелева О.П., Кашкина Л.В., Петраковская Э.А. Использование активных углеродных суспензий для получения композиционных материалов в СВЧ-диапазоне на основе полиуретана // *Материалы VI Всероссийской (с международным участием) научно-методической конференции «Современное естественнонаучное образование: достижения и инновации»*. Красноярск. 2013. С. 290–294.
6. Емельянова Т.Ю., Кашкина Л.В., Кулагин В.А. и др. *Изв. вузов. Химия и хим. технология*. 2016. Т. 59. Вып. 8. С. 5–11.

## МОДЕЛЬ УЛЬТРАТВЕРДОГО ФУЛЛЕРИТА. ТЕОРЕТИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ

Квашнина Ю.А., Квашнин А.Г., Чернозатонский Л.А., Квашнина О.П., Сорокин П.Б.

- <sup>1</sup>Технологический институт сверхтвердых и новых углеродных материалов,  
Москва, Троицк, Россия;
- <sup>2</sup>Московский физико-технический институт (государственный университет),  
Долгопрудный, Моск. обл., Россия;
- <sup>3</sup>Сколковский институт науки и технологий, Сколково, Моск. обл., Россия;
- <sup>4</sup>Институт биохимической физики им. Н.М. Эмануэля РАН, Москва, Россия;
- <sup>5</sup>Российский национальный исследовательский  
медицинский университет им. Н.И. Пирогова, Москва, Россия;
- <sup>6</sup>Национальный исследовательский технологический университет «МИСиС»,  
Москва, Россия  
e-mail: jakvashnina@tisnum.ru

Материалы тверже, чем алмаз всегда привлекали внимание научного сообщества. Таким образом, не удивительно, что каждое экспериментальное подтверждение существования сверхтвердого (твердость сравнимая с алмазом) и ультратвердого (твердость превышающая твердость алмаза) материала вызывают новую волну исследований в данной научной области. Одна из таких успешных попыток по получению ультратвердого материала была сделана Бланком В.Д. и его коллегами [1, 2] в серии работ, где был успешно синтезирован ультратвердый материал, получивший название «тиснумит». Данный материал не является монокристаллическим и состоит из 3D-полимеризованных молекул  $C_{60}$ . Другие материалы на основе фуллеренов и углеродных кластеров с выдающимися механическими свойствами были в дальнейшем синтезированы в ряде работ [3, 4].

В данной работе мы рассматриваем модель нанокompозита, состоящего из твердого зерна SH-фазы, которая была предложена проф. Л.А. Чернозатонским [5], окруженной однородной средой из монокристаллического алмаза. SH-фаза была выбрана в качестве зерна нанокompозита, так как ее атомные параметры, рентгенограмма и механические характеристики хорошо соответствовали экспериментальным данным [1].

На рисунке показана схема предлагаемой модели нанокompозита состоящего из алмазной матрицы, внутри которой располагается зерно из сжатого фуллерита SH-фазы. Структура нанокompозитов, в данной модели, может отличаться размерами зерна ( $S_G$ ) и толщиной алмазной матрицы ( $h_D$ ), изображенные на рисунке.

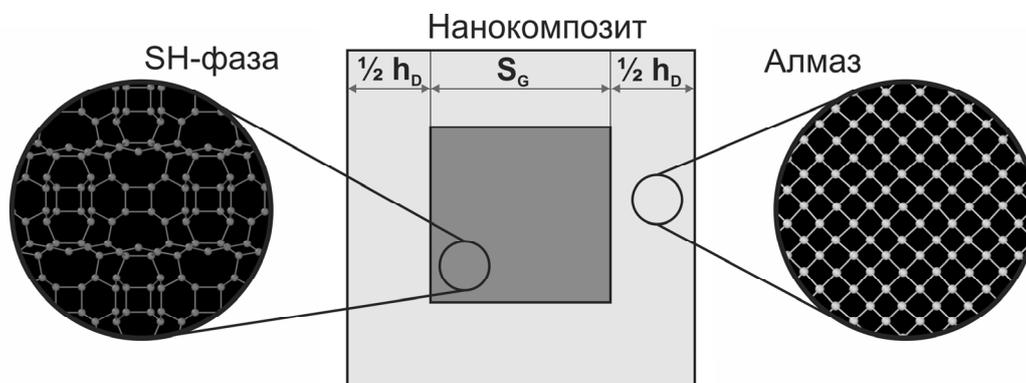


Рис. Атомная структура предполагаемого сверхтвёрдого углеродного материала

В данной работе мы исследовали природу увеличения механических характеристик (таких как, объемный модуль упругости) и установили соотношение между геометрическими параметрами модели, которое позволяет оценить потенциальные условия для изготовления сверхтвердого материала с выдающимися механическими характеристиками. Атомная структура была подробно исследована с точки зрения моделирования картины рентгеновской дифракции для композитов с различными размерами и проведено сравнение с литературными экспериментальными данными. Найдено, что картина рентгеновской дифракции становится близкой к экспериментальным данным, как только размер зерна становится больше 6 нм и начинает показывать характерные особенности экспериментального спектра. Объемные модули нанокompозитов с различными размерами зерен также были рассчитаны и показали сильное увеличенное значение по сравнению с монокристаллическим алмазом (до 1 ТПа), вызванное сжатием фуллерита внутри алмазной матрицы.

#### СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННЫХ ИСТОЧНИКОВ И ЛИТЕРАТУРЫ

1. **Blank V.D., Buga S.G., Dubitsky G.A. et al.** *Carbon*. 1998. V. 36. P. 319–343.
2. **Blank V.D., Levin V.M., Prokhorov V.M. et al.** *J. Exp. Theor. Phys.* 1998. V. 87. P. 741–746.
3. **O’Keeffe M.** *Nature*. 1991. V. 352. P. 674.
4. **Zhu H., Li J., Xu N. et al.** *Diam. Relat. Mater.* 2015. V. 55. P. 139–143.
5. **Chernozatonskii L., Serebryanaya N., Mavrin B.** *Chem. Phys. Lett.* 1999. V. 316. P. 199–204.

# МОДИФИКАЦИЯ ЭПОКСИДНОГО СВЯЗУЮЩЕГО НАНОРАЗМЕРНЫМИ НАПОЛНИТЕЛЯМИ ДЛЯ ПРОИЗВОДСТВА ПОЛИМЕРНЫХ КОМПОЗИЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ АВИАЦИОННОГО НАЗНАЧЕНИЯ

Кисельков Д.М.<sup>1</sup>, Слободинюк А.И.<sup>1</sup>, Аношкин А.Н.<sup>2</sup>, Шипунов Г.С.<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Институт технической химии УрО РАН, Пермь, Россия;

<sup>2</sup>Пермский национальный исследовательский политехнический университет,

Пермь, Россия

e-mail: dkiselkov@yandex.ru

В последние годы в мире активно проводятся исследования по созданию эпоксидных нанокомпозитов с применением различных углеродных нанонаполнителей, в том числе нанотрубок различной морфологии и с различными способами функционализации. Для нашей страны с инженерной точки зрения особый интерес представляют многослойные углеродные нанотрубки серии «Таунит-М», разработанные и изготавливаемые в ООО «Нанотехцентр» в промышленных масштабах, что делает возможным их массовое использование при создании связующего для полимерных композиционных материалов (ПКМ) для нужд авиакосмической отрасли, кораблестроения, строительных сооружений и т. д.

Целью данной работы являлось исследование влияния количественного и качественного состава нанонаполнителей на физико-механические свойства полимерных связующих (вязкость, время гелеобразования, температура стеклования, КЛТР, прочность, относительная критическая деформация).

В качестве связующего использовалась эпоксидная смола марки Araldite LY 8615 с аминным отвердителем Aradur 8615 производства компании Huntsman в соотношении 2:1 весовых частей. Данная композиция отличается низкой вязкостью и высокой температурой стеклования (выше 180 °С), применяется при производстве композитов для авиакосмической техники и оснастки методом РТМ и инфузии. Araldite LY 8615 представляет собой смесь циклических и алифатических смол: триглицидил-р-аминофенола, 2,2-бис(4-(2,3-Эпоксипропоксифенил)пропан и N,N'-тетраглицидил-4,4'-диаминодифенилметан. Аминный отвердитель содержит в качестве основного компонента 2,2'-диметил-4,4'-метиленбис (циклогексилламин).

В ФГБОУ ВПО «ГГТУ» были изготовлены эпоксидные мастербатчи с углеродными нанонаполнителями: многослойные графеновые нанопластины (ГНП) (0,5 масс. %), углеродные нанотрубки (УНТ) серии «Таунит-М» (0,5 масс. %), укороченные УНТ (0,5 масс. %) и фторированные УНТ (0,1 масс. %).

Исследование реологического поведения показало, что мастербатчи имеют неньютоновский характер течения. Наибольшее повышение вязкости (0,75 Па·с при наименьшей ньютоновской вязкости) наблюдается при модификации смолы ГНП, что связано скорее не с особенностями морфологии данного наполнителя, а особенностью его стабилизации в эпоксидной смоле.

Известно, что многослойные УНТ не должны существенно влиять на КЛТР эпоксидных композиций из-за их слабого взаимодействия с полимером и высокой склонностью к агломерации. Полученные нами данные подтверждают данное утверждение как для ступенчатого режима отверждения без длительной выдержки при высокой температуре, так и высокотемпературным постотверждением.

В процессе отверждения не наблюдается явной коагуляции нанонаполнителей, что, несомненно, дает возможность использовать выбранные наполнители для модификации связующего в случае эффективного диспергирования наночастиц.

*Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проект № 16-48-590404 p\_a).*

## ИССЛЕДОВАНИЕ СИЛИЦИРОВАННОГО ГРАФИТА РЕНТГЕНОГРАФИЧЕСКИМИ МЕТОДАМИ АНАЛИЗА

Клеусов Б.С., Чеблакова Е.Г.

АО «Научно-исследовательский институт конструкционных материалов  
на основе графита «НИИГрафит», Москва, Россия  
e-mail: kleu-boris@yandex.ru

Силицированный графит это композиционный материал, состоящий из углерода различной степени совершенства кристаллической структуры, карбида кремния, различной модификации, оксида кремния, кремния свободного с различными примесями, чаще всего, железа, серы, азота. Материал широко известен, нашел применение во многих отраслях промышленности благодаря своим эксплуатационным свойствам, выпуск его год от года продолжает расти [1, 2]. Стоит отметить, что публикации по изучению этого материала уже существуют и некоторые важные аспекты достаточно хорошо освещены. Однако, сведений по влиянию химического и фазового состава компонентов на свойства конечного полученного материала еще недостаточно, а те которые известны, вызывают либо не однозначные толкования среди технологов, либо недостаточно изучены.

Целью данной работы явилось изучение количественного фазового и примесного состава исходной углеродной основы, наполнителя – технического кристаллического кремния марки КР0 и, непосредственно, полученного в результате сложного силицирования композита, который, помимо качества проведения самого технологического процесса, также зависит от состава и свойств входящих в него компонентов.

Исследования исходных компонентов на наличие в них серы и железа, как наиболее вредных примесей, приводящих к ухудшению структуры графита и являющихся одной из многих причин, приводящих к растрескиванию готовой продукции и, как результат, ее выбраковки, количественный фазовый и структурный анализ, полученного на их основе композиционного материала проводили на рентгеновском дифрактометре D8 Advance и рентгеновском спектрометре S8 Tiger фирмы «Bruker» (Германия).

Анализ на содержание примесных элементов серы и железа проводили на полностью автоматизированном последовательном рентгенофлуоресцентном волнодисперсионном спектрометре S8 Tiger с родиевой (Rh) рентгеновской трубкой в условиях вакуума по ранее разработанным методикам конкретно для углеродных материалов с использованием пакета программ SPECTRA<sup>plus</sup> и Мастера создания методики измерения. Интенсивности для конкретных длин волн определялись в геометрии Брэгга-Брентано, что позволяет проводить последовательные измерения образцов различных типов. Содержание примесей в кристаллическом кремнии определяли, используя программное обеспечение QUANT EXPRESS основанное на математических методах расчета, которое предназначено для нестандартного метода анализа. Измерения проходили в условиях вакуума. При этом важно понимать, что данный анализ не может рассматриваться как количественный. Образцы-излучатели имели диаметр  $(38 \pm 2)$  мм и высоту  $(2 \pm 0,5)$  мм.

Рентгенофазовый и структурный анализ проводили на порошковом дифрактометре D8 Advance. Порошок кристаллического кремния марки КР0 перетирался в ступке и наносился на кювету из оргстекла. Порошок силицированного графита также наносился на кювету из оргстекла. Порошок углеродной основы наносился на плоскую кварцевую кювету тонким слоем.

Параметры съемки: медное излучение с длиной волны  $\lambda = 1,5418 \text{ \AA}$ , шаг сканирования  $0,02^\circ$ , экспозиция в точке 11 с (для углеродной основы) и 60,8 с (для композита и кристаллического кремния). Обработка данных проводилась с помощью программы TOPAS. Массовые концентрации фаз получены по методу Ритвельда, основанного на процедуре полнопрофильного анализа всей дифрактограммы.

Полученные результаты рентгенофлуоресцентного исследования образцов представлены в таблице.

*Таблица*

**Результат рентгенофлуоресцентного анализа**

| Название материала          | Содержание S, % мас. | Содержание Fe, % мас. |
|-----------------------------|----------------------|-----------------------|
| Углеродная основа           | $4,8 \cdot 10^{-3}$  | $1,8 \cdot 10^{-2}$   |
| Кремний КР0 по ГОСТ 2169-69 | Не обнаружена        | 0,19                  |
| Силицированный графит       | $2,1 \cdot 10^{-3}$  | 0,31                  |

Анализ экспериментальных данных позволяет предположить, что причиной загрязнения силицированного графита железом является наличие его в кристаллическом кремнии, а также дополнительное загрязнение происходит, вероятно, на стадии проведения технологического процесса. Иная картина по сере. Если в углеродной основе она и так содержится в небольших количествах, то после термообработки в результате проведения технологического процесса происходит ее выгорание и, соответственно, уменьшение в конечном продукте.

Рентгенофазовый анализ показал, что силицированный графит состоит из фаз графита, кремния и карбида кремния. Размеры кристаллитов для фаз кремния и карбида кремния достаточно большие, что позволяет судить о крупности размеров частиц. Карбид кремния представлен в большей степени в виде кубической политипной модификации (3С).

Параметр решетки карбида кремния (3С) отличается от эталонного карбида кремния. Но это отличие не существенное. У карбида кремния из композита параметр решетки  $a = 4,361 \text{ \AA}$ , а у эталонного кубического карбида кремния  $a = 4,3589 \text{ \AA}$ . По этой связи можно судит о малой дефектности кубического карбида кремния. Подножие рефлексов говорит о наличии дополнительной фазы гексагонального SiC 6Н. Содержание этой фазы не большое. Однако эта добавка фазы SiC 6Н необходима для более точного описания дифрактограммы. Она позволяет обнаружить дополнительную фазу карбида кремния при достаточно малом ее содержании.

Комплексное рентгеновское исследование предоставленных материалов позволяет оперативно отслеживать качество исходных компонентов и готового продукта.

Данные исследования могут быть полезными для прогнозирования качества получаемого композиционного материала, понимания и корректировки, в случае необходимости, технологического процесса, предсказания эксплуатационных свойств готового продукта, т. е. иметь для технолога практическое значение, в том случае, если такие исследования были проведены до начала проведения технологического процесса.

## СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННЫХ ИСТОЧНИКОВ И ЛИТЕРАТУРЫ

1. **Сорокин О.Ю., Бубненко И.А., Кошелев Ю.И. и др.** Сравнительный анализ силицированных графитов нового поколения с зарубежными аналогами // Сб. тез. докл. 8-ой Междунар. конф. «Углерод: фундаментальные проблемы науки, материаловедение, технология». Троицк. 2012. С. 466–467.
2. **Тарабанов А.С., Костиков В.А.** Силицированный графит. М.: Metallurgy. 1977. 208 с.

## ПРЕССОВАНИЕ МАХ МАТЕРИАЛОВ МЕТОДОМ УДАРНО-ВОЛНОВОГО НАГРУЖЕНИЯ

Колодкевич Ю.И.

ОХП «Научно-исследовательский институт импульсных процессов  
с опытным производством» ГНУ ИПМ НАН Беларуси, Минск, Беларусь  
e-mail: juliakolodkevich@gmail.com

Одним из перспективных новых материалов являются МАХ фазы, которые представляют собой тройные соединения переходных металлов, общая формула  $M_{n+1}AX_n$ , где  $n$  изменяется от 1 до 3. Уникальность данного класса соединений заключается в сочетании свойств керамики и металлов в одном материале. Это связано с тем, что МАХ фазы обладают наноламинатным строением кристаллической решетки, где слои октаэдрического  $M_6X$  ( $M$  – ранние переходные металлы, такие как  $Ti$ ,  $Nb$ ,  $Ge$ ;  $X$  – углерод или азот) перемежаются со слоями атомов элемента А-группы (кремний, алюминий и т. д.) [1]. В результате, благодаря слоям  $M_6X$  МАХ фазы обладают свойствами керамики, а наличие элемента А-группы обеспечивает металлические свойства. Таким образом, материалы на основе МАХ фаз характеризуются одновременно высокой тепло- и электропроводностью, пластичностью при высоких температурах, устойчивостью к термоудару, низкой твердостью и стойкостью к окислению и коррозии, низкой плотностью, жаростойкостью, низким коэффициентом теплового расширения и высоким уровнем демпфирующих свойств [2]. Помимо этого, МАХ фазы обладают склонностью к самозалечиванию, т.е. при наличии повреждений на поверхности материала образуется плотный оксидный слой. В результате чего МАХ материалы перспективны для применения в различных отраслях промышленности.

Прессование порошков проводилось по плоской схеме нагружения с использованием низкобризантных взрывчатых веществ (аммонит № 6ЖВ). В результате ударно-волнового нагружения было получено 6 образцов разного состава, представляющих собой плоские цилиндры диаметром 30 мм и высотой 5 мм. Фазовый состав образцов был исследован методом рентгеновской порошковой дифракции с использованием метода Ритвельда.

После первого нагружения в образцах 1 и 2 обнаружено высокое содержание  $Ti_2AlC$ , при этом в образце 1 в ходе компактирования происходит увеличение содержания МАХ фазы с 86 до 97 масс.% и снижение доли карбида титана (с 11 до 3 масс.%). В образце 2 изменение фазового состава находится в пределах 1%. В образцах 3, 4 и 5 содержание  $Ti_3AlC_2$  до компактирования находилось на высоком уровне в диапазоне 90–98 масс.%. В образце 6  $Ti_3AlC_2$  составляло 64 масс.%, что связано с условиями синтеза (время выдержки 180 мин, тогда как для образцов 3, 4 и 5 синтез длился всего 30 мин). В ходе нагружения происходило снижение содержания МАХ фазы, однако если в образцах 4 и 5 изменения находились в пределах 2–6 масс.%, то в образце 3 содержание  $Ti_3AlC_2$  уменьшилось с 98 до 79 масс.% и образовалось значительное количество  $Ti_2AlC$  – 17 масс.%. Наблюдаемое явление, вероятно, связано с использованием различного карбида титана при изготовлении исходных порошков. Анализ плотности и пористости компактов показал, что ни в одном случае не была достигнута теоретическая плотность. Для образцов 1 и 2 плотность составляла 3,55 и 3,56 г/см<sup>3</sup> соответственно, тогда как для  $Ti_2AlC$ , который составляет основную фазу в данных образцах, теоретическая плотность – 4,10 г/см<sup>3</sup>. Таким образом, пористость образцов 1 и 2 составляла около 13% и не наблюдается значительного снижения пористости по сравнению с пористостью синтезированных образцов (13–16%). Для образцов 3, 4 и 5 значения плотности находились в пределах 3,67–3,68 г/см<sup>3</sup>, тогда как теоретическая плотность  $Ti_3AlC_2$  – 4,24 г/см<sup>3</sup>. Пористость этих трёх образцов

составляет 13,3–13,6% и, в отличие от образцов 1 и 2, отмечено значительно снижение пористости материалов после компактирования в среднем на 7,5%.

Результаты исследования фазового состава и плотности компактов после проведения повторного нагружения свидетельствуют о следующем. С учетом погрешности метода Ритвельда, можно сделать вывод, что в образце 1 в ходе компактирования содержание  $Ti_2AlC$  оставалось на приблизительно одном уровне примерно 90 масс.%, при этом отмечено снижение пористости с 15,8% до 9,9% за все стадии нагружения. Образец 2 не подвергался повторному нагружению и при высоком содержании МАХ фазы (97 масс.%) пористость остается выше 13%. Таким образом, можно предположить, что для получения высокоплотного материала  $Ti_2AlC$ , необходимо проведение компактирования в несколько стадий, что приведет к постепенному понижению пористости; при этом разложение МАХ фазы под действием ударной волны не происходит. Также, исходя из результатов измерения пористости разных частей компакта и исследования характера распределения микротвердости, возможно сделать вывод о неравномерности компактирования и повышенной плотности в центре ( $3,58 \text{ г/см}^3$ ) образца по сравнению с краями ( $3,40 \text{ г/см}^3$ ).

В образце 3 в ходе нескольких стадий нагружения наблюдается колебание содержание МАХ фазы типа 312 в диапазоне 79–98 масс.% и образование фазы типа 211. Можно предположить, что под действием ударно-волнового нагружения в данном образце происходит разложение  $Ti_3AlC_2$  до  $Ti_2AlC$ , однако фаза 211 распределена в основном по краям образца, поэтому и не была зафиксирована после повторного компактирования, т. к. края образца были механически удалены при обработке. При этом в результате использования повторного нагружения удалось снизить пористость образца с 21% до 11%.

В образце 5 наблюдается эффективное повышения плотности относительно первоначального (от  $3,36$  до  $3,83 \text{ г/см}^3$ ) и снижение пористости до значения 9,3%, однако в ходе повторного нагружения происходит разложение  $Ti_3AlC_2$  до  $Ti_2AlC$ .

Несмотря на изначально низкое массовое содержание исследуемой фазы в образце 6, в ходе нагружения в центре образца фазовый состав практически не изменяется, зафиксированные колебания массового содержания, возможно, связаны с погрешностью метода Ритвельда и механической обработкой образцов после повторного компактирования, приведшей к удалению краев компактов. При этом, наблюдается значительное снижение процента пористости в исследуемом образце и достижения максимального среди всех компактов значения плотности. Так, образец 6 характеризуется плотностью  $3,89 \text{ г/см}^3$ , пористостью 12,1% (при первоначальном значении 29,5%) и содержанием исследуемой МАХ фазы структурного типа 312 в 70 масс.%.

Таким образом, с использованием нескольких повторяющихся ударно-волновых нагружений можно достигнуть значительного снижения пористости материалов без разрушения МАХ фаз и сохранения ее содержания на высоком уровне.

#### СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННЫХ ИСТОЧНИКОВ И ЛИТЕРАТУРЫ

1. **Radovic M.** *American Ceramic Society Bulletin*. 2013. V. 92. N 3. P. 20–27.
2. **Anirudh C.** *IJETAE*. 2014. V. 4. N 8. P. 624–628.

## ПРИМЕНЕНИЕ ГРАФЕНА В ЛИТИЙ-ИОННЫХ АККУМУЛЯТОРАХ

Корнилов Д.Ю.

АО «Научно-исследовательский институт природных, синтетических алмазов  
и инструмента «ВНИИАЛМАЗ», Москва, Россия  
e-mail: kornilovdenis@rambler.ru

Несмотря на большое число типов литий-ионных аккумуляторов (ЛИА) выпускаемых промышленностью они не удовлетворяют требованиям разнообразных потребителей. Возникает необходимость увеличения энергоемкости, скорости заряда/разряда, циклируемости, снижения себестоимости ЛИА, уменьшения токсичности и пожароопасности. Все это инициирует поиск новых материалов и технологий изготовления аккумуляторов, которые позволили бы выпускать легкие, компактные и при этом более емкие устройства хранения энергии.

Один из путей решения данных проблем состоит в использовании графена в составе электродных материалов [1]. Графен обладает высокой электропроводностью, имеет высокую площадь поверхности ( $2640 \text{ м}^2/\text{г}$ ), способен выдерживать токи огромной плотности (более  $10^7 \text{ А}/\text{см}^2$ ). Максимальная подвижность носителей заряда однослойного графена при комнатной температуре составляет  $200000 \text{ см}^2/\text{В}\cdot\text{с}$ . Графен – самый прочный материал (модуль Юнга  $1 \text{ ТПа}$ ), он может подвергаться значительной деформации без нарушений кристаллической решетки. Очередным преимуществом, в пользу использования графена в ЛИА является возможность использования его производных, например оксида графена. Так в работах [2, 3] представлены результаты исследований, демонстрирующие высокие энергоемкостные характеристики графена (более  $670 \text{ мАч}/\text{г}$ ) в качестве анодного материала литий-ионного аккумулятора, существенно превышающего характеристики широко применяемого графита. Достаточно перспективными являются исследования направленные на разработку композиционных материалов на основе графена, например авторы работы [4] получили материал представляющий собой наночастицы  $\text{SnO}$  размером от 2 до 6 нм распределенные в матрице графена, энергоемкость такого анодного материала после 100 циклов заряда/разряда при токе  $\text{C}/10$  составила  $1156 \text{ мАч}/\text{г}$ , а при токе  $1\text{C}$  около  $800 \text{ мАч}/\text{г}$ .

В настоящей работе приводятся основные характеристики электродов ЛИА изготовленных на основе графена, оксида графена и его композитов, способы их получения, обсуждаются достоинства и недостатки данных материалов.

### СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННЫХ ИСТОЧНИКОВ И ЛИТЕРАТУРЫ

1. Ferrari A.C., Bonaccorso F., Fal'ko V. et al. *Nanoscale*. 2015. V 7. P. 4598–4810 (DOI: 10.1039/C4NR01600A).
2. Guo P., Song H., Chen X. *Electrochemistry Communications*. 2009. V. 11. P. 1320–1324.
3. Wang G., Shen X., Yao J., Park J. *Carbon*. 2009. V. 47. P. 2049–2053.
4. Lian P., Zhu X., Liang S. et al. *Electrochimica Acta*. 2011. V. 56. P. 4532–4539.

## ПОВЕРХНОСТНАЯ ЭНЕРГИЯ ГРАФИТА И АЛМАЗА

Костиков В.И.<sup>1</sup>, Ножкина А.В.<sup>1,2</sup>

<sup>1</sup>Национальный исследовательский технологический университет «МИСиС»,  
Москва, Россия;

<sup>2</sup>АО «Научно-исследовательский институт природных, синтетических алмазов  
и инструмента «ВНИИАЛМАЗ», Москва, Россия  
e-mail: nojkina@inbox.ru

Определение поверхностной энергии твердых тел имеет большое самостоятельное значение в связи с тем, что реальная прочность твердого тела в соответствии с представлениями Гриффитса [1] определяется, наряду с другими факторами, величиной поверхностной энергии. Кроме того, все закономерности, описывающие процесс смачивания и растекания жидких металлов по поверхности кристаллов, различных материалов, анализируют изменение свободной поверхностной энергии твердой фазы в процессе взаимодействия для создания новых материалов с требуемыми физико-механическими и физико-химическими свойствами.

Однако экспериментальные исследования по определению поверхностной энергии твердых тел немногочисленны, и, особенно, для таких высокотемпературных материалов, как графит и алмаз.

Для определения поверхностной энергии кристаллических тел успешно применяется метод раскалывания кристалла по определенному кристаллическому направлению, основанный на предположении, что работа, затраченная на раскалывание кристалла, равна поверхностной энергии возникших при этом новых поверхностей, если разрушение было хрупким. Впервые И.В. Обреимов [2] определил таким образом поверхностную энергию слюды, затем Гилман [3] определил поверхностную энергию твердых тел с различным типом связей (табл. 1).

Таблица 1

Поверхностная энергия твердых тел с различным типом связей (по Гилману)

| Вещество                      | LiF<br>(100) | MgO<br>(100) | CaF <sub>2</sub><br>(111) | BaF <sub>2</sub><br>(111) | CaCO <sub>3</sub><br>(100) | Si<br>(111) | Zn<br>(0001) |
|-------------------------------|--------------|--------------|---------------------------|---------------------------|----------------------------|-------------|--------------|
| $\sigma$ , мДж/м <sup>2</sup> | 340          | 1200         | 450                       | 280                       | 230                        | 1240        | 105          |

Наиболее близка к прямому измерению поверхностного натяжения твердых тел методика, предложенная И.В. Обреимовым для измерения  $\sigma_{т-г}$  слюды. Под частично отщепленный слой слюды подводится валик или клин, как это показано на рис. 1.

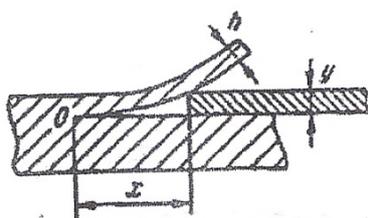


Рис. 1. Схема измерения поверхностного натяжения твердых тел по методу Обреимова

Момент сил, которые отщепляют и изгибают пластину слюды, уравнивается её упругим изгибом и работой, затраченной на создание двух новых поверхностей, пропорциональной свободной поверхностной энергии. Согласно М.А. Большаниной, в этом случае:

$$\sigma_{т-г} = \frac{1}{12} \frac{Eh^3y^3}{x^4}, \quad (1)$$

где  $E$  – модуль упругости;  $x$  и  $y$  – координаты произвольной точки на изогнутой поверхности;  $h$  – толщина отщепляемой пластинки.

Методом Обреимова впервые было проведено В.И. Костиковым с сотрудниками измерение поверхностной энергии пирографита, который расщепляется по плоскостям спайности подобно слюде [4]. В этих опытах не

обнаружено различие при проведении эксперимента в вакууме и на воздухе. Поверхностная энергия пирографита оказалась близкой к  $1500 \text{ м}\cdot\text{Дж}/\text{м}^2$ . Как и следовало ожидать, она сильно зависит от способа получения пирографита.

Для определения свободной поверхностной энергии пирографита методом Гилмана в вакууме была сконструирована специальная установка. Эксперименты проводили на пирографите марки П2100В, толщина образцов которого была максимальна.

Свободная поверхностная энергия пирографита указанной марки  $\sigma_{\text{T-T}}(\text{cp}) = 5000 \text{ м}\cdot\text{Дж}/\text{м}^2$ ; при расчетах принято  $E = 40 \text{ ГПа}$ . Полученное методом Гилмана среднее значение свободной поверхностной энергии гораздо выше, чем значение  $\sigma_{\text{T-T}}$  того же пирографита П2100В, определенные методом Обреимова ( $\sigma_{\text{T-T}} = 1500 \text{ м}\cdot\text{Дж}/\text{м}^2$ ). Объяснение этих различий следует, по-видимому, искать в недостатках методики Гилмана. По предлагаемой нами уточненной методике  $\sigma_{\text{T-T}}(\text{cp}) = 1800 \text{ м}\cdot\text{Дж}/\text{м}^2$ .

Значения свободной поверхностной энергии пирографита, полученные двумя различными методами, достаточно хорошо согласуются между собой. Как и при исследовании методом Обреимова, различий в значениях  $\sigma_{\text{T-T}}$  пирографита в вакууме и на воздухе не обнаружено.

Результаты экспериментов по определению свободной поверхностной энергии пирографита марок П1800, П2100 и П2100В на воздухе показывают, что свободная поверхностная энергия пирографита в сильной степени зависит от степени совершенства его структуры (от условий получения пирографита).

Этим методом определяли и поверхностную энергию тугоплавких оксидов. Значения свободной поверхностной энергии некоторых твердых тел приведены в табл. 2.

Таблица 2

Свободная поверхностная энергия твердых тел

| Металл                 | Свободная поверхностная энергия, $\sigma_{\text{T-T}}$ , м·Дж/м <sup>2</sup> | Метод измерения    | Температура измерения, t, °С | $\sigma_{\text{T-T}}/\sigma_{\text{Ж-T}}$ |
|------------------------|--|--------------------|------------------------------|---|
| Пирографит П2100В      | 1500   | Обреимова          | 20                           | –   |
| Пирографит П2100В      | 1800   | Гилмана            | 20                           | –   |
| Оксид магния MgO (100) | 1200   | –"–                | 20                           | –   |
| Кремний Si (111)       | 1240   | –"–                | 20                           | 1,32                                      |
| Титан Ti               | 1700   | Нулевой ползучести | 1600                         | 1,22                                      |
| Цирконий Zr            | 1850   | То же              | 1800                         | 1,23                                      |
| Ниобий Nb              | 2100   | –"–                | 2250                         | 1,02                                      |

Однако применение метода Обреимова и Гилмана для экспериментальной оценки поверхностной энергии алмаза не представляется возможным из-за больших технических трудностей при реализации расщеплений. В связи с трудностями экспериментального определения свободной поверхностной энергии алмаза большое внимание было уделено теоретическим расчетам этой величины Б.Ф. Ормонт [5], следуя Харкинсу [6] показал, что удельная поверхностная энергия твердых тел со связями, близкими к ковалентным, определяется для грани hkl выражением:

$$U_{\text{hkl}} = Mu\lambda/d^2, \quad (2)$$

где  $Mu$  – структурная постоянная поверхностной энергии;  $\lambda$  – энергия атомизации;  $d$  – период идентичности.

Эта зависимость получена на основании предположения о том, что энергия связей атома в кристалле одинакова по всем направлениям, причем рассматривается связь атома только с ближайшими соседями. Структурный фактор учитывает общее число разрываемых на плоскости связей. Свободная поверхностная энергия алмаза, по данным Ормонта, составляет для грани (100) –  $9100 \text{ мДж}/\text{м}^2$ , для грани (III) –

5270 мДж/м<sup>2</sup>,  $\partial\sigma/\partial T$  принято равным при 298 К, 200 м·Дж/м<sup>2</sup> и 90 м·Дж/м<sup>2</sup> соответственно. В основу расчетов, выполненных Ормонтом, положена работа Харкинса, опубликованная в 1942 г. На основе термодинамических и кристаллохимических данных Харкинс рассчитал плотность атомов углерода на плоскостях (111) и (100) и плотность разрываемых связей. Энергию связи С-С в алмазе Харкинс принял равной 90 ккал/моль. Полагая, что энергия когезии алмаза равна удвоенному значению поверхностной энергии, он вычислил свободную поверхностную энергию алмаза по пл.(111) и (100).

Для расчета  $\sigma_{hkl}$  Харкинс принял, что свободная поверхностная энергия при 25 °С на 4,5% ниже, чем общая поверхностная энергия. Полученные таким образом величины свободной поверхностной энергии для алмаза, составляют  $\sigma_{(111)} = 5400$  мДж/м<sup>2</sup>,  $\sigma_{(100)} = 9400$  мДж/м<sup>2</sup>.

Следует отметить, что данные Ормонта [5] незначительно, на 150 мДж/м<sup>2</sup> отличаются от результатов Харкинса [6]. Это расхождение получено в результате применения автором более точных термодинамических данных. При расчетах Харкинс принял  $\Delta H_{cp} = 180$  ккал/моль. Несмотря на первоначальные разногласия, в настоящее время различные экспериментальные работы, проводившиеся как по методу измерения давления пара, так и по определению энергии связи бомбардировкой электронами, дают для теплоты испарения графита значение  $\Delta H = 170,4$  ккал/моль [7]. Кроме того, уточненная величина  $N_0$  составляет  $6,023 \cdot 10^{23}$  ат/моль, а не  $6,06 \cdot 10^{23}$  ат/моль. Отсюда значения  $\sigma_{(111)} = 5270$ ,  $\sigma_{(100)} = 9100$  эрг/см<sup>2</sup>, как это рассчитал В.Ф. Ормонт.

Для теоретического расчета и экспериментального определения поверхностной энергии алмаза наиболее приемлемым является метод трещин, в основу которого положена идея, развитая Гриффитсом [1]. Для расчета поверхностной энергии алмаза можно использовать теорию хрупкого разрушения, поскольку алмаз является идеальным хрупким телом. Пластическая деформация отсутствует вплоть до температур 1500 °С [8]. Гриффитс показал, что критическое разрушающее напряжение, зависит от свободной поверхностной энергии твердого тела и величины зародышевой трещины (если разрушению подвергается хрупкое тело):

$$F = (2E\sigma/\pi l)^{0,5}, \quad (3)$$

где  $E$  – модуль упругости;  $\sigma$  – поверхностная энергия тела;  $l$  – полудлина зародышевой трещины.

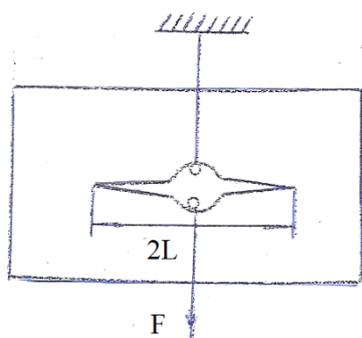


Рис. 2. Схема разрушения образца с трещиной по Гриффитсу

Если при длине трещины  $2L$  приложенное напряжение достигает  $F$ , то дальнейшее увеличение, даже сколь угодно малое, приводит к разрушению. Трещина распространяется спонтанно, и напряжение является разрушающим (рис. 2).

Схема Гриффитса основана на балансе поверхностной и упругой энергии трещины процессе ее распространения. Метод трещин даст хорошие результаты при определении поверхностной энергии хрупких кристаллов.

Для измерения удельной свободной поверхностной энергии алмаза мы отобрали пластины алмазов типа 1, что подтверждается данными спектральных исследований. Образцы приготавливали следующим образом. От монокристаллов алмаза по пл. (111) откалывали тонкие пластины толщиной 200–300 микрон. В центре каждой алмазной пластины пробивали канал диаметром 400–1000 мкм, перпендикулярный пл. (111). Канал получали методом лазерного и ультразвукового сверления с последующей полировкой.

