ОДИННАДЦАТАЯ МЕЖДУНАРОДНАЯ КОНФЕРЕНЦИЯ

УГЛЕРОД:

ФУНДАМЕНТАЛЬНЫЕ ПРОБЛЕМЫ НАУКИ, МАТЕРИАЛОВЕДЕНИЕ, ТЕХНОЛОГИЯ

СБОРНИК ТЕЗИСОВ ДОКЛАДОВ

2018

УГЛЕРОДНОЕ ОБЩЕСТВО

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

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

СБОРНИК ТЕЗИСОВ ДОКЛАДОВ

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

ОРГАНИЗАТОРЫ И СПОНСОРЫ

Министерство образования и науки Российской Федерации

Российский фонд фундаментальных исследований

ФГБНУ «Технологический институт сверхтвердых
и новых углеродных материалов»

ЗАО «УНИХИМТЕК»

АО «Научно-исследовательский институт конструкционных материалов
на основе графита «НИИграфит»

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

Московский государственный университет им. М. В. Ломоносова

АО «ВНИИАЛМАЗ»

Сборник тезисов докладов Одиннадцатой Международной конференции «Углерод: фундаментальные проблемы науки, материаловедение, технология». Москва, Троицк: Тровант, 2018 – 558 с.

ISBN 978-5-89513-434-4

СОСТАВ

Организационного комитета по проведению 11-й Международной конференции «Углерод: фундаментальные проблемы науки, материаловедение, технология»

Сопредседатели:

БЛАНК Владимир Давыдович	–	д.ф.-м.н., Президент Общероссийской общественной организации специалистов в области углерода и углеродных материалов «Углеродное общество», ФГБНУ ТИСНУМ, г. Москва, 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 Организационного комитета:

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. Москва, г. Троицк
ГРУЗИНОВА Елена Николаевна	–	Департамент науки и технологий Минобрнауки РФ, г. Москва
ДУДОЧКИН Владимир Евгеньевич	–	глава городского округа Троицк в г. Москве
ЗОРИН Сергей Владимирович	–	исполнительный директор ООО «Завод углеродных и композиционных материалов» (ООО «ЗУКМ»), г. Челябинск
КОМИССАР Олег Николаевич	–	к.т.н., заместитель генерального директора по науке и развитию ОНПП «Технология», г. Обнинск
КОСТИКОВ Валерий Иванович	–	чл.-корр. РАН, член Правления Общероссийской общественной организации специалистов в области углерода и углеродных материалов «Углеродное общество», НИТУ «МИСиС», г. Москва
ЛИХОЛОБОВ Владимир Александрович	–	чл.-корр. РАН, д.х.н., профессор, научный руководитель ФГБУН ИППУ СО РАН, член Правления Общероссийской общественной организации специалистов в области углерода и углеродных материалов «Углеродное общество», заместитель председателя Президиума СО РАН, г. Омск

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
МОРДКОВИЧ Владимир Зальманович	–	д.х.н., профессор, заведующий отделом ФГБНУ ТИСНУМ, г. Москва, г. Троицк
ПАРХОМЕНКО Юрий Николаевич	–	д.ф.-м.н., профессор, научный руководитель АО «Гиредмет», г. Москва
ФИЛОНОВ Михаил Рудольфович	–	д.т.н., профессор, проректор по науке и инновациям, НИТУ «МИСИС», г. Москва
ЧОБАНЯН Владимир Аршалуйсович	–	академик РАРАН, АО «Петровский НЦ «Фугас», г. Москва

СОСТАВ

Программного комитета по проведению 11-й Международной конференции «Углерод: фундаментальные проблемы науки, материаловедение, технология»

Сопредседатели:

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

Члены Программного комитета:

БУБНЕНКОВ Игорь Анатольевич	–	д.т.н., АО «НИИграфит», г. Москва
БУЛЫЧЕВ Борис Михайлович	–	д.х.н., Химический факультет МГУ им. М. В. Ломоносова, г. Москва
ИОНОВ Сергей Геннадьевич	–	к.ф.-м.н., ЗАО «Унихимтек», г. Москва
НОЖКИНА Алла Викторовна	–	д.т.н., АО «ВНИИАЛМАЗ», г. Москва

СОДЕРЖАНИЕ

Альбуков К.А., Мальцева А.О., Варламова Т.В.
ВЫРАЩИВАНИЕ УГЛЕРОДНЫХ НАНОТРУБОК НА ПОВЕРХНОСТИ УГЛЕРОДНОГО ВОЛОКНА 26

Ананьина О.Ю., Яновский А.С.
КВАНТОВО-ХИМИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ ПРОЦЕССОВ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ АТОМОВ И МОЛЕКУЛ КИСЛОРОДА С ПОВЕРХНОСТЬЮ АЛМАЗА С(100)-2×1 28

Андрейков Е.И., Захарова Г.С., Пузырев И.С., Киселькова Д.М.
СТРУКТУРА И СВОЙСТВА УГЛЕРОДА И КОМПОЗИТОВ ОКСИД МЕТАЛЛА–УГЛЕРОД, СИНТЕЗИРОВАННЫХ ПИРОЛИЗОМ ГЛИЦЕРОЛАТОВ МЕТАЛЛОВ 30

Аникеева И.В., Арбузов А.Б., Тренихин М.В., Кряжев Ю.Г.
СИНТЕЗ УГЛЕРОДНЫХ МАТЕРИАЛОВ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ МЕХАНОАКТИВИРОВАННОГО ДЕГИДРОХЛОРИРОВАНИЯ ПОЛИВИНИЛХЛОРИДА 32

Анненков М.Р., Львова Н.А.
ВЛИЯНИЕ ТОЧЕЧНЫХ ДЕФЕКТОВ В ГРАФЕНЕ НА ЭНЕРГЕТИЧЕСКИЕ ПАРАМЕТРЫ АДСОРБЦИИ ЧАСТИЦ 35

Асанов И.П., Макотченко В.Г., Даниленко А.М.
ВЛИЯНИЕ СТЕПЕНИ РАСЩЕПЛЕНИЯ ГРАФИТА НА СОСТАВЫ И СВОЙСТВА ЕГО СОЕДИНЕНИЙ 37

Асанов И.П., Асанова Т.И., Макотченко В.Г.
ИССЛЕДОВАНИЕ СВОЙСТВ АМИНОФТОРИДОВ ГРАФИТА И МАЛОСЛОЙНОГО ГРАФЕНА 39

Аунг Х.В., Шешин Е.П., Хлаинг В.З.
ПОЛУЧЕНИЕ УГЛЕРОДНЫХ ВОЛОКНИСТЫХ МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ ПОЛИАКРИЛОНИТРИЛЬНОГО ВОЛОКНА 42

Баграмов Р.Х., Серебряная Н.Р., Кульницкий Б.А., Пережогин И.А., Скрылёва Е.А., Бланк В.Д.
СИНТЕЗ ПРИ ВЫСОКИХ ДАВЛЕНИЯХ НАНОЧАСТИЦ Fe_3C и Fe_3N, ПОКРЫТЫХ УГЛЕРОДНЫМИ ОБОЛОЧКАМИ 44

Барбин Н.М., Дан В.П., Терентьев Д.И., Алексеев С.Г.
ТЕРМОДИНАМИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ НАГРЕВАНИЯ ФУЛЛЕРЕНОВ C_{60} В ИНЕРТНОЙ СРЕДЕ 47

Бардин Н.Г., Бубненков И.А., Кошелев Ю.И., Швецов А.А., Макаров Н.А., Чеблакова Е.Г.
ОСОБЕННОСТИ ПОЛУЧЕНИЯ КАРБИДОКРЕМНИЕВЫХ ПОКРЫТИЙ НА УУКМ СИЛИЦИРОВАНИЕМ ИЗ ПАРОВОЙ ФАЗЫ 49

Баскакова К.И., Гребёнкина М.А., Седельникова О.В., Окотруб А.В.
ИССЛЕДОВАНИЕ ДИЭЛЕКТРИЧЕСКОЙ ПРОНИЦАЕМОСТИ ПОЛИМЕРНЫХ КОМПОЗИТОВ НА ОСНОВЕ УГЛЕРОДНЫХ СТРУКТУР, ПОЛУЧЕННЫХ ЭЛЕКТРОДУГОВЫМ МЕТОДОМ 53

Баухман Рэй Г.
БОЛЕЕ СИЛЬНЫЕ, БЫСТРЫЕ И МОЩНЫЕ ИСКУССТВЕННЫЕ МЫШЦЫ И ВОЛОКНА 56

Бейлина Н.Ю.
ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ ОСОБЕННОСТИ ПЕРЕРАБОТКИ УГЛЕВОДОРОДНОГО СЫРЬЯ РАЗЛИЧНОЙ ПРИРОДЫ В УГЛЕРОДНЫЕ МАТЕРИАЛЫ И ИЗДЕЛИЯ 58

Беликов Р.С., Сенченко В.Н.
ЛИНЕЙНОЕ ТЕРМИЧЕСКОЕ РАСШИРЕНИЕ ПИРОГРАФИТА В ОБЛАСТИ ПРЕДПЛАВЛЕНИЯ 61

Беляева Л.С., Валинурова Э.Р.
СОСТАВ, СВОЙСТВА КАРБЕНОВ НЕФТЯНОГО ВОЛОКНООБРАЗУЮЩЕГО ПЕКА 64

Бирюков В.П., Мурина А.С., Мурин С.В.
ТЕМПЕРАТУРНАЯ АКТИВАЦИЯ ПАН-ВОЛОКНА В ПРОЦЕССЕ ТЕРМОСТАБИЛИЗАЦИИ ПРИ ПОЛУЧЕНИИ УГЛЕРОДНЫХ ВОЛОКОН 66

Богданов А.С., Богданов Д.Г., Макаров С.В., Плотников В.А.
МЕХАНИЧЕСКИЕ И ТЕПЛОВЫЕ СВОЙСТВА ДЕТОНАЦИОННЫХ НАНОАЛМАЗОВ СПЕЧЕННЫХ ПРИ ВЫСОКИХ ТЕМПЕРАТУРАХ И ДАВЛЕНИЯХ 70

Бондаренко М.Г., Доронин М.А., Терентьев С.А.
ИЗУЧЕНИЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ ЕДИНИЧНОГО ЛАЗЕРНОГО ИМПУЛЬСА С АЛМАЗНОЙ ПОВЕРХНОСТЬЮ 72

Бондаренко С.А., Ларионов К.В., Евдокимов И.А., Хайруллин Р.Р., Сорокин П.Б.
ОСОБЕННОСТИ МЕХАНИЧЕСКИХ СВОЙСТВ НАНОСТРУКТУРИРОВАННЫХ КОМПОЗИТОВ НАНОУГЛЕРОД-Al 74

Бредихина А.С., Кульницкий Б.А., Пережогин И.А., Попов М.Ю., Бланк В.Д.
ИССЛЕДОВАНИЯ МЕТОДАМИ ЭЛЕКТРОННОЙ МИКРОСКОПИИ УГЛЕРОДНЫХ НАНОТРУБОК ПОСЛЕ ОБРАБОТКИ ДАВЛЕНИЕМ 75

Бубненков И.А., Кошелев Ю.И., Степарева Н.Н., Швецов А.А., Бардин Н.Г., Полушин Н.И., Овчинникова М.С.
ОСНОВНЫЕ СТАДИИ МЕХАНИЗМА ОБРАЗОВАНИЯ КАРБИДА КРЕМНИЯ ПРИ ЖИДКОФАЗНОМ СИЛИЦИРОВАНИИ УГЛЕРОДНЫХ МАТЕРИАЛОВ 77

Бубненков И.А., Кошелев Ю.И., Степарева Н.Н., Швецов А.А., Бардин Н.Г., Полушин Н.И., Овчинникова М.С.
СТРУКТУРА МИКРОГРУППИРОВОК УГЛЕРОДА КОЛЛОИДНОГО РАЗМЕРА В РАСПЛАВАХ НИКЕЛЯ И КРЕМНИЯ 80

Букина А.И., Трусова Е.А., Кириченко А.Н., Галкин А.С.,
Ашмарин А.А., Яровая О.В., Вартанян М.А., Абрамчук С.С.
**СИНТЕЗ ГИБРИДНЫХ НАНОСТРУКТУР
НА ОСНОВЕ ГРАФЕНА И ОКСИДОВ АЛЮМИНИЯ И ЦЕРИЯ** 84

Букунов К.А., Чеченин Н.Г.
**ИЗМЕНЕНИЕ МОРФОЛОГИИ МАССИВА МНОГОСТЕННЫХ
УГЛЕРОДНЫХ НАНОТРУБОК ВДОЛЬ НАПРАВЛЕНИЯ РОСТА** 87

Буреев О.А., Жидков М.В., Колобов Ю.Р., Лигачева Е.А.,
Лигачев А.Е., Потемкин Г.В., Имаметдинов Э.Ш.
**ВЛИЯНИЕ ПЛАЗМЕННЫХ ПОТОКОВ
НА СВОЙСТВА ПОВЕРХНОСТИ ПИРОГРАФИТА** 89

Валинурова Э.Р., Мустафин А.Г., Фокина Е.О.,
Кожанова А.А., Мустафин И.А., Судакова О.М.
**КАТАЛИТИЧЕСКИЙ КРЕКИНГ ТЯЖЕЛЫХ НЕФТЯНЫХ ОСТАТКОВ
С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ НАНОКАТАЛИЗАТОРОВ** 91

Валинурова Э.Р., Кожанова А.А., Фокина Е.О., Фазылова Г.Ф.
**МОДИФИЦИРОВАННЫЕ УГЛЕРОДНЫЕ ВОЛОКНА.
ИСПОЛЬЗОВАНИЕ ИХ ДЛЯ ИЗВЛЕЧЕНИЯ МЕТАЛЛОВ
И ОРГАНИЧЕСКИХ ПРИМЕСЕЙ ИЗ ВОДНЫХ СРЕД** 93