Начальные трещины выявляли с помощью поляризационного микроскопа при 48-кратном увеличении. Толщину пластин измеряли микрометром, а также при

увеличении с помощью микроскопа. Диаметр канала измеряли с помощью микроскопа ИБС-1 при увеличении 87,5.

Алмазную пластину нагружали по схеме, представленной на рис. 2. Нагружение производилось плавно, со скоростью 0,01 Н/сек. После разрыва образцов определяли предельную разрушающую нагрузку, фотографировали, затем исследовали в поляризованном свете для определения напряжений и трещин. Плоскости кливажа определяли рентгенографическим методом. Затем образцы травили в расплаве  $\text{KNO}_3$  в течение 15–30 мин при температуре 550 °С для определения дефектных участков на поверхности кристаллов.

Эксперименты, выполненные нами, показали, что 10 образцов алмаза были практически не напряжены. Напряжение не появилось и после изготовления канала, и таким образом, можно полагать, что значения критического разрушающего напряжения, полученные в этих опытах, относятся к совершенному кристаллу. В этом случае, величина  $\sigma_{\text{T-T}}$ , вычисленная по формуле (3) была наибольшей. Удельную свободную поверхностную энергию рассчитывали по формуле Гиббса-Гельмгольца. По данным Харкинса [6] величина  $T \frac{\partial F^s}{\partial T}$  для алмаза составляет 4,5% от величины поверхностной энергии.

Результаты измерений предельной разрушающей нагрузки и определения удельной поверхностной энергии по формуле (3) показывают, что для плоскости алмаза (111), эта величина составляет  $4999 \pm 355$  мДж/м<sup>2</sup>.

Полученные данные о величине  $\sigma_{\text{T-T}}$  алмаза являются, по-видимому, завышенными, так как не учитывали шероховатость плоскости кливажа. Однако вызванная этим ошибка не превышает 10%. Полученные данные согласуются с теоретическими оценками поверхностной энергии алмаза, выполненными Харкинсом и Ормонтом на основании термодинамических данных. Следует отметить, что определение  $\sigma_{\text{T-T}}$  алмазов проводили на воздухе, т. е. при наличии адсорбированного слоя кислорода на поверхности алмаза. Однако в этом случае измеряемая величина  $\sigma_{\text{T-T}}$ , по данным Адамсона [9], должна быть меньше, чем расчетная, на 100 мДж/м<sup>2</sup>, т. е. на 2% по сравнению с измеренной. Поэтому значение  $\sigma_{\text{T-T}}$ , полученное с помощью примененной методики, представляется вполне разумным.

## СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННЫХ ИСТОЧНИКОВ И ЛИТЕРАТУРЫ

1. **Griffith A.A.** *Phil. Trans. Roy. Soc.* 1920. A221. P. 163.
2. **Обреимов И.В., Терехов Е.С.** Исследование по экспериментальной и теоретической физике (памяти О. Лансберга). М.: Изд-во АН СССР. 1959.
3. **Gilman J. J.** *Appl. Phys.* 1960. V. 31. P. 2208.
4. **Костиков В.И., Варенков А.Н.** Сверхвысокотемпературные композиционные материалы. М.: Интермет Инжиниринг. 2003. С. 181–186.
5. **Ормонт Б.Ф.** Введение в физическую химию и кристаллохимию полупроводников. М.: Высшая школа. 1973. С. 427, 442.
6. **Harkins W.D.** *J. Chem. Phys.* 1942. V. 10. N 5. P. 268–272.
7. **Уббелоде А.Р., Льюис Ф.А.** Графит и его кристаллические соединения. М.: Мир. 1965. С. 69–85.
8. **Сил М.** *Физика твердого тела.* 1963. Т. 3. № 4. С. 658–664.
9. **Адамсон А.** Физическая химия поверхностей. М.: Мир. 1979. С. 273.

# ИССЛЕДОВАНИЕ ВОЗМОЖНОСТИ ПОЛУЧЕНИЯ АЛМАЗНЫХ КРИСТАЛЛОВ ИЗ ВЫСОКОСКОРОСТНОГО ГАЗОВОГО ПОТОКА

Кубрак К.В., Андреев М.Н., Бьядовский Т.Т.

Институт теплофизики им. С.С. Кутателадзе СО РАН, Новосибирск, Россия  
e-mail: kobb91@gmail.com

Углерод и его аллотропные формы являются перспективными материалами для создания функциональных структур. Фокус данной работы будет обращен на исследование формирования кристаллической формы чистого углерода – алмаза, в условиях его метастабильного состояния, а именно при осаждении из газовой фазы. Алмаз обладает широким спектром уникальных физических, механических и химических свойств, благодаря чему может быть полезен в различных отраслях промышленности. Так, например, широко известны приложения тонких пленок, состоящих из кристаллов алмаза для упрочнения поверхностей режущего инструмента [1]. Однако внедрение этого материала сдерживается высокой ценой и трудностью обработки. Синтез алмаза методом химического газофазного осаждения, или CVD-методом, позволяет выращивать пленки из кристаллов на различных поверхностях с заранее заданными свойствами.

CVD-метод синтеза алмаза и алмазных структур к настоящему времени по способу активации газов-прекурсоров развит в следующих направлениях: активация на нагретых проволоках, в плазме высокочастотного разряда, в дуговой плазме, в пламени ацетиленовой горелки [2]. Каждый из этих способов имеет свою область применения, определяемую требованиями к синтезируемому материалу и условиям синтеза. Основная задача активации – разложить газы до нужных компонент. Классическая теория предполагает основными строительными частицами метил-радикалы  $\text{CH}_3$ , атомы водорода  $\text{H}$  и атомы углерода  $\text{C}$ . Кинетика появления и транспортировки этих частиц в плазменных и термokatалитических способах активации различна. Если в электродуговых плазмотронах активация происходит в столбе электрической дуги, и частицы в основном движутся за счет высокого градиента давлений, то при горячепроволочном осаждении активация происходит за счет термokatалитических реакций и благодаря термодиффузии частицы попадают на поверхность подложки. Основную роль в процессе синтеза играет атомарный водород [3]. В методах газофазного осаждения с термической активацией на горячих проволоках существует проблема повышения концентрации атомарного водорода в потоке  $\text{H}_2$ , а также проблема карбидизации активирующих поверхностей, что приводит к отравлению их каталитических свойств.

Для решения вышеперечисленных проблем было предложено использовать специальный реактор [4]. Конструкция которого, позволяет комбинировать преимущества различных способов активации, расширяя возможности регулировки параметров. Таким образом, был разработан способ газофазного осаждения, основанный на термической активации газа при взаимодействии с протяженными нагретыми поверхностями, такими как цилиндрические каналы, выполненные из тугоплавких металлов. Одной из особенностей такого подхода является более длительное взаимодействие газов-прекурсоров с нагретой поверхностью во время протекания через каналы реактора. Реактор должен обеспечивать подачу смеси с высоким процентным содержанием атомарного водорода. При рабочих температурах (2000–2500К) поверхность металла – вольфрама – начинает науглероживаться. Конструкция реактора позволяет разделять потоки газов, предотвращая взаимодействие вольфрама с углеродом.

Целью данной работы является изучение процесса осаждения алмазной пленки из потока смеси водорода с метаном газоструйным методом. Процесс роста алмазной пленки происходит по следующей схеме: смесь газов, состоящая из молекулярного водорода и метана, в заданных пропорциях пропускается через нагретые каналы реактора. Активированная смесь из реактора поступает в вакуумную камеру и с околосвуковой скоростью транспортируется к подложке, на которой и происходит рост алмазного покрытия. Подбор оптимального соотношения термогазодинамических параметров необходим для оптимизации процессов роста алмазных пленок на различных поверхностях.

После проведения серий экспериментов удалось получить пленки, содержащие алмазную фазу. Характерные результаты исследований представлены на рис. Пик интенсивности на спектрах комбинационного рассеяния света при смещении  $1332\text{ см}^{-1}$  указывает на наличие алмазной фазы.

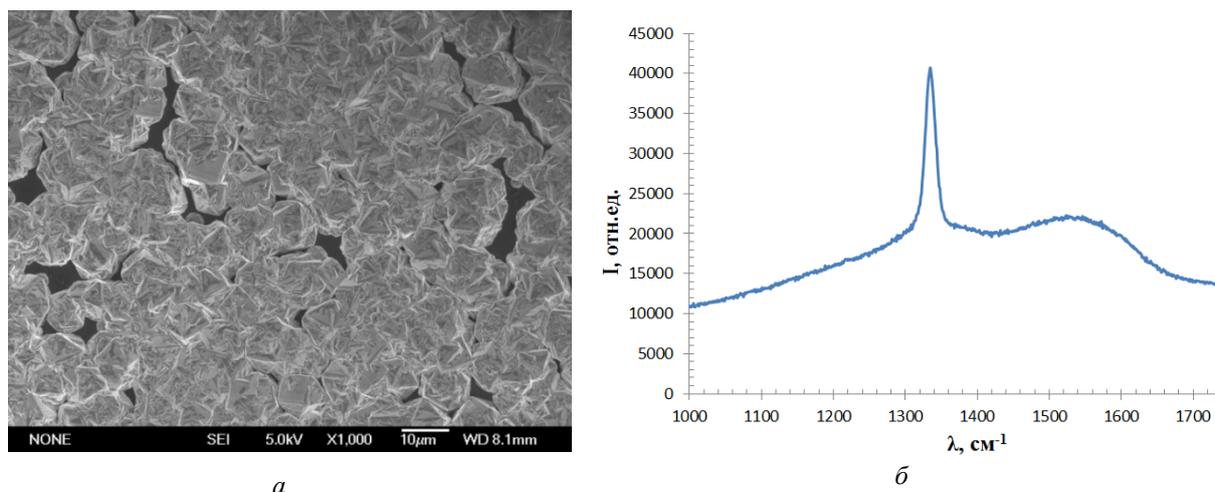


Рис. СЭМ изображение (а); спектры КРС (б)

Исследована возможность синтеза алмазных пленок методом газофазного осаждения при использовании специального реактора. Результатом исследования является получение покрытий, содержащих алмазную фазу. К преимуществам данного способа можно отнести возможности доставки исходных компонент к подложке с высокой скоростью, возможности подачи больших объёмных потоков газовой смеси водорода и углеродсодержащего газа, протяженная площадь активирующей поверхности, относительная простота исполнения конструкции, возможность установления режимных параметров в широком диапазоне, снижение энергопотребления благодаря использованию специальных конструктивных решений.

*Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РНФ № 15-19-00061.*

#### СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННЫХ ИСТОЧНИКОВ И ЛИТЕРАТУРЫ

1. **Сергейчев К.Ф., Душик В.В., Иванов В.А. и др.** *Успехи прикладной физики*. 2014. Т. 2. № 5. С. 453–475.
2. **Gracio J.J., Fan Q.H., Madaleno J.C.** *J. Phys. D: Appl. Phys.* 2010. V. 43. N 37. P. 374017.
3. **Хмельницкий Р.А.** *Успехи физических наук*. 2015. Т. 185. № 2. С. 143–159.
4. **Rebrov A.K., Andreev M.N., B'yadovskiy T.T. et al.** *Rev. Sci. Instrum.* 2016. V. 87. N 10 (<http://doi.org/10.1063/1.4964704>).

## ОСОБЕННОСТИ ПРЕВРАЩЕНИЯ В СИСТЕМЕ АЛМАЗ-ЛОНСДЕЙЛИТ

Кульницкий Б.А.<sup>1,2</sup>, Пережогин И.А.<sup>1-3</sup>, Бланк В.Д.<sup>1,2</sup>

<sup>1</sup>Московский физико-технический институт (государственный университет),  
Долгопрудный, Моск. обл., Россия;

<sup>2</sup>Технологический институт сверхтвердых и новых углеродных материалов,  
Москва, Троицк, Россия;

<sup>3</sup>Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, Москва, Россия  
e-mail: boris@tisnum.ru

В работе исследованы особенности превращения в системе алмаз-лонсдейлит для углерода и кремния.

Как известно, гексагональный алмаз – лонсдейлит (одна из форм углерода) был синтезирован Банди и Каспером [1] в лабораторных условиях при статическом давлении, превышающем 13 ГПа при температуре выше 1000 °С. Кристаллическая структура лонсдейлита – гексагональная с параметрами  $a = 2.52 \text{ \AA}$  и  $c = 4.12 \text{ \AA}$ . Отличие алмаза от лонсдейлита заключается в нарушении упаковки слоев. Кристаллическая решетка алмаза представляет собой последовательность слоев ABCABC, тогда как кристаллическая решетка лонсдейлита обозначается как 2Н и имеет последовательность слоев АВАВ. Дефекты упаковки, возникающие в решетке алмаза в процессе роста, содержат прослойки лонсдейлита. Впервые в природе лонсдейлит был обнаружен в метеорите в 1899 году, а его структура была идентифицирована 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 и 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. Образец был синтезирован из натурального очищенного хорошо кристаллизованного графита. Эксперименты проводили при давлении 7–9 ГПа и в области температур 1170–1470 К. Электронно-микроскопические исследования проводили на приборе JEM-2010, оборудованном для EELS-спектроскопии (GIF Quantum).

Исследования показали, что частицы полученного порошка, как правило, являлись частицами алмаза. Иногда встречались частицы, в которых внутри алмаза присутствовали слои лонсдейлита. Кроме отдельных слоев лонсдейлита в упаковке алмаза встречались и довольно крупные фрагменты лонсдейлита. Кроме лонсдейлита были обнаружены политипы 4Н (периодически повторяющиеся слои СВСА принято называть 4Н политипами в алмазе) и 6Н (последовательность слоев ABCACBACB). Известно, что в зависимости от условий синтеза получают разные политипы в алмазе.

Нами были 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. Установлено, что плоскостями двойникового лонсдейлита могут являться плоскости  $(\bar{3}\bar{3}08)_{\text{hcp}}$  или  $(\bar{3}304)_{\text{hcp}}$ .

Полученный при помощи EELS-спектроскопии спектр потерь энергии электронов в лонсдейлите в области малых энергий потерь (в области плазмонных волн) совпадает с данными, приведенными в литературе [4, 5]. Этот спектр отличается от соответствующего пика алмаза тем, что в районе точки 24 эВ в спектре есть дополнительная особенность: в случае лонсдейлита центральный пик слегка смещается влево.

Механизм двойниковогоания 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.

Помимо этого нами исследовались аналогичные особенности превращения кристаллической решетки в кремнии. Методами высокоразрешающей электронной микроскопии исследован порошок кремния после обработки в планетарной мельнице. Установлено, что полученный материал содержит наряду с исходным SiI также SiIII (фаза Каспера) и SiIV (лонсдейлит). При этом SiIV образован по двум разным механизмам: а) в результате образования дефектов упаковки и б) в результате превращения из фазы Каспера.

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. В отличие от углерода лонсдейлит в кремнии образуется по двум разным механизмам.

#### СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННЫХ ИСТОЧНИКОВ И ЛИТЕРАТУРЫ

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 Crystallographica B.* 2013. V. B69. N 5. P. 474–479.
5. **Кульницкий Б.А., Пережогин И.А., Бланк В.Д.** *Изв. вузов. Химия и хим. технология.* 2015. Т. 58. Вып. 5. С. 48–50.

# УГЛЕРОДНЫЕ НАНОТРУБКИ ДЛЯ АРМИРОВАНИЯ ПОЛИМЕРОВ И ИХ ПОЛУЧЕНИЕ ИЗ ОДНОАТОМНЫХ СПИРТОВ

Лазарева Е.С.<sup>1,2</sup>, Караева А.Р.<sup>1</sup>, Мордкович В.З.<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Технологический институт сверхтвердых и новых углеродных материалов, Москва, Троицк, Россия;

<sup>2</sup>Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева, Москва, Россия

e-mail: katerline@rambler.ru

Углеродные нанотрубки обладают уникальными физико-химическими свойствами и, как следствие, широким спектром возможных путей их практического использования. Свойства УНТ могут изменяться в большом диапазоне в зависимости от их структуры [1], что, в свою очередь, связано с условиями синтеза. Одну из ключевых ролей в формировании и последующем применении УНТ играет вид углеродсодержащего сырья-прекурсора [2, 3].

Целью данной работы является получение углеродных нанотрубок из одноатомных спиртов на установке с поворотной печью, исследование их структурных и физико-химических характеристик и тестирование возможности применения в армировании полимеров.

В данной работе углеродные нанотрубки были выращены CVD-методом при температуре 1150 °С в токе водорода при варьируемом соотношении H<sub>2</sub>/C, а также при особых условиях – добавление к газу-носителю метана в определенных соотношениях. Сырье состояло из следующих компонентов: 98,5% спирт + 0,5% C<sub>4</sub>H<sub>4</sub>S + 1% C<sub>10</sub>H<sub>10</sub>Fe. В качестве прекурсора использовались различные одноатомные спирты: CH<sub>3</sub>OH, C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH, C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>OH, i-C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>OH, C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>OH, i-C<sub>5</sub>H<sub>11</sub>OH. В качестве катализатора было выбрано железо в виде ферроцена, а активатором роста нанотрубок была выбрана сера в качестве тиофена.

Полученные данные обобщены в таблицу. Из анализа этих данных видно, что варьирование состава сырья, а именно изменение одноатомного спирта вдобавок к нему, позволяет эффективно контролировать выход и морфологию углеродных нанотрубок.

Таблица

Экспериментальные результаты по варьированию состава сырья

| Спирт                               | Особые условия   | Описание продукта  |
|-------------------------------------|------------------|--|
| CH <sub>3</sub> OH                  |                  | Продукт обнаружен в некоторых экспериментах только на мембране. EDX: [Fe] = 60–70% вес   |
| CH <sub>3</sub> OH                  | +CH <sub>4</sub> | Продукт в виде длинной нитки или «чулка» с отходящими от него паутинками. EDX: [Fe] = 0–4,08% вес                                  |
| C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OH    |                  | В зависимости от варьирования сырья продукт либо в виде порошка, либо в виде паутины. EDX: [Fe] = 2,56% вес                        |
| C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> OH    |                  | В зависимости от варьирования сырья продукт либо в виде порошка, либо в виде паутины. EDX: [Fe] = 0,5–22,0% вес                    |
| i-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> OH  |                  | Продукт в виде паутины. EDX: [Fe] = 0,50–15,9% вес   |
| C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> OH    |                  | В зависимости от варьирования сырья продукт либо в виде порошка, либо в виде паутины. EDX: [Fe] = 0,80–17,0% вес                   |
| i-C <sub>5</sub> H <sub>11</sub> OH |                  | В зависимости от варьирования сырья продукт либо в виде порошка, либо в виде пленки на стенке реактора. EDX: [Fe] = 15,0–17,0% вес |

При анализе данных о характере полученных продуктов было сделано предположение, что вид сырья и расход трехкомпонентной смеси оказывают существенное влияние на морфологию и структурные характеристики УНТ, а также

содержание остаточного катализатора. Сравнительный анализ результатов сканирующей электронной микроскопии показал, что в зависимости от вида и расхода сырья изменяется внешний диаметр УНТ, соотношение коротких и длинных нанотрубок, а также нетрубочного углеродного депозита.

#### СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННЫХ ИСТОЧНИКОВ И ЛИТЕРАТУРЫ

1. **Колокольцев С.Н.** Углеродные материалы: свойства, технологии, применения. Долгопрудный: Интеллект. 2012. 295 с.
2. **Zhang X-F., Cao A., Wei B. et al.** *Chem. Phys. Lett.* 2002. V. 362. N 3–4. P. 285–290.
3. **Zhang Q.** Carbon nanotubes on carbon fibers: synthesis, structures and properties. University of Dayton. Dayton, Ohio, USA. 2010. 183 p.

# ТЕОРЕТИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ КВАЗИДВУМЕРНЫХ ПЛЕНОК ОКСИДОВ ПЕРЕХОДНЫХ МЕТАЛЛОВ

Ларионов К.В.<sup>1,2</sup>, Квашнин Д.Г.<sup>1,2</sup>, Сорокин П.Б.<sup>1,2</sup>

<sup>1</sup>Технологический институт сверхтвердых и новых углеродных материалов,  
Москва, Троицк, Россия;

<sup>2</sup>Московский физико-технический институт (государственный университет),  
Долгопрудный, Моск. обл., Россия  
e-mail: konstantin.larionov@phystech.edu

В настоящей работе исследованы пленки оксидов переходных металлов [1] MeO (Me = Mn, Fe, Co, Ni, Zn) с несвойственной кристаллам атомной структурой, обусловленной низкой размерностью, а также их электронные и магнитные свойства.

Для корректного описания структур на основе переходных металлов был применен метод DFT + U, позволяющий учитывать обменно-корреляционные взаимодействия. Расчеты проводились с использованием функционала LDA в программных пакетах VASP и SIESTA.

На основе имеющихся экспериментальных и теоретических данных, для каждого типа соединения было определено значение функционального параметра U-J, вычислена ширина запрещенной зоны и получено оптимальное распределение спинов, указывающее на наличие или отсутствие антиферромагнитных свойств.

По аналогии с работой по ионной графитизации сверхтонких пленок [2] был исследован эффект расслоения многослойных пленок на основе оксидов переходных металлов: для каждого типа соединения получено критическое количество слоев N, при котором структура самопроизвольно разваливалась на отдельностоящие слои.

Особое внимание было уделено стабильности монослойных плёнок. Так, были проведены исследования стабильности плёнок на изгиб, а также с использованием методов молекулярной динамики было изучено их поведение в температурном диапазоне от 300 до 600 К. Также для каждого типа структуры был выполнен расчет фононных спектров. Для описания фундаментальных закономерностей, влияющих на стабилизацию слоев монокатомной толщины, была исследована стабильность как для отдельных монослойных пленок, так и при их размещении на подложке из двумерного материала (BN, графен) или включении внутри таких поверхностей.

## СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННЫХ ИСТОЧНИКОВ И ЛИТЕРАТУРЫ

1. **Petukhov A.G., Mazin I.I., Chioncel L., Lichtenstein A.I.** *Phys. Rev. B.* 2003. V. 67. N 15. P. 153106.
2. **Kvashnin A.G., Pashkin E.Y., Yakobson B.I., Sorokin P.B.** *J. Phys. Chem. Lett.* 2016. V. 7. N 14. P. 2659–2663.

# НОВЫЕ КОНСТРУКЦИИ КОНТАКТНЫХ ГОЛОВОК ТОКОСЪЕМНИКОВ ТРОЛЛЕЙБУСОВ С ГРАФИТОПЛАСТОВЫМИ ВСТАВКАМИ

Латфулина Ю.С., Самодурова М.Н., Барков Л.А.

Южно-Уральский государственный университет (НИУ), Челябинск, Россия  
e-mail: latfulina174@gmail.com

Уже более полувека прошло с тех пор, как на троллейбусах России начали использовать токосъемные головки с графитопластовыми вставками скольжения. Но, несмотря на многочисленные усовершенствования конструкций этих головок до настоящего времени не решены такие важные проблемы токосъема городского наземного транспорта, как повышенный износ графитопластовых вставок головок и токонесущих контактных медных или бронзовых проводов троллейбусных систем [1].

За основу при разработке новых конструкций контактных головок с энергоэкономными вставками взяли головку конструкции В.Г. Горбунова [1]. Существенные недостатки конструкции заключаются в потерях тока на сопряженной горизонтальной поверхности контакта вставки и башмака. Для устранения этих недостатков в патенте [2] сопряженная поверхность контакта описана радиусом. Это увеличивает поверхность контакта вставки и башмака головки и уменьшает высоту вставки. В этом случае электрическое сопротивление углеродной вставки уменьшится, а электропроводность повысится (рис. 1).

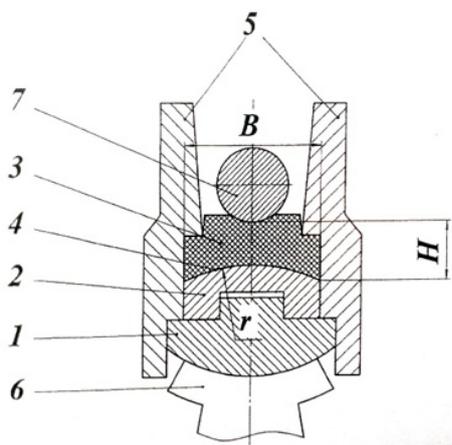


Рис. 1. Конструкция головки по патенту РФ № 130262

щеки 5 головки, закрепленные на пяте 1.

Отличительной особенностью контактной головки токосъемника троллейбуса по патенту [3] является то, что по боковым поверхностям вставка взаимодействует с башмаком по наклонным под углами  $\pi/6$  к вертикальной оси головки поверхностям, а со щеками по наклонным поверхностям под углами  $\pi/4$  к вертикальной оси головки.

Новые конструкции контактных головок, обеспечивающие минимальный износ контактного провода и вставки разработаны в патентах [4, 5].

Поставленная задача по снижению износа контактного провода решается тем, что головка токосъемника троллейбуса, содержащая пяту, две щеки с двумя наклонными гранями, между которыми установлена контактная вставка, контактирующая с башмаком головки, согласно предлагаемому решению, снабжена накладками из бронзографита, позволяющая существенно до 0,05 снизить коэффициент трения между указанными накладками и контактным проводом.

Поставленная задача по снижению износа и повышению срока службы контактных вставок решается тем, что в головке токосъемника троллейбуса, содержащей пята, две щеки с двумя наклонными гранями, между которыми установлена контактная вставка, контактирующая с вкладышем и имеющая рабочую поверхность в виде желоба, согласно предлагаемому решению, рабочая поверхность желоба по центру головки имеет прямолинейный участок (рис. 2).

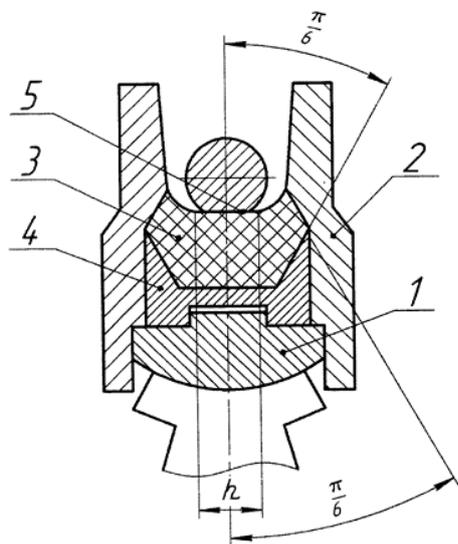


Рис. 2. Конструкция головки по патенту РФ № 164475

Контактная головка токосъемника троллейбуса [5] содержит пята 1, две щеки 2 с наклонными гранями, между которыми установлена контактная вставка 3. Контактная вставка 3 контактирует с вкладышем 4 и имеет прямолинейный участок 5. Участок 5 сопряжен с боковыми участками желоба. Поверхности контакта щек 2 и вставки 3, и поверхности контакта вставки 3 и вкладыша 4 выполнены под углом  $\pi/6$  к оси головки.

Контактная головка токосъемника троллейбуса работает следующим образом. Электрический ток по проводу 6 передается контактной вставке 3, установленной в щеках 2. Затем через вкладыш 4 и пята 1 он передается на исполнительные элементы привода троллейбуса. В процессе эксплуатации наружная контактная поверхность провода 6 изнашивается и отличается от цилиндрической формы. При движении троллейбуса контактная головка постоянно меняет свое положение относительно провода, при этом провод занимает во вставке то центральное, то левое или правое положение. При этом прямолинейный участок 5 рабочей поверхности контактной вставки 3 за счет увеличенной зоны контакта его с проводом надежно обеспечивает съем тока на элементы головки.

Наличие прямолинейного участка у контактной вставки позволяет увеличить срок службы контактной вставки, обеспечить ее контакт с частично изношенным проводом, находившимся в эксплуатации достаточное время. Это уменьшит число замен в головке изношенных контактных вставок, что снизит трудоемкость обслуживания головки.

#### СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННЫХ ИСТОЧНИКОВ И ЛИТЕРАТУРЫ

1. **Ивин К.В., Трофимов А.Н., Энгельс Г.Г.** Токосъем городского наземного транспорта. М.: Изд-во литературы по строительству. 1965. 262 с.
2. **Самодурова М.Н., Иванов В.А., Барков Л.А.** Патент РФ на полезную модель № 130262. 2013. Бюл. № 20. 5 с.
3. **Барков Л.А., Иванов В.А., Самодурова М.Н., Латфулина Ю.С.** Патент РФ на полезную модель № 142050. 2014. Бюл. № 17. 6 с.
4. **Латфулина Ю.С., Самодурова М.Н., Барков Л.А.** Патент РФ на полезную модель № 164474. 2016. Бюл. № 25. 5 с.
5. **Латфулина Ю.С., Самодурова М.Н., Барков Л.А.** Патент РФ на полезную модель № 164475. 2016. Бюл. № 25. 7 с.

## ФЛУКТУАЦИИ АВТОЭМИССИОННОГО ТОКА

Лвин Н.В., Шешин Е.П., Ньен Ч.Ч., Зай Я.Л.

Московский физико-технический институт (государственный университет),  
Долгопрудный, Моск. обл., Россия  
e-mail: lwinnainwin52@gmail.com

Первые эксперименты по использованию полиакрилонитрильных углеродных волокон [1] показали очень большую (на несколько порядков величины) долговечность в условиях высокого технического вакуума по сравнению с металлическими острыми автокатадами.

Далее было показано, что такие волокна – для получения с них автоэмиссии – можно и не заострять [2], что создало предпосылки для развития исследований автоэмиссионных свойств таких материалов.

Обширные исследования [3] показали перспективность углеродных материалов для разработки и производства автокатодов для различных электронных приборов.

Исследования флуктуаций тока автоэлектронной эмиссии представляют, помимо чисто научного [4], большой практический интерес [5] для разработки автоэлектронных катодов. Экспоненциальная зависимость тока автоэмиссии от прозрачности потенциального барьера, через который туннелируют электроны, обуславливает сильную зависимость флуктуаций тока от процессов, происходящих на поверхности автокатада и в его приповерхностных областях, что дает высокую чувствительность метода измерения шумов для исследования поверхности. Спектральные характеристики, в особенности низкочастотные флуктуации, несут информацию о временных и статистических параметрах электронных и адсорбционно-миграционных процессов на поверхности автокатодов.

В работе проводился анализ флуктуаций автоэмиссионного тока автокатодов из пучков углеродных волокон типа ВМН-РК с температурой термической обработки 2000 °С. Измерения проводились в диодном режиме. Расстояние анод-катод устанавливалось в диапазоне 0,2–0,5 мм.

На рис. 1а представлена зависимость автоэмиссионного тока с автокатада из углеродного волокна от времени при давлении остаточных газов около  $5\text{--}10^{-5}$  Па.

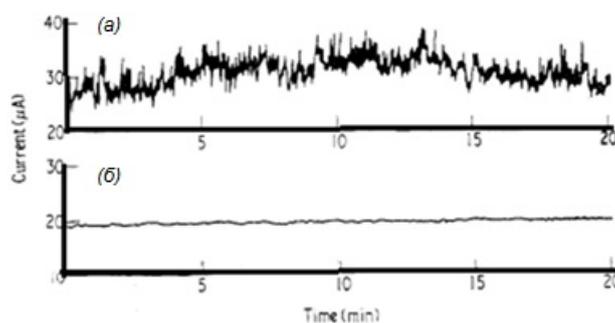


Рис. 1. Зависимость автоэмиссионного тока с автокатада из углеродных волокон: непосредственное измерение при давлении остаточных газов  $\sim 5\text{--}10^{-5}$  Па (а); при включении последовательно с автокатодом резистора 100 мΩ (б)

Для стабилизации автоэмиссионного тока была применена простейшая схема отрицательной обратной связи в виде последовательно с автокатодом включенного резистора номиналом 100 мΩ.

Как видно из графика стабильность эмиссионного тока резко возросла (рис. 1б).

## СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННЫХ ИСТОЧНИКОВ И ЛИТЕРАТУРЫ

1. **Baker F.S., Osborn A.R., Williams J.** *J. Phys. D: Appl. Phys.* 1974. V. 7. N 15. P. 2105–2115.
2. **Braun E., Smith J.E., Sykest D.E.** *Vacuum.* 1975. V. 25. N 9/10. P. 425–426.
3. **Шешин Е.П.** Структура поверхности и автоэмиссионные свойства углеродных материалов. М.: Издательство МФТИ. 2001. 228 с.
4. **Ван дер Зил А.** Шум (источники, описание, измерение). М.: Сов. радио. 1973. 228 с.
5. **Царев Б.М.** Расчет и конструирование электронных ламп. М.: Энергия, 1967. 670 с.

# ТЕРМО- И АВТОЭМИССИОННЫЕ СВОЙСТВА КОМПОЗИЦИОННЫХ КАТОДОВ, ИЗГОТОВЛЕННЫХ НА ОСНОВЕ ИНТЕРКАЛИРОВАННОГО ПИРОГРАФИТА

Лобанов С.В., Федоров И.А., Шешин Е.П.

Московский физико-технический институт (государственный университет),  
Долгопрудный, Моск. обл., Россия  
e-mail: fia0228@gmail.com

В настоящее время ведется активный поиск и исследование материалов для авто- и термоэмиссионных катодов, характеризующихся высокими плотностями тока и большим сроком службы. Одним из перспективных направлений является внедрение в различные структуры на основе углерода [1] щелочных и щелочноземельных металлов с целью понижения работы выхода этих структур.

Целью наших исследований была отработка технологии получения композитного материала, в котором графит и эмиссионно-активное вещество образуют интеркалированное химическое соединение [2], где молекулярные слои графита регулярно чередуются с молекулярными слоями бария, стронция и кальция, а оксиды этих металлов сосредоточены в дефектах межслойных пространств, например, в углублениях и микропорах.

Автоэмиссионные измерения выполнялись по стандартной методике, описанной в книге [3]. Автоэмиссионные свойства катода из графита определяются в основном параметрами микровыступов на эмитирующей поверхности. Поэтому при изучении эмиссионных свойств автокатодов различных типов сопоставляются автоэмиссионные свойства и структура поверхности.

Проанализировав РЭМ изображения эмитирующих поверхностей катодов можно сделать вывод, что у всех изготовленных катодов прослеживается слоистая структура эмитирующей поверхности, но глубина расслоения может быть улучшена. Были проведены многочисленные эксперименты, как в режиме автоэлектронной эмиссии, так и термо-автоэмиссии.

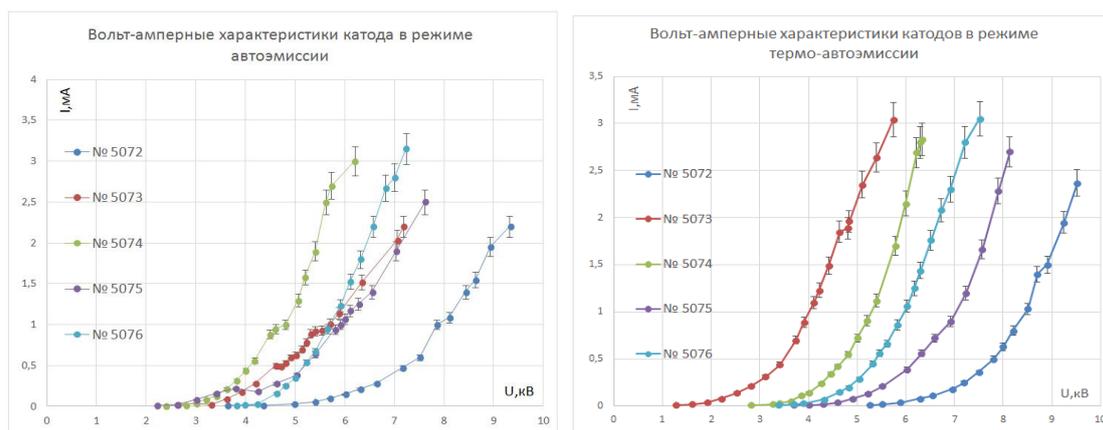


Рис. Вольт-амперные характеристики катодов в режиме автоэмиссии (20 °С)  
и в режиме термо-автоэмиссии (800 °С)

На рисунке представлены типичные результаты экспериментов. Лучшие параметры показали образцы катодов в режиме термо-автоэмиссии, прошедших предварительную дегазацию при температуре 120 °С, и последующем прессовании их при температуре 425 °С (образцы № 5073 и № 5074). В то же время образцы № 5075 и № 5076, которые были запрессованы с добавлением спирта, показали более стабильные

результаты в обоих режимах. В целом все образцы показывали лучшую стабильность тока в режиме термо-автоэмиссии, т.к. они находились в рабочем диапазоне температур при 800 °С.

В результате исследований была достигнута плотность тока в 5 мА с поверхности в 1 мм<sup>2</sup>, что соответствует плотности тока 0,5 А/см<sup>2</sup>. В данный момент это ограничение связано с мощностью подключенных блоков питания и отсутствием теплоотвода на аноде.

#### СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННЫХ ИСТОЧНИКОВ И ЛИТЕРАТУРЫ

1. **Шешин Е.П.** Структура поверхности и автоэмиссионные свойства углеродных материалов. М.: МФТИ. 2001. 287 с.
2. **Dresselhaus M.S., Dresselhaus G.** *Advances in Physics*. 2002. V. 51. P. 22 (DOI: 10.1080/00018730110113644).
3. **Егоров Н.В., Шешин Е.П.** Автоэлектронная эмиссия принципы и приборы. М.: Интеллект. 2011. 704 с.

## ВЛИЯНИЕ ОБЛУЧЕНИЯ ЭЛЕКТРОННЫМ ПУЧКОМ НА ЛЮМИНЕСЦЕНЦИЮ МОНОКРИСТАЛЛИЧЕСКИХ АЛМАЗНЫХ ИГЛ

Малыхин С.А.<sup>1,2</sup>, Исмагилов Р.Р.<sup>1</sup>, Орехов А.С.<sup>3</sup>, Образцова Е.А.<sup>4,5</sup>, Образцов А.Н.<sup>1,2</sup>

<sup>1</sup>Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, Москва, Россия;

<sup>2</sup>Университет восточной Финляндии, Йозенсуу, Финляндия;

<sup>3</sup>Национальный исследовательский центр «Курчатовский институт», Москва, Россия;

<sup>4</sup>Институт общей физики им. А.М. Прохорова РАН, Москва, Россия;

<sup>5</sup>Институт биоорганической химии им. М.М. Шемякина и Ю.А. Овчинникова РАН,  
Москва, Россия

e-mail: sermal92@mail.ru

С помощью комбинации методов химического осаждения из газовой фазы (ГФХО) и селективного окисления были синтезированы монокристаллические алмазные иглы пирамидальной формы [1]. Отдельные кристаллиты имеют форму квадратных пирамид, длина которых около 100 мкм, а ширина основания до 5 мкм. Оптические свойства алмазных кристаллитов были исследованы с помощью методов фотолюминесценции (ФЛ) и катодолюминесценции (КЛ). Спектры КЛ и ФЛ содержат спектральные особенности, связанные с наличием примесей азота и кремния. Спектральные характеристики линий, расположенных на длинах волн 389 нм, 468 нм, 534 нм, 575 нм и 738 нм, указывают на наличие азотно-вакансионных (NV) и кремний-вакансионных (SIV) центров окраски в структуре алмаза, а также междоузельных атомов углерода и/или азота и замещающих атомов азота [2, 3]. Был обнаружен эффект влияния облучения пучком электронов на люминесцентные характеристики полученных алмазных кристаллов. После облучения пучком электронов с током около 80 нА и энергией 15 кэВ интенсивности линий, соответствующих центрам окраски, значительно изменяются. Наблюдаемый эффект сохраняется в спектрах ФЛ и КЛ в течение длительного периода времени (более 1 месяца) после облучения электронным пучком.

### СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННЫХ ИСТОЧНИКОВ И ЛИТЕРАТУРЫ

1. **Zolotukhin A.A., Dolganov M.A., Alekseev A.M., Obratsov A.N.** *Diamond and Related Materials*. 2014. V. 42. P. 15–20.
2. **Zaitsev A.M.** *Optical Properties of Diamond. A Data Handbook*. Springer Science & Business Media. 2001.
3. **Dischler B.** *Handbook of Spectral Lines in Diamond*. Springer Science & Business Media. 2012.

# ПЛАЗМОХИМИЧЕСКИЙ СИНТЕЗ СЛОИСТЫХ КОМПОЗИТНЫХ СТРУКТУР « $\beta$ -SiC–АЛМАЗ» МЕТОДОМ ХИМИЧЕСКОГО ОСАЖДЕНИЯ ИЗ ГАЗОВОЙ ФАЗЫ В СМЕСЯХ $\text{CH}_4$ - $\text{H}_2$ - $\text{SiH}_4$

Мартьянов А.К.<sup>1</sup>, Седов В.С.<sup>1,2</sup>, Ральченко В.Г.<sup>1,2</sup>, Хомич А.А.<sup>1,3</sup>

<sup>1</sup>Институт общей физики им. А.М. Прохорова РАН, Москва, Россия;

<sup>2</sup>Национальный исследовательский ядерный университет «МИФИ», Москва, Россия;

<sup>3</sup>Институт радиотехники и электроники им. В.А. Котельникова РАН,

Фрязино, Моск. обл., Россия

e-mail: art.martyanov@gmail.com

Алмаз давно привлекает внимание учёных со всего мира из-за своих рекордных свойств: высокой теплопроводности, высочайшей, среди известных веществ, твёрдости и оптической прозрачности. Материал с такими характеристиками перспективен для применения в электронике, оптике, биологии, медицине, трибологии и множестве других областей [1]. Так, при легировании алмаза кремнием, в нём формируются центры окраски «кремний-вакансия» (SiV), которые представляют большой интерес для применения их в качестве оптических биомаркеров в медицине и источников единичных фотонов в квантовой оптике [2]. При увеличении концентрации кремния в процессе синтеза образуется карбид кремния (SiC), который обладает превосходными полупроводниковыми свойствами для высокотемпературных областей применения: широкой запрещённой зоной, высоким напряжением пробоя, высокой теплопроводностью и подвижностью электронов.

Важной задачей для электроники и квантовой оптики является создание композитного материала «SiC-алмаз». Например, путём удаления карбида кремния из подобной структуры теоретически возможно получение «пористого» алмаза, который, в свою очередь, востребован в качестве материала электродов суперконденсаторов. Такие электроды позволят использовать электролит на водной основе, что резко снизит стоимость суперконденсаторов. В данной работе сделан важный шаг к созданию подобного материала: синтез композитной структуры: алмаз на слое карбида кремния кубического поли типа ( $\beta$ -SiC) (рис. 1).

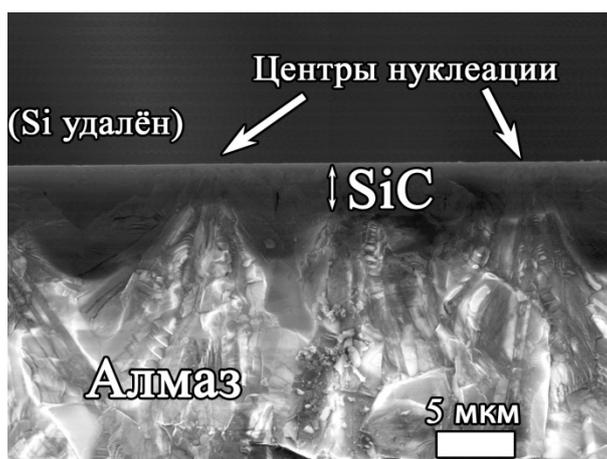


Рис. 1. Изображение РЭМ скола образца: композитная структура « $\beta$ -SiC-алмаз». Кремниевая подложка удалена

Плазмохимическое осаждение из газовой фазы осуществлялось с использованием подложек монокристаллического кремния (100), предварительно засеянных из суспензии частицами детонационного наноалмаза. Синтез производился в

СВЧ реакторе ARDIS-100 (2,45 ГГц) в смесях «метан-водород-силан» при соотношении потоков SiH<sub>4</sub>/CH<sub>4</sub> от 50% до 0%. Смена режима роста позволила получить сначала слой β-SiC с отдельными кристаллитами алмаза, а затем сплошной алмазный слой.

Исследование образцов методом рентгеновской дифрактометрии показало их достаточно высокое структурное совершенство (рис. 2).

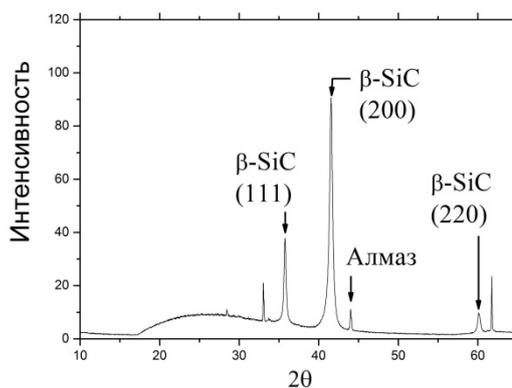


Рис. 2. Дифрактограмма композита «β-SiC-алмаз»

Таким образом, фазы карбида кремния и алмаза могут быть получены в едином процессе роста на одной подложке, что делает возможным создание нового композитного материала для задач электроники.

*Работа поддержана РФФИ (гранты № 15-52-04073 Бел\_мол и № 14-02-31772\_мол\_а), БРФФИ (грант Ф15РМ-046) и грантом Президента РФ № СП-2575.2015.5.*

#### СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННЫХ ИСТОЧНИКОВ И ЛИТЕРАТУРЫ

1. **Sussmann R.S.** CVD diamond for electronic devices and sensors. John Wiley & Sons. 2009.
2. **Sedov V.S.** *Journal of Coating Science and Technology*. 2015. V. 2. N 2. P. 38–45.

## ИЗМЕРЕНИЕ КОНТАКТНОЙ ЖЕСТКОСТИ СВЕРХУПРУГИХ МАТЕРИАЛОВ МЕТОДОМ ДИНАМИЧЕСКОГО АНАЛИЗА

Маслеников И.И.<sup>1</sup>, Морозов А.В.<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Технологический институт сверхтвердых и новых углеродных материалов,  
Москва, Троицк, Россия;

<sup>2</sup>Институт проблем механики РАН, Москва, Россия  
e-mail: igor.maslencov@gmail.com

Определение коэффициента трения резин является одним из ключевых вопросов в разработке шин для автомобилей, рынок производства которых превышает десятую часть триллиона долларов [1]. В свою очередь, вязкоупругие свойства резины играют одну из наиболее важных ролей в описании и моделировании процесса трения подобных объектов [2]. Изучение модуля упругости и модуля потерь может проводиться при помощи реометров, однако подобные исследования обычно подразумевают изучение объемных свойств макрообъектов, в то время как для изучения характеристик тонких покрытий используются наноинденторы – приборы, проводящие исследования твердости и модуля упругости при помощи метода инструментального индентирования [3].

Для наноинденторов метод DMA [4] сводится к внедрению колеблющегося наконечника в поверхность образца. В качестве задаваемой величины может выступать амплитуда прикладываемой силы  $F_0$  или же амплитуда перемещения зонда в поверхности  $A_0$ . Информация о данных величинах позволяет вычислить жесткость контакта  $S$  как практически непрерывную в процессе внедрения величину, информация о сдвиге фаз между сигналами силы и перемещения позволяет разделить жесткость на действительную  $S'$  и мнимую  $S''$  составляющие. Тангенс сдвига фаз, с необходимыми поправками на измерительное оборудование, принимается равным тангенсу потерь материала  $tg(\varphi)$ . В дальнейшем, в соответствии с формулами инструментального индентирования модуль потерь  $E'$  и  $E''$  вычисляются согласно соотношению  $S \sim E \sqrt{A_c}$ , где  $A_c$  – площадь поперечного сечения индентора, соответствующая текущей контактной глубине  $h_c$ .

В рамках данной работы при помощи нанотвердомера «НаноСкан-4D» были измерены механические характеристики трех различных по свойствам резин. Вычисление модуля упругости  $E'$  и тангенса потерь  $tg(\varphi)$ , производилось по измененной методике. В качестве индентора была использована сапфировая сфера радиуса 1.5 мм. Для определения  $E'$  для частоты 0 Гц с силой порядка 150 мН в квазистатическом режиме был нанесен ряд индентов, зависимость сила-углубление была аппроксимирована при помощи модели Герца [5]. В дальнейшем для получения зависимости действительной и мнимой жесткости от частоты индентор внедрялся в поверхность до нагрузки 150 мН, а затем происходило снятие АЧХ индентора в контакте с образцом. С использованием модельных представлений, а также на основе представленных выше соотношений были получены зависимости тангенса потерь и модуля упругости от частоты. Соответствующая зависимость тангенса потерь от частоты представлена на рисунке.

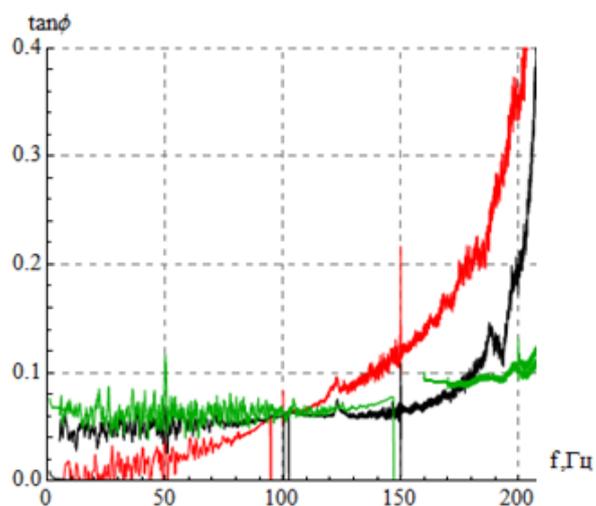


Рис. Зависимость тангенса потерь от частоты для трех различных типов резин

#### СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННЫХ ИСТОЧНИКОВ И ЛИТЕРАТУРЫ

1. **Van der Steen R.** Tyre/road friction modeling. Literature survey. 2007. 60 p.
2. **Busse D.L.** Investigation, Prediction and Control of Rubber Friction and Stick-Slip: Experiment, Simulation, Application. 2012.
3. ISO 14577-1 Metallic materials – Instrumented indentation test for hardness and materials parameters. Part 1: Test method.
4. **Syed Asif S.A., Wahl K.J., Colton R.J.** *Rev. Sci. Instrum.* 1999. V. 70. N 5. P. 2408.
5. **Hertz H.** *J. für die reine und Angew. Math.* 1882. V. 92. P. 156–171.

# ИЗУЧЕНИЕ ВЛИЯНИЯ ЭТИЛОВОГО СПИРТА НА ДЕЗАГРЕГАЦИЮ НАНОДИСПЕРСНОГО ПОРОШКА АЛМАЗА В ЭЛЕКТРОЛИТЕ И СТРУКТУРУ ПОЛУЧАЕМЫХ НИКЕЛЕВЫХ ПОКРЫТИЙ

Маслов А.Л., Полушин Н.И., Маркова И.Ю.

Национальный исследовательский технологический университет «МИСиС»,  
Москва, Россия  
e-mail: anatmaslov@mail.ru

Основной проблемой использования нанодисперсных алмазов в гальванотехнике является их значительная склонность к агломерации и седиментации, что приводит к снижению прочностных характеристик КЭП. Существуют различные способы повышения агрегативной устойчивости, например, ультразвуковая обработка суспензии, активное перемешивание, введение поверхностно-активных веществ (ПАВ) и другие методы [1, 2]. В представленной работе отражено влияние этилового спирта (в качестве ПАВ) на дезагрегацию нанодисперсного порошка алмаза в электролите, а само исследование в целом направлено на определение оптимальных характеристик (твердость и структура) получаемых композиционных электрохимических покрытий (КЭП), упрочненных нанодисперсным порошком алмаза [3, 4].

Для определения стабильности (агрегативной устойчивости) дисперсной фазы в суспензии использовался дзета-потенциал системы, определенным методом электрофоретического рассеяния света на приборе Malvern Zetasizer ZEN 3600. В результате проведенного эксперимента было показано, что нанодисперсный порошок алмаза образует устойчивую водную суспензию (дзета-потенциал  $-34,8$  мВ), введение этилового спирта повышает устойчивость суспензии до  $-43,7$  мВ. Однако введение разбавленного электролита никелирования (классический состав электролита Уоттса) снижает агрегативную устойчивость до  $-2,01$  и  $-3,65$  мВ, соответственно для суспензии без этилового спирта и с этиловым спиртом, что говорит об образовании крупных агрегатов и соответственно активной седиментации [5, 6].

Для определения влияния этилового спирта на дезагрегацию наноалмазов в сильном электролите никелирования был проведен эксперимент, заключающийся в сравнении твердости КЭП при различной концентрации ПАВ и плотности тока. Измерение твердости КЭП проводили на приборе ПМТ-3 в соответствии с ГОСТ 9450-76. Из рисунка видно, что кривые зависимости твердости КЭП от содержания ПАВ в электролите имеют максимумы. Повышение твердости КЭП с увеличением содержания ПАВ обусловлено дезагрегацией нанопорошка в электролите и измельчением структуры и повышением эффекта дисперсного упрочнения. Дальнейшее увеличение концентрации ПАВ приводит к снижению твердости, что связано с образованием большого количества крупных мицелл, связывающих наночастицы и снижающих эффект дисперсного упрочнения.

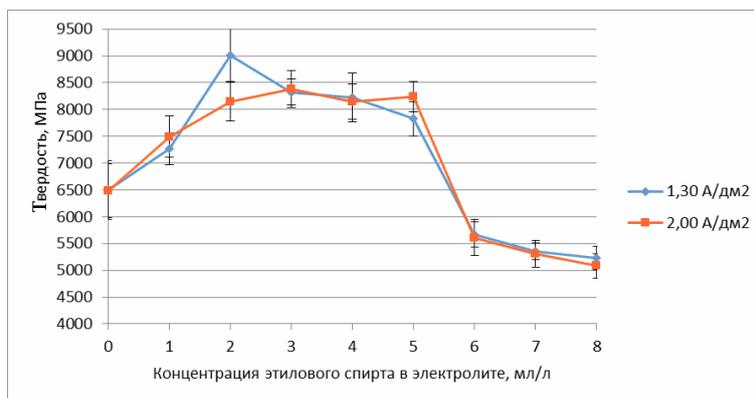


Рис. График зависимости твердости КЭП с нанопорошком алмаза от концентрации этилового спирта в электролите при различной плотности тока

Для исследования структуры композиционных электрохимических покрытий использовали рентгеноструктурный анализ и сканирующую электронную микроскопию. Показано, что введение этилового спирта снижает ОКР никеля, а сканирующей электронной микроскопией установлено, что добавка приводит к значительному измельчению структуры никелевого покрытия.

#### СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННЫХ ИСТОЧНИКОВ И ЛИТЕРАТУРЫ

1. **Долматов В.Ю.** Ультрадисперсные алмазы детонационного синтеза. Получение, свойства, применение. СПб.: Изд-во СПбГПУ. 2003. 344 с.
2. **Салахова Р.К.** *Известия Самарского научного центра Российской академии наук.* 2013. Т. 15. № 6. С. 88–93.
3. **Маслов А.Л., Полушин Н.И., Овчинникова М.С., Кучина И.Ю.** *Изв. вузов. Химия и хим. технология.* 2015. Т. 58. Вып. 5. С. 65–68.
4. **Полушин Н.И., Овчинникова М.С., Маслов А.Л., Кучина И.Ю.** *Изв. вузов. Химия и хим. технология.* 2015. Т. 58. Вып. 7. С. 55–57.
5. **Полушин Н.И., Журавлев В.В., Маслов А.Л., Степарева Н.Н.** Патент РФ № 2487201. 2013. Бюл. № 19.
6. **Полушин Н.И., Журавлев В.В., Маслов А.Л., Кудинов А.В.** Патент РФ № 2432248. 2011. Бюл. № 30.

## МОДИФИЦИРОВАНИЕ УГЛЕРОДНОГО ВОЛОКНА УГЛЕРОДНЫМИ НАНОСТРУКТУРАМИ

Мордкович В.З., Караева А.Р., Урванов С.А., Жукова Е.А.

Технологический институт сверхтвердых и новых углеродных материалов,  
Москва, Троицк, Россия  
e-mail: mordkovich@tisnum.ru

Композиционные материалы (КМ) на основе углеродных волокон (УВ) находят широкое применение в многих сферах: от производства спортивного инвентаря, до деталей автомобильной, судостроительной, авиа- и космической промышленности. По этой причине разработка и совершенствование, как самих КМ, так и их компонентов являются актуальными.

Существует ряд методов предобработки УВ, однако большинство из них связаны с разрушением поверхностных слоев волокна физическими или химическими методами. Модифицирование УВ углеродными наноструктурами, одновременно может повлиять положительно как на свойства самих волокон, так и свойства КМ, поэтому исследования и разработки в данной области представляют интерес.

Получаемые в промышленности УВ, как правило, имеют дефекты в своей структуре, чего крайне трудно избежать при многостадийном процессе, в результате которого и формируется структура конечного УВ. перспективным выглядит использование фуллеренов, которые обладают высоким «сродством» к графиту в связи с химически сходной природой, вступают в реакцию полимеризации и теоретически способны химически связываться с графитом.

В последнее десятилетие появилось множество работ по модифицированию УВ углеродными нанотрубками (УНТ), для улучшения связи УВ с полимерными матрицами. Несмотря на то, что процесс получения УНТ изучается в течение последних двадцати лет, многие проблемы, в том числе влияющие на модифицирование УВ, до сих пор недостаточно исследованы, в результате итоги такого модифицирования трудно прогнозируются.

Таким образом, разработка и исследования по получению конструкционных и функциональных КМ на основе УВ путем модифицирования углеродными наноструктурами представляют фундаментальный интерес и имеют практическое значение.

Настоящий доклад дает информацию об основных принципах и результатах модифицирования углеродных волокон углеродными наноструктурами.

В частности, в работах ФГБНУ ТИСНУМ впервые фуллерен  $C_{60}$  применен в качестве модификатора для УВ. Получены образцы волокон различных марок, модифицированных фуллеренами.

Впервые предложен способ и разработана методика нанесения и полимеризации фуллерена на жгуты УВ, включающая в себя пропитку жгутов раствором фуллерена и фотополимеризацию лазерным излучением с длиной волны 514 нм.

Разработан оригинальный метод модифицирования УВ УНТ с применением золь-гелей гидроксида алюминия.

Получены образцы новых КМ на основе модифицированных волокон и эластомеров: натурального каучука, полиуретана и силикона, и исследованы их физико-механические свойства. Разработана оригинальная методика для измерения энергии межфазного контакта для КМ с эластичной матрицей. Данные по изменению энергии межфазного контакта показаны в таблице.

Таблица

**Влияние модификации нанотрубками на силу межфазного контакта в образцах КМ**

| Описание образцов      | Характеристики УВ |                |                   |
|------------------------|-------------------|----------------|-------------------|
|                        | $F_{\max}$ (мН)   | IFSS (МПа)     | $\varepsilon$ (%) |
| Исходное УВ/силикон    | $121 \pm 12$      | $11.4 \pm 1.0$ | $3.2 \pm 0.1$     |
| УВ+УНТ/силикон         | $197 \pm 30$      | $28.7 \pm 2.1$ | $6.0 \pm 0.5$     |
| Исходное УВ/полиуретан | $146 \pm 18$      | $12.0 \pm 0.9$ | $3.1 \pm 0.4$     |
| УВ+УНТ/полиуретан      | $320 \pm 25$      | $29.3 \pm 1.1$ | $5.5 \pm 0.4$     |

Полученные данные по условиям модификации УВ являются заделом для разработки перспективных КМ с улучшенными свойствами. Разработанный способ модификации УВ фуллеренами позволяет улучшить их физико-механические характеристики, благодаря чему модификация дешевого волокна может дать композит, не уступающий по свойствам композиту на дорогом специальном волокне. Модификация УВ нанотрубками приводит к увеличению адгезии на границе волокно-полимер в композиционных материалах, что позволяет создавать углепластики, устойчивые к расслоению при нагрузках.

# МАТЕМАТИЧЕСКАЯ МОДЕЛЬ СТРУКТУРЫ ПОЛИАКРИЛОНИТРИЛЬНОГО ВОЛОКНА ПО КОСВЕННЫМ ПОКАЗАТЕЛЯМ

Мурина А.С., Бирюков В.П.

Балаковский инженерно-технологический институт – филиал Национального исследовательского ядерного университета «МИФИ», Балаково, Саратов. обл., Россия  
e-mail: bvp-bittu@mail.ru

Основным назначением стадии термостабилизации в производстве углеродного волокна на основе полиакрилонитрильного волокна (ПАН) является преобразование структуры исходного ПАН-волокна в предуглеродную структуру окисленного ПАН, обеспечивающую проведение обработки ПАН-волокна при повышенных температурах [1] и получение высоких характеристик углеродного волокна. Поэтому остается актуальной неоднократно отмечаемая в литературе необходимость контроля и управления процессом преобразования структуры в процессе термостабилизации [1].

Для решения данной задачи необходимо: провести выбор модели структуры, параметров, количественно характеризующих структуру и позволяющих контролировать структуру исходного ПАН-волокна, и закономерности ее преобразования при деформации и термической обработке; выбрать оптимальные параметры структуры окисленного ПАН-волокна; построить алгоритм, позволяющий выводить окисленное волокно на заданную структуру и стабилизировать ее при нестабильности параметров исходного ПАН-волокна. В данной работе рассмотрена модель структуры исходного ПАН-волокна и закономерности ее изменения при деформации.

В работе используется сеточная математическая модель структуры ПАН-волокна, которая отображает релаксационные свойства полимера, обеспечивает аппроксимацию сложного межмолекулярного взаимодействия в ПАН-волокне и объясняет механические свойства полимеров [2]. Кроме того, на основании структурно-статистической теории прочности полимеров, релаксационные характеристики полимеров наряду с термофлуктуационными явлениями обеспечивают весь комплекс механических, физических и других свойств полимера [3]. При этом изменение механических свойств полимеров при деформации и термической обработке через изменение параметров сеточной модели количественно описывает изменение структуры ПАН в процессе термостабилизации.

На рис. 1 приведены графики изменения напряжения ПАН-волокна 720 текс отечественного производства, полученные при многошаговой вытяжке ( $\Delta\epsilon = 4,5\%$  на каждом шаге) при температуре  $130^\circ\text{C}$  с выдержкой на каждом шаге для прохождения релаксации. Графики показывают возможность выделения на каждом шаге деформации двух составляющих напряжения: релаксирующей составляющей  $\sigma_{\text{рел}}$ , изменяющейся на каждом периоде релаксации, и стабильной  $\sigma_{\text{стаб}}$ , остающейся на текущем шаге постоянной, а также показывают изменение параметров релаксации с увеличением деформации ( $\Delta\sigma_4 > \Delta\sigma_1$ ).

Тогда структура полимера может быть количественно описана математической моделью

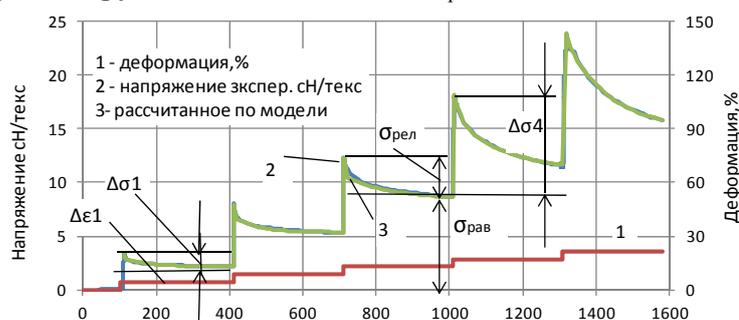


Рис.1. Графики деформации (1), экспериментального (2) и рассчитанного по модели (3) напряжений ПАН-волокна при многошаговой вытяжке с выдержкой на каждом шаге

внутреннего напряжения наложенных друг на друга химической и физической сеток:

- химическая сетка образуется стабильными узлами (кристаллитами, химическими связями), она стабильна во времени в рассматриваемом диапазоне температур, при вытяжке сохраняет свои характеристики, напряжение химической сетки может быть описано моделью упругого элемента Гука;

- физическая сетка образуется микроблоками аморфной фазы, слабыми химическими связями (водородными) и т. д.; стохастична во времени – ее узлы во времени распадаются и образуются другие узлы, при этом напряжение падает – идет процесс релаксации.

Для описания напряжения принята модель, включающая параллельно включенные  $n$  элементов Максвелла и упругий элемент. Значение  $n$  определяется необходимой точностью описания. Для учета изменения релаксационных процессов в процессе деформации модель имеет переменные параметры.

Общее напряжение полимера является суммой напряжений элементов упругой гуковской и релаксирующих максвелловских составляющих:  $\sigma(t) = \sigma_\varepsilon(t) + \sigma_m(t)$ .

Напряжение упругой компоненты равно:  $\sigma_\varepsilon(t) = E(\varepsilon, T) \cdot \varepsilon(t)$ , где  $E(\varepsilon, T)$ ,  $\varepsilon(t)$  – модуль и деформация упругой сетки. Напряжение релаксирующих составляющих описывается уравнением Максвелла:

$$\frac{\eta_i(\varepsilon, T)}{E_i(\varepsilon, T)} \frac{d\sigma_i(t)}{dt} + \sigma_i(t) = \eta_i(\varepsilon, T) \frac{d\varepsilon(t)}{dt}, i = 1,$$

где  $\eta_i(\varepsilon, T)$ ,  $E_i(\varepsilon, T)$  – коэффициент вязкости, модуль упругости  $i$  компоненты;  $n$  – количество компонент физической сетки (в данном случае  $n = 2$ );  $\tau = \eta_i(\varepsilon, T) / E_i(\varepsilon, T)$  – время релаксации  $i$  компоненты.

При ступенчатой деформации  $\varepsilon_0$  при  $t = 0$  падение напряжения релаксации  $i$ -

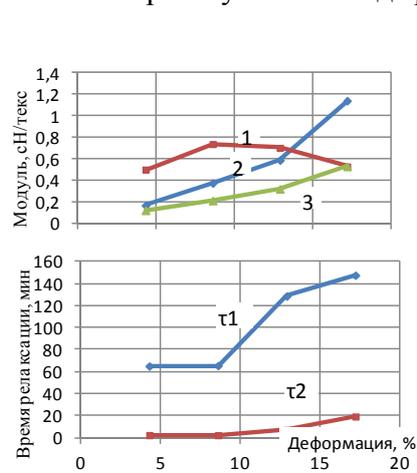


Рис. 2. Изменение модулей стабильной сетки (1) и релаксационных компонент (2), (3), времен релаксации  $\tau_1$ ,  $\tau_2$  (b) при деформации.

той компоненты равно:  $\sigma_i(t) = \sigma_{0i} \cdot e^{-\frac{t}{\tau_i(\varepsilon, T)}}$ ,  $\sigma_{0i} = \sigma_i(0)$ . Полное релаксирующее напряжение:  $\sigma(t) = \sum_1^n \sigma_i(t)$ .

Определение параметров модели для каждого шага многошаговой вытяжки позволило выявить закономерность изменения структуры полимера при деформации (рис. 2) и описать ее количественно. Изменение модуля стабильной сетки описывается уравнением:

$$E1 = 0,093 + 0,12\varepsilon - 0,0056\varepsilon^2, R^2 = 0,98.$$

Изменения модулей и времен релаксации релаксационных компонент описываются уравнениями:

$$E1 = 0,22 - 0,028\varepsilon + 0,047\varepsilon^2, R^2 = 0,98;$$

$$E2 = 0,11 - 0,0033\varepsilon + 0,0016\varepsilon^2, R^2 = 0,99;$$

$$\tau_1 = 24,8 + 7,21\varepsilon, R^2 = 0,88;$$

$$\tau_2 = 9,1 - 2,22\varepsilon + 0,16\varepsilon^2, R^2 = 0,88.$$

Данный метод исследования, предложенная сеточная модель структуры, оценки ее параметров, метод учета изменения параметров модели при деформации позволяют контролировать структуру ПАН прекурсора, используемого для производства углеродного волокна.

## СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННЫХ ИСТОЧНИКОВ И ЛИТЕРАТУРЫ

1. Варшавский В.Я. Углеродные волокна. М.: Варшавский. 2007. 500 с.
2. Бартенев Г.М. Структура и релаксационные свойства полимеров. М.: Химия. 1979. 288 с.
3. Карташов Э.М., Цой Б. и др. Структурно-статистическая кинетика разрушения полимеров. М.: Химия. 2002. 736 с.

# СПОСОБ И СИСТЕМА УПРАВЛЕНИЯ СТРУКТУРОЙ ОКИСЛЕННОГО ПАН-ВОЛОКНА В ПРОИЗВОДСТВЕ УГЛЕРОДНОГО ВОЛОКНА

Мурина А.С., Бирюков В.П.

Балаковский инженерно-технологический институт – филиал Национального исследовательского ядерного университета «МИФИ», Балаково, Саратов. обл., Россия  
e-mail: bvp-bittu@mail.ru

Основным назначением стадии термостабилизации в производстве углеродных волокон на основе полиакрилонитрильного волокна (ПАН) является преобразование структуры исходного ПАН-волокна в предуглеродную структуру, что обеспечивает возможность дальнейшей обработки ПАН-волокна при повышенных температурах.

В настоящее время контроль процесса термостабилизации и его завершенности в основном производится по плотности ПАН-волокна. Однако неорганические примеси, бимодальность молекулярно-массового распределения исходного ПАН-волокна приводят к неоднородности окисления ПАН-волокна по его объему, что приводит к необходимости завышения средней плотности окисленного ПАН-волокна и уменьшению выхода готовой продукции, снижению характеристик получаемого углеродного волокна.

Наличие неоднородности плотности по объему ПАН-волокна, прохождения химических процессов, как в сторону конденсации, так и в сторону деструкции [1], говорит о стохастичности связи плотности и закономерности ее изменения с изменением структуры ПАН-волокна. При этом средняя плотность не является однозначным критерием прохождения и завершенности процесса термостабилизации. Это показывает неоднократно отмечаемую в литературе целесообразность контроля структурных преобразований в процессе термостабилизации, оптимизации структуры окисленного ПАН-волокна и повышения ее стабильности, что особенно важно в условиях нестабильности характеристик исходного ПАН-волокна.

Целью работы является создание системы управления структурой окисленного ПАН-волокна на примере четырехзонной печи термостабилизации [2], направленной на снижение гетерогенности и повышение стабильности структуры окисленного ПАН-волокна.

Согласно структурно-статистической теории прочности полимеров [3], механические и другие эксплуатационные характеристики полимеров в большой степени определяются его релаксационными характеристиками и уровнями прочности. Поэтому в качестве вектора управляемых параметров используются: густота химической сетки окисленного ПАН, выраженная через ее модуль и отражающая степень сшивки окисленного ПАН; конечное напряжение химической сетки окисленного ПАН-волокна для повышения стабильности химических процессов на стадии высокотемпературной обработки; показатель завершенности процесса термостабилизации для устранения (уменьшения) недоокисленных составляющих в окисленном ПАН. Наличие нестабильности по данным параметрам подтверждается экспериментами на основе специальных механических и термомеханических анализов.

В качестве управляющих параметров используются температуры и соотношения скоростей валцов по переходам печи термостабилизации. Структурная схема многомерной системы управления на основе ЛКГ-регулятора с фильтром Калмана [4, 5] представлена на рис. 1.

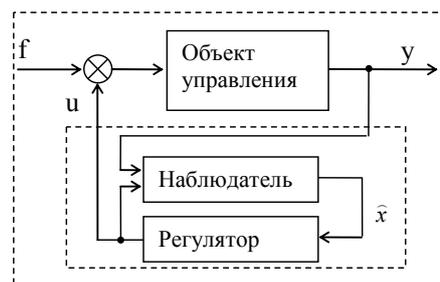


Рис. 1. Структурная схема многомерной системы управления

Расширенная дискретная модель объекта управления в пространстве состояний:

$$\begin{cases} x[n+1] = Ax[n] + Bu[n] \\ y_v[n] = Cx[n] + Du[n] \end{cases}.$$

Здесь  $x$  – вектор параметров состояния;  $u$  – вектор входных воздействий, включающий управляющие воздействия размерностью  $r = 3$  и случайный процесс типа «белый шум» размерностью  $f = 3$  для формирования возмущающих воздействий;  $y$  – вектор управляемых переменных размерностью  $m = 3$ . Матрицы модели  $A, B, C, D$  получены путем моделирования процесса термостабилизации на компьютере.

Для дискретного многомерного объекта при использовании в качестве квадратичного критерия оптимальности среднего значения функционала:

$$J(u) = E \sum_{n=1}^{\infty} (x[n]^T R_1 x[n] + u[n]^T R_2 u[n]),$$

где  $R_1$  – диагональная матрица размерности  $m \times m$  весовых коэффициентов вклада координат состояния объекта управления в минимизируемую квадратичную ошибку системы;  $R_2$  – диагональная матрица размерности  $r \times r$  весовых коэффициентов мощности управляющих воздействий, оптимальный закон управления имеет вид:  $u = -K \cdot \hat{x}$ . Здесь  $K$  – матрица линейного регулятора, определяемая выражением:

$$K = (R_2 + B^T(C^T R_1 C + P)B)^{-1} B^T(C^T R_1 C + P)A,$$

$\hat{x}$  – оцениваемое состояние объекта, определяемое уравнением наблюдающего устройства:

$$\hat{x}(k+1) = A\hat{x}(k) + Bu(k) + F(y(k) - C\hat{x}(k) - D\hat{x}(k)),$$

$F$  – матрица внутренней обратной связи фильтра Калмана, определяемая выражением:

$$F = ASC^T(V_2 + CSC^T)^{-1},$$

$P, S$  – симметричные положительно определенные ( $n \cdot n$ ) матрицы, определяемые уравнениями Риккати:

$$\begin{aligned} P &= R_1 + A^T P A - A^T P B (R_2 + B^T P B)^{-1} B^T P A \\ S &= A S A^{-1} - A S C^T (V_2 + C S C^T)^{-1} C S A^T + V_1. \end{aligned}$$

$V_1, V_2$  – ковариационные матрицы возмущающих воздействий и ошибок наблюдений.

Математическое моделирование показало, что система управления уменьшает дисперсии показателя завершенности термостабилизации в 2 раза, модуля химической сетки в 1,8 раза, напряжения химической сетки в 5,8 раза.

Разработанная система управления решает поставленную задачу повышения стабильности структуры окисленного ПАН-волокна и контроля завершенности процесса окисления ПАН-волокна.

## СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННЫХ ИСТОЧНИКОВ И ЛИТЕРАТУРЫ

1. **Варшавский В.Я.** Углеродные волокна. М.: Варшавский. 2007. 500 с.
2. **Бирюков В.П., Климов А.П. и др.** *Хим. волокна*. 2008. № 1. С. 60–64.
3. **Карташов Э.М., Цой Б. и др.** Структурно-статистическая кинетика разрушения полимеров. М.: Химия. 2002. 736 с.
4. **Певзнер Л.Д.** Теория систем управления. М.: Изд-во МГГУ. 2002. 472 с.
5. **Ким Д.П.** Теория автоматического управления. Том 2: Многомерные, нелинейные, оптимальные и адаптивные системы. М.: Физматлит. 2007. 440 с.