Василец В.Н., Шульга Ю.М.
**ВОССТАНОВЛЕНИЕ ОКСИДА ГРАФЕНА
ВАКУУМНЫМ УЛЬТРАФИОЛЕТОВЫМ ИЗЛУЧЕНИЕМ** 95

Вербец Д.Б., Бучнев Л.М., Самойлов В.М., Бубненков И.А.,
Степарёва Н.Н., Николаева А.В.
**ВЛИЯНИЕ ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНОЙ ОБРАБОТКИ
И ГАЗОВОЙ СРЕДЫ НА КРИСТАЛЛИЧЕСКУЮ СТРУКТУРУ
И СВОЙСТВА ВЫСОКОМОДУЛЬНЫХ УГЛЕРОДНЫХ ВОЛОКОН
НА ОСНОВЕ ПОЛИАКРИЛОНИТРИЛА** 97

Вервикишко Д.Е., Кочанова С.А., Долженко А.В., Школьников Е.И.
**РАЗРАБОТКА И ВНЕДРЕНИЕ ВЫСОКОЭФФЕКТИВНЫХ
АКТИВИРОВАННЫХ УГЛЕЙ ДЛЯ СУПЕРКОНДЕНСАТОРОВ** 101

Вервикишко П.С., Шейндлин М.А.
**ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ
ПЛАВЛЕНИЯ ГРАФИТА ПРИ ДАВЛЕНИЯХ ДО 6 КБАР** 103

Вервикишко П.С., Шейндлин М.А.
**КОНДЕНСАЦИЯ ЖИДКОГО УГЛЕРОДА
ИЗ ПАРА ПРИ ДАВЛЕНИИ СВЫШЕ 50 МПа** 105

Виноградов М.М., Дедов А.В., Забиров А.Р.,
Рязанцев В.А., Федорович С.Д., Ягов В.В.
**ВЛИЯНИЕ УГЛЕРОДИСТОГО ПОКРЫТИЯ
ПОВЕРХНОСТИ НА КИПЕНИЕ ЖИДКОСТЕЙ** 108

Герасимов В.Ф., Баграмов Р.Х., Журавлёв В.В., Прохоров В.М.
ВОЗМОЖНОСТИ УПРАВЛЕНИЯ ТЕПЛОПРОВОДНОСТЬЮ МЕДИ И ЕЁ СПЛАВОВ ВВЕДЕНИЕМ АЛМАЗНЫХ ПОРОШКОВ 111

Гладких Е.В., Кравчук К.С., Русаков А.А., Прокудин С.В.
ИССЛЕДОВАНИЕ ВЯЗКО-УПРУГИХ СВОЙСТВ ПОЛИМЕРНЫХ МАТЕРИАЛОВ МЕТОДОМ ИНСТРУМЕНТАЛЬНОГО ИНДЕНТИРОВАНИЯ В ИНТЕРВАЛЕ ТЕМПЕРАТУР ОТ +5 ДО +60 ГРАДУСОВ 114

Голованов А.В., Бормашов В.С., Трощиев С.Ю., Лупарев Н.В., Буга С.Г., Бланк В.Д.
ИЗГОТОВЛЕНИЕ ТВЁРДЫХ ИММЕРСИОННЫХ МИКРОЛИНЗ ИЗ СИНТЕТИЧЕСКОГО АЛМАЗА МЕТОДОМ ФОТОЛИТОГРАФИИ И РЕАКТИВНОГО ИОННОГО ТРАВЛЕНИЯ ДЛЯ ИССЛЕДОВАНИЯ NV-ЦЕНТРОВ 116

Голубев Е.А., Мартиросян О.В., Кузьмин Д.В., Исаенко С.И.
ТРАНСФОРМАЦИЯ СТРУКТУРЫ И ЭЛЕКТРОПРОВОДНОСТИ УГЛЕРОДА ИЗ ПРИРОДНЫХ ТВЕРДЫХ БИТУМОВ ПРИ НИЗКОВАКУУМНОМ НАГРЕВЕ 120

Горбушко Л.А., Пережогин И.А., Кульницкий Б.А., Овсянников Д.А., Попов М.Ю., Бланк В.Д.
ОБРАЗОВАНИЕ ЛУКОВИЧНЫХ СТРУКТУР НИТРИДА БОРА В УСЛОВИЯХ ВЫСОКОГО ДАВЛЕНИЯ 122

Городецкий Д.В., Самусов И.А., Гусельников А.В., Булушева Л.Г., Окотруб А.В.
СИНТЕЗ УГЛЕРОДНЫХ ГИБРИДНЫХ СТРУКТУР МЕТОДОМ ПЛАЗМОХИМИЧЕСКОГО ОСАЖДЕНИЯ ИЗ ГАЗОВОЙ ФАЗЫ 124

Горончаровская И.В., Поцхверия М.М., Евсеев А.К., Иванова К.В.
АДСОРБЦИЯ КЛОЗАПИНА НА ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИ МОДИФИЦИРОВАННОМ АКТИВИРОВАННОМ УГЛЕ ФАС 126

Грубова А.А., Наделяев И.А., Шешин Е.П.
РАЗРАБОТКА КАТОДОЛЮМИНЕСЦЕНТНЫХ ЛАМП УФ-ДИАПАЗОНА НА ОСНОВЕ АВТОКАТОДОВ ИЗ УГЛЕРОДНЫХ МАТЕРИАЛОВ 129

Данилов Е.А., Самойлов В.М., Тимощук Е.И., Пономарева Д.В., Николаева А.В.
ПОЛУЧЕНИЕ СИНТАКТИЧЕСКИХ УГЛЕРОДНЫХ ПЕН С РЕГУЛИРУЕМЫМИ ПАРАМЕТРАМИ ПОРИСТОЙ СТРУКТУРЫ И ФИЗИЧЕСКИМИ СВОЙСТВАМИ НА ОСНОВЕ МЕТОДА ТЕМПЛАТНОЙ КАРБОНИЗАЦИИ 131

Данилов Е.А., Дмитриева В.С., Николаева А.В., Пономарева Д.В., Самойлов В.М.
ФОРМИРОВАНИЕ ТОНКИХ ПРОВОДЯЩИХ ПЛЕНОК НА ОСНОВЕ ГРАФЕНОПОДОБНЫХ И МЕТАЛЛИЧЕСКИХ НАНОЧАСТИЦ МЕТОДОМ ЛЕНГМЮРА-БЛОДЖЕТТ 134

Демин В.А., Чернозатонский Л.А.
ТЕОРЕТИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ НАНОСЕТОК НА ОСНОВЕ БИГРАФЕНА С УГЛОМ МУАРА Θ = 30° 137