## УЛЬТРАФИОЛЕТОВАЯ ЛАМПА С АВТОКАТОДОМ НА ОСНОВЕ УГЛЕРОДНЫХ МАТЕРИАЛОВ

Мье М.М., Шешин Е.П.

Московский физико-технический институт (государственный университет),  
Долгопрудный, Моск. обл., Россия  
e-mail: mmmipt307@gmail.com

Создание ультрафиолетовой лампы с автокатодом на основе углеродных материалов является одной из самых актуальных задач современной вакуумной электроники. В настоящий момент источники ультрафиолетового излучения применяются в лазерной технике, медицине и других областях. Источником ультрафиолетового излучения может служить автоэмиссионная лампа, спектр излучения которой зависит от химического состава люминофора [1]. Автоэлектронный источник ультрафиолета представляет собой вакуумную лампу с электронной пушкой и экраном, на который нанесен люминофор.

Целью данной работы является изучение основных вариантов конструкций УФ ламп на основе углеродных материалов и исследование спектральных и энергетических характеристик ультрафиолетовых катодоллюминофоров.

Изучение автоэлектронной эмиссии углеродных материалов началось в 70-х годах и сразу же показало её перспективность. С момента открытия были проведены экспериментальные исследования автоэлектронной эмиссии углеродных материалов [2]. Для использования автоэмиссионных ламп нужно оптимизировать их характеристики и исследовать также спектральный состав излучения. Ультрафиолетовое излучение – это излучение с более короткой длиной волны, чем видимый свет. Частота ультрафиолетовых волн лежит в интервале от  $800 \cdot 10^{12}$  до  $800 \cdot 10^{13}$  Гц. Длина волны ультрафиолетового излучения – от 100 до 400 нм. Современные источники УФ-излучения имеют недостатки, такие как громоздкость конструкции, низкая эффективность и содержание ртути, потребность интенсивного теплоотвода и высокая стоимость.

Катодоллюминесцентная ультрафиолетовая лампа на основе углеродных материалов, в сравнении с другими видами источников света, обладают рядом преимуществ, в частности, мгновенной готовностью к работе (менее  $10^{-8}$  с), возможностью работы как в аналоговом, так и импульсном режимах, широким температурным диапазоном эксплуатации, возможностью получения УФ-излучения практически в любом фиксированном диапазоне, возможностью изготовления ламп в широком диапазоне выходных мощностей с применением различных конструктивных решений (торцевые, плоские, сферические и т. д.), экологической чистотой (так как катодоллюминесцентные УФ-лампы не содержат ртути и другие вредные компоненты), возможностью осуществлять питание ламп от любого сетевого (220, 380 В) или бортового (12, 24 В) напряжений, а также от аккумуляторов и батарей [1].

Для исследования электрооптических параметров катодоллюминесценции разработана схема стенда для энергетических и спектральных характеристик ультрафиолетовых катодоллюминофоров, с помощью которого можно будет снять спектральные характеристики ламп, получить и исследовать вольтамперные характеристики ламп и регистрировать интенсивности излучения света. А также с помощью видеокамеры можно исследовать распределения интенсивности излучения по поверхности источника света и оценивать площадь светящейся поверхности источника. При этом делая снимки поверхности анода с нанесенным люминофором и можно получить изображение на цифровой видеокамере.

Исследуя световые характеристики ультрафиолетовых люминофоров можно определить эффективность приборов с ультрафиолетовыми люминофорами и пути их совершенствования.

#### СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННЫХ ИСТОЧНИКОВ И ЛИТЕРАТУРЫ

1. **Бугаев А.С., Киреев В.Б., Шешин Е.П., Колодяжный А.Ю.** *Успехи физических наук.* 2015. Т. 185. № 8. С. 28.
2. **Шешин Е.П.** Структура поверхности и автоэмиссионные свойства углеродных материалов. М.: МФТИ. 2001. 287 с.

## ПРИМЕНЕНИЕ ПЕКА ДЛЯ ПРОИЗВОДСТВА УГЛЕРОД-УГЛЕРОДНЫХ КОМПОЗИЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ

Насибулин А.В., Бейлина Н.Ю., Петров А.В.

АО «Научно-исследовательский институт конструкционных материалов  
на основе графита «НИИГрафит», Москва, Россия  
e-mail: nasibulinaalexander@gmail.com

К настоящему времени получен значительный объем экспериментальных данных, свидетельствующий о положительном влиянии добавок углеродных наноматериалов на свойства углеродных и углерод-углеродных композиционных материалов (УКМ и УУКМ). Одной из ключевых задач обеспечения производства техники, работающей при повышенных нагрузках, является создание УУКМ нового поколения с повышенным ресурсом работоспособности. Механические, тепловые и физико-химические показатели УУКМ определяются не только свойствами армирующих компонентов (углеродных стержней, коксов и др.), но и свойствами матрицы из термопластичного связующего. Свойства кокса связующего во многом определяют теплофизические и прочностные характеристики УУКМ, оказывая непосредственное влияние на характер взаимодействия с поверхностью армирующего наполнителя.

Одним из возможных способов улучшения эксплуатационных характеристик матрицы УУКМ является введение углеродных наночастиц в состав связующего для композита. Было проведено исследование влияния различных наноструктурных добавок на свойства пека. В качестве добавок использовали малослойные и многослойные углеродные нанотрубки, материал «Таунит», углеродные нановолокна. Для введения добавки в пек применено несколько методов модификации пека и использовано различное оборудование: смешение в герметичных пластиковых формах в смесителе без участия мелющих тел, применение планетарной мельницы и виброистирателя горизонтальной загрузки. Наилучшие показатели наблюдаются при смешении в герметичных пластиковых контейнерах в смесителе при периоде смешения 1 час и более.

Установлено, что с увеличением в пеке концентрации наноструктурных частиц в интервале 0,5–1,0% масс. растет его коксуемость и спекающая способность по отношению к наполнителям различной природы. Причем данная тенденция наблюдается вне зависимости от морфологии добавок. Наилучший результат наблюдается при введении малослойных нанотрубок – спекающая способность модифицированного пека возрастает практически в 2 раза, а при добавлении многослойных нанотрубок – до 30%. Также наблюдается тенденция к увеличению показателя коксового остатка и критерия спекаемости независимо от исследуемого типа добавки. Важно подчеркнуть, что происходит рост прочности при сжатии (на 13%) конечного материала – графитированных образцов искусственного графита, полученного с применением модифицированного пека.

Затрагивая тему влияния добавки на реологические свойства материала, невозможно не отметить такие показатели, как: вязкость, фракционный состав пека и значение краевого угла смачивания. Для технологии пропитки многомерноармированных углерод-углеродных композиционных материалов вязкость пека является одной из важнейших характеристик. Вязкость, текучесть расплава, его смачивающие свойства определяют условия пропитки углеродного каркаса пеком, а в дальнейшем и эксплуатационные характеристики конечного материала (плотность, прочность и др.).

Для модифицированных образцов пеков наблюдается тенденция снижения вязкости в сравнении с исходным пеком в исследованном температурном интервале (110–150 °С). После введение наноструктурных добавок вязкость среднетемпературного пека падает с 12800 сПуаз до 8930 сПуаз при 110 °С, с 3950 сПуаз до 2820 сПуаз при 120 °С. Наибольшее изменение вязкости наблюдается при введении многослойных углеродных нанотрубок в количестве 0,2 и 0,3% масс., «Таунит» в количестве 0,2 и 0,3% масс. Использование углеродных нанотрубок в качестве модифицирующего материала снижает вязкость пека, не уменьшая температурный диапазон вязко-текучего состояния связующего, что делает их пригодными для улучшения характеристик каменноугольных пеков в углерод-углеродных композитах.

Происходит некоторое перераспределение фракционного состава пеков в сторону увеличения содержания высокомолекулярных конденсированных структур: у модифицированных пеков возрастает содержание веществ, нерастворимых в толуоле, уменьшается содержание веществ, нерастворимых и растворимых в петролейном эфире ( $\beta$ - и  $\gamma$ -фракции) для среднетемпературного пека. То есть, введение добавок углеродных наноструктур в пеки способствует образованию в них более конденсированных структур с более высокой молекулярной массой, высокой термостойкостью, чем у исходных пеков.

Проведено исследование изменения значений краевого угла смачивания пека в зависимости от типа и количества наноструктурной добавки. Исследование проводилось на стеклоглеродной подложке в камере нагрева без доступа воздуха. Из анализа значений краевого угла смачивания среднетемпературного пека при 120 °С следует, что наименьшее влияние на изменение данного показателя оказывают добавки наноструктур: углерод нанодисперсный (42,5°), «Таунит» (44,7°), многослойные нанотрубки (45,4°). Наилучшие значения получены при концентрации наноструктурной добавки в пеке 0,3% масс. Для измерения краевого угла смачивания высокотемпературного пека исследования проводились при температуре 240 °С. Наименьшее влияние на изменения краевого угла смачивания высокотемпературного пека оказывают добавки: углерод нанодисперсный (77,6°), «Таунит-М» (77,8°) и многослойные нанотрубки (77,8°). Наилучшие значения были получены так же при концентрации добавки в пеке 0,3% масс. Следовательно, пек, модифицированный данными добавками, возможно использовать в производстве УУКМ.

Одним из путей создания УУКМ нового поколения с высокими показателями является использование каменноугольных пеков с улучшенными свойствами, в том числе пеков, модифицированных углеродными наноструктурными материалами. С целью опробования модифицированных каменноугольных пеков в технологии изготовления объемно-армированных углерод-углеродных композиционных материалов была разработана опытно промышленная технология модификации исходных пеков. По данной технологии были изготовлены каркасы из углеродных стержней.

Анализ полученных данных по значениям плотности заготовок на основе исходного и модифицированного пека показал более высокий уровень плотности для модифицированных заготовок (1,945 г/см<sup>3</sup> – среднее для 6 заготовок на основе модифицированного пека по сравнению с 1,931 г/см<sup>3</sup> – среднее для 6 заготовок на основе исходного пека). Это связано с тем, что модифицированные пеки имеют пониженный выход летучих в интервале температур карбонизации и повышенный выход коксового остатка по сравнению с исходными пеками.

# РАЗРАБОТКА И ИССЛЕДОВАНИЯ ПЬЕЗОЭЛЕКТРИЧЕСКИХ СЛОИСТЫХ СТРУКТУР НА ОСНОВЕ АЛМАЗА С РЕКОРДНЫМИ ПАРАМЕТРАМИ НА СВЧ

Новоселов А.С.<sup>1,2</sup>, Сорокин Б.П.<sup>1,2</sup>, Квашнин Г.М.<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Технологический институт сверхтвердых и новых углеродных материалов,  
Москва, Троицк, Россия;

<sup>2</sup>Московский физико-технический институт (государственный университет),  
Долгопрудный, Моск. обл., Россия  
e-mail: diver841@phystech.edu

В настоящее время актуальным направлением развития акустоэлектроники является создание и исследование пьезоэлектрических слоистых структур (ПСС) [1–5] с возможно более высокими значениями рабочих резонансных частот и добротности  $Q$ . В ПСС производится напыление пьезоактивного материала на кристаллическую подложку между двумя металлическими электродами. В случае если толщины электродов и пьезоэлектрика значительно меньше толщины подложки, такую структуру называют многочастотным композитным резонатором на объемных акустических волнах (ОАВ-резонатор) или в английской литературе High-overtone Bulk Acoustic Resonator (НВАР). Акустоэлектронные свойства такого ОАВ-резонатора будут, главным образом, зависеть от свойств материала подложки. Сегодня самыми распространенными и изученными являются структуры с подложкой из кварца [1], кремния [1], ниобата лития. Однако в случае использования более твердых материалов, например сапфира [1], можно получить и более высокие значения параметра качества резонатора  $Qf$ . Так, для ОАВ-резонаторов на основе сапфира, на частоте 1 ГГц добротность в четыре раза выше, чем на кварце, и на порядок выше, чем на кремнии [1]. Таким образом, использование алмаза в качестве подложки позволяет получить наиболее высокие значения рабочих частот, добротности и параметра качества.

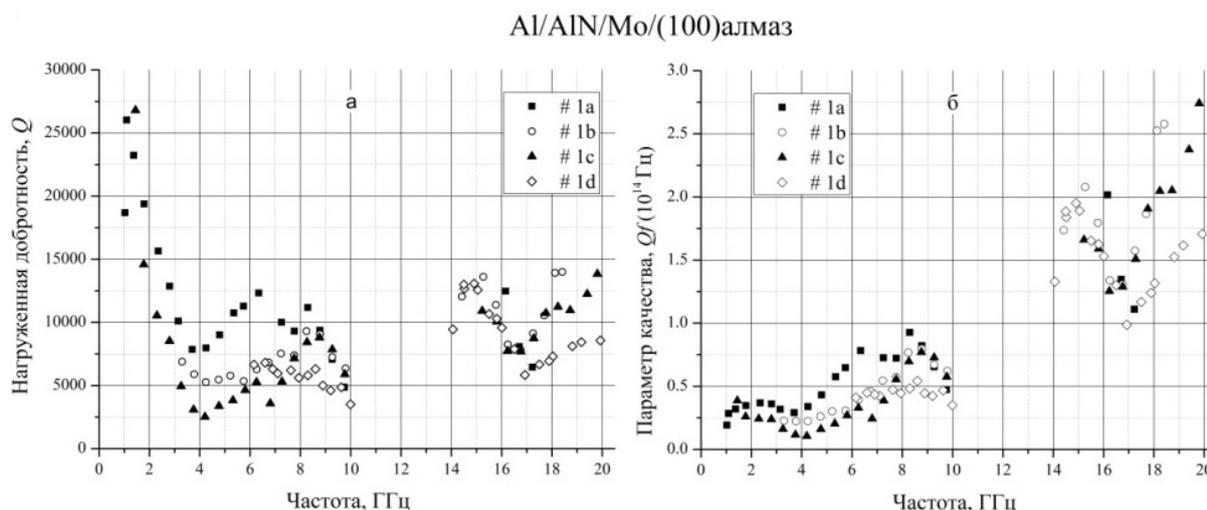


Рис. Добротность (а) и параметр качества (б) структуры  
«Al (140 мкм)/AlN (425 мкм)/Mo (182 мкм)/(100) алмаз (501 мкм)» в диапазоне частот 1–20 ГГц

В данном исследовании выполнена работа по изучению ОАВ-резонаторов на основе пьезоэлектрической структуры «Al/(001) AlN/Mo/(100) алмаз» с подложкой из синтетического монокристалла алмаза IIa типа на частотах 1–20 ГГц (рис.). Конечной целью является повышение рабочих частот, добротности  $Q$  и параметра качества  $Qf$  резонаторов. Отклонение частотной зависимости добротности от предсказанного в

приближении Ахиезера соотношения  $Qf = \text{const}$  происходит в пользу зависимости  $Qf \sim f$ , которая соответствует механизму затухания Ландау-Румера [5], что было нами подтверждено и на других типах ОАВ-резонаторов с алмазной подложкой. Были сделаны оценки частоты  $\sim 1$  ГГц, на которой происходит смена механизма СВЧ акустического затухания продольных волн в алмазе от Ахиезеровского типа к механизму Ландау-Румера. Тем самым алмаз как материал композитных устройств СВЧ акустоэлектроники имеет определённые преимущества по мере повышения частоты по сравнению с традиционно используемыми кристаллами, где реализуется механизм Ахиезера, как благодаря росту  $Qf \sim f$ , так и вследствие самой высокой из известных к настоящему времени материалов скорости продольной акустической волны  $\sim 18300$  м/с в направлении [111]. Так, на рабочей частоте возбуждения  $\sim 20$  ГГц было достигнуто рекордное значение параметра качества  $2,7 \cdot 10^{14}$  Гц, значительно превосходящее все известные к настоящему времени результаты, полученные на таких подложках с малым акустическим затуханием, как ИАГ, лейкосапфир и др.

Отметим также, что нет физического ограничения на получение алмазных резонаторов с ещё большим значением параметра качества на частотах выше 20 ГГц.

*Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда, проект № 16-12-10293.*

#### СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННЫХ ИСТОЧНИКОВ И ЛИТЕРАТУРЫ

1. Zhang H., Pang W., Yu H., Kim E.S. *J. Appl. Phys.* 2006. V. 99. P. 124911.
2. Сорокин Б.П., Квашнин Г.М., Теличко А.В., Гордеев Г.И., Бурков С.И., Бланк В.Д. *Акуст. журн.* 2015. Т. 61. № 4. С. 464–476.
3. Бормашов В.С., Волков А.П., Голованов А.В., Гордеев Г.И., Квашнин Г.М., Сорокин Б.П., Теличко А.В. *Изв. вузов. Химия и хим. технология.* 2014. Т. 57. Вып. 5. С. 17–21.
4. Sorokin B.P., Kvashnin G.M., Volkov A.P., Bormashov V.S., Aksenonkov V.V., Kuznetsov M.S., Gordeev G.I., Telichko A.V. *Appl. Phys. Lett.* 2013. V. 102. N 11. P. 113507.
5. Tabrizian R., Rais-Zadeh M., Ayazi F. Effect of phonon interactions on limiting the f.Q product of micromechanical resonators. *Transducers 2009.* Denver, CO, USA. 2009. P. 2131–2134.

# ХАРАКТЕРИСТИКИ ИСТОЧНИКОВ ПИТАНИЯ ДЛЯ АВТОЭМИССИОННЫХ ПРИБОРОВ С АВТОКАТОДАМИ ИЗ УГЛЕРОДНЫХ МАТЕРИАЛОВ

Ньен Ч.Ч., Шешин Е.П., Мьё М.М.

Московский физико-технический институт (государственный университет),  
Долгопрудный, Моск. обл., Россия  
e-mail: maungnyeinchay@gmail.com

В настоящее время углеродные материалы широко применяются в электронике и в других областях современных технологий. Для автоэмиссионных приборов из углеродных материалов необходимы специальные источники питания, основные характеристики которых рассматриваются в этой работе.

Источник питания для приборов с автокатадами из углеродных материалов должен быть небольшим по размеру, иметь высокий КПД и быть способным интегрироваться в прибор [1].

Современный источник питания для автоэмиссионных приборов содержит, как правило, следующие составляющие:

- блок управления;
- резонансный инвертор;
- фильтр;
- конденсатор, подключенный к выходу инвертора;
- умножитель напряжения, содержащий необходимое число диодов и конденсаторов, для получения нужного напряжения.

Нами был разработан и собран источник питания для лампы общего освещения с параметрами:

- выходное напряжение 10 кВ;
- выходная мощность 10 Вт.

Этот источник был успешно испытан с лампой. По результатам испытаний сейчас составлен план доработки источника до серийного образца.

## СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННЫХ ИСТОЧНИКОВ И ЛИТЕРАТУРЫ

1. **Chepusov A., Komarskiy A., Korzhenevskiy S., Bessonova V.** *Materials Today: Proceedings*. 2016. V.3. Supplement 2. P. S247.
2. <https://www.google.com/patents/WO2013098239A1?cl=en>.

## ПРОЦЕССЫ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ КРЕМНИЯ С ГРАФИТОВЫМ КВАЗИМОНОКРИСТАЛЛОМ

Овчинникова М.С., Полушин Н.И., Бубненко И.А., Кадыров К.У.

Национальный исследовательский технологический университет «МИСиС»,  
Москва, Россия  
e-mail.: ovchmaria@mail.ru

Физико-химические процессы, которые лежат в основе плавления металлов на графитовой подложке, являются процессами взаимодействия жидкого металла с углеродным веществом, которые включают атомарное растворение и диспергирование углеродной составляющей. Непосредственно процессу взаимодействия металла с подложкой предшествуют смачивание, растекание, капиллярная пропитка. Параллельно протекает процесс перекристаллизации неупорядоченной составляющей. Важнейшим фактором в протекании этих процессов является природа углеродного вещества, которая включает кристаллическую структуру, пористость и т. д. После протекания процесса смачивания и растекания происходит проникновение расплава внутрь графита по системе капилляров. Окруженные прослойками металлической фазы под действием эффекта Ребиндера в расплав переходят макрочастицы графитовой фазы. Наиболее эффективное проникновение расплава металла внутрь пористой системы будет происходить при уменьшении краевого угла смачивания, увеличении эффективного радиуса капилляра при сохранении без изменений свойств жидкости.

Цель данного исследования заключается в изучении кинетики пропитки графитового квазимонокристалла кремнием. Исследование процесса образования карбида кремния при жидкофазном взаимодействии кремния с квазимонокристаллом графита.

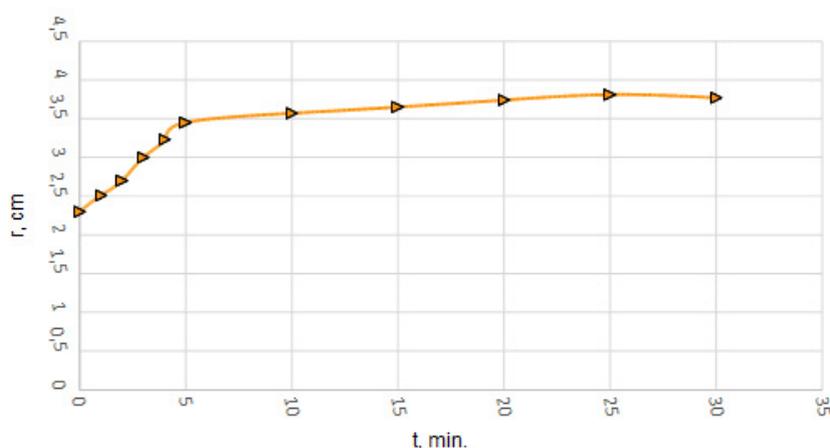


Рис. Зависимость радиуса капли кремния от времени выдержки для квазимонокристалла

Квазимонокристалл является термообработанным при высоких температурах и давлении пирографитом. Термомеханическая обработка пирографита приводит к его рекристаллизации [1]. Как правило, термомеханическая обработка проводится под давлением инертного газа, частично снижающего сублимацию углерода при высоких температурах. Квазимонокристалл состоит из анизотропных мозаичных блоков, текстурированных в направлении, параллельном базисным плоскостям. Структура исходного пирографита влияет на свойства материала после термомеханической обработки. Во всех случаях это приводит к уменьшению размеров и частичному исчезновению конусов роста в пирографите. Исследования структурных параметров и

физических свойств квазимонокристалла показали его высокую анизотропию, близкую к идеальному графиту. Несмотря на приближение квазимонокристалла по электрическому сопротивлению и теплопроводности к идеальному кристаллу графита, наличие мозаичной блочной структуры будет способствовать эффективному диспергированию в расплаве крупных структурных фрагментов.

Областью применения углеродных материалов заключается в их использование при создании композиционных материалов с уникальными свойствами. Материал используется в тормозных колодках, соплах ракет, покрытия камер сгорания ракетных двигателей, в качестве уплотнения графитовых тиглей для плавки высокотемпературных металлов и огнеупоров и др. Металлы и сплавы используют как связку для таких композитов. Важными задачами является обеспечение отличной смачиваемости частиц углеродного материала связкой и прочной адгезии отвердевшего металла к их поверхности. К тому же технология получения специальных марок графитов, графита для синтеза алмазов и кристаллизаторов непрерывной разливки металлов основывается на общих научных представлениях о взаимодействии этих графитов с жидкими металлами.

#### СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННЫХ ИСТОЧНИКОВ И ЛИТЕРАТУРЫ

1. **Фиалков А.С.** Углерод, межслоевые соединения и композиты на его основе. М.: Аспект Пресс. 1997. 718 с.

## ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССА СМАЧИВАНИЯ ГРАФЛЕКСА

Овчинникова М.С., Бубненко И.А., Полушин Н.И., Стояновская А.Д.

Национальный исследовательский технологический университет «МИСиС»,  
Москва, Россия  
e-mail.: ovchmaria@mail.ru

Технология получения специальных марок графитов для синтеза алмазов и кристаллизаторов непрерывной разливки металлов основывается на общих научных представлениях о взаимодействии этих графитов с жидкими металлами. Физико-химические процессы, лежащие в основе синтеза любых марок алмазов из углеродных материалов, а также в основе непрерывной разливки жидких металлов через графитовые кристаллизаторы являются процессами взаимодействия жидкого металла с углеродным веществом, которые включают атомарное растворение и диспергирование углеродной составляющей. Непосредственно процессу взаимодействия предшествуют смачивание, растекание, капиллярная пропитка. Параллельно процессу взаимодействия протекает процесс перекристаллизации неупорядоченной составляющей.

Диспергирование твердого тела на межфазной границе с химически активным расплавом в значительной степени зависит от величины внутренних напряжений. Проникновение расплава, сопровождаемое диспергированием на отдельные структурные фрагменты, происходит в местах наибольшей концентрации напряжений – по границам этих фрагментов (блоков кристаллитов) [1].

Целью работы является изучение процесса смачивания прессованного силицированного графита (графлекса). Исследование процесса образования карбида кремния при жидкофазном силицировании графлекса и определение возможности использования графлекса при регулировании потока кремния, поступающего на силицируемую заготовку. Исследование процесса смачивания графлекса состоит в опробовании возможности его применения в качестве распределителя кремния при жидкофазном силицировании на силицируемую деталь.

Образование зародышей кремния в расплаве может происходить за счет гомогенной нуклеации из пересыщенного раствора углерода в кремнии, а также путем гетерогенной нуклеации на микрогруппировках углерода в расплаве кремния, и посредством поверхностной диффузии атомов кремния как по графеновым слоям, так и по дефектным участкам межкристаллитных границ. Установлено, что процесс нуклеации карбида кремния может осуществляться как в твердой фазе путем атомарной поверхностной диффузии кремния, так и в жидкой фазе из микрогруппировок углерода. Более полное понимание механизма образования карбида кремния при жидкофазном силицировании углеродных материалов имеет не только теоретическое, но и большое практическое значение. Образование кристаллов карбида кремния в расплаве кремния приводит к перекрытию пор и прекращению поступления кремния в глубину заготовки. Зародышеобразование и рост кристаллов зависят от скорости взаимодействия кремния с углеродом, коэффициента диффузии углерода через кремний и карбид кремния и скоростью растворения карбида кремния в кремнии.

Наблюдается высокая скорость пропитки углеродного материала, что хорошо видно по представленным данным расчета краевых углов смачивания при различных температурах и времени выдержки материала. Полученные в ходе исследования структуры графлекса демонстрируют стадии образования карбида кремния. При взаимодействии жидкого кремния с графлексом в первоначальный момент происходит интенсивный процесс переноса кремния в твердой фазе. Вероятно, зародыши карбида кремния образуются путем гетерогенной нуклеации. Рост крупных кристаллов происходит путем слияния отдельных зародышей карбида кремния.

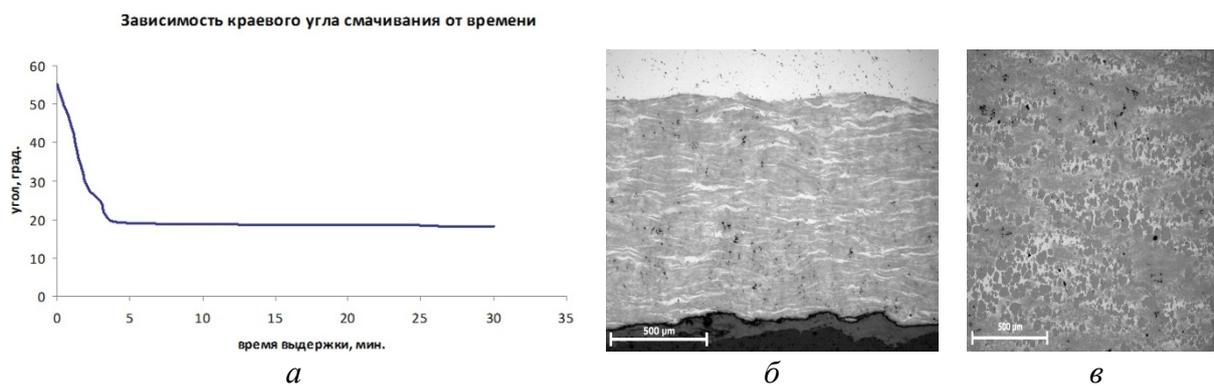


Рис. Зависимость краевого угла смачивания от времени выдержки (*a*) и структура граффлекса при времени выдержки 2 мин (*б*) и силицированного граффлекса (*в*)

Быстрый процесс растекания кремния как по граффлексу, так и по силицированному граффлексу является основанием для возможности применения данного материала при регулировании потока кремния на силицируемую деталь.

#### СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННЫХ ИСТОЧНИКОВ И ЛИТЕРАТУРЫ

1. **Поляков В.П., Ножкина А.В.** Взаимодействие металлов с углеродом // Алмазы и сверхтвердые материалы. М.: Машиностроение. 1990. 326 с.

## КРИСТАЛЛИЗАЦИЯ АЛМАЗА В СИСТЕМАХ НА ОСНОВЕ МАГНИЯ

Пальянов Ю.Н.

Институт геологии и минералогии им. В.С. Соболева СО РАН, Новосибирск, Россия  
e-mail: palyanov@igm.nsc.ru

Повышенный интерес к алмазу, как к материалу для высокотехнологических применений делает весьма актуальным поиск новых ростовых систем для получения кристаллов алмаза со специальными свойствами. Среди малоизученных, но перспективных растворителей особый интерес представляют системы на основе магния.

Исследования по росту беспримесных или легированных алмазов проведены на многопуансонной аппаратуре высоких давлений БАРС в интервале 6–7 ГПа и 1500–1900 °С. В качестве растворителей использовали расплавы  $Mg \pm X-C$ , где  $X = Si, Ge, Cu, Ag, Ni, N$ . В базовой системе Mg-C минимальная температура нуклеации и роста алмаза составила 1500 °С при 7,0 ГПа. Рост алмаза на затравках реализован в интервале 1500–1900 °С при 7,0 ГПа, а также при пониженном давлении 6,3 ГПа и  $T = 1650$  °С. Стабильной формой роста алмаза во всем изученном диапазоне P–T параметров является куб. Установлено, что максимальная линейная скорость роста алмаза по [100] почти экспоненциально зависит от температуры и изменяется от 10 мкм/час при 1500 °С до рекордных 8,5 мм/час при 1900 °С [1].

В системе Mg-Si-C установлено, что степень трансформации графита в алмаз резко возрастает с повышением температуры и для интервала 1600–1900 °С характеризуется существенно более высокими значениями, чем для системы Mg-C. Избыток кремния в системе обеспечивает совместную кристаллизацию алмаза, муассонита (SiC) и карбида ( $Si_{0.75}Mg_{0.25}C_2$ ). Установлено эпитаксиальное нарастание тетраэдров муассонита на грани {111} алмаза. В отличие от системы Mg-C, в которой стабильной формой роста является куб, доминирующей формой роста алмаза в системе Mg-Si-C является октаэдр, устойчивый во всем диапазоне температур (1500–1900 °С) [2]. Антискелетное строение граней {111} полученных кристаллов алмаза позволяет рассмотреть их образование в условиях адсорбционного влияния примесей.

В системах на основе Mg с добавками Cu, Ag, Ni при давлении 6,3 ГПа в интервале температур 1550–1650 °С основными формами роста кристаллов алмаза являются {111} и {100}. При содержании магния в системе 45–50 ат.% рост кристаллов происходит в режиме торможения граней {100} с образованием антискелетных кристаллов, а при полном выклинивании граней образуется антискелетный тетрагонтриоктаэдр {311}. Установлено, что торможение роста граней {100} связано с поступлением кислорода из ячейки, которое сопровождается кристаллизацией оксида магния (периклаза) в расплаве и на поверхности кристаллов алмаза [3].

Проведены эксперименты по кристаллизации алмаза в системе Mg-Ge-C, направленные на выявление закономерностей роста кристаллов алмаза, легирование их примесью германия и характеризацию [4]. Серия экспериментов выполнена для фиксированного состава растворителя-катализатора,  $Mg_{0.9}Ge_{0.1}$ , при давлении 7 ГПа в интервале температур 1500–1900 °С. Определено влияние добавки Ge на процессы кристаллизации алмаза, заключающееся в ингибировании спонтанной нуклеации и способствовании преимущественному росту на затравках в интервале температур 1700–1800 °С. Установлено, что скорость роста алмаза увеличивается почти экспоненциально с температурой от 3,3 мкм/ч при 1500 °С до 4,2 мм/ч при 1900 °С. Определено закономерное изменение морфологии алмаза от плоскогранных кристаллов ряда куб-кубооктаэдр до алмазов с доминирующими кривогранными поверхностями {110}, {100}, {111} и элементами антискелетного роста при понижении температуры

от 1900 °С до 1500 °С. Проведено детальное изучение полученных кристаллов алмаза методами оптической и электронной микроскопии, оптической спектроскопии и ЭПР. Спектроскопические исследования подтвердили успешное легирование кристаллов алмаза примесью германия с образованием германий-вакансионных центров (оптическая система с БФЛ 2.06 эВ). Методом ЭПР установлен новый парамагнитный центр, соответствующий германий-вакансионным дефектам. Проведены эксперименты по синтезу алмазов, легированных изотопами германия  $^{70}\text{Ge}$ ,  $^{73}\text{Ge}$  и  $^{74}\text{Ge}$ . По изотопическому сдвигу БФЛ в оптических спектрах и наличию СТС от изотопа  $^{73}\text{Ge}$  в спектрах ЭПР доказано участие атомов германия в структуре соответствующих центров. Получены новые данные по дефектности реальной структуры и специфике роста алмаза в системах на основе Mg.

В результате проведённых исследований установлено, что в ростовых системах на основе Mg возможно не только получение безазотных алмазов, но и легирование их такими примесями как кремний, германий и азот. Примеси Si, Ge и N обеспечивают создание в структуре алмаза оптически- и магнитно-активных, кремний-вакансионных, германий-вакансионных и азот-вакансионных центров, представляющих интерес для квантовой информатики.

*Работа выполнена за счет гранта Российского научного фонда (проект № 14-27-00054).*

#### СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННЫХ ИСТОЧНИКОВ И ЛИТЕРАТУРЫ

1. **Palyanov Y.N., Borzdov Y.M., Kupriyanov I.N. et al.** *CrystEngComm*. 2015. V. 17. P. 4928–4936.
2. **Palyanov Y.N., Kupriyanov I.N., Borzdov Y.M., Bataleva Yu.V.** *CrystEngComm*. 2015. V. 17. P. 7323–7331.
3. **Khokhryakov A.F., Sokol A.G., Borzdov Y.M., Palyanov Y.N.** *J. Crystal Growth*. 2015. V. 426. P. 276–282.
4. **Palyanov Y.N., Kupriyanov I.N., Borzdov Y.M. et al.** *Crystal Growth & Design*. 2016. V. 16. N 6. P. 3510–3518.

## ИССЛЕДОВАНИЕ МАЛОСТЕННЫХ УГЛЕРОДНЫХ НАНОТРУБОК ПОД ДАВЛЕНИЕМ ДО 60 ГПА

Паньков А.М.<sup>1,2</sup>, Попов М.Ю.<sup>1-3</sup>, Кириченко А.Н.<sup>1</sup>, Кульницкий Б.А.<sup>1,2</sup>,  
Пережогин И.А.<sup>1,2</sup>, Мордкович В.З.<sup>1,2</sup>, Караева А.Р.<sup>1</sup>, Сорокин П.Б.<sup>1-3</sup>, Бланк В.Д.<sup>1,2</sup>

<sup>1</sup>Технологический институт сверхтвердых и новых углеродных материалов,  
Москва, Троицк, Россия;

<sup>2</sup>Московский физико-технический институт (государственный университет),  
Долгопрудный, Моск. обл., Россия;

<sup>3</sup>Национальный исследовательский технологический университет «МИСиС»,  
Москва, Россия

e-mail: pankovsasha@gmail.com

Использование УНТ в качестве материала или составляющей композита в автомобильной и авиакосмической промышленности является одним из наиболее привлекательных направлений. Исследования трансформаций УНТ под высокими давлениями позволяют оценить износостойкость и понять перспективы использования УНТ в чистом виде или как составная часть композитов.

В данной работе образцы УНТ, закладывались в сдвиговую алмазную камеру высокого давления (СДАК). Исследования образца УНТ, полученных методом CVD, под давлением проводились в сдвиговой камере с алмазными наковальнями (СКАН). Основу СКАН составляют две алмазные наковальни, закрепленные на твердосплавных подставках напротив друг друга. Одна наковальня (верхняя) закреплена неподвижно, а другая (нижняя) закреплена на поршне, который может вращаться, что позволяет создать в образце сдвиговую деформацию.

Для изучения структуры образца после воздействия давления использовалось оборудование ЦКП в ФГБНУ ТИСНУМ. В опыте были использованы алмазные наковальни диаметром 350 микрон, между которыми помещался образец в вольфрамовой гasketке. Размеры отверстия в гasketке для образца не превышали одной трети диаметра кулеты. Отверстия были получены электроискровым методом.

Образец представляет из себя малостенные УНТ (2–5 слоев). Образец под давлением подвергается контролируемой сдвиговой деформации за счет вращения наковален. Уменьшая таким методом, гистерезис структурных фазовых переходов получаем однородную фазу. В результате фазового перехода наблюдается эффект самомультипликации давления, связанный со скачком упругих модулей.