Денисов В.Н., Маврин Б.Н., Кириченко А.Н., Денисов В.В.,
Поляков С.Н., Кузнецов М.С., Терентьев С.А., Бланк В.Д.
ХАРАКТЕРИЗАЦИЯ ЛЕГИРОВАННЫХ БОРОМ АЛМАЗОВ КОМБИНАЦИОННЫМ РАССЕЯНИЕМ СВЕТА НА КОЛЕБАТЕЛЬНЫХ И ЭЛЕКТРОННЫХ СОСТОЯНИЯХ 140

Дигуров Р.В., Доронин М.А., Тереньтев С.А.
ВЛИЯНИЕ РАЗМЕРНОГО ИЗНОСА ШЛИФОВАЛЬНОГО КРУГА НА ПЛОСКОСТНОСТЬ АЛМАЗНЫХ ПЛАСТИН 144

Дмитриев А.В., Кульницкий Б.А.
ОКИСЛИТЕЛЬНОЕ НАНОСТРУКТУРИРОВАНИЕ ТОНКИХ ПЛЕНОК КАМЕННОУГОЛЬНОГО ПЕКА 146

Драчев А.И., Поташев С.И., Попова Н.А.,
Степанов Г.В., Стороженко П.А.
ГРАФЕНОВЫЙ МАТЕРИАЛ И ЕГО СВОЙСТВА 149

Дударев В.И., Тимошенко Ю.С., Дударева Г.Н.
СОРБЦИОННЫЕ СВОЙСТВА УГЛЕРОДНЫХ АДСОРБЕНТОВ ПО ОТНОШЕНИЮ К ИОНАМ ЖЕЛЕЗА (II) 151

Екимов М.С., Тамбовцева Ю.А., Строкова Н.Е.
СИНТЕЗ И ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА N-O-ЗАМЕЩЁННЫХ МАЛОСЛОЙНЫХ ГРАФИТОВЫХ ФРАГМЕНТОВ 153

Елецкий А.В., Абусаиф Н., Бочаров Г.С., Уваров А.В., Федорович С.Д.
ПОВЕРХНОСТНОЕ МОДИФИЦИРОВАНИЕ МЕТАЛЛОВ В РЕЗУЛЬТАТЕ ПОКРЫТИЯ НАНОУГЛЕРОДНЫМ МАТЕРИАЛОМ С ПОСЛЕДУЮЩИМ ВЫСОКОИНТЕНСИВНЫМ ОБЛУЧЕНИЕМ 155

Елисеев Н.Н., Серебряная Н.Р., Кульницкий Б.А.,
Буга С.Г., Бланк В.Д.
СИНТЕЗ ТВЕРДОЙ КЕРАМИКИ НА ОСНОВЕ НИТРИДА И БОРИДА АЛЮМИНИЯ ПРИ ВЫСОКОМ ДАВЛЕНИИ И ВЫСОКОЙ ТЕМПЕРАТУРЕ 158

Елфимчев С., Беккерман А., Кравчук Т., Хоффман А.
ПОЛИКРИСТАЛЛИЧЕСКИЕ АЛМАЗНЫЕ ПЛЕНКИ, ЛЕГИРОВАННЫЕ АЗОТОМ И ФОСФОРОМ ДЛЯ ТЕРМОЭМИССИОННОГО ПРЕОБРАЗОВАТЕЛЯ 161

Елшина Л.А., Мурадымов Р.В., Елшина В.А., Вовкотруб Э.Г.
МЕХАНИЗМ ОБРАЗОВАНИЯ 2D И 3D УГЛЕРОДНЫХ МАТЕРИАЛОВ В МЕТАЛЛИЧЕСКИХ МАТРИЦАХ 163

Емельянова Т.Ю., Валиуллин Т.Р., Кашкина Л.В.,
Стебелева О.П., Петраковская Э.А., Чичикова Т.О.
ИССЛЕДОВАНИЕ ЭФФЕКТИВНОСТИ ПРИМЕНЕНИЯ ВЫСОКОЭНЕРГЕТИЧЕСКИХ ВОЗДЕЙСТВИЙ ПРИ СИНТЕЗЕ ВОДОУГОЛЬНЫХ СУСПЕНЗИЙ 166

Ершов А.А., Дмитриев А.В.
ОЦЕНКА ДВИЖЕНИЯ ТРЕЩИН ТЕМПЕРАТУРНОГО РАСТРЕСКИВАНИЯ В ИСКУССТВЕННОМ ГРАФИТЕ НА ОСНОВЕ МАТЕМАТИЧЕСКОГО МОДЕЛИРОВАНИЯ 169

Жарченкова М.И., Перфилов С.А., Бланк В.Д.
ВЛИЯНИЕ УГЛЕРОДА НА МЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА СПЛАВОВ ВОЛЬФРАМА С МАРТЕНСИТНО-СТАРЕЮЩЕЙ СВЯЗКОЙ 172

Жукова Е.А., Урванов С.А., Караева А.Р., Казеннов Н.В., Мордкович В.З.
ДЛИННЫЕ УНТ С НИЗКИМ СОДЕРЖАНИЕМ ПРИМЕСЕЙ 173

Журавлёв В.В., Злочевский Г.Д., Плешаков А.С., Герасимов В.Ф.
ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ ОКСИДА ГРАФЕНА, ГРАФЕНА НА ИЗМЕНЕНИЕ ФИЗИКО-МЕХАНИЧЕСКИХ СВОЙСТВ ФЕНОЛ-ФОРМАЛЬДЕГИДНЫХ СВЯЗОК АЛМАЗНЫХ ШЛИФОВАЛЬНЫХ КРУГОВ 175

Зай Я.Л., Шешин Е.П., Ньен Ч.Ч., Лвин Н.В.
ЭМИССИОННЫЕ СВОЙСТВА АВТОЭЛЕКТРОННОГО КАТОДА НА ОСНОВЕ УГЛЕРОДНЫХ ВОЛОКОН 178

Земскова Л.А., Артемьянов А.П., Войт А.В., Шлык Д.Х.
НОВЫЕ КОМПОЗИЦИОННЫЕ МАТЕРИАЛЫ НА ОСНОВЕ АУВ СО СПЕЦИФИЧЕСКИМИ АДСОРБЦИОННО-КАТАЛИТИЧЕСКИМИ СВОЙСТВАМИ 179

Зиатдинов А.М.
СТРОЕНИЕ И СВОЙСТВА ПЛЕНОЧНЫХ СТРУКТУР ОКСИДА ГРАФЕНА И ОСОБЕННОСТИ ИХ ИЗМЕНЕНИЙ ПРИ ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНОМ ВОССТАНОВЛЕНИИ В ИНЕРТНОЙ СРЕДЕ 182

Зинин П.В., Филоненко В.П., Ножкина А.В., Романов Р.И., Ломоносов А.М., Булатов К.М., Быков А.А., Анохин А.С., Кутуза И.Б., Троян И.А., Фоминский В.Ю., Титов С.А.
ЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ И УПРУГИЕ СВОЙСТВА НОВЫХ МАТЕРИАЛОВ В СИСТЕМЕ БОР-УГЛЕРОД ПОЛУЧЕННЫХ ПРИ ВЫСОКИХ И НИЗКИХ ДАВЛЕНИЯХ 186