Давление в образце измерялось методом пьезоспектроскопии по спектрам КРС, снятым из вершины алмазной наковальни. Спектры КРС получены с помощью рамановского-микроскопа Renishaw Invia.

После снятия давления образцы извлекались из гasketки для дальнейших исследований с помощью просвечивающего электронного микроскопа JEM-2010 (ПЭМ). ПЭМ изображения образца показали, что поверхностные слои УНТ трансформируются в углеродные нанокластеры меньшего размера (рис. 1 и 2).

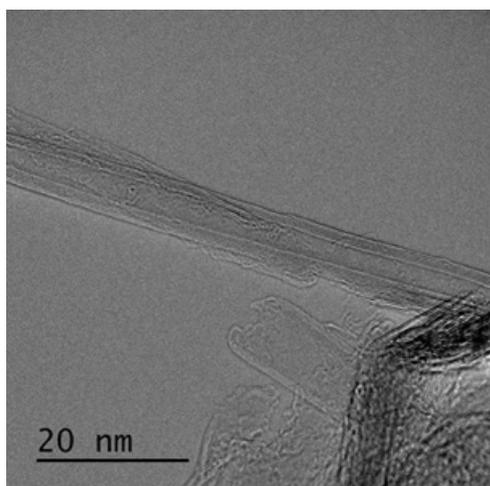


Рис. 1. УНТ с различным количеством слоев

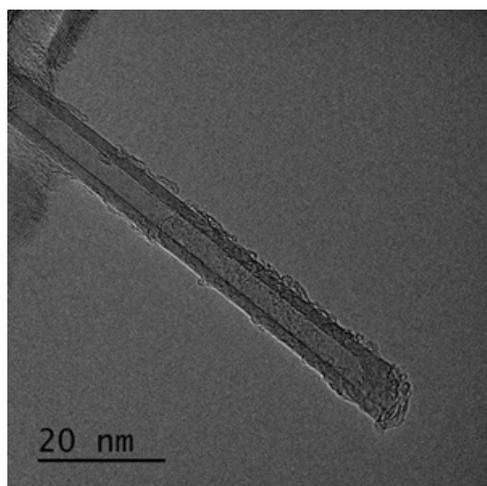


Рис. 2. Углеродные нанокластеры на поверхности УНТ

*Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства образования и науки Российской Федерации, проект № 14.577.21.0090 (уникальный идентификатор прикладных научных исследований RFMEFI57714X0090).*

# МОДЕЛИРОВАНИЕ ПРОЦЕССА ПОЛУЧЕНИЯ КОМПОЗИЦИОННОГО МАТЕРИАЛА НА ОСНОВЕ МОДИФИЦИРОВАННЫХ МИКРО- И НАНОПОРОШКОВ АЛМАЗА

Парницкий А.М.

Объединенный институт машиностроения НАН Беларуси, Минск, Беларусь  
e-mail: europacorp@tut.by

Как известно, одной из важнейших задач при получении поликристаллических сверхтвердых материалов (ПСТМ) на основе нано- и микропорошков алмазов является достижение сочетания оптимальных характеристик получаемых материалов при минимальных производственных затратах. Одними из основных физико-механических параметров, определяющих качество и работоспособность алмазных ПСТМ, являются их твердость и трещиностойкость [1]. В связи с этим для обоснованного выбора состава шихты и технологических режимов термобарического спекания ПСТМ, а также установлении зависимости максимальной твердости  $H_V$  и трещиностойкости  $K_{IC}$  от параметров термобарического спекания и фракционного состава материала в работе были использованы методы математического планирования эксперимента, традиционно применяемые для оптимизации разнообразных технологических процессов. В качестве основных факторов, влияющих на качество алмазных ПСТМ, рассматривались давление  $P$ , ГПа, температура  $T$ , °С и концентрация добавки  $C$ , %, в качестве которой использовали УДА-порошок детонационного синтеза [2].

В качестве исходных материалов использовались порошок УДА производства НП ЗАО «Синта» (г. Минск) с размером частиц 4–10 нм (ТУ РБ 28619110.001-95), модифицированный бором, и микропорошок алмазов статического синтеза АСМ 14/10 производства ЗАИ ПО «Кристалл» (г. Гомель) (ГОСТ 9206-80), модифицированный кремнием [3]. Термобарическую обработку шихты выполняли в аппарате высокого давления «наковальня с лункой» в диапазоне давлений 5,5–7,5 ГПа при температуре от 1650 °С до 1950 °С.

Математическая модель уравнения отклика от независимых переменных с учетом эффектов их взаимодействий и ошибки эксперимента была представлена в виде полинома второй степени:

$$y = b_0 + \sum_{1 \leq i \leq k} b_i x_i + \sum_{1 \leq i \leq l \leq k} b_{il} x_i x_l + \sum_{1 \leq i \leq k} b_{ii} x_i^2,$$

где  $y$  – параметр оптимизации;  $k$  – число факторов;  $i, l$  – номера факторов,  $i \neq l$ ;  $x_i, x_l$  – варьируемые факторы;  $b_0, b_i, b_{il}, b_{ii}$  – коэффициенты регрессии, описывающие направление и степень влияния каждого из факторов на параметр оптимизации.

Для получения модели процесса в виде полинома второй степени реализован некомпозиционный план второго порядка. Использование некомпозиционных планов, предусматривающих всего три уровня варьирования факторов (+1, 0, -1), упрощает и удешевляет проведение эксперимента. На основе априорной информации были выбраны уровни и интервалы варьирования факторов. Затем составили матрицу некомпозиционного плана второго порядка для трех факторов. В соответствии с условиями опытов проводили спекание модифицированных алмазных порошков и измеряли значения твердости и коэффициента трещиностойкости. По данным опытов, проведенных согласно матрице планирования, получена модель, характеризующая зависимость твердости  $Y_{H_V}$  от исследуемых факторов процесса и представляет собой полином второй степени. С учетом перехода к натуральным значениям факторов уравнение регрессии (1) примет вид:

$$Y_{H_V} = -1446,34 + 135,64 \cdot P + 7,004 \cdot C + 1,12 \cdot T - 0,00333 \cdot T \cdot C - 0,000292 \cdot T^2 - 10,68 \cdot P^2 - 0,0337 \cdot C^2. \quad (1)$$

Аналогично получено уравнение регрессии для коэффициента трещиностойкости  $Y_{K_{1c}}$ :

$$Y_{K_{1c}} = -103,7 - 0,000044 \cdot T^2 - 0,76 \cdot P^2 - 0,0027 \cdot C^2 + 0,124 \cdot T + 0,555 \cdot P + 0,085 \cdot C + 0,005 \cdot P \cdot T. \quad (2)$$

Уравнения регрессии (1) и (2) можно использовать для выбора технологических режимов спекания поликристаллических материалов, обеспечивающих оптимальные значения твердости и коэффициента трещиностойкости в зависимости от исследуемых факторов (Т, Р, С). На рисунке представлены полученные с помощью уравнения (1) и (2) графические зависимости твердости и коэффициента трещиностойкости от температуры и концентрации добавки УДА-порошка. При построении поверхности откликов (программа SigmaPlot 13) варьировались только два фактора.

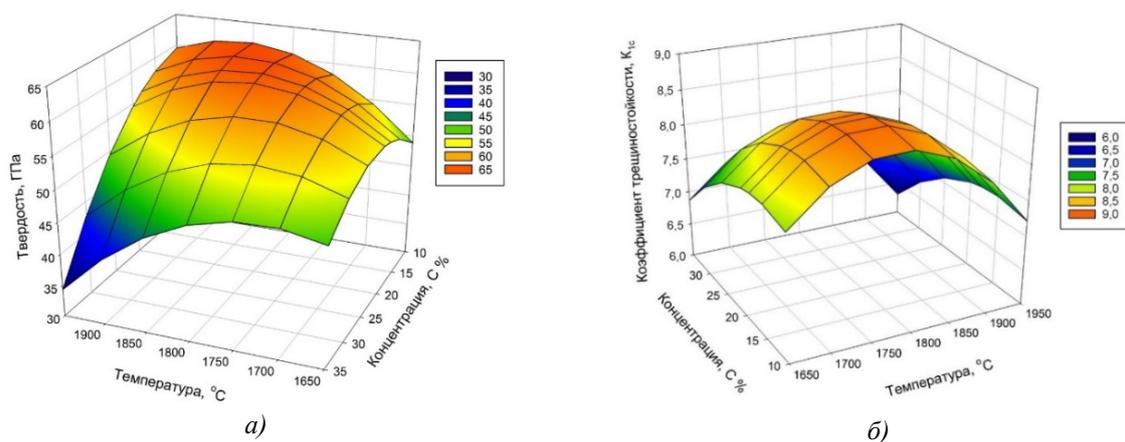


Рис. Зависимость твердости  $Y_{Hv}$  (а) и трещиностойкости  $Y_{K_{1c}}$  (б) от температуры и концентрации добавки УДА-порошка при постоянном давлении ( $P = 6,5$  ГПа)

Как видно из рисунка, с увеличением температуры спекания Т увеличиваются твердость, однако до определенного предела, после которого увеличение Т приводит к графитизации алмазного материала и, следовательно, к снижению указанных характеристик. Аналогично, изменение параметров давления Р и концентрации добавки С влечет за собой такие же изменения значений твердости и трещиностойкости, но в меньшей степени.

Максимальная твердость  $H_v = 58,4-63,7$  ГПа обеспечивается при температуре спекания  $T = 1875-1925$  °С, давлении спекания  $P = 6,2-6,7$  ГПа и концентрации добавки УДА-порошка  $C = 17,6-22,4\%$ . Максимальный коэффициент трещиностойкости  $K_{1c}$  получаемый в указанных диапазонах температуры, давления и концентрации добавки УДА-порошка равен  $8,1-8,6$  МПа·м<sup>1/2</sup>. Проведенная практическая проверка полученной модели показала ее адекватность в пределах выбранных интервалов варьирования технологических параметров.

## СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННЫХ ИСТОЧНИКОВ И ЛИТЕРАТУРЫ

1. Инструменты из сверхтвердых материалов / Под ред. Н.В. Новикова. Киев: ИСМ НАНУ. 2001. 528 с.
2. Шульженко А.А., Воронин Г.А., Осипов А.С. Патент РФ № 1729086. 1995.
3. Витязь П.А., Сеньюк В.Т., Жорник В.И. и др. Вестник Витебского государственного технологического университета. 2016. № 1(30). С. 62–73.

# МОДИФИКАЦИЯ ПОВЕРХНОСТИ УГЛЕРОДНЫХ НОСИТЕЛЕЙ М/С КАТАЛИЗАТОРОВ В УСЛОВИЯХ МИКРОВОЛНОВОГО ОБЛУЧЕНИЯ

Пенцак Е.О., Анаников В.П.

Институт органической химии им. Н.Д. Зелинского РАН, Москва, Россия  
e-mail: p\_eugene@ioc.ac.ru

Металлические наночастицы, нанесенные на углеродные подложки, активно применяются в органическом синтезе в качестве катализаторов. Новая волна интереса к таким системам была вызвана открытием новых форм углерода, обладающих выдающимися физическими свойствами. Некоторые из свойств новых форм углерода могут обеспечить преимущества при создании нанесенных катализаторов. Так, множество публикаций посвящено нанесенным катализаторам на углеродных нанотрубках, графене и их производных. Данные системы демонстрируют высокую активность, селективность и стабильность. Тем не менее, получение новых углеродных материалов является трудоемким и дорогостоящим процессом. По этой причине традиционные углеродные материалы, такие как активированный уголь, сажа и графит, остаются вне конкуренции. В связи с этим, большой интерес представляет модификация поверхности углеродных материалов и создание гибридных углеродных систем для получения высокоэффективных нанесенных металлических катализаторов.

Считается, что углеродные носители являются инертными и устойчивыми даже в жестких условиях. Но распространение в химии синтетических методов с использованием микроволнового нагрева вынуждает пересмотреть представления об устойчивости углеродных подложек в таких нестандартных условиях. Это особенно актуально для графитовых подложек. С одной стороны, графит обладает сенсibiliзирующими свойствами по отношению к микроволновому излучению, что делает его привлекательным материалом, способствующим быстрому нагреву реакционных смесей. С другой стороны, значительный нагрев графита в присутствии металлических частиц может привести к существенным изменениям морфологии поверхности.

Мы исследовали изменения морфологии углеродной поверхности, которые происходят при микроволновой обработке графита в присутствии наночастиц никеля, палладия и платины. Выбор металлов был обусловлен их активным использованием в качестве катализаторов в реакциях органического синтеза. Образцы графита с массовой долей металла до 1% обрабатывались микроволновым излучением (2,45 ГГц) в течение 15–30 минут. В процессе обработки в присутствии кислорода наблюдался разогрев образца до температуры красного каления. Исследования образцов методом сканирующей электронной микроскопии показали образование пор и каналов на поверхности графита для всех трех металлов (рис.). В случае обработки аналогичных образцов в условиях вакуума электронная микроскопия показала образование различных углеродных наноструктур на поверхности графита. Так, в случае никеля наблюдался рост углеродных нанотрубок на поверхности графитовой частицы. В случае платины поверхность графитовых частиц после микроволновой обработки в вакууме была покрыта углеродными наностенками. В случае палладия наблюдались различные углеродные наноструктуры в зависимости от природы поверхности графита. Гладкие поверхности были так же, как и в случае платины, покрыты углеродными наностенками. На некоторых участках графитовых частиц наблюдалось образование углеродных нанотрубок. Кроме того, в некоторых случаях наночастицы палладия были инкапсулированы внутри углеродных слоев.

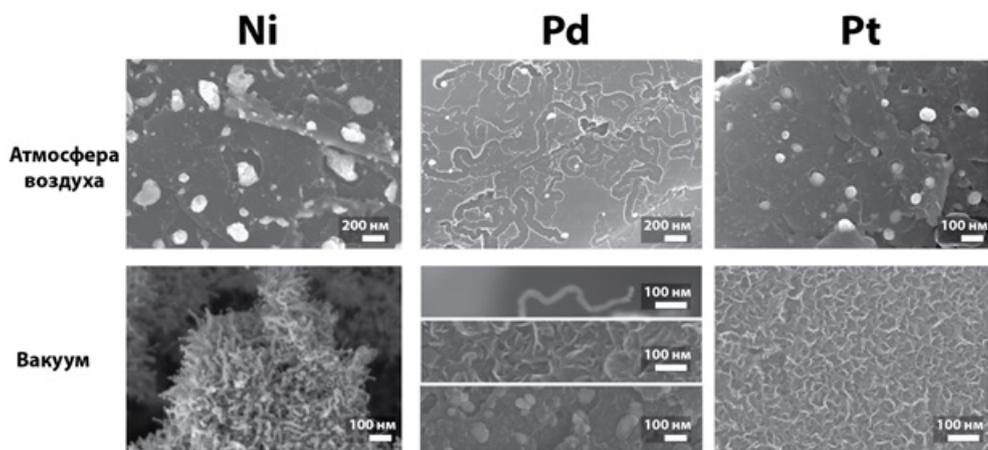


Рис. Микрофотографии исследуемых систем М/С после СВЧ-обработки на воздухе и в вакууме

Данные результаты открывают новые перспективы для создания гибридных углеродных подложек. Установлено, что поверхностные свойства углеродных подложек могут быть легко модифицированы с помощью микроволнового излучения. Таким образом, используя углеродный материал-платформу, можно получить нанесенные катализаторы различной морфологии для конкретных целей.

*Исследование выполнено при финансовой поддержке Российского научного фонда (проект № 14-13-01030).*

#### СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННЫХ ИСТОЧНИКОВ И ЛИТЕРАТУРЫ

1. **Pentsak E.O., Gordeev E.G., Ananikov V.P.** *ACS Catal.* 2014. V. 4 (11). P. 3806–3814 (DOI: 10.1021/cs500934g).
2. **Pentsak E.O., Kashin A.S., Polynski M.V., Kvashnina K.O., Glatzel P., Ananikov V.P.** *Chem. Sci.* 2015. V. 6. P. 3302–3313 (DOI: 10.1039/c5sc00802f).
3. **Pentsak E.O., Ananikov V.P.** *Mendeleev Commun.* 2014. V. 24 (6). P. 327–328 (DOI: 10.1016/j.mencom.2014.11.002).
4. **Gordeev E.G., Polynski M.V., Ananikov V.P.** *Phys. Chem. Chem. Phys.* 2013. V. 15. P. 18815–18821 (DOI: 10.1039/c3cp53189a).
5. **Sedykh A.E., Gordeev E.G., Pentsak E.O., Ananikov V.P.** *Phys. Chem. Chem. Phys.* 2016. V. 18. P. 4608–4616 (DOI: 10.1039/c5cp05586e).

# ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ МЕТАЛЛОВ С ФУЛЛЕРЕНОМ

Перфилов С.А.

Технологический институт сверхтвердых и новых углеродных материалов,  
Москва, Троицк, Россия (при финансовой поддержке Минобрнауки РФ в рамках  
Соглашения №14.577.21.0159 ID RFMEFI57715X0159). e-mail: nhoots@mail.ru

Фуллерен  $C_{60}$ , наряду с другими нанокластерами, в настоящее время активно используется для модификации свойств различных материалов. Для получения стабильных материалов с прогнозируемыми свойствами необходимо знание особенностей и граничных параметров его взаимодействий с различными материалами. В данной работе приведены некоторые результаты исследований физико-химических аспектов взаимодействия фуллерена с металлами, реагирующими с углеродом различным образом.

Работы выполнены сотрудниками отделов КиФНМ, Структурных исследований ФГБНУ ТИСНУМ с использованием экспериментального и аналитического оборудования института.

Исследования проводили в рамках работ по модификации физико-механических характеристик материалов. При этом роль добавки фуллерена может существенно различаться. Образующийся при получении объемного материала из порошков слой молекул  $C_{60}$  может: блокировать процессы рекристаллизации, оказывать дополнительное упрочняющее действие вследствие специфических взаимодействий с материалом основы, превращаться в другие углеродные материалы, или в конечном случае образовывать соответствующие карбиды.

Для получения экспериментальных образцов использовали методы порошковой металлургии (размол или механоактивация, компактирование, спекание или горячее прессование), а также обработку при высоких давлениях и температурах. В ряде случаев исследовали взаимодействие металлов с фуллереном при импульсном (около 0,1 сек) нагреве при высоких (до 8 ГПа) давлениях.

1. В качестве слабо реагирующих с углеродом металлов исследовали медь и серебро. Получены образцы с повышенными твердостью и прочностью. Отсутствие сильного взаимодействия с фуллереном предотвращает рекристаллизацию при спекании и позволяет получать объемные образцы с малым (20–30 нм) размером. Рекристаллизация в наноструктурированной меди с фуллереном не происходит даже при нагреве образца выше температуры плавления.

2. Вольфрам относится к элементам, образующим с углеродом устойчивые тугоплавкие карбиды ( $WC$ ,  $W_2C$ ). Получение объемных образцов сопровождается образованием карбидов, наблюдается взаимодействие фуллерена со следами кислорода. Оптимизация процессов предварительного размола и спекания позволяет получать образцы с повышенной прочностью.

3. Алюминий образует с углеродом карбид ионного типа, легко гидролизующийся даже во влажном воздухе, поэтому получение и последующее использование композитов системы алюминий–фуллерен ограничено температурой начала образования карбида  $Al_4C_3$  в этой системе. С помощью измерений зависимости электрического сопротивления от температуры определена граничная температура образования карбида алюминия при взаимодействии наноструктурированного алюминия с фуллереном – 310–330 °С. При обработке ниже этой температуры фуллерен образует с наноразмерным алюминием устойчивую химическую связь, обеспечивающую значительное (в 3–7 раз упрочнение материала). Повышение температуры отжига до 350–450 °С приводит к полному разрушению фуллерена и ускорению процессов рекристаллизации. При этом сохраняется повышенная прочность образцов при появлении заметной пластичности.

# ПОЛУЧЕНИЕ СИНТЕТИЧЕСКИХ ПЕКОВ ПРИ ВЫСОКИХ ТЕМПЕРАТУРАХ

Петровых А.П., Абатуров А.Л., Москалев И.В., Кисельков Д.М.

Институт технической химии УрО РАН, Пермь, Россия  
e-mail: petrovynastya@mail.ru

Антраценовая фракция (АФ) каменноугольной смолы обладает весомыми преимуществами перед каменноугольными пеками для использования их в качестве связующих в производстве углеродных материалов:

- АФ обладает наибольшей средней молекулярной массой из всех фракций каменноугольной смолы (исключая пек) и отличается сравнительно однородным химическим составом [1];

- АФ не содержит  $\alpha_1$ -фракцию, зольные примеси и имеет пониженное содержание гетероатомов по сравнению с каменноугольным пеком.

Целью данной работы являлось исследование свойств синтетических пеков из АФ, полученных при постоянной температуре 500 °С и различной продолжительности процесса 10–80 мин.

Основные характеристики полученных синтетических пеков представлены в таблице.

Таблица

| Образец    | Содержание фракций, % |            |            |         |          | Выход летучих веществ, % | Элементный состав, % |     |     |
|------------|-----------------------|------------|------------|---------|----------|--------------------------|----------------------|-----|-----|
|            | $\alpha$              | $\alpha_1$ | $\alpha_2$ | $\beta$ | $\gamma$ |                          | H                    | N   | S   |
| ПАФ 500/10 | 12,3                  | 0,0        | 12,3       | 31,8    | 55,9     | 76,2                     | 5,3                  | 1,4 | 0,5 |
| ПАФ 500/20 | 13,8                  | 0,0        | 13,8       | 37,3    | 48,9     | 74,0                     | 5,3                  | 1,5 | 0,4 |
| ПАФ 500/30 | 17,2                  | 0,0        | 17,2       | 36,0    | 46,9     | 71,9                     | 4,8                  | 1,5 | 0,3 |
| ПАФ 500/40 | 20,7                  | 0,0        | 20,7       | 41,6    | 37,7     | 66,0                     | 4,8                  | 1,6 | 0,3 |
| ПАФ 500/50 | 44,8                  | 20,1       | 24,7       | 26,2    | 29,0     | 46,2                     | 4,6                  | 1,5 | 0,3 |
| ПАФ 500/60 | 61,2                  | 34,9       | 21,9       | 14,5    | 24,3     | 33,6                     | 4,9                  | 1,4 | 0,3 |
| ПАФ 500/70 | 68,6                  | 49,6       | 19,0       | 9,9     | 21,5     | 29,4                     | 4,8                  | 1,5 | 0,3 |
| ПАФ 500/80 | 71,1                  | 62,5       | 8,6        | 8,7     | 20,2     | 27,3                     | 4,9                  | 1,4 | 0,3 |

Полученные в ходе выполнения работы данные показали, что синтетические пеки, образованные при температуре 500 °С и времени выдержки от 10 до 30 мин, обладают оптимальными свойствами для использования их в качестве пропиточных пеков (отсутствие  $\alpha_1$ -фракции, высокий коксовый остаток), синтетический пек, полученный при 40-минутной выдержке, может быть использован, как связующий пек. Продолжительность термообработки антраценовой фракции более 40 мин, приводит к реакциям интенсивного накопления  $\alpha_1$ -фракция, которая снижает мезогенные свойства пеков.

*Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проект № 15-03-04141 А).*

## СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННЫХ ИСТОЧНИКОВ И ЛИТЕРАТУРЫ

1. Скрипченко Н.П., Клешня Г.Г, Рубчевский В.Н. и др. *УглеХимический журнал*. 2009. № 1–2. С. 72–79.

## РАЗРАБОТКА КАТОДНО-МОДУЛЯТОРНОГО УЗЛА ДЛЯ РЕНТГЕНОВСКИХ ТРУБОК

Петрунин Е.Ю., Шешин Е.П., Павленко А.В., Грубова А.А.

Московский физико-технический институт (государственный университет),  
Долгопрудный, Моск. обл., Россия  
e-mail: petrulin@phystech.edu

Полиакрилонитрильное углеродное волокно [1] является наиболее стабильным автоэмиссионным катодом для работы в техническом вакууме, обладающее долговечностью и устойчивостью к внешним воздействиям.

Катодно-модуляторные узлы из полиакрилонитрильных волокон [2] используются в специальных лампах, которые могут применяться, например, для очистки воздуха. В связи с этим нами был разработан катодно-модуляторный узел, который был применён при изготовлении рабочих прототипов рентгеновской лампы. За основу конструкции была взята серийная рентгеновская трубка БХ-2 производства ЗАО «Светлана-Рентген» (г. Санкт-Петербург, Россия).

Полученные результаты измерения в значительной степени превосходят показатели стандартной рентгеновской трубки БХ-2, что говорит о продуктивности и целесообразности проделанной работы.

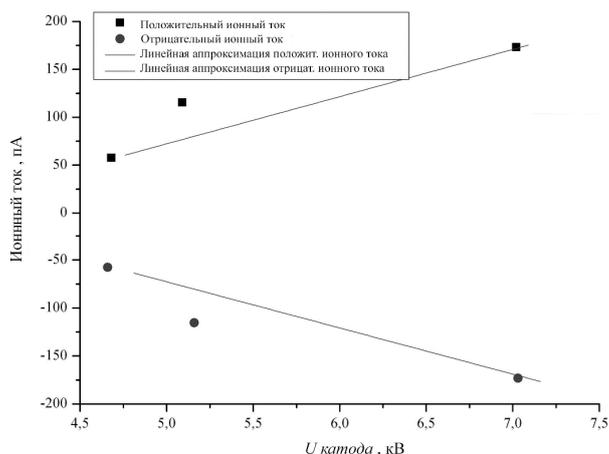


Рис. Вольт-амперные характеристики прототипа № 2

### СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННЫХ ИСТОЧНИКОВ И ЛИТЕРАТУРЫ

1. **Егоров Н.В., Шешин Е.П.** Автоэлектронная миссия. Принципы и приборы. Учебник-монография. Долгопрудный: Издательский дом «Интеллект», 2011. С. 377–388.
2. **Лешуков М.Ю.** Эмиссионные свойства углеродных волокон и катодолюминесцентные источники света на их основе. Диссертация на соискание учёной степени кандидата физико-математических наук. Долгопрудный: МФТИ (ГУ). 2007. 146 с.

## РАЗРАБОТКА МЕТОДА ОТДЕЛЕНИЯ СВЕРХТОНКИХ АЛМАЗНЫХ ПЛАСТИН ДЛЯ ИЗГОТОВЛЕНИЯ СИЛОВЫХ ДИОДОВ ШОТТКИ

Приходько Д.Д.<sup>1,2</sup>, Тарелкин С.А.<sup>1,3</sup>, Бормашов В.С.<sup>1</sup>, Тетерук Д.В.<sup>1</sup>, Корнилов Н.В.<sup>1</sup>, Волков А.П.<sup>1</sup>, Терентьев С.А.<sup>1</sup>, Кузнецов М.С.<sup>1</sup>, Бланк В.Д.<sup>1-3</sup>

<sup>1</sup>Технологический институт сверхтвердых и новых углеродных материалов, Москва, Троицк, Россия;

<sup>2</sup>Московский физико-технический институт (государственный университет), Долгопрудный, Моск. обл., Россия;

<sup>3</sup>Национальный исследовательский технологический университет «МИСиС», Москва, Россия

e-mail: dmprikhodko@gmail.com

### Введение

Алмаз обладает рекордными механическими и тепловыми свойствами, а также рекордными значениями подвижности заряда, что делает его многообещающим материалом в области высокомошной электроники. К сожалению, технологии изготовления устройств на основе алмаза недостаточно развиты в связи с особенностями синтеза и на данный момент только движутся к масштабируемому производству.

Изготавливаемые на данный момент диоды с барьером Шоттки на основе синтетического алмаза демонстрируют высокий прямой ток [1], высокое напряжение пробоя [2] и хорошие прямые и обратные характеристики [3]. Самые выдающиеся опубликованные характеристики были получены на диодах с маленькой площадью контакта (~0,01 мм<sup>2</sup>). Плотность тока в данных диодах превышает 1 кА/см<sup>2</sup>, при этом интегральный прямой ток не превышал 1 А, что не допускает использование таких диодов в высокомошных электрических схемах.

Недавно мы изготовили набор вертикальных диодов с барьером Шоттки с площадью кристалла до 25 мм<sup>2</sup> на основе высококачественных легированных бором НРНТ алмазов типа Pb [4]. Были достигнуты значения тока в 5 А и сопротивление в прямом направлении менее 0,2 Ом.

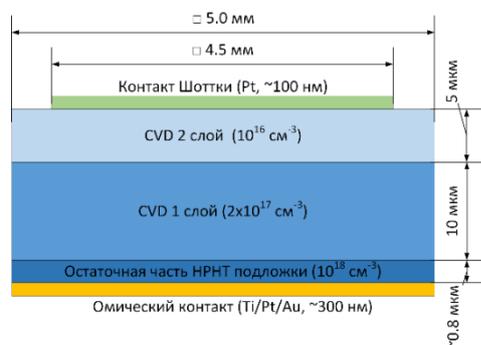
Одним из путей улучшения прямых характеристик диодов является уменьшение сопротивления подложки. Повышение уровня легирования подложки позволяет уменьшить сопротивление, но негативно сказывается на кристаллическом качестве гомоэпитаксиально выращенного дрейфового слоя, что приводит к значительному ухудшению обратных характеристик диода и, соответственно, к снижению показателя качества Балиги. Альтернативным путем снижения сопротивления подложки является уменьшение ее толщины. Разработанный метод отщепления тонких пластин после ионной имплантации позволяет получать алмазные структуры с толщиной подложки около 1 мкм, что недостижимо путем механической полировки.

### Методика изготовления

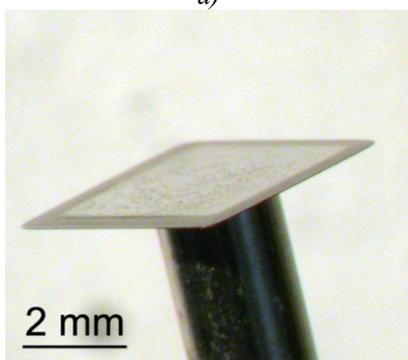
В данной работе использовались базовые принципы изготовления диодов Шоттки на основе синтетического алмаза, описанные в [4], дополненные предварительной ионной имплантацией в алмазную подложку. Электрохимическое травление этого нарушенного слоя после вакуумного отжига позволяет отделять выращенную структуру от толстой НРНТ подложки и таким образом получать тонкий диод.

Для имплантации был использован электростатический ускоритель ионов High Voltage Engineering Europa B.V., который обеспечивает энергию ионов до 500 кэВ. С помощью программного пакета SRIM-2013 были смоделированы профили

имплантации различных ионов и по совокупности параметров были выбраны ионы гелия. Общая доза имплантации составила  $10^{16} \text{ см}^{-2}$  при энергии ионов в 450 кэВ. При такой дозе плотность дефектов в нарушенном слое немного превышает порог графитизации алмаза. Следующим шагом в разработанной методике является вакуумный отжиг алмазных подложек для графитизации нарушенного слоя и восстановления приповерхностной структуры. Эффект отжига проверялся методами спектроскопии комбинационного рассеяния света. Появление G-линии около  $1580 \text{ см}^{-1}$  говорит о формировании заглубленного графитоподобного слоя.



а)



б)

Рис. Схематическое изображение поперечного сечения изготовленных диодов (а); общий вид изготовленного тонкого диода (б)

После имплантации и вакуумного отжига на подложке были выращены 2 гомоэпитаксиальных CVD слоя с разной степенью легирования бором для оптимизации механических и электрических свойств будущих тонких диодов.

Отщепление диодных структур от подложки проводилось при помощи электрохимического травления в водном растворе хромпика. Обычные Ti/Pt/Au омические контакты были изготовлены на задней поверхности образцов. Квадратные Шоттки контакты площадью  $20 \text{ мм}^2$  были нанесены при помощи магнетронного напыления через маску. На рисунке приведены схема полученных структур и общий вид тонкого диода.

### Результаты

Для проверки характеристик полученных диодов мы измеряли вольт-амперные характеристики диодов при фиксированной температуре корпуса в диапазоне  $0\text{--}200 \text{ }^\circ\text{C}$  с точностью в  $2 \text{ }^\circ\text{C}$ . Максимальный измеренный ток составил 20 А, что являлось пределом источника тока. Ток в 20 А достигался при напряжениях менее 2 В во всем температурном диапазоне. При

максимальном постоянном токе сопротивление в открытом состоянии меньше 50 мОм ( $10 \text{ мОм}\cdot\text{см}^2$ ) даже при  $0 \text{ }^\circ\text{C}$ . При комнатной температуре было достигнуто значение в 30 мОм ( $6 \text{ мОм}\cdot\text{см}^2$ ), которое находится на уровне лучших результатов, достигнутых на сегодняшний день.

### Заключение

В ходе данной работы был разработан метод изготовления тонких алмазных диодов Шоттки при помощи отщепления после ионной имплантации. С помощью этого метода были изготовлены вертикальные алмазные диоды Шоттки толщиной 15 мкм. Изготовленные диоды обладают сопротивлением в открытом состоянии ниже  $0,03 \text{ Ом}$  ( $6 \text{ мОм}\cdot\text{см}^2$ ) при комнатной температуре и  $0,015 \text{ Ом}$  ( $3 \text{ мОм}\cdot\text{см}^2$ ) при температуре корпуса в  $200 \text{ }^\circ\text{C}$ . Напряжение открытия диодов лежит в диапазоне от 1,2 до 0,7 В и падение напряжения при 20 А составило 1,9–1,2 В. В связи со значительным уменьшением сопротивления диода в открытом состоянии энергетический показатель качества Балиги тонких диодов варьируется от 11 до 30 и превышает полученные ранее значения для толстых диодов, что показывает увеличение эффективности тонких диодов.

## СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННЫХ ИСТОЧНИКОВ И ЛИТЕРАТУРЫ

1. **Chen Y. et al.** *Semicond. Sci. Technol.* 2005. V. 20. P. 1203–1206 (doi: 10.1088/0268-1242/20/12/010).
2. **Butler J.E. et al.** *Semicond. Sci. Technol.* 2003. V. 18. P. S67–S71 (doi: 10.1088/0268-1242/18/3/309).
3. **Umezawa H. et al.** *Appl. Phys. Express.* 2013. V. 6. P. 011302 (doi: 10.7567/APEX.6.011302).
4. **Blank V.D. et al.** *Diam. Relat. Mater.* 2015. V. 57. P. 32–36 (doi: 10.1016/j.diamond.2015.01.005).

# ИССЛЕДОВАНИЕ МЕХАНИЧЕСКИХ СВОЙСТВ АЛЮМИНИЕВЫХ СПЛАВОВ, ЛЕГИРОВАННЫХ ФУЛЛЕРЕНОМ, В ТЕМПЕРАТУРНОМ ДИАПАЗОНЕ ДО 400 °С

Прокудин С.В.

Технологический институт сверхтвердых и новых углеродных материалов»,  
Москва, Троицк, Россия  
e-mail: sergei.tisnum@gmail.com

Исследование температурных зависимостей механического поведения материала при высоких температурах является чрезвычайно важной и полезной областью для автомобилестроения, авиастроения, атомной промышленности и т. д.

Измерение механических свойств, таких как твердость и модуль упругости [1, 2], можно производить с помощью встраиваемых высокотемпературных модулей. В ФГБНУ ТИСНУМ разработан встраиваемый высокотемпературный модуль [3], совместимый со сканирующим нанотвердомером «НаноСкан-4D», позволяющий реализовать измерение температуры во всех измерительных методиках.

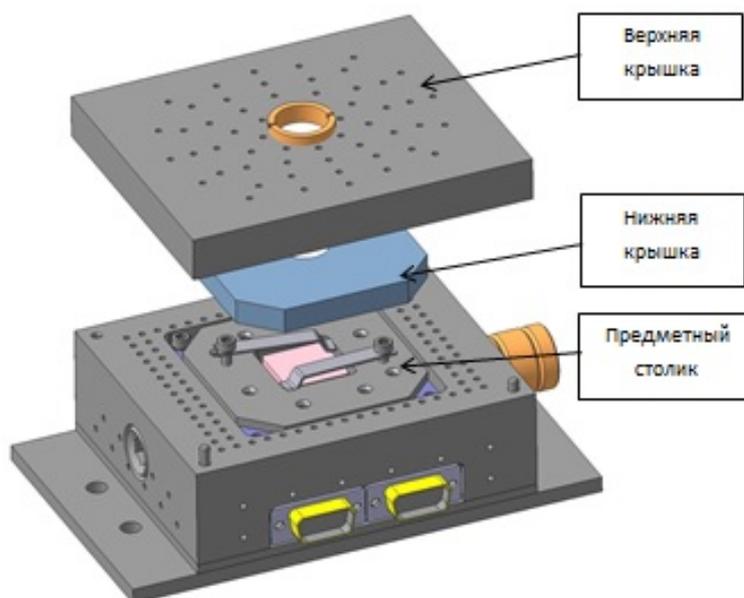


Рис. Общий вид конструкции высокотемпературного столика

Результатом испытаний является значение механических свойств при определенной температуре. Данные результаты могут быть полезны для моделирования процессов, происходящих в материале при определенной температуре. Примером подобных измерений является построение зависимостей механических свойств сплава алюминия АД0 от температуры.