Иванов А.В., Максимова Н.В., Малахо А.П.
ПОЛУЧЕНИЕ МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ ТЕРМОРАСШИРЕННОГО ГРАФИТА, ОБЛАДАЮЩИХ ЗАДАННЫМ УРОВНЕМ ГАЗОПРОНИЦАЕМОСТИ 188

Ивахненко С.А., Лысаковский В.В., Заневский О.А., Каленчук В.А.
ПРИМЕНЕНИЕ ШЕСТИПУАНСОННОГО ПРЕССОВОГО ОБОРУДОВАНИЯ ДЛЯ ВЫРАЩИВАНИЯ СТРУКТУРНО СОВЕРШЕННЫХ МОНОКРИСТАЛЛОВ АЛМАЗА 191

Илюхин А.С., Школьников Е.И., Новаев Е.М., Кочанова С.А., Вервикишко Д.Е., Юдина Т.Ф., Братков И.В.
УГЛЕРОДНЫЕ МАТЕРИАЛЫ В КАЧЕСТВЕ КАТОДА АЛЮМИНИЙ-ИОННОГО АККУМУЛЯТОРА 192

Кабак А.С., Андрейков Е.И.
РЕЦИКЛИНГ УГЛЕРОДНЫХ ВОЛОКОН ПУТЕМ ТЕРМИЧЕСКОГО СОЛЬВОЛИЗА ПОЛИМЕРНЫХ КОМПОЗИЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ В СРЕДЕ КАМЕННОУГОЛЬНОГО ПЕКА 194

Калачев И.Л., Павлова Ю.А., Иванов А.В.
ПОЛУЧЕНИЕ МАГНИТНОГО СОРБЕНТА НА ОСНОВЕ ТЕРМОРАСШИРЕННОГО ГРАФИТА, МОДИФИЦИРОВАННОГО ФЕРРИТНЫМИ ФАЗАМИ 197

Калашник А.В., Басов А.Н., Малахо А.П., Ионов С.Г.
МЕХАНИЧЕСКИЕ И ТЕПЛОФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА НИЗКОПЛОТНЫХ УГЛЕРОДНЫХ МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ ТЕРМОРАСШИРЕННОГО ГРАФИТА 200

Калашник Н.А., Корчун О.В., Корчун А.В., Малахо А.П., Ионов С.Г.
ЭЛЕКТРОФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА КОМПОЗИЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ НИЗКОПЛОТНЫХ НЕОРГАНИЧЕСКИХ МАТРИЦ 202

Караева А.Р., Казённов Н.В., Мордкович В.З.
ПОЛУЧЕНИЕ УГЛЕРОДНЫХ НАНОТРУБОК В БОЛЬШИХ КАТУШКАХ ПУТЕМ НЕПРЕРЫВНОГО РОСТА И ВЫТЯГИВАНИЯ 205

Карзов И.М., Калачев И.Л.
ИССЛЕДОВАНИЕ ЗАВИСИМОСТИ ТЕРМИЧЕСКОЙ УСТОЙЧИВОСТИ И КИНЕТИКИ ОКИСЛЕНИЯ ГРАФИТОВОЙ ФОЛЬГИ ОТ СПОСОБА ЕЕ ПОЛУЧЕНИЯ 208

Квашнин Д.Г., Vancso P., Квашнина О.П., Доброхотов С.Ю., Чернозатонский Л.А.
ЭЛЕКТРОННЫЕ И ТРАНСПОРТНЫЕ СВОЙСТВА НОВЫХ ПОЛУПРОВОДНИКОВЫХ НАНОСТРУКТУР НА ОСНОВЕ ДВУХСЛОЙНЫХ НАНОЛЕНТ ГРАФЕНА 210

Квашнина Ю.А., Квашнин Д.Г., Квашнин А.Г., Сорокин П.Б.
ПОИСК НОВЫХ АЛЛОТРОПНЫХ ФОРМ УГЛЕРОДА НА ОСНОВЕ ФУЛЛЕРЕНОВ C_{60} И C_{20} 212

Киреев В.Б., Шешин Е.П.
ПЕРСПЕКТИВЫ ИСПОЛЬЗОВАНИЯ АВТОЭМИССИОННЫХ ИСТОЧНИКОВ СВЕТА ДЛЯ ТЕПЛИЧНЫХ ХОЗЯЙСТВ 214

Кириллова А.А., Стариченко Н.С., Петров А.В., Бейлина Н.Ю., Насибулин А.В.
ВЛИЯНИЕ ТЕХНОЛОГИЧЕСКИХ ПАРАМЕТРОВ ПРОЦЕССА НА ПРОЧНОСТЬ УГЛЕРОДНЫХ МОЛЕКУЛЯРНЫХ СИТ, ПРИМЕНЯЕМЫХ В УСТАНОВКАХ КОРОТКОЦИКЛОВОЙ АДСОРБЦИИ 217

Клименко И.В., Журавлева Т.С.
БРОМИРОВАННЫЕ ПЕКОВЫЕ УГЛЕРОДНЫЕ ВОЛОКНА 218

Ковалёв Д.О., Архипова Е.А., Иванов А.С.
СИНТЕЗ БОРДОПИРОВАННЫХ МАЛОСЛОЙНЫХ ГРАФИТОВЫХ ФРАГМЕНТОВ 221

Колесников С.А., Бубненков И.А., Кошелев Ю.И., Меламед А.Л., Проценко А.К., Корчинский Н.А.
РАЗРАБОТКА И ИССЛЕДОВАНИЕ АРМИРОВАННЫХ УГЛЕРОДНЫХ МАТЕРИАЛОВ С КЕРАМИЧЕСКОЙ ЗАЩИТОЙ ОТ ОКИСЛЕНИЯ В ВОЗДУШНЫХ ПОТОКАХ 223

Колесников С.А., Максимова Д.С.
ФОРМИРОВАНИЕ ФИЗИКО-МЕХАНИЧЕСКИХ ХАРАКТЕРИСТИК УГЛЕРОД-УГЛЕРОДНЫХ МАТЕРИАЛОВ ПРИ ИЗОСТАТИЧЕСКОЙ ТЕХНОЛОГИИ ПОЛУЧЕНИЯ УГЛЕРОДНОЙ МАТРИЦЫ 227

Колядин А.В., Полушин Н.И., Лаптев А.И., Сорокин Е.Н.
ОБРАЗОВАТЕЛЬНАЯ ПРОГРАММА ДОПОЛНИТЕЛЬНОГО ПРОФЕССИОНАЛЬНОГО ОБРАЗОВАНИЯ (ПРОФЕССИОНАЛЬНОЙ ПЕРЕПОДГОТОВКИ) ИНЖЕНЕРОВ-ТЕХНОЛОГОВ В ОБЛАСТИ ПРОИЗВОДСТВА МОНОКРИСТАЛЛОВ АЛМАЗА И АЛМАЗНЫХ ПОРОШКОВ 234

Конюхов С.А., Онуфриев С.А., Савватимский А.И.
ПЛАВЛЕНИЕ АНИЗОТРОПНОГО ГРАФИТА ПРИ ОГРАНИЧЕНИИ ОБЪЕМА 236

Корниенко Н.Е., Кириченко А.Н., Корниенко А.Н., Рудь А.Д.
СПЕКТРАЛЬНЫЕ ИССЛЕДОВАНИЯ ДЕФОРМАЦИЙ И РАЗРУШЕНИЯ МОНОКРИСТАЛЛОВ АЛМАЗА: АНОМАЛЬНОЕ УСИЛЕНИЕ КОЛЕБАТЕЛЬНЫХ ПОЛОС И ВОЗНИКНОВЕНИЕ ПРОСТРАНСТВЕННЫХ НЕОДНОРОДНОСТЕЙ 240

Корниенко Н.Е., Рудь А.Д., Кирпач К.А., Полункин Е.В., Богуславский Л.З.
ИЗМЕНЕНИЕ СВОЙСТВ УГЛЕРОДНЫХ НАНОСФЕР, ФУНКЦИОНАЛИЗИРОВАННЫХ КИСЛОРОДОМ И ГАЛОГЕНАМИ 244

Коробов А.И., Прохоров В.М., Кокшайский А.И., Ширгина Н.В.
ЛИНЕЙНЫЕ И НЕЛИНЕЙНЫЕ УПРУГИЕ СВОЙСТВА ИЗОСТАТИЧЕСКОГО ГРАФИТА И ГРАФИТА МАРКИ МПГ-7 247

Косцова А.А., Кравчук К.С., Маслеников И.И., Кондрацкий Д.Ю.
ИСКЛЮЧЕНИЕ ВЛИЯНИЯ ШЕРОХОВАТОСТИ ПОВЕРХНОСТИ НА РЕЗУЛЬТАТЫ ИСПЫТАНИЙ МЕТОДОМ ИНСТРУМЕНТАЛЬНОГО ИНДЕНТИРОВАНИЯ 248

Кряжев Ю.Г.
УПРАВЛЯЕМЫЙ СИНТЕЗ ФУНКЦИОНАЛЬНЫХ УГЛЕРОДНЫХ МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ ПОЛИВИНИЛХЛОРИДА И ДРУГИХ КАРБОЦЕПНЫХ ХЛОРПОЛИМЕРОВ 250

Кубрак К.В., Батраев И.С., Бъядовский Т.Т., Ребров А.К.
НАНЕСЕНИЕ АЛМАЗНЫХ ПОКРЫТИЙ ГАЗОСТРУЙНЫМ МЕТОДОМ НА ПОВЕРХНОСТЬ СТАЛИ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ПРОМЕЖУТОЧНЫХ СЛОЕВ 252

Кубрак К.В., Бъядовский Т.Т., Морозов А.А., Плотников М.Ю., Юдин И.Б.
ТЕПЛОВАЯ МОДЕЛЬ РЕАКТОРА ПРИ ГАЗОСТРУЙНОМ ОСАЖДЕНИИ АЛМАЗНЫХ СТРУКТУР 255

Куис Д.В., Урбанович В.С., Окатова Г.П., Свидунович Н.А., Ойченко В.М.
АМОРФНО-НАНОКРИСТАЛЛИЧЕСКИЙ КОМПОЗИТ НА ОСНОВЕ НАНОУГЛЕРОДА С ДОБАВКАМИ ЖЕЛЕЗА И БОРА ПРИ ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНОМ СПЕКАНИИ ПОД ВЫСОКИМ ДАВЛЕНИЕМ 258

Куличихин В.Г., Макаров И.С., Скворцов И.Ю., Голова Л.К., Беркович А.К.
ПОЛУЧЕНИЕ ВОЛОКОН ИЗ РАСТВОРОВ ПОЛИМЕРОВ И ИХ ИСПОЛЬЗОВАНИЕ В КАЧЕСТВЕ ПРЕКУРСОРОВ УГЛЕРОДНЫХ ВОЛОКОН 263

Курявый В.Г., Бузник В.М., Николенко Ю.М., Шичалин О.О.
ФОРМЫ УГЛЕРОДА ПОЛУЧЕННЫЕ ИЗ ФТОРОПЛАСТА ПОСЛЕ ОБРАБОТКИ В ПЛАЗМЕ ИМПУЛЬСНОГО ВЫСОКОВОЛЬТНОГО РАЗРЯДА И ПОСЛЕДУЮЩЕГО ПРОКАЛИВАНИЯ В РАЗЛИЧНЫХ УСЛОВИЯХ 265

Кутуза И.Б., Зинин П.В., Булатов К.М., Быков А.А., Титов С.А., Троян И.А.
УСТАНОВКА ЛАЗЕРНОГО НАГРЕВА ДЛЯ ИССЛЕДОВАНИЯ ФАЗОВЫХ ПЕРЕХОДОВ В СИСТЕМЕ УГЛЕРОД-БОР ПРИ ВЫСОКИХ ДАВЛЕНИЯХ И ТЕМПЕРАТУРАХ 268

Ларионов К.В., Квашнин Д.Г., Сорокин П.Б.
ТЕОРЕТИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ КВАЗИДВУМЕРНЫХ ГЕТЕРОСТРУКТУР НА ОСНОВЕ ГРАФЕНА И ОКСИДОВ ПЕРЕХОДНЫХ МЕТАЛЛОВ 270

Ларионова Н.С., Никонова Р.М., Ладьянов В.И.
СТРУКТУРНО-ФАЗОВЫЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ В МЕХАНОКОМПОЗИТАХ ЖЕЛЕЗО-ФУЛЛЕРИТ 272

Латфулина Ю.С., Самодурова М.Н., Барков Л.А.
НОВОЕ В ПОЛУЧЕНИИ ВСТАВОК ТОКОСЪЕМНИКОВ ТРОЛЛЕЙБУСОВ ИЗ УГЛЕРОДНЫХ КОМПОЗИЦИЙ 273

Лвин Н.В., Шешин Е.П., Ньен Ч.Ч., Зай Я.Л.
ФЛУКТУАЦИИ АВТОЭМИССИОННОГО ТОКА АВТОКАТОДОВ ИЗ УГЛЕРОДНОГО ВОЛОКНА 276

Лебедев А.А., Давыдов В.Ю., Лебедев С.П., Смирнов А.Н., Амельчук Д.Г., Агринская Н.В., Шахов М.А.
СТРУКТУРНОСОВЕРШЕННЫЙ ГРАФЕН НА SiC: ТЕХНОЛОГИЯ, СВОЙСТВА, ПРИБОРНЫЕ ПРИМЕНЕНИЯ 278