Таблица

Данные по твердости и модулю упругости, полученные на образце стали марки АД0

|             |       |       |      |      |      |      |      |      |      |      |      |      |      |
|-------------|-------|-------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|
| Температура | 25    | 50    | 100  | 120  | 140  | 160  | 180  | 200  | 220  | 240  | 260  | 280  | 300  |
| Твердость   | 2,08  | 2,2   | 1,57 | 1,7  | 1,64 | 1,37 | 1,38 | 1,37 | 1,26 | 1,35 | 1,29 | 1,2  | 1,29 |
| Модуль      | 117,7 | 105,8 | 75,6 | 65,5 | 44,8 | 40,0 | 42,9 | 40,3 | 35,9 | 37,7 | 30,9 | 45,1 | 40,3 |

## СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННЫХ ИСТОЧНИКОВ И ЛИТЕРАТУРЫ

1. **Fischer-Cripps A.C.** Nanoindentation. Springer: New York. 2011. 282 p.
2. **Oliver W.C., Pharr G.M.** *J. Mater. Res.* 2004. V. 19. N 1. P. 3–20.
3. **Прокудин С.В., Решетов В.Н., Усеинов А.С.** Измерение механических свойств углеродных материалов методом инструментального индентирования при температуре до 670 К // Сб. тез. докл. 10-ой Междунар. конф. «Углерод: фундаментальные проблемы науки, материаловедение, технология». Москва, Троицк. 2016. С. 357.

## ВАКАНСИИ, BV- И NV-ЦЕНТРЫ В СЛОЯХ ПОВЕРХНОСТИ АЛМАЗА C(100): КВАНТОВО-ХИМИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ

Рязанова А.И., Пономарев О.В.

Технологический институт сверхтвердых и новых углеродных материалов,  
Москва, Троицк, Россия;  
Московский физико-технический институт (государственный университет),  
Долгопрудный, Моск. обл., Россия  
e-mail: ryazanova@phystech.edu

Вакансии являются важными дефектами, возникающими при росте алмаза и его последующей обработке. Однако в основном теоретические и экспериментальные исследования посвящены изучению дефектов в объеме алмаза. В работе [1] в рамках DFT исследовались структурные изменения, связанные с наличием моновакансий в различных слоях наночастицы, на разном расстоянии от поверхности. В работе [2] при использовании метода DFT изучалось энергетически стабильное положение примеси бора вблизи поверхностей алмаза C(111) и C(100). Было обнаружено, что зависимости значения полной энергии наночастицы от номера приповерхностного слоя, содержащего атом бора, различаются для октаэдрической и кубической частиц.

В настоящей работе теоретически исследовались вакансии вблизи чистой реконструированной поверхности алмаза C(100)-(2×1), при вариации их положений в 1–6 приповерхностных слоях. Моделирование проводилось на кластере C<sub>198</sub>H<sub>100</sub> с использованием полуэмпирических квантово-химических методов, реализованных в программном пакете MORAC [3]. Кроме того, исследовались чистая и гидрированная поверхности алмаза, содержащие вакансии, в рамках DFT с использованием программного пакета SIESTA [4]. Моделирование состояний атомов бора, а также комплексных дефектов «бор+моновакансия» в приповерхностных слоях реконструированной поверхности алмаза C(100)-(2×1) проводилось на кластере C<sub>195</sub>H<sub>112</sub> также при помощи программного пакета MORAC [3].

Было проведено исследование энергетических, геометрических и электронных характеристик поверхности C(100) при вариации положения моновакансии в приповерхностных слоях. Разница в энергиях для вакансии в первом и втором слоях 2.82 эВ, полученная в рамках DFT, хорошо согласуется с аналогичной величиной 2.74 эВ из литературных данных. Использование полуэмпирических и DFT методов приводит к согласующимся значениям для вакансии в третьем слое под димерными рядами (рис. 1а, б). Согласно расчетам именно такое положение вакансии является наиболее стабильным по сравнению с первым, вторым и четвертым-шестым слоями. Цифрами 1 и 2 на рисунке обозначены положения вакансии под димерными рядами и в междурядьях соответственно. Эту устойчивость можно объяснить формированием графеноподобной гексагональной структуры из атомов первого и второго слоев, которое сопровождается некоторым разрыхлением двух димерных связей и приводит к усилению четырех связей между атомами первого-второго слоев.

Расчеты показали, что в случае гидрированной поверхности более устойчивым состоянием является положение дефекта в первом слое, а не в третьем. При расчетах в рамках РМЗ-приближения на гидрированной поверхности кластера было 30 атомов водорода (в рамках DFT – 16 атомов соответственно), ковалентно связанных с атомами углерода. Мы полагаем, что причиной инверсии энергетического положения вакансий в первом и третьем слое по сравнению с чистой поверхностью является различие в значениях C-H связи для атомов первого слоя и уменьшение порядка связи C9-C10.

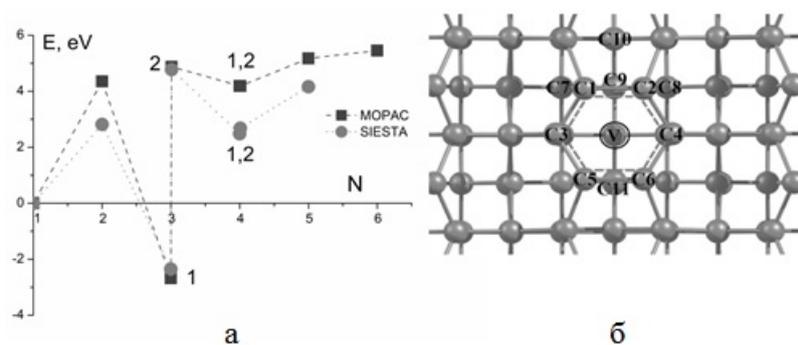


Рис. 1. Зависимость значения полной энергии кластера  $C_{197}H_{100}$  и супер-ячейки  $C_{95}H_{32}$  от номера  $N$  приповерхностного слоя, содержащего моновакансию (а); фрагмент кластера с моновакансией в третьем слое под димерным рядом, вид сверху (б)

Далее было проведено исследование энергетических, геометрических и электронных характеристик поверхности при вариации положения бора в приповерхностных слоях. Наиболее устойчивым является положение бора, в котором он замещает атом углерода поверхностного димера из верхнего слоя (рис. 2а). Для третьего и четвертого слоя существуют два различных положения атома бора: под димерным рядом (3-1, 4-1) и между рядами (3-2, 4-2). Нами были рассмотрены двенадцать комбинаций BV-центров, различающихся взаимными положениями примеси и моновакансии. Расчеты показали, что наименьшей энергией обладает состояние комплексного дефекта, в котором бор находится в первом слое, а вакансия в третьем (рис. 2б). Наименее выгодной является позиция бора во втором слое, при той же вакансии в третьем.

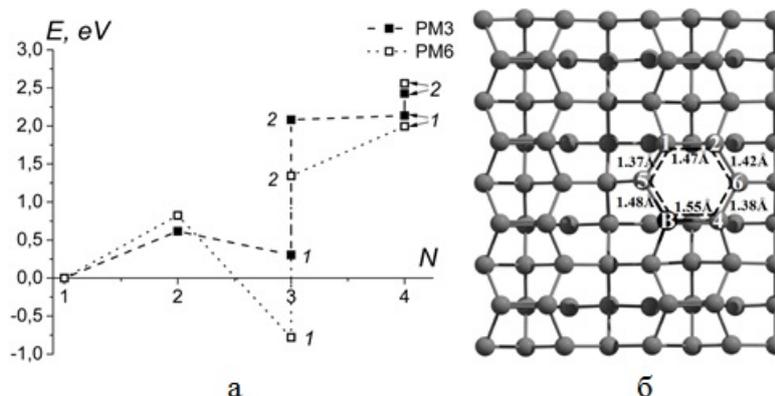


Рис. 2. Зависимость значения энергии кластера  $C_{194}H_{112}B$  от положения бора в приповерхностных слоях (а); комплекс «бор+вакансия» в приповерхностных слоях (б)

В настоящей работе исследовались также геометрические параметры, электронная структура и спиновая плотность комплексов «азот-вакансия» в приповерхностных слоях.

#### СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННЫХ ИСТОЧНИКОВ И ЛИТЕРАТУРЫ

1. **Barnard A.S., Sternberg M. J. of Comput. Theor. Nanosci.** 2008. V. 5. P. 1–7.
2. **Barnard A.S., Stenberg M. J. Phys. Chem. B.** 2006. V. 110. P. 19307–19314.
3. MOPAC2016 (<http://OpenMOPAC.net/>). Version 16.158W, J.J.P. Stewart, Stewart Computational Chemistry, Colorado Springs, CO, USA.
4. **Soler J.M., Artacho E., Gale J.D., García A., Junquera J., Ordejón P, Sánchez-Portal D. J. Phys.: Condens. Mat.** 2002. V. 14. P. 2745–2779.

# КОМПОЗИЦИОННЫЕ ПОКРЫТИЯ НА ОСНОВЕ АЛЮМИНИЯ, УПРОЧНЕННОГО УГЛЕРОДНЫМИ НАНОВОЛОКНАМИ, ПОЛУЧЕННЫЕ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ МЕТОДА ХОЛОДНОГО ГАЗОДИНАМИЧЕСКОГО НАПЫЛЕНИЯ

Скворцова А.Н., Толочко О.В., Кольцова Т.С.

НИЦ «Курчатовский институт» – ЦНИИ КМ «Прометей», г. Санкт – Петербург.  
e-mail.ru: npk3@crism.ru

Современные композитные материалы с металлической матрицей, армированные углеродными нановолокнами являются объектом изучения большого числа исследователей, так как углеродные нановолокна (УНВ) обладают уникальной твердостью, прочностью и теплопроводностью.

Целью данной работы являлось создание покрытий из композиционных материалов системы «металл – углеродное волокно» и экспериментальное подтверждение возможности упрочнения материала на примере алюминия углеродными нановолокнами (Al - УНВ).

Углеродные нановолокна получены методом газофазного синтеза непосредственно на поверхности алюминиевого порошка. Для получения углеродных нановолокон необходимо соблюдать все технологические режимы синтеза [1, 2]. Никелевый катализатор наносили на поверхность порошка алюминия, который является катализатором роста УНВ. После полного высыхания порошка проводилась дополнительная сушка порошка в атмосфере водорода с целью полного восстановления никеля. Далее проводился синтез УНВ путем продувки смеси газов аргона, водорода и ацетилена через нагретый практически до температуры плавления порошок. Температуру синтеза варьировали от 500 до 560 °С. Из микроструктуры (рис.1) видно, что углеродный продукт имеет волокнистую структуру и практически полностью покрывает частицы матрицы. УНВ имеют диаметр от 50 до 100 нм и длину более 1 мкм.

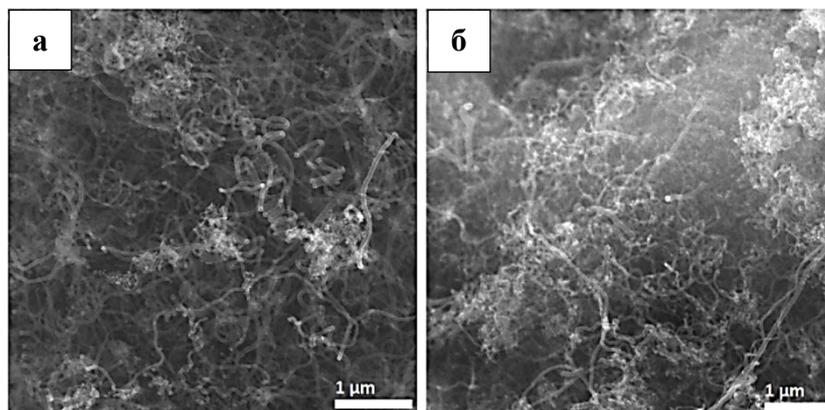


Рис.1. Микроструктура порошкового композиционного материала с содержанием углерода 1 мас.% (а) и 2 мас.% (б).

Синтезированный порошок с нановолокнами используется для упрочнения поверхности алюминиевых деталей методом холодного газодинамического напыления (ХГДН) [3, 4]. Метод основан на сверхзвуковом холодном переносе частиц в потоке газа. Нерасплавленные металлические частицы ударяются о подложку и происходит их пластическая деформация. Кинетическая энергия частиц преобразуется в тепло и, частично, в энергию связи с подложкой.

Полученные покрытия при содержании 1 масс.% и 2 масс.% УНВ показали увеличение твердости на 60 % по сравнению с покрытием из чистого алюминия.

Учитывая существенную роль в экономике РФ судостроительной и автомобильной промышленности, а также прецизионного приборо– и машиностроения практическое использование разработанных нанокompозитов имеет реальные перспективы внедрения.

#### СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННЫХ ИСТОЧНИКОВ И ЛИТЕРАТУРЫ

1. **A.I. Rudskoy** // Metal Science and Heat Treatment. 2014. V55. N 9-10, P. 564-558.
2. **L.I. Nasibulina** // Carbon. 2010. V.48N 15. P.4559-4562.
3. **Скворцова А.Н.** // Materials Physics and Mechanics. 2016. V.1. N 25. P. 30-36.
4. **Скворцова А.Н.** Разработка технологии получения функционально–градиентных покрытий и объемных структур на основании закономерностей армирования углеродными нановолокнами алюминиевой матрицы // Сб. тез. докл. VI всероссийской конф. по наноматериалам с элементами научной школы для молодежи нано 2016. Москва, 2016. С. 517-518.

# ВЛИЯНИЕ ВЫСОКОГО ДАВЛЕНИЯ НА ЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ И СТРУКТУРУ ДВУСТЕННЫХ УГЛЕРОДНЫХ НАНОТРУБОК

Соколовский Д.Н., Волкова Я.Ю., Зеленовский П.С., Бабушкин А.Н.

Уральский федеральный университет имени первого Президента России Б.Н. Ельцина,  
Екатеринбург, Россия  
e-mail: sokolovskyd1@gmail.com

Проведены исследования электрического сопротивления двустенных углеродных нанотрубок при давлениях до 50 ГПа. Обнаружена сложная зависимость электросопротивления от структурного состояния нанотрубок, которое изменяется с давлением. При исследовании образцов подвергнутых давлениям 28 и 50 ГПа были получены спектры комбинационного рассеяния, свидетельствующие об изменении структуры нанотрубок. Результаты КР спектроскопии и электрических измерений при высоких давлениях хорошо согласуются друг с другом.

Благодаря своим аномально высоким механическим характеристикам, углеродные нанотрубки входят в число наиболее перспективных материалов, подходящих для получения высокопрочных композитов. В то же время, существует проблема снижения прочности материала из-за отсутствия связей между соседними нанотрубками в связке [1].

Давление является эффективным средством для создания метастабильных фаз углерода сильно зависящих от кристаллической структуры и гибридизации атомов. Например, сжатием графита можно получить кубические и гексагональные алмазы, в то время как сжатием фуллеренов  $C_{60}$  и  $C_{70}$  можно создавать 2D и 3D полимеры, а также другие новые фазы углерода. Одностенные и двустенные нанотрубки во время сжатия, претерпевают ряд изменений: от круглой формы поперечного сечения к овальной, затем к форме «трека», и далее к «арахисоподобной» форме (рис. 1а). Деформация нанотрубок малых диаметров (менее 1 нм) происходит непрерывно, в остальных случаях наблюдается гистерезис по давлению и фазовые переходы первого рода [2]. При более высоких давлениях происходят необратимые изменения с образованием новых 2D, или 3D структур, или сложных фаз углерода. Значение давления перехода или коллапса изменяется в зависимости от симметрии, хиральности и диаметра нанотрубок. Многие 2D и 3D структуры, образованные углеродными нанотрубками, возникающие при высоком давлении, остаются стабильными после снятия нагрузки [2].

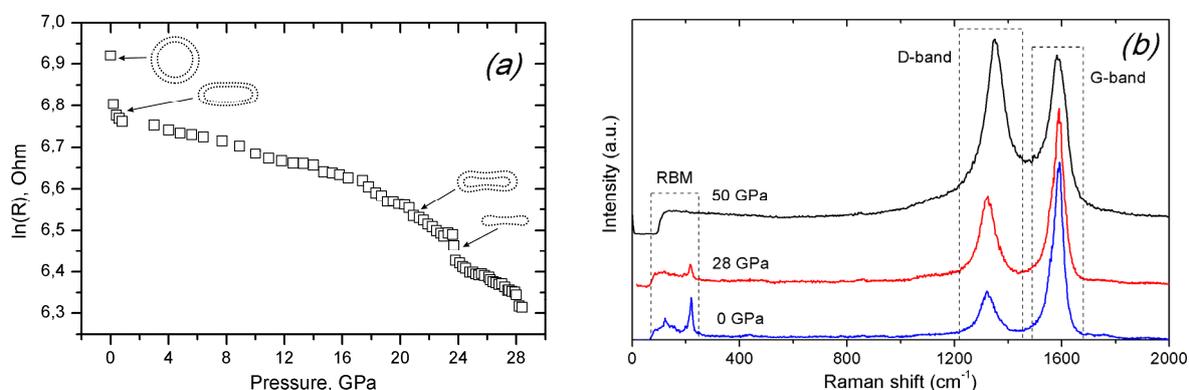


Рис. 1. Барическая зависимость электросопротивления двустенных нанотрубок (а). Спектры КР двустенных углеродных нанотрубок (б)

Таким образом, исследование углеродных нанотрубок при высоких давлениях представляет значительный интерес ввиду большого числа возможных применений нанотрубок, и их производных для повышения механической прочности материалов.

В работе исследовались связки двустенных углеродных нанотрубок диаметром  $4 \pm 1$  нм. Изучение электрических характеристик проводилось с помощью камеры высокого давления с алмазными наковальнями типа «закругленный конус-плоскость». Методика позволяет изучать образец при последовательном увеличении и снижении давления, выдерживать его под нагрузкой в течение длительного времени [3]. Измерения спектров КР проводились с помощью системы отображающей конфокальной микроскопии комбинационного рассеяния Alpha 300 AR+. В качестве источника излучения использовался He-Ne лазер.

Представленная на рис. 1а барическая зависимость электросопротивления отражает ряд изменений поперечного сечения нанотрубок под давлением. Более выраженная особенность сопротивления около 23 ГПа вероятно связана либо с коллапсом некоторого числа нанотрубок наибольшего диаметра, либо с разрушением внешних составляющих двустенных нанотрубок, что ранее наблюдалось с помощью просвечивающей электронной микроскопии [4].

При увеличении давления до 50 ГПа, наблюдается значительный рост сопротивления после снятия нагрузки. Подобный характер зависимости может быть связан с образованием новых 2D или 3D структур.

В ходе исследований спектров комбинационного рассеяния исходных образцов, и образцов подвергнутых обработке давлением, были выявлены необратимые изменения структуры нанотрубок. На спектре исходного образца, не подвергнутого обработке высоким давлением (рис. 1b), в области низких частот наблюдается два пика, соответствующие радиальным колебаниям (RBM) внешних и внутренних трубок. На спектре образца подвергнутого давлению 28 ГПа отсутствует пик, характеризующий колебания внешних нанотрубок, что может говорить о разрушении или разрыве внешнего слоя вдоль оси трубки [4]. Также наблюдается значительное увеличение соотношения интенсивностей D и G-пиков ( $I_D/I_G$ ): с 0,27 (у исходного образца) до 0,5. Интенсивность D-пика характеризует дефектность, т. е. степень нарушения симметрии идеального графенового слоя с  $sp^2$ -гибридизацией атомов углерода. В случае образца подвергнутого давлению 50 ГПа, в области низких частот никаких особенностей не наблюдается; отношение интенсивностей  $I_D/I_G$  увеличивается до 1,09.

Результаты электрических измерений и КР спектроскопии свидетельствуют о том, что разрушение двустенных нанотрубок происходит в два этапа при разных критических давлениях. В то же время, наблюдаемая картина может быть вызвана образованием 2D или 3D структур на основе углеродных нанотрубок [2].

*Работа выполнена при поддержке гранта РФФИ (№ 16-02-01137).*

#### СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННЫХ ИСТОЧНИКОВ И ЛИТЕРАТУРЫ

1. **Елецкий А.В.** *Успехи физических наук.* 2007. Т. 177. № 3. С. 233–274.
2. **Zhao Z.S. et al.** *Journal of Superhard Materials.* 2013. V. 34. N 6. P. 371–385.
3. **Babushkin A.N.** *High Press. Res.* 1992. V. 6. P. 349–356.
4. **Mases M. et al.** *Phys. Status Solidi B.* 2012. V. 249. N 12. P. 2378–2381.

## ЭФФЕКТ ЗЕЕМАНА В ЛЕГИРОВАННЫХ БОРОМ МОНОКРИСТАЛЛАХ АЛМАЗА В СИЛЬНЫХ МАГНИТНЫХ ПОЛЯХ

Тарелкин С.А.<sup>1-3</sup>, Бормашов В.С.<sup>1,2</sup>, Павлов С.Г.<sup>4</sup>, Каменский Д.Л.<sup>5</sup>, Кузнецов М.С.<sup>1</sup>,  
Терентьев С.А.<sup>1</sup>, Приходько Д.Д.<sup>1,2</sup>, Галкин А.С.<sup>1</sup>, Hübers Н.-W.<sup>4,6</sup>, Бланк В.Д.<sup>1-3</sup>

<sup>1</sup>Технологический институт сверхтвердых и новых углеродных материалов,  
Москва, Троицк, Россия;

<sup>2</sup>Московский физико-технический институт (государственный университет),  
Долгопрудный, Моск. обл., Россия;

<sup>3</sup>Национальный исследовательский технологический университет «МИСиС»,  
Москва, Россия;

<sup>4</sup>Институт оптический сенсорных систем, Немецкий аэрокосмический центр (DLR),  
Берлин, Германия;

<sup>5</sup>Лаборатория сильных магнитных полей (HFML - EMFL), Университет  
Неймегена имени святого Радбода, Неймеген, Нидерланды;

<sup>6</sup>Физический факультет, Университет имени Гумбольдта, Берлин, Германия  
e-mail: sergey.tarelkin@gmail.com

Бор – основная акцепторная примесь в монокристаллах алмаза. Некоторые особенности акцепторного центра бора в алмазе (спин-орбитальное расщепление основного состояния и переходы между нечетными состояниями) были исследованы с помощью спектроскопии КРС (Раман) [1]. Также был исследован эффект Зеемана для переходов между спин-орбитально расщепленными четными состояниями акцепторного центра бора до магнитных полей в 7 тесла [2]. Единственное известное экспериментальное наблюдение эффекта Зеемана для внутрицентровых акцепторных переходов в алмазе было сделано в 1966 году [3]. Были проведены эксперименты до 6 тесла в постоянном поле и до 20 тесла при импульсном поле.

В нашей работе проведена магнитооптическая спектроскопия монокристаллических синтетических НРНТ алмазов легированных бором. ИК измерения были проведены в Лаборатории сильных магнитных полей (HFML-EMFL) в Университете Радбода (Неймеген, Нидерланды) при помощи Фурье ИК интерферометра (FTIR, Bruker IFS-113v) совмещенного с магнитом конструкции Биттера на 33 тесла. Образец был установлен на латунную пластину с диафрагмой размером  $1 \times 1,5 \text{ мм}^2$  для надежного прохождения света только через {001} ростовой сектор. Образец с диафрагмой был помещен внутри волновода и располагался в обменном гелиевом криостате. Спектры поглощения в ИК диапазоне были получены с разрешением  $3 \text{ см}^{-1}$ .

Линия поглощения связанная с бором  $2800 \text{ см}^{-1}$  (347 мэВ) демонстрирует явное Зеемановское расщепление. Расщепление имеет линейный характер до максимальных полей 32 тесла. Это отличает алмаз от остальных элементарных полупроводниковых материалов легированных неглубокими водородоподобными примесями.

Полевые зависимости расщепления уровней похожи на значения полученные Ким для переходов внутри расщепленного основного состояния. Сделан вывод о том, что тепловая заселенность расщепленного основного состояния очень важна при анализе изменений спектра поглощения в магнитном поле.

*Работа выполнена в рамках соглашения № 14.580.21.0003 (RFMEFI58015X0003) при финансовой поддержке Министерства образования и науки РФ. Исследования были выполнены с использованием оборудования ЦКП ФГБНУ ТИСЧУМ. Мы благодарим за помощь лабораторию высоких магнитных полей HFML (EMFL project NSC08-115).*

## СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННЫХ ИСТОЧНИКОВ И ЛИТЕРАТУРЫ

1. **Denisov V.N., Mavrin B.N., Polyakov S.N., Kuznetsov M.S., Terentiev S.A., Blank V.D.** *Phys. Lett. A.* 2012. V. 376. N 44. P. 2812–2815.
2. **Kim H., Barticevic Z., Ramdas A.K., Rodriguez S., Grimsditch M., Anthony T.R.** *Phys. Rev. B.* 2000. V. 62. N 12. P. 8038–8052.
3. **Bagguley D.M., Vella-Coleiro G., Smith S.D., Summers C.J.** *J. Phys. Soc. Jpn.* 1966. V. 21. P. 244–248.

## ПРИМЕНЕНИЕ ВЫСОКОЧИСТЫХ МОНОКРИСТАЛЛОВ АЛМАЗА В СОВРЕМЕННОЙ РЕНТГЕНОВСКОЙ ОПТИКЕ

Терентьев С.А., Бланк В.Д., Кузнецов М.С., Носухин С.А., Поляков С.Н.,  
Жёлудев С.И., Доронин М.А.

Технологический институт сверхтвердых и новых углеродных материалов,  
Москва, Троицк, Россия  
e-mail: s.ter@bk.ru

Алмаз представляет собой материал с сочетанием таких превосходных качеств как:

- рекордно высокая механическая прочность;
- рекордно высокая теплопроводность;
- высокая радиационная стойкость;
- почти 100% Брэгговское отражение;
- ультранизкий коэффициент теплового расширения.

Такой материал незаменим при создании элементов рентгеновской высокоразрешающей оптики с низкими потерями, что является необходимым условием для генерации полностью когерентных жестких рентгеновских лучей генерируемых XFELs (self-seeding XFELs).

Сегодня существует несколько классов изделий из высокочистых монокристаллов алмаза, используемых в современной рентгеновской оптике. Это монохроматоры, зеркала, делители пучка, элементы фокусирующей оптики в виде одномерных и двумерных линз, окна и детекторы мощности для рентгеновских пучков [1–12].

Главным элементом таких изделий является высокочистый структурно совершенный монокристалл алмаза. Сложность изготовления таких изделий обусловлена необходимостью совместного использования методов выращивания высокочистых структурно совершенных монокристаллов алмаза, современных методов рентгеновской топографии, высокоточной ориентации кристаллов алмаза при их резке и полировке, полировке поверхности пластин с шероховатостью менее 1 nm и параллельностью на уровне 0.2  $\mu$ Rad, трехмерной лазерной обработкой с точностью  $\pm 2$   $\mu$ m.

Все перечисленные методы разработаны и успешно используются в ТИСНУМ, что позволяет создавать элементы рентгеновской оптики для практического применения в ведущих мировых научных центрах: APS (Argonne National Laboratory), USA; SLAC (National Accelerator Laboratory), USA; ESRF, France; PALXFEL, South Korea; European XFEL, Germany.

### СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННЫХ ИСТОЧНИКОВ И ЛИТЕРАТУРЫ

1. Shvyd'ko Yu., Stoupin S., Blank V., Terentyev S. *Nature Photonics*. 2011. V. 5. P. 539–542.
2. Amann J., Berg W., Blank V. et al. *Nature Photonics*. 2012. V. 6. P. 693–698.
3. Stoupin S., March A.M., Wen H. et al. *Phys. Rev. B*. 2012. V. 86. P. 054301.
4. Stoupin S., Blank V., Terentyev S. et al. *Diamond and Related Materials*. 2013. V. 33. P. 14.
5. Stoupin S., Shvyd'ko Yu.V., Shu D. et al. *Optics Express*. 2013. V. 21. P. 30932–30946.

6. **Stoupin S., Shvyd'ko Yu.V., Blank V.D. et al.** X-ray monitoring optical elements. Invention: IN-13-046, The application for this invention was filed 9-30-2013 as application number 14/041,831.
7. **Feng Y., Alonso-Mori R., Blank V. et al.** *Proc. of SPIE*. 2013. V. 8778, 87780B (DOI: 10.1117/12.1518467).
8. **Zhu D., Feng Y., Stoupin S. et al.** *Rev. Sci. Instrum.* 2014. V. 85(6). P. 063106 (DOI: 10.1063/1.4880724).
9. **Stoupin S., Terentyev S.A., Blank V.D. et al.** *J. Appl. Cryst.* 2014. V. 47. P. 1329–1336 (DOI: 10.1107/S1600576714013028).
10. **Feng Y., Alonso-Mori R., Barends T.R.M. et al.** *J. Synchrotron Rad.* 2015. V. 22. P. 626–633 (DOI: 10.1107/S1600577515003999).
11. **Terentyev S., Blank V., Polyakov S. et al.** *Appl. Phys. Lett.* 2015. V. 107. N 11. P. 111108 (DOI: <http://dx.doi.org/10.1063/1.4931357>).
12. **Kolodziej T., Vodnala P., Terentyev S. et al.** *J. Appl. Cryst.* 2016. V. 49. P. 1240–1244 (DOI: 10.1107/S1600576716009171).

## ВЛИЯНИЕ МЕХАНОХИМИЧЕСКОЙ ОБРАБОТКИ ГУДРОНА НА ВЫХОД И ХАРАКТЕРИСТИКИ ОБРАЗУЮЩЕГОСЯ КОКСА

Терентьева В.Б., Николаев А.И., Пешнев Б.В., Кочнева В.О., Динисламова Л.А.

Московский технологический университет (МИТХТ), Москва, Россия  
e-mail: terenteva-vb@mail.ru

В настоящее время при разработке новых технологий приходится одновременно решать несколько задач. В процессах связанных с переработкой нефти одна из этих задач предполагает увеличение глубины переработки нефти. В качестве другой задачи можно рассматривать подготовку сырья для производства нефтяного кокса. Для их комплексного решения можно предложить технологию, предполагающую механохимическую активацию (МХА) сырья.

В работе представлены результаты исследований коксования гудрона, полученного с ОАО «Лукойл-Нижегороднефтеоргсинтез» (образец 1), гудрона подвергнутого кавитационной обработке в дезинтеграторе высокого давления ДА-1 (образец 2), и остатка, образовавшегося после отгона фракций с температурой кипения ниже 490 °С из продукта кавитационной обработки (образец 3).

Исходный гудрон характеризовался следующими показателями:

- плотность при 20 °С – 0,98 г/см<sup>3</sup>;
- условная вязкость при 80 °С – 105 сек;
- углеводородный состав (% масс.): смолы – 13, асфальтены – 9, ароматические УВ – 61 % масс., парафино-нафтеновые УВ – 17 % масс.

МХА гудрона проводили под давлением 30 МПа (1 цикл). Образец на кавитационную обработку подавался с температурой 250 °С; рабочая камера не охлаждалась.

Коксование проводили в кубе при температуре 500 °С и избыточном давлении 2 МПа.

В таблице представлен материальный баланс коксования образцов 1–3.

Таблица

Материальный баланс коксования

| Сырье                           | Образец 1 | Образец 2 | Образец 3 |
|---------------------------------|-----------|-----------|-----------|
| Выход кокса, % масс.            | 25,4      | 23,2      | 26,7      |
| Выход жидких продуктов, % масс. | 52,0      | 65,4      | 53,5      |
| Выход газа, % масс.             | 22,6      | 11,4      | 19,8      |

Видно, что МХА существенно влияет на выход образующихся продуктов, что особенно заметно, при сопоставлении результатов полученных на образцах 1 и 2. Существенное увеличение выхода жидких продуктов коксование и уменьшение выхода кокса мы связываем с тем, что в процессе МХА смеси высокомолекулярных нефтяных углеводородов разрушаются сложные структурные единицы (ССЕ) дисперсной фазы и в продукте возрастает содержание дисперсной среды (низкомолекулярных углеводородов). Важно отметить и то, что физико-химические характеристики жидких продуктов, образовавшихся при коксовании образца 1, образца 2 и образца 3 различаются. Так, например, коэффициент рефракции жидких продуктов коксования образца 1 был равен 1,4980, жидких продуктов коксования образца 2 – 1,4905, а у жидких продуктов образца 3 коэффициент рефракции снизился до 1,4820. Плотность этих образцов составила, соответственно, 0,8924, 0,8605 и 0,8559 г/см<sup>3</sup>.

Анализ этих результатов позволяет говорить, что МХА гудрона и его фракционирование приводят к уменьшению степени ароматизации жидких продуктов,

образующихся при коксовании. Это подтверждает наше предположение о разрушении ССЕ тяжёлых нефтяных остатков в процессе МХА.

Другим, не менее важным продуктом коксования тяжёлых нефтяных остатков является кокс, использующийся для производства электродов, карбидов металлов, абразивов и огнеупоров, углеграфитовых материалов и др. Конкретное направление использования кокса определяется его характеристиками.

Представленные материалы показывают, что МХА высокомолекулярных углеводов можно рассматривать как этап подготовки сырья к процессу коксования. Разрушение ССЕ сырья, несомненно, скажется на свойствах образующегося кокса. При этом характер изменений нуждается в дополнительном исследовании. Так, с одной стороны, повышение степени ароматизации сырья в результате МХА должно приводить к образованию менее структурированных коксов более упорядоченных структур, из которых следует ожидать формирования коксов с бальностью 4–7. С другой стороны, полученные результаты позволяют предполагать, что в процессе МХА происходит не только разрушение ССЕ, но и частичный крекинг сырья, в результате которого могут отщепляться алкильные цепочки от полиядерных ароматических структур. В этом случае можно ожидать образование коксов с бальностью 3–5. Для проверки этих предположений необходимы дальнейшие исследования.

## ГРАФЕН И ЕГО ПРИМЕНЕНИЕ

Ткачев С.В.<sup>1-3</sup>, Корнилов Д.Ю.<sup>1,3</sup>, Воронов В.А.<sup>1,2</sup>, Рычагов А.Ю.<sup>1</sup>, Кашарина Л.А.<sup>1</sup>,  
Ким В.П.<sup>1</sup>, Чеглаков А.В.<sup>1</sup>, Геллер М.М.<sup>1</sup>, Журавлев В.В.<sup>3</sup>, Губин С.П.<sup>1-3</sup>

<sup>1</sup>ООО «АкКо Лаб», Москва, Россия;

<sup>2</sup> Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН, Москва, Россия;

<sup>3</sup>АО «Научно-исследовательский институт природных, синтетических алмазов  
и инструмента «ВНИИАЛМАЗ», Москва, Россия

e-mail: tkachev\_svmsu@mail.ru

Создание и поиск новых функциональных материалов и композитов на основе графена и родственных ему наночастиц углерода является актуальной современной задачей для развития промышленности. Графен – это единственное оптически прозрачное вещество в мире с рекордными значениями теплопроводности, электропроводности и механической прочности [1]. Усилия ученых направлены на изготовление необходимых материалов и создание устройств на основе графена с уникальными характеристиками.

Авторами разработана методика получения графена в автоклаве, позволяющая восстанавливать порошок оксида графена до графена сверхкритическими спиртами [2]. Отработаны методики получения дисперсий оксида графена и графена в различных растворителях при действии мощного ультразвука. Разработана методика получения геля оксида графена, а именно, его высококонцентрированной дисперсии в воде с содержанием основного вещества до 7 мг/мл.

Для оценки применимости оксида графена и графена в различных приложениях были синтезированы порошки обсуждаемых наночастиц и приготовлены их дисперсии. Согласно данным РФА на дифрактограмме для графена идентифицирован уширенный рефлекс  $2\theta = 26,5^\circ$ , принадлежащий фазе графита, и для оксида графена найден рефлекс  $2\theta = 11,5^\circ$ , соответствующий фазе оксида графита. Методом СЭМ выявлено, что латеральные размеры чешуек оксида графена и графена варьируются от 30 нм до 2 мкм. Согласно данным АСМ толщины углеродных чешуек в дисперсиях оксида графена составляют до 2 нм, в дисперсиях графена – до 5 нм.

Ниже приведены основные результаты по использованию полученных авторами графеновых материалов в различных приложениях и дана оценка перспективности и целесообразности их применения.

Авторами было найдено, что при нанесении геля оксида графена на тефлоновые поверхности с помощью ракеля и последующего высушивания формируются пленки из оксида графена заданной толщины, как правило, от 2 до 5 мкм. Показано, что такие пленки из оксида графена можно снять с поверхности и скрутить в прочные и гибкие нити. Прогнозируемый модуль Юнга таких нитей составляет более 70 ГПа. Следует отметить, что полученные результаты открывают возможности создания новых функциональных и конструкционных материалов на основе графена для различных приложений.

Для оценки применимости графеновых материалов в устройствах хранения энергии сотрудниками компании ООО «АкКо Лаб» был разработан и анонсирован тонкопленочный конденсатор на основе оксида графена [3]. В частности, для создания такого конденсатора был использован гель оксида графена, из которого были сделаны пленки оксида графена, необходимые для формирования самостоятельных электродных материалов. Важно отметить, что электроды на основе оксида графена не требуют связующих добавок, что существенно упрощает ряд технологических операций при сборке конденсаторов. Авторами была продемонстрирована отличительная особенность разработанного симметричного суперконденсатора –

формирование электродов непосредственно в ячейке конденсатора в результате электрохимического восстановления оксида графена. По результатам исследований рабочие характеристики графенового конденсатора составили: емкость  $1 \text{ мФ/см}^2$ , толщина электрод-мембранного слоя менее 3 мкм. Таким образом, был продемонстрирован значительный потенциал графена в создании устройств хранения энергии. Качество и однородность графеновой пленки определяет возможность создания полностью беспробойных конденсаторов [4].

В АО «ВНИИАЛМАЗ» созданы алмазные круги на органической связке, в состав которых введено от 0,25 до 2 об.% графеновых материалов. Было показано, что добавка графенового материала (1 об.%) увеличивает износостойкость алмазного круга в 4 раза, при этом значительно снижая удельный расход алмазов [5]. Было отмечено, что при работе с алмазным инструментом с добавкой графенового материала отсутствует дробление, выбросколы на краях, дребезжание при использовании.