Лештаев А.И.
СОЗДАНИЕ СИСТЕМЫ ТЕПЛООТВОДА В КОРПУСНЫХ ТОНКОСТЕННЫХ КОНСТРУКЦИЯХ ИЗ УГЛЕПЛАСТИКА 281

Лихолобов В.А.
НАНОГЛОБУЛЯРНЫЙ УГЛЕРОД КАК ПРЕДШЕСТВЕННИК В СИНТЕЗЕ ФУНКЦИОНАЛЬНЫХ КОМПОЗИЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ 283

Лобанов С.В., Федоров И.А., Шешин Е.П.
КАРБОНАТНЫЙ АВТОКАТОД 285

Лукина И.Н., Дроздова Е.И., Черногорова О.П., Екимов Е.А., Измайлов В.В.
ЭЛЕКТРОЭРОЗИОННАЯ ИЗНОСОСТОЙКОСТЬ МЕТАЛЛИЧЕСКИХ КОМПОЗИЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ, АРМИРОВАННЫХ ЧАСТИЦАМИ СВЕРХУПРУГОГО ТВЕРДОГО УГЛЕРОДА 287

Лученок А.Р., Судник Л.В., Смирнов Г.В., Киршина Н.В., Ткачук В.С.
ИМПУЛЬСНОЕ КОМПАКТИРОВАНИЕ ПОРОШКОВЫХ КОМПОЗИЦИЙ МЕТАЛЛ-УЛЬТРАДИСПЕРСНЫЙ АЛМАЗ 289

Магомедов М.Н.
О БАРИЧЕСКИХ СВОЙСТВАХ ИЗОТОПНО-ЧИСТЫХ АЛМАЗОВ ИЗ ^{12}C И ^{13}C 291

Магомедов М.Н.
О МЕТАЛЛИЗАЦИИ АЛМАЗА ПРИ СЖАТИИ ИЛИ РАСТЯЖЕНИИ 294

Макотченко В.Г., Макотченко Е.В.
ПРИМЕНЕНИЕ ГРАФЕНОВ И СОЕДИНЕНИЙ ГРАФИТА ДЛЯ ДЕТОКСИКАЦИИ ПРОЛИВОВ ЖИДКИХ РАКЕТНЫХ ТОПЛИВ 298

Мараховский П.С., Кондрашов С.В., Чуцкова Е.Ю., Дьячкова Т.П.
СОРБЦИЯ ОТВЕРДИТЕЛЕЙ В ПРИСУТСТВИИ МНОГОСТЕННЫХ УГЛЕРОДНЫХ НАНОТРУБОК И ОЦЕНКА ИХ ВЛИЯНИЯ НА РЕАКЦИОННУЮ СПОСОБНОСТЬ ОЛИГОМЕРОВ 300

Маслеников И.И., Решетов В.Н., Усеинов А.С.
О НЕРАЗРУШАЮЩИХ МЕТОДАХ ВОССТАНОВЛЕНИЯ ДИАГРАММЫ НАПРЯЖЕНИЕ-ДЕФОРМАЦИЯ ПО ДАННЫМ ИНСТРУМЕНТАЛЬНОГО ИНДЕНТИРОВАНИЯ СФЕРИЧЕСКИМ НАКОНЕЧНИКОМ 303

Матыгуллина Е.В., Караваев Д.М., Сиротенко Л.Д., Ханов А.М., Исаев О.Ю.
ВЛИЯНИЕ СТЕПЕНИ ИЗМЕЛЬЧЕНИЯ ТЕРМОРАСШИРЕННОГО ГРАФИТА НА ФИЗИКО-МЕХАНИЧЕСКИЕ И ТРИБОТЕХНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА МАТЕРИАЛОВ НА ЕГО ОСНОВЕ 306

Матыгуллина Е.В., Нестеров А.А., Караваев Д.М., Сиротенко Л.Д., Ханов А.М., Лобовиков Д.В., Исаев О.Ю.
ГРАНУЛИРОВАНИЕ ТЕРМОРАСШИРЕННОГО ГРАФИТА 308

Мельников А.А., Соловьянчик Л.В., Нагорная В.С., Шашкеев К.А., Кондрашов С.В.
ОСОБЕННОСТИ ЗАМЕРЗАНИЯ КАПЛИ ВОДЫ НА ПОВЕРХНОСТИ ЭЛЕКТРОПРОВОДЯЩИХ ВЫСОКОГИДРОФОБНЫХ НАНОКОМПОЗИТОВ С УГЛЕРОДНЫМИ НАНОТРУБКАМИ 311

Мельников В.П., Гудков М.В., Гриднев А.А.
СТРУКТУРНАЯ И КОМПОЗИЦИОННАЯ НЕОДНОРОДНОСТЬ ОКСИДА ГРАФЕНА 314

Мордухович В.Э., Дыскина Б.Ш.
К ВОПРОСУ ПОВЫШЕНИЯ ИЗОТРОПНОСТИ ПЕКОВОГО КОКСА 316

Мордухович В.Э., Дыскина Б.Ш.
ВЛИЯНИЕ РАЗМЕРОВ ЧАСТИЦ НА СЕРОВСПУЧИВАНИЕ НЕФТЯНЫХ КОКСОВ 318

Мошников И.А., Ковалевский В.В.
КОМПОЗИЦИОННЫЕ МАТЕРИАЛЫ НА ОСНОВЕ НАНОСТРУКТУРИРОВАННОГО ШУНГИТОВОГО НАПОЛНИТЕЛЯ 320

Мье М.М., Шешин Е.П.
СРАВНЕНИЕ УФ ЛАМПЫ НА ОСНОВЕ УГЛЕРОДНЫХ МАТЕРИАЛОВ С ДРУГИМИ ЛАМПАМИ 323

Насибулин А.В., Бейлина Н.Ю., Петров А.В., Стариченко Н.С.
ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ ТЕХНОЛОГИЧЕСКИХ ПАРАМЕТРОВ ПРОЦЕССА ПОЛУЧЕНИЯ УГЛЕРОДНЫХ МОЛЕКУЛЯРНЫХ СИТ НА ФОРМИРОВАНИЕ ИХ ПОРИСТОЙ СТРУКТУРЫ 325

Насибулин А.Г.
УГЛЕРОДНЫЕ НАНОТРУБКИ: ОТ СИНТЕЗА К ПРИМЕНЕНИЯМ 327

Находнова А.В., Самойлов В.М., Вербец Д.Б., Данилов Е.А., Пономарева Д.В., Тимощук Е.И.
ИССЛЕДОВАНИЕ МИКРОСТРУКТУРЫ УГЛЕРОДНЫХ ВОЛОКОН НА ОСНОВЕ ПОЛИАКРИЛОНИТРИЛА МЕТОДОМ СПЕКТРОСКОПИИ КОМБИНАЦИОННОГО РАССЕЯНИЯ СВЕТА 328