Также было исследовано влияние добавки оксида графена на изменение механических свойств образцов из спеченных алюминиевых порошков. Было найдено, что введение оксида графена в количестве до 2 об.% в матрицу порошка алюминия позволяет увеличить усилие разрушения примерно в 13 раз и повысить степень деформации образца без его разрушения в 6 раз. Было выявлено, что введение оксида графена позволяет значительно повысить прочность и твердость спеченных алюминиевых порошков.

Использование графена и графеноподобных материалов прогнозируется перспективным и в печатной электронике. Ожидается, что использование графеновых материалов в гибкой электронике позволит создавать печатные токопроводящие структуры и пассивные элементы. Так, с помощью рейсфедера была нарисована линия длиной 10 см и шириной 0,4 см из гелеобразной дисперсии оксида графена на полиимидной пленке и высушена при  $70^\circ\text{C}$  в течение 1 часа. Установлено, что удельное сопротивление такой структуры составляло 10 МОм, однако, при дальнейшем отжиге при  $150^\circ\text{C}$  в течение 2 часов удельное сопротивление уменьшалось до 1 кОм.

Таким образом, полученные результаты свидетельствуют о перспективе использования оксида графена, графена и материалов на их основе в различных областях индустрии, в том числе, в устройствах хранения энергии, в создании новых конструкционных и функциональных материалов, гибкой и печатной электронике.

*Некоторые этапы проведенной работы выполнены при поддержке гранта Российского фонда фундаментальных исследований РФФИ № 16-33-01013 мол\_а.*

#### СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННЫХ ИСТОЧНИКОВ И ЛИТЕРАТУРЫ

1. **Губин С.П., Ткачев С.В.** Графен и родственные наноформы углерода. Изд. 4-е, доп. М.: ЛЕНАНД. 2015. 112 с.
2. **Ткачев С.В., Буслаева Е.Ю., Наумкин А.В. и др.** *Неорганические материалы.* 2012. Т. 48. № 8. С. 909–915.
3. <http://www.printedelectronicsworld.com/articles/10293/graphene-oxide-for-thin-film-capacitor>.
4. **Губин С.П., Рычагов А.Ю., Чупров П.Н. и др.** *Электрохимическая энергетика.* 2015. Т. 15. № 2. С. 57–63.
5. **Дудаков В.Б., Губин С.П., Корнилов Д.Ю. и др.** Патент РФ № 2558734. Масса для изготовления алмазного инструмента.

## ОБРАЗОВАНИЕ УПОРЯДОЧЕННОЙ СТРУКТУРЫ В ШУНГИТЕ ПРИ ВЫСОКОЭНЕРГЕТИЧЕСКОМ ЛАЗЕРНОМ ВОЗДЕЙСТВИИ

Уляшев В.В., Исаенко С.И.

Институт геологии Коми научного центра УрО РАН, Сыктывкар, Россия  
e-mail: vaskom77@mail.ru

Механизм прямой твердофазной трансформации, осуществляемый в последовательности графит → лонсдейлит → алмаз, изучен весьма детально [1]. Подобные преобразования углеродного вещества широко распространены в природе и вызывают особый интерес ввиду образования импактных алмазов, в процессах ударного метаморфизма [2]. В то же время интерес могут вызывать новые механизмы перехода слабоупорядоченного углерода с турбостратной структурой в кристаллические фазы, в том числе и в алмаз [3]. Известно, что стеклоуглерод и его структурный природный аналог шунгит, как правило, считаются неграфитизирующимися веществами. При выполнении нами экспериментальных работ по высокоэнергетическому воздействию лазерного излучения на поверхность шунгита, выявлена его графитизация.

Материалом для исследования послужил природный шунгитовый материал месторождения Шуньга. Для исследований изготавливались пластины размерами около  $1,5 \times 1,5 \text{ см}^2$ . Во избежание процессов окисления во время воздействия лазерного излучения на вещество, образцы помещались в специальный сосуд, заполненный инертной средой аргона, который устанавливали на специальный кронштейн на расстоянии 0,5 м от рубинового лазера ГОР-100М и производили облучение образцов однократными импульсами.

При воздействии миллисекундного лазерного излучения использованной нами мощности на поверхности слабоупорядоченного углеродного вещества, достигаются сверхвысокие температуры (порядка 5000 К), достижение которых происходит за счет большой плотности мощности излучения ( $6 \cdot 10^5 \text{ Вт/см}^2$ ) и скоротечности времени воздействия импульса (0,5 мс). Возникает чрезвычайно высокая концентрация энергии в микрообъеме поверхностного слоя, что приводит к переходу вещества в плазменное состояние. При расширении плазмы возникают очень большие давления за счет ударной волны, как при взрыве.

В докладе на основании данных с применением комплекса высокоразрешающих методов исследований продуктов преобразования шунгита при миллисекундном лазерном воздействии в инертной среде аргона рассмотрен локально-диффузионный механизм образования кристаллической структуры [4]. В результате анализа микроструктуры и спектров комбинационного рассеяния зафиксировано увеличение размеров областей когерентного рассеяния и упорядочение атомной структуры.

В данных критических условиях часть вещества сублимировала, что видно по данным сканирующей электронной микроскопии (СЭМ). По данным СЭМ выделено несколько зон с разной интенсивностью преобразования исходного вещества.

В ходе спектроскопических исследований нами установлено, что исходный шунгит и продукты преобразования имеют ощутимые различия в спектроскопических характеристиках. Спектр углеродного вещества в зоне воздействия существенно отличается от спектра исходного шунгита. Разложение спектров комбинационного рассеяния (КР) с использованием свертки функций Лоренца и Гаусса подробно рассмотрено в работе В.В. Уляшева [5]. Изменения спектров КР свидетельствуют о том, что в результате термобарического воздействия, возникающего при лазерном излучении, происходит трансформация исходного шунгита в поликристаллический

графит. Размеры кристаллитов новообразованного поликристаллического графита заметно увеличивается от 5 нм в исходной области до 15 нм в области воздействия лазерного излучения.

В ходе проведенных нами экспериментов удалось добиться условий плавления углерода 3800–5000 К [6] на локальных участках, высокое давление создается ударной волной. Высокие параметры РТ-условий способствовали локально-диффузионному превращению исходного углеродного вещества, в результате которого образовался нанокристаллический графит. В результате импульсного лазерного воздействия на шунгит нами была впервые установлена трансформация шунгита (неграфитизирующегося углеродного вещества) в поликристаллический графит. Полученные экспериментальные данные имеют важное фундаментальное значение для понимания природы процессов фазовых преобразований углеродного вещества в экстремальных условиях в различные аллотропные модификации.

*Авторы выражают благодарность Т.Г. Шумиловой за методические рекомендации, С.С. Шевчуку за помощь в проведении аналитических работ.*

*Комплекс микроскопических и спектроскопических исследований продуктов синтеза проведен в ЦКП «Геонаука» (ИГ Коми НЦ УрО РАН, г. Сыктывкар, Россия).*

*Работа выполнена при финансовой поддержке программы УрО РАН, проект № 15-18-5-43.*

#### СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННЫХ ИСТОЧНИКОВ И ЛИТЕРАТУРЫ

1. **Курдюмов А.В., Островская Н.Ф., Пилянкевич А.Н.** Порошковая металлургия. 1988. № 1. С. 34–40.
2. **Масайтис В.Л., Машак М.С., Райхлин А.И. и др.** Алмазностные импактиты Попигайской астроблемы. СПб.: Изд-во ВСЕГЕИ. 1998. 179 с.
3. **Shumilova T., Kis V., Masaitis V. et al.** *European Journal of Mineralogy*. 2014. V. 26. N 2. P. 267–277.
4. **Боримчук Н.И., Зелявский В.Б., Курдюмов А.В. и др.** *ДАН СССР*. 1991. Т. 321. № 1. С. 95–98.
5. **Уляшев В.В., Исаенко С.И.** Фазовое преобразование шунгита в графит при лазерном воздействии // Сб. тез. докл. 10-ой Междунар. конф. «Углерод: фундаментальные проблемы науки, материаловедение, технология». Москва, Троицк. 2016. С. 453–454.
6. **Savvatimskiy A.** Carbon at high temperatures. Springer Series in Material Science. 2015. V. 134. 246 p. (DOI: 10.1007/978-3-319-21350-7).

# НОВЫЕ ПОДХОДЫ К КОМПЛЕКСНЫМ ИССЛЕДОВАНИЯМ ФИЗИКО-МЕХАНИЧЕСКИХ СВОЙСТВ УГЛЕРОДНЫХ МАТЕРИАЛОВ МЕТОДАМИ ИНСТРУМЕНТАЛЬНОГО ИНДЕНТИРОВАНИЯ

Усеинов А.С.

Технологический институт сверхтвердых и новых углеродных материалов,  
Москва, Троицк, Россия  
e-mail: useinov@mail.ru

В части аналитического приборостроения одним из основных направлений работы считается расширение функциональности измерительных систем, производимое за счет увеличения числа реализуемых методик и расширения диапазонов применимости уже существующих.

Так, в нанотвердомерах семейства «НаноСкан» благодаря добавлению нового модуля стало доступным индентирование с максимальной силой нагружения до 50 Н, что позволило измерять свойства объемных материалов без влияния поверхностного слоя [1]. Что, в свою очередь, дает возможность измерения трещиностойкости для большого числа материалов, в том числе углеродных пленок.

Для демонстрации возможностей динамического метода, реализованного в приборе «НаноСкан-4D», был выбран образец с пленкой серебра толщиной 180 нм на подложке из стекла [2]. Как видно из рис. 1, модуль Юнга с увеличением глубины внедрения падает, что типично для мягких металлических пленок на поверхности стекла, поскольку у металлов модуль упругости выше, чем у стекла. Близость к нулю величины комплексной составляющей модуля упругости объясняется тем, что данным материалам не свойственно вязкое поведение при деформации.

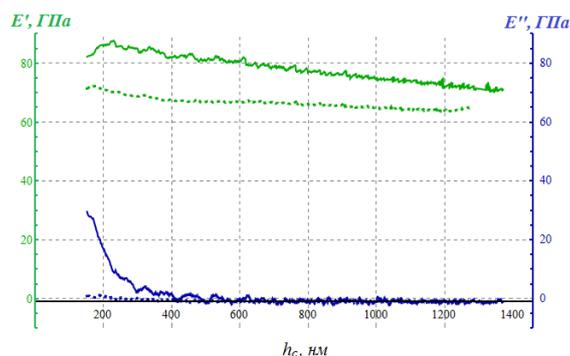


Рис. 1. Зависимость модулей упругости и потерь от величины контактной глубины для чистой стеклянной поверхности (пунктирные линии) и тонкого слоя серебра на ней (сплошные линии)

Расширение метрологических возможностей сканирующих нанотвердомеров в области малых нагрузок и глубин внедрения было достигнуто благодаря детальному анализу механизмов взаимодействия осциллирующего острия с поверхностью и экспериментальному исследованию новой модели прибора «НаноСкан» с цифровым регулированием режима самовозбуждения. Такой подход позволил уменьшить уровень эквивалентной шумовой компоненты силы на кривой индентирования в десятки раз [3].

Развитие метода динамического инструментального индентирования связано с его применением для пространственного объемного картографирования (построения томограмм) механических, упругих и вязких свойств приповерхностных объемов материалов [4]. В эксперименте была исследована стеклянная подложка, покрытая медной пленкой. По измеренным значениям твердости и модуля упругости была

построена томограмма, показанная на рис. 2. Полученные данные соответствуют типичному поведению, характерному для мягких покрытий на твердой подложке: измеренное значение твердости покрытия остается неизменным практически вплоть до достижения острием индентора твердого основания. Широкий диапазон значений прикладываемой нагрузки позволяет выполнять картографирование на значительную глубину.

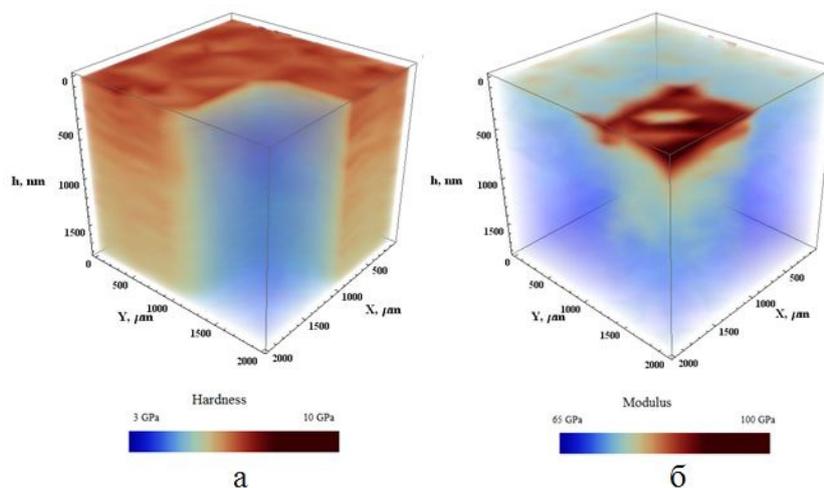


Рис. 2. Объемные карты (томограммы) значений твердости (а) и модуля упругости (б) покрытий, измеренные в режиме DMA

Комплексные подходы к изучению механических свойств материалов с нанометровым пространственным разрешением тесно связаны с автоматизацией измерений, т. е. возможностью выполнения заданных операций без участия оператора. Сотни и тысячи измерений, выполняемые непрерывно, могут быть скомбинированы с пространственным позиционированием образцов. Кроме того, существует возможность накопления статистики и построения распределения свойств в зависимости от координат – томограмм механических свойств. В приборах «НаноСкан» реализованы такие методы автоматизации измерений, как генератор измерений, шаблоны и специализированный язык макрокоманд, позволяющий проводить измерение большой поверхности образцов, в том числе обладающих достаточно большим перепадом высот в рамках измеряемой площади. В качестве образцов для построения карты распределения модуля упругости были выбраны элементы для обрабатывающего инструмента с поликристаллическими алмазами, полученные в ФГБНУ ТИСНУМ [5].

#### СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННЫХ ИСТОЧНИКОВ И ЛИТЕРАТУРЫ

1. Бутюто М., Русаков А., Кравчук К. и др. *Наноиндустрия*. 2016. № 5. С. 36–40.
2. Усеинов А., Решетов В., Маслеников И. и др. *Наноиндустрия*. 2016. № 1. С. 80–87.
3. Мещеряков В., Маслеников И., Решетов В., Усеинов А. *Наноиндустрия*. 2016. № 6. С. 70–76.
4. Маслеников И., Гладких Е., Усеинов А., Логинов Б. *Наноиндустрия*. 2016. № 2. С. 36–41.
5. Усеинов А., Кравчук К., Русаков А. и др. *Наноиндустрия*. 2016. № 7. С. 72–78.

## ОСОБЕННОСТИ ИНТЕГРАЦИИ ОПТОВОЛОКОННЫХ СЕНСОРОВ В ТРЕХСЛОЙНЫЕ КОМПОЗИТНЫЕ ДЕТАЛИ

Федотов М.Ю.<sup>1</sup>, Бейлина Н.Ю.<sup>2</sup>, Гареев А.Р.<sup>2</sup>, Хижняк С.А.<sup>3</sup>

<sup>1</sup>ООО Научно-инновационный центр «Институт развития исследований, разработок и трансфера технологий», Москва, Россия;

<sup>2</sup>АО «Научно-исследовательский институт конструкционных материалов на основе графита «НИИГрафит», Москва, Россия;

<sup>3</sup>Филиал ПАО «Компания «Сухой» «ОКБ Сухого», Москва, Россия  
e-mail: fedotovmyu@gmail.com

Актуальность применения полимерных композиционных материалов (ПКМ) в конструкциях летательных аппаратов (ЛА) благодаря своим уникальным свойствам – сочетанию высокой механической прочности и малого веса по сравнению с традиционными металлическими материалами – открывает широкие возможности для создания «умных» конструкций на основе ПКМ. Разработка системы встроенного контроля технического состояния материала конструкции является первым этапом на пути создания подобных конструкций. Целью этих разработок является создание интеллектуальной системы, позволяющей, помимо выявления дефектов, адекватно реагировать на их наличие и выдавать соответствующие рекомендации обслуживающему и производственному персоналу, что в конечном итоге позволит перейти от эксплуатации по заданному ресурсу к эксплуатации по фактическому техническому состоянию [1, 2], а также осуществлять контроль в процессе изготовления.

В «умных» конструкциях функция мониторинга технического состояния обеспечивается за счет введения в структуру материала конструкции сенсорных элементов, которые обладают способностью непрерывно регистрировать величины локальных деформаций в процессе производства и эксплуатации конструкции.

Наиболее целесообразным с точки зрения структурной, химической и механической совместимости с компонентами ПКМ [3], минимальных массогабаритных характеристик, получения качественного материала, а также надежности передачи и преобразования данных является применение оптоволоконных сенсоров (ОВС) на основе ВБР.

Важнейшим этапом на пути создании системы встроенного контроля конструкций из ПКМ является интеграция ОВС в структуру материала конструкции на стадии изготовления. Для правильного размещения ОВС в конструкции подготавливается шаблон с разметкой, отражающий топологию в соответствии с конструкторской документацией на деталь (рис. 1).



Рис. 1. Подготовка шаблона для выкладки оптоволоконных сенсоров

В соответствии с подготовленным шаблоном ОВС интегрируются в конструкцию, при этом вывод осуществляется через поверхность детали.

Для защиты зоны ввода-вывода используются гибкие фторопластовые трубки, предохраняющие ОВС от разрушения или критического перегиба при изготовлении и/или эксплуатации детали. Собранный заготовка пакета слоев препрега с интегрированными ОВС представлена на рис. 2.



Рис. 2. Заготовка трехслойной детали с интегрированными ОВС

Выводы ОВС необходимо располагать горизонтально по всей длине, фиксируя высокотемпературной клейкой лентой к антиадгезионной пленке. Собранный пакет формируется в автоклаве по штатному режиму, характерному для данного композита.

Исследования по формированию зоны ввода/вывода ОВС в деталях из ПКМ показали, что для обеспечения максимальной вероятности выживаемости ОВС должны размещаться в конструкции с учетом ее механической обработки, при этом топология ОВС должна исключать резкие перегибы волокон во избежание снижения уровня полезного сигнала и механического повреждения ОВС.

#### СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННЫХ ИСТОЧНИКОВ И ЛИТЕРАТУРЫ

1. **Федотов М.Ю.** *Авиационные материалы и технологии*. 2015. № 1 (34). С. 71–80.
2. **Каблов Е.Н., Сиваков Д.В., Гуляев И.Н. и др.** *Все материалы. Энциклопедический справочник*. 2010. № 3. С. 10–15.
3. **Федотов М.Ю., Шиёнок А.М., Мухаметов Р.Р., Гуляев И.Н.** Исследование границы раздела полимерных матриц с оптическими световодами в информкомпозиатах // *Вопросы материаловедения*. 2017. № 1 (в печати).

## ФОРМИРОВАНИЕ И ИЗУЧЕНИЕ МОНОКРИСТАЛЛИЧЕСКИХ УГЛЕРОДНЫХ СТРУКТУР

Хорьков К.С., Малеев А.В., Кочуев Д.А., Прокошев В.Г.

Владимирский государственный университет им. А.Г. и Н.Г. Столетовых,  
Владимир, Россия  
e-mail: freeod@mail.ru

В работе рассмотрены методы формирования и изучения микро- и наноструктур при воздействии ультракоротких лазерных импульсов на углеродные мишени при низких температурах. Зарегистрированы углеродные кристаллы при воздействии фемтосекундного лазерного излучения на пирографит и стеклоуглерод в среде жидкого азота.

По сравнению с традиционными методами синтеза при высоком давлении и температурах, предлагаемый метод заключается в использовании интенсивного лазерного излучения с ультракороткой длительностью, что позволяет достичь локальных условий в области воздействия, достаточных для изменения фазового состава материала [1, 2]. Процессы, сопровождающиеся быстрым возрастанием температуры и давления, а также быстрым их уменьшением, являются сильно нестационарными. В этом случае трудно говорить о фазовой диаграмме углерода, которая имеет смысл только для равновесных состояний. При режимах воздействия, сопровождающихся подповерхностным перегревом вещества, инициирующим фазовый взрыв, возможно образование промежуточного жидкого состояния. Анализ превращений углерода в этом случае может быть проведен в рамках его стандартной фазовой диаграммы, как совокупности стационарных состояний с малым временем жизни [3]. Другой механизм такого расплава может быть связан с воздействием электронных компонент среды, легко возбуждаемых фемтосекундным лазерным излучением, на кристаллическую структуру твердой мишени в целом. В этом случае процесс может развиваться уже на больших временных интервалах. С целью установления структуры полученных на поверхности подложки углеродных кристаллов предлагается сопоставление внешней формы полученных образцов с совокупностью многогранников, построенных методом послойного роста [4] для различных модификаций сверхтвердого углерода, рассчитанных энергетически [5].

### СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННЫХ ИСТОЧНИКОВ И ЛИТЕРАТУРЫ

1. **Khorkov K., Abramov D., Kochuev D. et al.** *Physics Procedia*. 2016. V. 83. P. 182–187.
2. **Abramov D., Arakelian S., Kochuev D. et al.** *Nanosystems: physics, chemistry, mathematics*. 2016. V. 7. N 1. P. 220–225.
3. **Pan B., Xiao J., Li J. et al.** *Science advances*. 2015. V. 1. N 9. P. e1500857.
4. **Малеев А.В., Шутов А.В.** Модель послойного роста разбиений, упаковок и графов. Владимир: ВГГУ. 2011. 107 с.
5. **Ivanovskii A.L.** *Journal of Superhard Materials*. 2013. V. 35. N 1. P. 1–14.

## ПРИМЕНЕНИЕ МЕТОДА ДТА ПРИ РАЗРАБОТКЕ МОДЕЛЬНОЙ ТЕХНОЛОГИИ КАРБОНИЗАЦИИ ГИДРАТЦЕЛЛЮЛОЗНЫХ ВОЛОКОН

Черненко Д.Н., Грудина И.Г., Щербакова Т.С.

АО «Научно-исследовательский институт конструкционных материалов  
на основе графита «НИИграфит», Москва, Россия  
e-mail: onizsky@mail.ru

При разработке модельной технологии карбонизации гидратцеллюлозных волокон были проведены сопоставительные исследования процессов превращения ГЦ-волокон разных периодов производства с целью выявления различия их структурно-чувствительных свойств и оценки пригодности волокон современного производства в качестве исходного сырья для получения карбонизованной (как прекурсора) и графитированной ткани. Исследования проводили методом дифференциального термического анализа (ДТА) и последующего сопоставительного анализа дериватографических кривых.

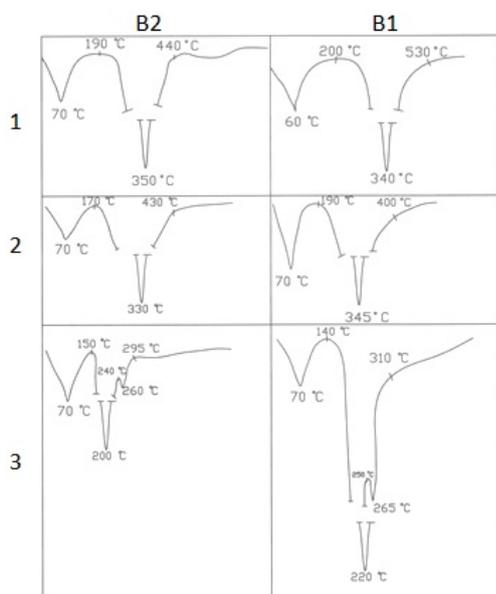


Рис. 1. ДТА процесса пиролиза светлогорских волокон при карбонизации в лабораторных условиях: 1 – суровые ткани; 2 – ткани, подвергнутые предварительной обработке; 3 – ткани, пропитанные в растворе катализатора и высушенные

При постановке модельного эксперимента были использованы волокна Светлогорского завода разных периодов производства. Волокна раннего производства изготавливались из белой целлюлозы хвойных пород древесины Байкальского целлюлозного комбината (В1), а волокна, производимые в настоящее время – из бразильской целлюлозы (В2), но изготавливаемые по тому же технологическому регламенту с коррекцией отдельных параметров. Результаты экспериментов представлены на термограммах рис. 1.

Близость механизмов пиролиза, выявленная в результате сопоставительного исследования процессов пиролиза ГЦ-волокон В2 и В1, подвергнутых предварительной обработке и нанесению катализатора карбонизации, позволяет прогнозировать возможность создания технологического процесса получения графитированной ткани с повышенными физико-механическими показателями на основе ГЦ-волокна текущего

производства Светлогорского завода искусственных волокон.

Результаты проведенных экспериментов показали действенность примененной методики оценки ГЦ-волокон с различной структурой для применения в качестве исходного сырья в процессе получения УВ.

Метод ДТА применяли и в дальнейшем исследовании влияния различных предварительных отделочных операций на ход пиролиза ГЦ-волокна.

Из данных ДТА возможно получить значение основных кинетических параметров процесса термического превращения.

Сущность методики заключается в следующем. Снимают дериватограмму образца вискозной нити (рис. 2) и строят зависимость потери массы (кривые 1<sup>1</sup> и 1<sup>2</sup> на рис. 3) и скорости потери массы от температуры (кривые 2<sup>1</sup> и 2<sup>2</sup> на рис. 3). На

указанных кривых отмечают точки начала ( $T_H$ ), максимума ( $T_S$ ) и окончания ( $T_K$ ) основного превращения вискозного волокна (кривая 2 на рис. 3).

Найденный интервал температуры между началом ( $T_H$ ) и концом ( $T_K$ ) основного терморазложения образца разбивают на участки по 10 °С. По зависимости на кривой 1 рис. 3 находят величину потери массы  $x$  при определённых температурах ( $x_H, x_S, x_K$ ). При температуре  $T_S$  находят долю непрореагировавшего вещества  $C_S = \frac{x_K - x_S}{x_K - x_H}$ . По величине  $C_S$  из табл. 1 находят показатель степени  $n$  (который имеет физический смысл эффективного порядка реакции термодеструкции волокна).

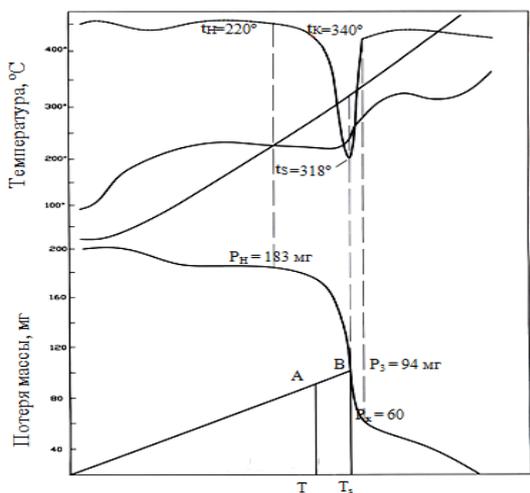


Рис. 2. Дериватограмма карбонизации вискозного волокна после ТВО

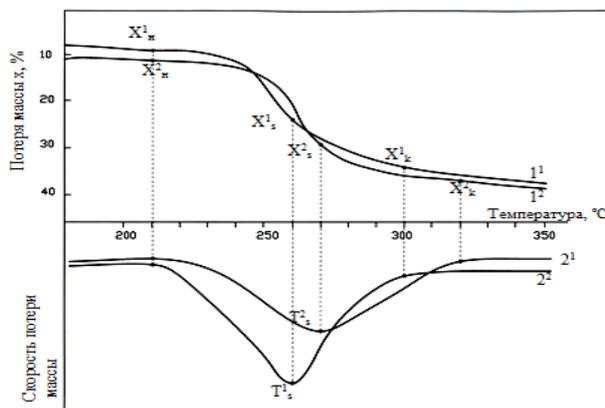


Рис. 3. Зависимость потери и скорости потери массы от температуры карбонизации светлогорского ГЦ-волокна, подвергнутого ТВО (1) и твердого волокна (2)

Таблица 1

**Взаимосвязь показателя эффективного порядка реакции ( $n$ ) термодеструкции вискозного волокна и текущей доли непрореагировавшего вещества ( $C_S$ )**

|       |       |       |       |       |       |       |       |       |       |       |       |
|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
| $n$   | 0,1   | 0,25  | 0,30  | 0,333 | 0,35  | 0,50  | 0,666 | 0,75  | 1,0   | 1,5   | 2,0   |
| $C_S$ | 0,078 | 0,158 | 0,179 | 0,191 | 0,198 | 0,250 | 0,296 | 0,317 | 0,368 | 0,440 | 0,500 |

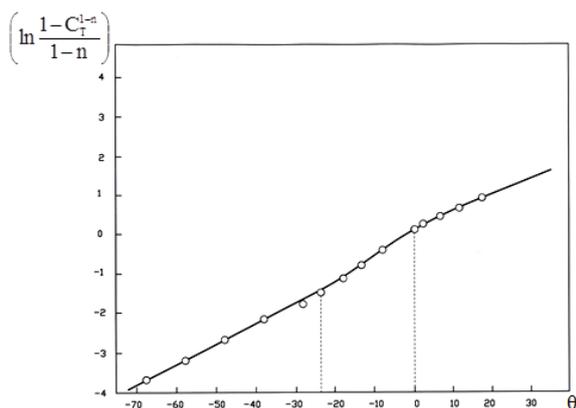


Рис. 4. Зависимость логарифма эффективного порядка реакции термодеструкции вискозного волокна ( $\ln \frac{1-C_T^{1-n}}{1-n}$ ) от отклонения температуры разложения от температуры его наивысшей скорости ( $\theta$ )

При текущих температурах от  $T_H$  до  $T_K$  (через каждые 10 °С) находят  $C_T$  текущее по формуле:

$$C_T = \frac{x_K - x_T}{x_K - x_H},$$

где  $x_T$  – потеря массы, найденная по дериватограмме при текущей температуре.

Отклонение текущей температуры  $T_T$  от  $T_S$  есть  $\theta = T_T - T_S$ . По найденным значениям  $\theta$  строится график зависимости ( $\ln \frac{1-C_T^{1-n}}{1-n}$ ) от  $\theta$  (рис. 4).

По точкам перегиба на кривой зависимости ( $\ln \frac{1-C_T^{1-n}}{1-n}$ ) от  $\theta$  находят точку 1:  $\theta_1 = T_1 - T_S$ , точку 2:  $\theta_2 = T_2 - T_S$ , точку 3:  $\theta_3 = T_3 - T_S$  и определяют по

разности  $T_x = T_S - \theta_x$  температуру  $T_1$  – температуру перехода стадии дегидратации в стадию деполимеризации при пиролизе вискозного волокна;  $T_2$  – температуру перехода стадии деполимеризации в стадию дециклизации и  $T_3$  – температуру конца дециклизации и начала ароматизации.

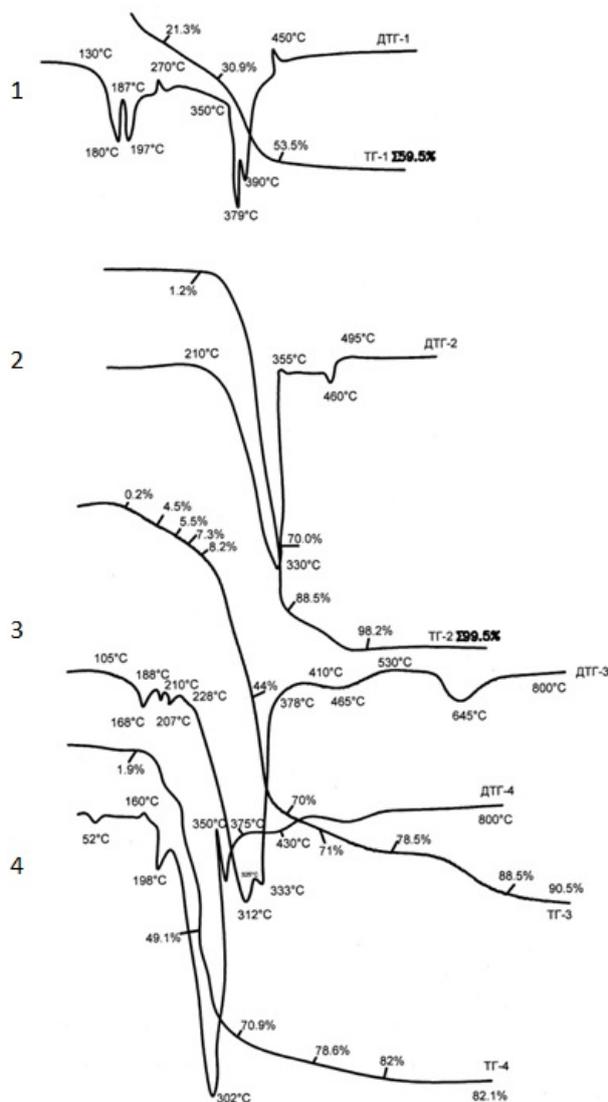


Рис. 5. Термогравиметрия соединений-компонентов катализатора и ГЦ-волокон:  
 1 – диаммоний фосфат (сухой порошок);  
 2 – хлористый аммоний (сухой порошок);  
 3 – хлористый аммоний + диаммоний фосфат (смесь сухих порошков);  
 4 – выпаренная смесь хлористого аммония и диаммоний фосфата

Характер изменения текстуры волокна под действием ТВО определяли рентгеноструктурным методом. Степень ориентации волокна оценивали по параметру  $\varphi/2$ . Текстурограммы получали на аппарате УРС-60 при  $\text{CuK}_2$ -излучении. Отражение регистрировалось на плоской плёнке камеры РКСО. Фотометрировалась линия (002), то есть измерялось распределение её интенсивности в меридиональном направлении.

Степень текстурированности  $\varphi/2$  вычислялась по полуширине текстурной кривой.

Выбор катализатора карбонизации делался также с применением метода ДТА. Сопоставление хода кривых, температурные интервалы разложения и потери массы компонентов катализаторов, их композиций, волокна без катализаторов и с катализаторами позволяет сделать выбор в пользу наиболее подходящего для определенного типа волокна катализатора карбонизации (рис. 5, табл. 2).

Таблица 2

Термогравиметрические характеристики пиролиза ГЦ-волокон, компонентов катализатора карбонизации ГЦ-волокон с катализатором

| Наименование компонентов и обработанных волокон | Характеристики процесса пиролиза        |  |   |                                     |   |  |
|---|---|--|---|-------------------------------------|---|--|
|   | термоинтервал основной потери массы, °C | t максимальной скорости потери массы, °C | Σ потеря массы в основном термоинтервале, % | 2-ой термоинтервал потери массы, °C | t 2-го экстремума скорости потери массы, °C | потеря массы после пиролиза до 800 °C, % |
| Исходное ГЦ-волокно                             | 225–445                                 | 350                                      | 85,3  | 445–800                             | –   | 92,1                                     |
| Исходное ГЦ-волокно после ТВО                   | 200–420                                 | 343                                      | 75,0  | 140–800                             | –   | 85,4                                     |
| ГЦ-волокно с катализатором (ХА + ДАФ)           | 180–280                                 | 207; 227                                 | 46,7  | 280–800                             | –   | 64,3                                     |
| ГЦ-волокно с катализатором (Б + ДАФ)            | 260–420                                 | 298                                      | 50,0  | 420–800                             | –   | 64,5                                     |
| Порошок буры                                    | 43–200                                  | 105; 143                                 | 28,2  | 200–800                             | –   | 39,1                                     |

|  |         |                       |      |         |          |      |
|--|---------|-----------------------|------|---------|----------|------|
| ХА порошок                                     | 210–335 | 330                   | 70,0 | 35–495  | 460      | 99,5 |
| ХА-осадок                                      | 210–355 | 330                   | 70,0 | 355–495 | 460      | 99,5 |
| ДАФ порошок                                    | 130–460 | 180; 197; 379;<br>390 | 53,5 | 460–800 | –        | 59,5 |
| ГЦ-волокно с катализатором (Б + ДАФ + ХГ + ХА) | 210–415 | 274                   | 48,7 | 415–800 | –        | 64,3 |
| ХА + ДАФ смесь порошков                        | 168–378 | 312                   | 70,0 | 378–800 | 465; 645 | 90,5 |
| ХА + ДАФ выпаренный осадок                     | 168–515 | 302                   | 74,9 | 515–680 | 602      | 82,1 |
| Б + ДАФ смесь порошков                         | 39–510  | 83; 142; 184;<br>345  | 41,6 | 510–800 | –        | 41,9 |
| Б + ДАФ выпаренный осадок                      | 57–525  | 57; 87; 215;<br>330   | 20,3 | 525–800 | –        | 20,8 |

## ИССЛЕДОВАНИЕ ВОЗМОЖНОСТИ ПРИМЕНЕНИЯ УГЛЕРОДНЫХ НАНОТРУБОК В КАЧЕСТВЕ ЭЛЕКТРОДОВ В СУПЕРКОНДЕНСАТОРАХ

Чичкань А.С.<sup>1</sup>, Чесноков В.В.<sup>2,1</sup>, Пузынин А.В.<sup>1</sup>, Исмагилов З.Р.<sup>2,1</sup>

<sup>1</sup>Институт углехимии и химического материаловедения ФИЦ УУХ СО РАН,  
Кемерово, Россия;

<sup>2</sup>Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН, Новосибирск, Россия  
e-mail: AlexCsh@yandex.ru

В настоящее время суперконденсаторы широко используются в силовой электронике и гибридных электромобилях. Основные преимущества суперконденсаторов – это значительно меньшее время, требуемое на перезарядку и на порядки большее количество выдерживаемых циклов заряда-разряда [1]. Основное отличие суперконденсатора от аккумулятора заключается в том, что накопление и отдача электрической энергии происходит не за счет электрохимических реакций, как в аккумуляторе, а за счет двойного электрического слоя (ДЭС) формирующегося на развитой поверхности электродов конденсатора. Рабочее напряжение большинства суперконденсаторов находится в пределах 1,2–2,5 В. Они хорошо выдерживают кратковременные перегрузки по напряжению.

Суперконденсаторы с активированным углем в качестве активного материала, являются самыми распространенными из-за их низкой стоимости, высокой ёмкости и стабильности при длительном циклировании [2]. Высокопористые углеродные материалы используются в качестве электродного материала благодаря их высокой площади поверхности и электрохимической стабильности; чаще всего применяются углеродные материалы с площадью поверхности (1500–2000 м<sup>2</sup>/г). В таких устройствах накопление заряда электростатическое и ионы электролита обратимо адсорбируются в ДЭС структуры электрода из пористого углерода.

В настоящей работе была исследована возможность применения однослойных углеродных нанотрубок, модифицированных азотом, в качестве электродов в суперконденсаторах. Модификация поверхности азотом проводилась при обработке УНТ в среде 60% NH<sub>3</sub>/C<sub>2</sub>H<sub>4</sub> при температурах 600 °С и 700 °С.

Были проведены исследования с использованием щелочного и кислотного электролитов. Измерение электродных характеристик проводилось методом циклической вольтамперометрии на измерительно-питающем устройстве «ИПУ-1» в интервале от –1 до 1 В в интервале от –1 до 1 В при разных скоростях развертки потенциала: 10, 20, 30, 40 мВ/с. При исследовании углеродных композитов использовалась симметричная конструкция ячейки. Электроды СК массой 12,5 мг, приготавливались из смеси 80% масс. УНТ и 20% масс. ацетиленовой сажи. Далее в полученный порошок добавляли несколько капель водного раствора KOH (6М), либо H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (1М) и помещали полученную суспензию в ячейку СК, где медленно сдавливали специальными графитовыми цилиндрами – токоприемниками.

Результаты экспериментов в кислотном электролите H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (1М) показали, что значение удельной емкости для углеродных нанотрубок допированных азотом (N-УНТ 600 °С) при различных скоростях сканирования ниже чем, значение удельной емкости исходных углеродных нанотрубок. По-видимому, это связано с тем, что углеродный слой, образующийся при модификации на поверхности УНТ при температуре 600 °С, плохо окристаллизован и недостаточно проводит ток.

Наблюдается значительный рост значения удельной емкости для углеродных нанотрубок допированных азотом (N-УНТ 700 °С) в кислотном электролите H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (1М). Это связано с тем, что на электродах (N-УНТ) происходят два процесса:

образование двойного электрического слоя (ДЭС) и фарадеевский, во всем интервале напряжений от  $-1$  до  $+1$  В, обуславливающие большую удельную энергию по сравнению с конденсатором, в котором имеет место только ДЭС (УНТ).

Результаты экспериментов в щелочном электролите показали, что допирование азотом МУНТ приводит к уменьшению удельной емкости образцов.

*Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда (проект № 15-13-10043).*

#### СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННЫХ ИСТОЧНИКОВ И ЛИТЕРАТУРЫ

1. <http://www.akkolab.ru/ru/specialization/all-carbon-supercapacitor.html>.
2. **Рычагов А.Ю. и др.** *Электрохимическая энергетика*. 2012. Т. 12. № 4. С. 167–180.

## ПОЛУЧЕНИЕ ПОРИСТЫХ УГЛЕРОДНЫХ МАТЕРИАЛОВ ТЕРМОЛИЗОМ ЦИНКСОДЕРЖАЩИХ МЕТАЛЛ-ОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

Чувиков С.В., Клямкин С.Н., Сидоров А.А., Шмелев М.А.

Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, Москва, Россия  
e-mail: sergey.chuvikov@gmail.com

Пористые углеродные материалы ввиду больших значений удельной поверхности, электропроводности и химической стабильности имеют широкую область применения в качестве сорбентов, в процессах газоразделения, в электрохимии и катализе. При этом характер пористой структуры углеродной матрицы является определяющим в их физико-химических свойствах. Одним из эффективных способов, позволяющих регулировать количество и размер пор получаемых углеродных материалов, является темплатный метод, в котором структура углеродной матрицы задается исходным соединением. Особенность этого метода состоит в сложности полном удалении темплата, а затем и растворителя, из пор образованного материала. Альтернативным методом может быть карбонизация непористых цинксодержащих металл-органических координационных соединений (МОКС), в которых пористая структура формируется за счет испарения наноразмерных включений цинка и зависит от состава исходных МОКС и условий их термолиза.

В качестве исходных соединений в данной работе были использованы: 1,10-фенантроленовый комплекс 2-нафтоата цинка (II); тетрагидрат 1-нафтоата цинка (II); 1,2-диамин-бензиловый комплекс 1-нафтоата цинка (II). Все материалы были исследованы методами ДСК и РФА, а полученные углеродные материалы дополнительно проанализированы при помощи КР спектроскопии и криосорбцией азота. На основе результатов ДСК была предложена 3-х стадийная схема термической обработки МОКС: полимеризация соединения (180–250 °С), карбонизация органической части (500 °С) и восстановление и испарение цинка (900 °С). Такая обработка позволила увеличить выход углеродного материала в 4 раза по сравнению с одностадийным нагревом. Данные РФА, а также расположение G и D-полос на спектрах КР позволяют отнести полученные материалы к классу стеклоуглеродных. Удельная поверхность полученных образцов имела значения до 850 м<sup>2</sup>/г с суммарным объемом пор до 0,48 см<sup>3</sup>/г. При этом установлено, что удельная поверхность определяется атомным соотношением Zn/Cв исходных соединениях, а микропористость с параметрами термической обработки.

# ИССЛЕДОВАНИЕ СТАДИЙ МЕХАНИЗМА ОБРАЗОВАНИЯ КАРБИДА КРЕМНИЯ В ПРОЦЕССЕ СИЛИЦИРОВАНИЯ УГЛЕРОДНЫХ МАТЕРИАЛОВ

Швецов А.А., Бардин Н.Г., Бубненко И.А., Кошелев Ю.И.

АО «Научно-исследовательский институт конструкционных материалов  
на основе графита «НИИГрафит», Москва, Россия  
e-mail: alexshvezcov@gmail.com

При жидкофазном силицировании углеродных материалов как теоретическое, так и большое практическое значение имеет понимание механизма образования карбида кремния. Во-первых, образование кристаллов карбида кремния в расплаве кремния приводит к перекрытию пор и прекращению поступления кремния вглубь заготовки. Вследствие этого существует оптимальное соотношение скоростей пропитки и карбидообразования [1], которое определяется многими факторами: температурой, временем, темпом нагрева, скоростью растекания кремния по углероду, скоростью зародышеобразования и роста кристаллов карбида. В свою очередь зародышеобразование и рост кристаллов зависят от скорости взаимодействия кремния с углеродом, коэффициента диффузии углерода через кремний и карбид кремния и скоростью растворения карбида кремния в кремнии.

Во-вторых, образование кристаллов карбида кремния сопровождается интенсивным тепловыделением, которое вызвано тремя экзотермическими тепловыми эффектами: выделением теплоты смачивания при быстром уменьшении величины удельной свободной поверхностной энергии со значений  $\sigma_{т-г}$  до минимальных значений  $\sigma_{т-ж}$ ; выделением теплоты растворения при насыщении углерода расплавом, а также тепловыделением при образовании карбида кремния.

В-третьих, сильное влияние на процесс карбидообразования может оказывать состав газовой фазы внутри печи и как следствие – на границах раздела: графит–газ, кремний–газ. Кремнийсодержащие компоненты газовой фазы могут реагировать с графитом с образованием SiC при температуре меньшей температуры ликвидуса кремния и изменить свойства поверхности графита [2].

Поэтому цель настоящей работы состояла в исследовании возможности перехода в расплав микрогруппировок углерода, определении основных стадий механизма образования карбида кремния при жидкофазном силицировании углеродных материалов с различной надкристаллитной структурой и уточнении механизма зародышеобразования.

В качестве объектов исследования были выбраны стеклоуглеродные материалы с температурами получения СУ 1300 °С и СУ 2000 °С; ПУ и квазимонокристалл графита. Все материалы практически не имеют открытой пористости и обладают различной степенью анизотропии и совершенства кристаллической структуры.

Образование зародышей карбида кремния может происходить, во-первых, за счет гомогенной нуклеации из пересыщенного раствора углерода в кремнии, во-вторых, путем гетерогенной нуклеации на микрогруппировках углерода в расплаве кремния, в-третьих, посредством поверхностной диффузии атомов кремния как по графеновым слоям, так и по дефектным участкам межкристаллитных границ. Экспериментальным путем доказано наличие в расплаве Si микрогруппировок углерода при исследовании структуры капли расплава в контакте со стеклоуглеродом СУ 1300 и СУ 2000.

Установлено, что основными стадиями процесса образования карбида кремния являются: взаимодействие углерода с кремнием путем растворения в кремнии атомарного углерода и перехода в расплав микрогруппировок углерода, гомогенное и

гетерогенное зародышеобразование на микрогруппировках мелких кристаллов карбида кремния – поликристаллического 1-го слоя карбида кремния; зарождение на границе раздела 1-го поликристаллического слоя карбида кремния и кремния зародышей 2-го слоя отдельных кристаллов карбида кремния, их рост за счет диффузии атомов углерода через 1-й поликристаллический слой и диффузии атомов углерода через кремний, находящийся в зазорах между мелкими кристаллами; процессы рекристаллизации как 1-го, так и 2-го карбидного слоев.

Возможность поверхностной диффузии атомов кремния по участкам углеродной структуры подтверждается экспериментальными данными по силицированию пироуглерода с температурой обработки 2100 °С, который практически не имеет открытой пористости. Микроструктура силицированного ПУ 2100 полностью идентична исходной структуре, что практически невозможно было бы наблюдать при атомарном растворении данного материала в кремнии. Вероятность опережающей диффузии атомов кремния перед границей раздела расплав кремния–углерод подтверждается значительным содержанием Si в твердой углеродной частице, из которых состоит углеродная основа для последующей жидкофазной пропитки. Содержание Si в частицах находится в пределах 7,1–8,3 масс. % по данным энергоэмиссионного анализа, проведенного на электронном микроскопе Phenom ProX.

Результаты исследования микроструктуры карбидного слоя на квазинокристалле графита показали, что карбидный слой имеет явно выраженную слоистую структуру. Это, вероятно, обусловлено переходом в расплав крупных структурных фрагментов углерода при взаимодействии квазинокристалла с жидким кремнием.

Показано, что толщина карбидного слоя максимальна для призматической плоскости ПУ 2100 – 11,8 мкм и минимальна для базисной плоскости – 4,4 мкм. Для неупорядоченных форм углерода, имеющих большое количество призматических плоскостей вследствие малых размеров о.к.р. также характерны большие значения толщины карбидного слоя по сравнению с графитом: кокс фенольной смолы – 7,2 мкм, кокс пековый ОАО «Северсталь» – 7,1 мкм, среднезернистый графит со степенью графитации 0,55–5,9 мкм. Вероятно данное различие связано с тем, что для перехода в расплав атома углерода с призматической плоскости необходим разрыв 2-х  $\sigma$ -связей, а для аналогичного процесса с базисной плоскости – 3-х  $\sigma$ -связей. То есть диффузионный поток атомов углерода с призматической плоскости более интенсивный, чем с базисной.

Выводы:

1. Установлено, что процесс нуклеации карбида кремния может осуществляться как в твердой фазе путем атомарной поверхностной диффузии кремния, так и в жидкой фазе из микрогруппировок углерода.

2. Показано, что основными стадиями процесса карбидообразования при жидкофазном силицировании являются: образование мелких кристаллов карбида кремния и их последующая перекристаллизация в жидкой фазе с образованием более крупных кристаллов.

3. Выявлено, что толщина карбидного слоя на призматической и базисной плоскости углерода отличается в 2,7 раза.

#### СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННЫХ ИСТОЧНИКОВ И ЛИТЕРАТУРЫ

1. **Тарабанов А.С., Костиков В.И.** Силицированный графит. М.: Metallurgy. 1977. С. 158–159.
2. **White J. F., Ma L., Forwald K., Sichen D.** *Metallurgical and materials transactions B*. 2014. V. 45. N 1. P. 150 (doi:10.1007/s11663-013-9947-0).

**РАЗРАБОТКА ТЕХНОЛОГИИ  
ТЕПЛОИЗОЛИРУЮЩИХ КОМПОЗИЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ  
С ИЗВЕСТНЫМ КОЭФФИЦИЕНТОМ ТЕПЛОПРОВОДНОСТИ  
НА ОСНОВЕ МОДЕЛИ ЛУЧИСТОГО ПЕРЕНОСА ТЕПЛА**

Эйсмонт З.В., Бучнев Л.М., Вербец Д.Б., Сергеев Д.В.

АО «Научно-исследовательский институт конструкционных материалов  
на основе графита «НИИграфит», Москва, Россия  
e-mail: zeysmont@niigrafit.org

Волокнистые теплоизоляционные материалы в настоящее время являются одними из самых востребованных на рынке теплоизоляционных материалов для высокотемпературных вакуумных печей. Необходимость получения материала с заранее известным коэффициентом теплопроводности обуславливает изучение процесса теплопереноса в данных теплоизоляционных системах.

Для построения математической модели коэффициента лучистого переноса тепла в волокнистом (зернистом) материале была взята элементарная ячейка (рис. 1).

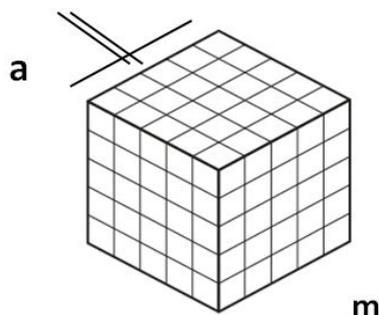


Рис. 1. Трехмерная структура распределения углеродного скелета в волокнистой теплоизоляционной системе:  $a$  – толщина слоя,  $m$  – количество слоев,  $3m$  взаимопересекающихся слоев

В данной работе приводятся формулы для расчета лучистой составляющей эффективной теплопроводности:

$$\lambda_{\text{луч}} = \frac{4\sigma\varepsilon_{\text{пр}}T^3}{m+1}, \quad (1)$$

где  $\sigma$  – постоянная Больцмана,  $\varepsilon_{\text{пр}}$  – приведенная степень черноты материала,  $T$  – абсолютная температура;

$$3ma - 3(ma)^2 + (ma)^3 = K_v, \quad (2)$$

$$m = \frac{1 + \sqrt[3]{K_v - 1}}{a}, \quad (3)$$

где  $K_v$  – доля объема занятого веществом пористого материала;

$$K_v = \frac{\rho}{\rho_0}, \quad (4)$$

где  $\rho$  – плотность пористого материала,  $\rho_0$  – плотность вещества материала.

Параметром, существенно влияющим на значение величины лучистой теплопроводности, является размер зерна. В случае использования в качестве наполнителя углеродного волокна определяющим размером будет диаметр, тогда уравнение для расчета лучистой теплопроводности (1) принимает следующий вид:

$$\lambda_{\text{изл}} = \frac{2\pi\sigma\varepsilon_{\text{пр}}r}{1 + \sqrt[3]{K_v - 1}} T^3. \quad (5)$$

Так как толщина слоя  $a$  равна

$$a = \frac{\pi}{2} r, \quad (6)$$

где  $r$  – радиус филамента углеродного волокна.

В случае использования зернистого наполнителя, например, сажи, уравнение (1) преобразуется в следующее равенство:

$$\lambda_{\text{изл}} = \frac{16\sigma\varepsilon_{\text{пр}}r}{3(1+\sqrt[3]{K_{\text{в}}-1})} T^3. \quad (7)$$

Так как толщина слоя  $a$  равна

$$a = \frac{4}{3}r, \quad (8)$$

где  $r$  – радиус зерна сажи.

Уравнения (5) и (7) являются расчетными уравнениями для лучистой составляющей теплопроводности для волокнистых и зернистых материалов соответственно.

Таким образом, данная модель определяет значение коэффициента теплопроводности материала, высчитанное из величины размера зерна наполнителя. Учитывая условия эксплуатации углеродного композиционного материала и беря во внимание задачи будущего изделия, первое требование к продукту будет высокое содержание пор в материале, так как наименьшим значением теплопроводности обладает воздух. С другой стороны, к будущему изделию также предъявляются требования по прочности, что ограничивает пористость структуры. Помимо этого материал также должен быть удобен в эксплуатации и обслуживании, его производство должно быть экологически чистым, а себестоимость изделия минимальна. В процессе разработки технологического регламента изготовления изделия, должны быть учтены особенности производства высокопористых углеродных материалов, а стадии оптимизированы для уменьшения производственных затрат.

Отличными теплоизоляционными свойствами обладают материалы на основе углеродного (температура обработки 1000 °С) или графитированного (температура обработки до 3000 °С) волокна (войлок, фетр, ткани). Эти материалы дешевле и эффективнее, чем металлические экраны, а их изоляционная способность выше, чем у дисперсного материала (сажи). Кроме того, экраны из войлока и фетра легко режутся ножом или ножницами, поэтому из них можно легко и быстро изготовить теплоизоляцию нужных форм и размеров.

В качестве порообразующего компонента с маленьким коксовым остатком после температурной обработки изделия в виде дисперсной среды была выбрана недорогая по стоимости древесная мука. В качестве связующего углеродного наполнителя (рубленной углеродной ткани) с древесной мукой была взята сухая фенолформальдегидная смола (пудербакелит), коксовый остаток которой составляет порядка 50%.

Принципиальная схема изготовления изделия представлена на блок-схеме (рис. 2).

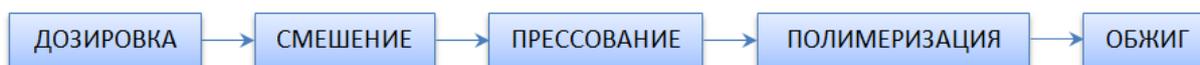


Рис. 2. Блок-схема производства волокнистого теплоизолирующего композиционного материала

Рассмотрим последовательно по ходу производственных операций, физические процессы, лежащие в их основе и оказывающие влияние на структуру конечного изделия.

Подготовленные и дозированные материалы подвергают смешению. Для равномерного распределения сыпучих материалов наиболее приемлем метод «сухого» смешения, именно поэтому в составе разрабатываемых плит марки ТЕИЗ-УВ присутствует не жидкая фенолформальдегидная смола, а её «сухой» аналог – пудербакелит. Уже в процессе смешения компонентов происходит уплотнение материала, приводящее к увеличению её однородности. Наиболее эффективно процесс

идет при выполнении этих операций в специальных смесильных машинах. При изготовлении изделий формование и окончательное уплотнение материала осуществляются при прессовании. Дальнейшие стадии технологического процесса заключаются в температурной обработке материала, последовательно идущие стадии полимеризации и обжига сформованных изделий. В зависимости от свойств исходной шихты (состава и процентного содержания компонентов), условий стадий переработки изделия (время смешения, степень измельчения компонента), а также максимальной термообработки, значение коэффициента теплопроводности можно изменять в значительном диапазоне, ориентируясь на желаемые свойства конечного продукта.

Сравнение экспериментальных значений теплопроводности материала теплоизоляционных плит марки ТЕИЗ-УВ с аналогичными расчетными величинами подтверждают адекватность модели. А возможность прогнозировать динамику изменения коэффициента теплопроводности от условий стадий технологического процесса, способствует увеличению качества изделий, уменьшению количества производственного брака за счет системы постоянного мониторинга качества промежуточных продуктов.

## КОМПОЗИЦИОННЫЕ ПОКРЫТИЯ С ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИ ДИСПЕРГИРОВАННЫМ ГРАФИТОМ

Юдина Т.Ф., Братков И.В., Ершова Т.В., Мельников А.Г.

Ивановский государственный химико-технологический университет, Иваново, Россия  
e-mail: yudina@isuct.ru

Ранее нами были проведены исследования по осаждению композиционных электрохимических покрытий из электролитов с добавками коллоидных растворов оксида графита полученного из окисленного или терморасширенного графита [1].

Технология получения коллоидных растворов заключалась в механохимической активации окисленных и терморасширенных графитов с последующей ультразвуковой обработкой в водной среде. В результате образовывались растворы с размером частиц порядка 75–130 нм, значением дзета-потенциала –20...–25 мВ и максимальным содержанием дисперсной фазы – 0,5 г/л. Такие низкоконцентрированные коллоидные растворы не давали возможность исследовать влияние больших количеств дисперсной фазы на свойства покрытий: при введении значительного объема коллоида, наблюдалось разбавление электролитов для осаждения матрицы, а, следовательно, и возникновение практически неконтролируемых дополнительных факторов влияния.

В данной работе в качестве добавки ультрадисперсной графитовой фазы в электролиты при осаждении композиционных покрытий использовали коллоидные растворы электрохимически диспергированного терморасширенного графита.

Ультрадисперсную графитовую фазу получали из фольги терморасширенного графита с помощью электрохимического диспергирования в серной кислоте [2]. Получаемый порошок подвергали ультразвуковой обработке в водной среде при охлаждении на ледяной бане. Мощность излучения составляла 4 Вт/мл, время обработки 1 час. Для увеличения выхода нанодисперсной фазы, стабилизации коллоидных частиц, а также увеличения электропроводности коллоидного раствора, перед УЗ-обработкой корректировали рН среды до рН = 12 с помощью 25-% раствора  $\text{NH}_4\text{OH}$ . Не разбившиеся при УЗ-обработке частицы отделяли от коллоидного раствора центрифугированием. Концентрация дисперсной фазы в образующемся коллоидном растворе составляла 1,0–5,0 мг/мл. Данный метод получения коллоидных растворов имеет сразу несколько преимуществ по сравнению с используемым ранее: простота, меньшее время получения, выход частиц составляет до 90%, не требуется применение агрессивных реагентов и, кроме того, предоставляется возможность контролировать степень окисления частиц дисперсной фазы.

В качестве растворов для осаждения матрицы использовали сернокислые электролиты никелирования и цинкования.

Установлено, что влияние ультрадисперсной фазы на поляризацию при осаждении композиционных покрытий из исследуемых электролитов носит сложный характер и зависит от концентрации дисперсной фазы. Введение дисперсной фазы в небольших количествах приводит к заметному облегчению процесса, а при дальнейшем повышении содержания коллоидной добавки в электролите поляризация вновь возрастает. На рисунке приведена структура поверхности цинковых покрытий, полученных из раствора с содержанием коллоида 0,1 г/л (а) и 0,2 г/л (б).

Видно, что с увеличением содержания в электролите дисперсной фазы осадки снижается средний размер кристаллов осаждаемого металла, наблюдаются включения с меньшим атомным номером, средний размер включений составляет 200–300 нм. Количество таких включений в осадке растет с увеличением концентрации дисперсной фазы. Поверхность покрытий при этом становится менее шероховатой. Аналогичная

зависимость наблюдается и при осаждении композиционных покрытий на никелевой матрице. Включение частиц дисперсной фазы в состав цинкового покрытия подтверждается элементным анализом, результаты которого представлены в табл. 1.



Рис. Микрофотографии СЭМ композиционных покрытий на основе цинковой матрицы, увеличение 8500×

Таблица 1

Элементный состав композиционного покрытия

| Элемент | Содержание, масс % в образце (а) | Содержание, масс % в образце (б) |
|---------|----------------------------------|----------------------------------|
| Zn      | 94,14                            | 90,62                            |
| O       | 3,74                             | 6,87                             |
| C       | 1,13                             | 1,32                             |
| Fe      | 0,99                             | 1,2                              |
| Сумма   | 100                              | 100                              |

Включение ультрадисперсной фазы оказывает влияние на коррозионное поведение покрытий. В табл. 2 приведены данные о коррозионной активности покрытий, полученных из исследуемых электролитов без добавок и композиционных покрытий из электролитов, содержащих коллоидную добавку, полученную предложенным выше способом. Видно, что скорость коррозии снижается особенно существенно для цинковых покрытий.

Таблица 2

Показатели электрохимической коррозии композиционных покрытий в 0,5М NaCl

| Покрытие     | $E_{корр}$ , мВ | $i_{корр}$ , мкА/см <sup>2</sup> | $K_{Г}$ · 10 <sup>-3</sup> , мм/год |
|--------------|-----------------|----------------------------------|-------------------------------------|
| Ni БД        | -321            | $13,4 \cdot 10^{-3}$             | 0,145                               |
| Ni + 0,1 г/л | -383            | $9,9 \cdot 10^{-3}$              | 0,106                               |
| Ni + 0,2 г/л | -360            | $2,3 \cdot 10^{-3}$              | 0,024                               |
| Zn БД        | -995            | 2,0                              | 3,001                               |
| Zn + 0,1 г/л | -952            | $8,0 \cdot 10^{-5}$              | 0,001                               |
| Zn + 0,2 г/л | -991            | $4,2 \cdot 10^{-3}$              | 0,063                               |

СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННЫХ ИСТОЧНИКОВ И ЛИТЕРАТУРЫ

1. Ершова Т.В., Юдина Т.Ф., Братков И.В. *Изв. вузов. Химия и хим. технология*. 2014. Т. 57. Вып. 5. С. 8–10.
2. Su C.-Y., Lu A.-Y., Xu Y. et al. *ACS Nano*. 2011. V. 5. N 3. P. 2332–2339 (DOI: 10.1021/nn200025p).

**ОСОБЕННОСТИ НАМАГНИЧЕННОСТИ И ТЕПЛОЕМКОСТИ  
МОНОКРИСТАЛЛИЧЕСКОГО СИНТЕТИЧЕСКОГО ТЕННАНТИТА  $\text{Cu}_{12}\text{As}_4\text{S}_{13}$   
В ДИАПАЗОНЕ ТЕМПЕРАТУР ОТ 2 ДО 350 К**

**Ярославцев А.А.**

Технологический институт сверхтвердых и новых углеродных материалов,  
Москва, Троицк, Россия  
e-mail: yaroslavzevalex@gmail.com

Одним из перспективных объемных функциональных материалов для термоэлектрических устройств являются материалы с структурой тетраэдрита, которые широко распространены. На одном из таких материалов с общей формулой  $\text{Cu}_{12-x}\text{M}_x\text{Sb}_4\text{S}_{13}$ , где  $\text{M} = \text{Fe}, \text{Co}, \text{Ni}, \text{Mn}, \text{Zn}$ , достигнут коэффициент Зеебека равный 1,13. Такие свойства обуславливаются низкой электропроводностью ввиду наличия изолированных электронных структурных особенностей [1]. В работе представлено влияние изменения кристаллической структуры синтетического теннантита  $\text{Cu}_{12}\text{As}_4\text{S}_{13}$  изовалентного аналога тетраэдрита, на намагниченность и теплоемкость.

Температурные зависимости магнитной восприимчивости измерены на СКВИД магнитрометре в магнитных полях 1, 10, 35, 70 кЭ в диапазоне температур от 4 до 350 К. Теплоемкость измерена в диапазоне температур от 2 до 350 К. Структурные исследования монокристалла проводились при комнатной температуре и при 100 К.

На полученных температурных зависимостях для намагниченности, наблюдаются отклонения от нормального хода, в диапазоне температур от 100 до 140 К. Данное аномальное поведение показывает уменьшение количества парамагнитных центров в структуре с понижением температуры. Зависимость теплоемкости от температуры обладает характерным максимумом при  $T \sim 290$  К и аномальным поведением при  $T \sim 140$  К.

Данные особенности физических свойств могут быть связаны с перескакиванием электронов между позициями меди  $\text{Cu(I)}$  до появления критической температуры, при которой происходит «заморозка» подобных перескакиваний [2], или возникновение сверхструктуры с удвоенным периодом решетки [3].

**СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННЫХ ИСТОЧНИКОВ И ЛИТЕРАТУРЫ**

1. **Heo J., Laurita G., Muir S, Subramanian M.A., Keszler D.A.** *Chem. Mater.* 2014. V. 26. N 6. P. 2047–2051.
2. **Nasonova D.I., Presniakov I.A., Sobolev A.V., Verchenko V.Yu., Tsirlin A.A., Wei Z., Dikarev E.V., Shevelkov A.V.** *J. Solid State Chem.* 2016. V. 235. P. 28–35.
3. **Tanaka H.I., Suekuni K., Umeo K., Takabatake T.** *J. Phys. Soc. Jpn.* 2016. V. 85. N 1. P. 014703.

## АВТОРСКИЙ УКАЗАТЕЛЬ

|                  |                               |                  |                        |
|------------------|-------------------------------|------------------|------------------------|
| Абатуров А.Л.    | 14, 118                       | Зайцев И.В.      | 26                     |
| Агеева Е.А.      | 16                            | Захарова Е.С.    | 47                     |
| Алексеев А.М.    | 18                            | Зеленовский П.С. | 129                    |
| Алексенко В.О.   | 19                            | Иванов А.В.      | 49                     |
| Анаников В.П.    | 115                           | Иванова Е.В.     | 51                     |
| Андреев М.Н.     | 72                            | Иванова Л.Р.     | 19                     |
| Андрейков Е.И.   | 53                            | Исаенко С.И.     | 139                    |
| Аношкин А.Н.     | 62                            | Исмагилов З.Р.   | 150                    |
| Бабушкин А.Н.    | 129                           | Исмагилов Р.Р.   | 85                     |
| Бардин Н.Г.      | 153                           | Кабак А.С.       | 53                     |
| Барков Л.А.      | 79                            | Кадыров К.У.     | 105                    |
| Бейлина Н.Ю.     | 21, 100, 143                  | Калашник А.В.    | 55                     |
| Бирюков В.П.     | 94, 96                        | Калашник Н.А.    | 55                     |
| Бланк В.Д.       | 42, 74, 111, 120,<br>131, 133 | Каменский Д.Л.   | 131                    |
| Богданов А.С.    | 23                            | Караева А.Р.     | 16, 30, 76,<br>92, 111 |
| Богданов Д.Г.    | 23                            | Карпов А.П.      | 57                     |
| Бондаренко С.А.  | 25                            | Кашарина Л.А.    | 137                    |
| Бормашов В.С.    | 120, 131                      | Кашкина Л.В.     | 38, 59                 |
| Боровский Г.В.   | 26                            | Квашнин А.Г.     | 60                     |
| Братков И.В.     | 158                           | Квашнин Г.М.     | 102                    |
| Бредихина А.С.   | 30                            | Квашнин Д.Г.     | 78                     |
| Бубненко И.А.    | 105, 107, 153                 | Квашнина О.П.    | 60                     |
| Бутюго М.Д.      | 32                            | Квашнина Ю.А.    | 60                     |
| Бучнев Л.М.      | 155                           | Ким В.П.         | 137                    |
| Бьядовский Т.Т.  | 72                            | Кириченко А.Н.   | 111                    |
| Вербец Д.Б.      | 155                           | Кисельков Д.М.   | 14, 62, 118            |
| Волков А.П.      | 120                           | Клеусов Б.С.     | 63                     |
| Волкова Я.Ю.     | 129                           | Клямкин С.Н.     | 152                    |
| Воронов В.А.     | 137                           | Колодкевич Ю.И.  | 65                     |
| Галкин А.С.      | 131                           | Кольцова Т.С.    | 127                    |
| Гареев А.Р.      | 143                           | Корниенко Л.А.   | 19                     |
| Геллер М.М.      | 137                           | Корнилов Д.Ю.    | 44, 67, 147            |
| Герасимов В.Ф.   | 43, 44                        | Корнилов Н.В.    | 120                    |
| Гладких Е.В.     | 32                            | Костиков В.И.    | 68                     |
| Грубова А.А.     | 34, 119                       | Кочнева В.О.     | 135                    |
| Грудина И.Г.     | 146                           | Кочуев Д.А.      | 145                    |
| Губин С.П.       | 44, 137                       | Кошелев Ю.И.     | 153                    |
| Динисламова Л.А. | 135                           | Кубрак К.В.      | 72                     |
| Доронин М.А.     | 36, 133                       | Кудряшов А.В.    | 34                     |
| Дудаков В.Б.     | 43, 44                        | Кузнецов М.С.    | 120, 131, 133          |
| Емельянова Т.Ю.  | 38, 59                        | Кульницкий Б.А.  | 30, 74, 111            |
| Ерохин С.В.      | 40                            | Лазарева Е.С.    | 30, 76                 |
| Ершова Т.В.      | 158                           | Ларионов К.В.    | 78                     |
| Жарченкова М.И.  | 42                            | Латфулина Ю.С.   | 79                     |
| Жёлудев С.И.     | 133                           | Лвин Н.В.        | 81                     |
| Жукова Е.А.      | 16, 92                        | Лобанов С.В.     | 83                     |
| Журавлев В.В.    | 43, 44, 137                   | Макаров С.В.     | 23                     |
| Зай Я.Л.         | 46, 81                        | Максимова Н.В.   | 49                     |

|                   |                         |                     |                                 |
|-------------------|-------------------------|---------------------|---------------------------------|
| Малеев А.В.       | 145                     | Пузынин А.В.        | 150                             |
| Малыхин С.А.      | 85                      | Ральченко В.Г.      | 86                              |
| Маркова И.Ю.      | 47, 90                  | Рычагов А.Ю.        | 137                             |
| Мартьянов А.К.    | 86                      | Рязанова А.И.       | 125                             |
| Маслеников И.И.   | 88                      | Самодурова М.Н.     | 79                              |
| Маслов А.Л.       | 47, 90                  | Сафаров Л.Ф.        | 53                              |
| Мельников А.Г.    | 158                     | Седов В.С.          | 86                              |
| Мордкович В.З.    | 16, 30, 76,<br>92, 111  | Сергеев Д.В.        | 155                             |
| Морозов А.В.      | 88                      | Сидоров А.А.        | 152                             |
| Москалев И.В.     | 14, 118                 | Скворцова А.Н.      | 127                             |
| Мурина А.С.       | 94, 96                  | Слободинюк А.И.     | 62                              |
| Мье М.М.          | 98, 104                 | Соколовский Д.Н.    | 129                             |
| Мяснянкина В.В.   | 55                      | Соломоник И.Г.      | 16                              |
| Насибулин А.В.    | 100                     | Сорокин Б.П.        | 25, 102                         |
| Нгуен Дык Ань     | 19                      | Сорокин П.Б.        | 25, 40, 60,<br>78, 111          |
| Негинский Е.А.    | 26                      | Стебелева О.П.      | 38, 59                          |
| Николаев А.И.     | 135                     | Стояновская А.Д.    | 107                             |
| Новоселов А.С.    | 102                     | Тарелкин С.А.       | 120, 131                        |
| Ножкина А.В.      | 68                      | Терентьев С.А.      | 36, 120, 131, 133               |
| Носухин С.А.      | 133                     | Терентьева В.Б.     | 135                             |
| Ньен Ч.Ч.         | 81, 104                 | Тетерук Д.В.        | 120                             |
| Образцов А.Н.     | 18, 85                  | Ткачев С.В.         | 44, 137                         |
| Образцова Е.А.    | 85                      | Толочко О.В.        | 127                             |
| Овчинникова М.С.  | 105, 107                | Уляшев В.В.         | 139                             |
| Орехов А.С.       | 85                      | Урванов С.А.        | 92                              |
| Отт О.С.          | 26                      | Усеинов А.С.        | 141                             |
| Павленко А.В.     | 119                     | Федоров И.А.        | 83                              |
| Павлов С.Г.       | 131                     | Федотов М.Ю.        | 143                             |
| Пальянов Ю.Н.     | 109                     | Хачикян Е.А.        | 26                              |
| Панин С.В.        | 19                      | Хижняк С.А.         | 143                             |
| Паньков А.М.      | 111                     | Хомич А.А.          | 86                              |
| Парницкий А.М.    | 113                     | Хорьков К.С.        | 145                             |
| Пенцак Е.О.       | 115                     | Чадаев Н.Н.         | 34                              |
| Пережогин И.А.    | 30, 74, 111             | Чеблакова Е.Г.      | 63                              |
| Перфилов С.А.     | 42, 117                 | Чеглаков А.В.       | 137                             |
| Петраковская Э.А. | 38, 59                  | Черненко Д.Н.       | 146                             |
| Петров А.В.       | 21, 100                 | Чернозатонский Л.А. | 60                              |
| Петровых А.П.     | 14, 118                 | Чесноков В.В.       | 150                             |
| Петрунин Е.Ю.     | 119                     | Чичкань А.С.        | 150                             |
| Пешнев Б.В.       | 135                     | Чувииков С.В.       | 152                             |
| Плотников В.А.    | 23                      | Швецов А.А.         | 153                             |
| Подгорный Д.А.    | 51                      | Шешин Е.П.          | 34, 46, 81, 83,<br>98, 104, 119 |
| Поздняков А.А.    | 42                      | Шипунов Г.С.        | 62                              |
| Полушин Н.И.      | 44, 47, 90,<br>105, 107 | Шмелев М.А.         | 152                             |
| Поляков С.Н.      | 133                     | Щербакова Т.С.      | 146                             |
| Пономарев О.В.    | 125                     | Эйсмонт З.В.        | 155                             |
| Попов М.Ю.        | 111                     | Юдина Т.Ф.          | 158                             |
| Приходько Д.Д.    | 120, 131                | Якобсон Б.И.        | 40                              |
| Прокошев В.Г.     | 145                     | Ярославцев А.А.     | 160                             |
| Прокудин С.В.     | 123                     | Hübers H.-W.        | 131                             |