Нгуен В.Х., Филимонов А.С., Пешнев Б.В.
ОКИСЛИТЕЛЬНАЯ АКТИВАЦИЯ ДИСПЕРСНЫХ УГЛЕРОДНЫХ МАТЕРИАЛОВ 331

Нгуен Д.А., Панин С.В., Корниенко Л.А., Алексенко В.О., Буслович Д.Г.
ЭКСТРУДИРУЕМЫЕ ТВЕРДОСМАЗОЧНЫЕ КОМПОЗИТЫ НА ОСНОВЕ ПОЛИЭФИРЭФИРКЕТОНА ДЛЯ АДДИТИВНЫХ ТЕХНОЛОГИЙ 333

Незванов А.Ю., Артемьев В.А., Несвижевский В.В.
МАТЕМАТИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ ДЛЯ ИССЛЕДОВАНИЯ ВЗАИМОДЕЙСТВИЙ НЕЙТРОНОВ НИЗКИХ ЭНЕРГИЙ С НАНОАЛМАЗНЫМ ПОРОШКОМ 335

Нематуллоев С.Г., Чуков Д.И., Жеребцов Д.Д.
ИССЛЕДОВАНИЯ СТРУКТУРЫ И СВОЙСТВ УГЛЕПЛАСТИКОВ НА ОСНОВЕ ПОЛИСУЛЬФОНА 337

Николенко Ю.М., Опра Д.П., Цветников А.К., Устинов А.Ю., Майоров В.Ю., Соколов А.А., Зверев Г.А., Сарин С.А., Зиатдинов А.М., Синебрюхов С.Л., Гнеденков С.В.
АКТИВИРОВАННЫЙ ГИДРОЛИЗНЫЙ ЛИГНИН – ИСТОЧНИК НОВЫХ ПЕРСПЕКТИВНЫХ МАТЕРИАЛОВ 339

Новосёлов А.С., Сорокин Б.П., Квашнин Г.М., Лупарев Н.В., Голованов А.В., Аксёненков В.В.
ТЕХНОЛОГИЯ ИЗГОТОВЛЕНИЯ СВЧ АКУСТОЭЛЕКТРОННЫХ УСТРОЙСТВ НА ПОДЛОЖКАХ ИЗ СИНТЕТИЧЕСКОГО АЛМАЗА 343

Ножкина А.В., Костиков В.И., Ральченко В.Г., Разбегаев А.Ю., Крапивин Д.В., Заведеев Е.А.
ВЛИЯНИЕ ХИМИЧЕСКИ АКТИВНОЙ СРЕДЫ НА ПРОЦЕСС МЕХАНИЧЕСКОЙ ОБРАБОТКИ АЛМАЗОВ 346

Ньен Ч.Ч., Шешин Е.П., Зай Я.Л., Лвин Н.В.
ОСОБЕННОСТИ СТРУКТУРЫ ИСТОЧНИКОВ ПИТАНИЯ ДЛЯ АВТОЭМИССИОННЫХ ПРИБОРОВ ИЗ УГЛЕРОДНЫХ МАТЕРИАЛОВ 351

Образцов А.Н., Клещ В.И., Исмагилов Р.Р., Малыхин С.А., Алексеев А.М.
ПОЛУЧЕНИЕ И ПРИМЕНЕНИЕ ИГЛОПОДОБНЫХ НАНОКРИСТАЛЛОВ АЛМАЗА 353

Образцова Е.Д., Тонких А.А., Цебро В.И., Рыбковский Д.В., Образцов П.А., Еремин Т.В., Kauppinen E.I., Чувилин А.Л.
ОПТИЧЕСКИЕ И ЭЛЕКТРОФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ПЛЕНОК ИЗ ЗАПОЛНЕННЫХ ОДНОСТЕННЫХ УГЛЕРОДНЫХ НАНОТРУБОК 355

Овсянников Д.А., Попов М.Ю., Перфилов С.А., Мордкович В.З., Пережогин И.А., Прохоров В.М., Кульницкий Б.А., Бланк В.Д.
ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНАЯ КОНСТРУКЦИОННАЯ КЕРАМИКА НА ОСНОВЕ УГЛЕРОДА ДЛЯ ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНЫХ ПРИМЕНЕНИЙ 358

Овчинников М.А., Борисов А.М., Горина В.А., Машкова Е.С., Чеблакова Е.Г., Черненко Д.Н., Черненко Н.М.
СОРБЦИОННЫЕ СВОЙСТВА ГОФРИРОВАННОГО ИОННОЙ БОМБАРДИРОВКОЙ УГЛЕРОДНОГО ВОЛОКНА НА ОСНОВЕ ПАН-ВОЛОКНА 360

Окотруб А.В., Сысоев В.И., Городецкий Д.В., Булушева Л.Г.
МИКРОКОНДЕНСАТОРЫ НА ОСНОВЕ СЛОЕВ ОКСИДОВ И ФТОРИДОВ ГРАФИТА 363

Павлюченко П.Е., Тренихин М.В., Кряжев Ю.Г., Аникеева И.В., Дроздов В.А.
МОРФОЛОГИЧЕСКИЕ И ХИМИЧЕСКИЕ ПРЕОБРАЗОВАНИЯ В СИСТЕМЕ «НАНОГЛОБУЛЯРНЫЙ УГЛЕРОД – ХЛОРПОЛИМЕРНАЯ МАТРИЦА» В ПРОЦЕССЕ ЛАЗЕРНОГО ОБЛУЧЕНИЯ 365

Панин С.В., Алексенко В.О., Корниенко Л.А., Валентюкевич Н.С., Иванова Л.Р.
МЕХАНИЧЕСКИЕ И ТРИБОТЕХНИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ ТРЕХКОМПОНЕНТНЫХ ТВЕРДОСМАЗОЧНЫХ КОМПОЗИТОВ НА МАТРИЦЕ СВЕРХВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНОГО ПОЛИЭТИЛЕНА 368

Петров А.В., Лаганова Ю.В., Бейлина Н.Ю., Клименко О.Л., Чугунов О.К., Балдин В.Д.
РАЗРАБОТКА И ПОСТАНОВКА НА ПРОИЗВОДСТВО ГРАФИТА ВПГ-ТГ, ПРЕДНАЗНАЧЕННОГО ДЛЯ КОМПЛЕКТАЦИИ РЕАКТОРНЫХ БЛОКОВ 370

Поликарпов К.В., Трусова Е.А., Кириченко А.Н., Галкин А.С., Ашмарин А.А., Яровая О.В., Вартанян М.А.
ГИБРИДНЫЕ НАНОСТРУКТУРЫ НА ОСНОВЕ ГРАФЕНА И ZrO_2 373

Поликарпов К.В., Трусова Е.А., Кириченко А.Н., Галкин А.С., Яровая О.В., Вартанян М.А.
ПОЛУЧЕНИЕ НАНОСТРУКТУРИРОВАННЫХ НОСИТЕЛЕЙ КАТАЛИЗАТОРОВ НА ОСНОВЕ ZrO_2 И ГРАФЕНА 376

Пономарева Д.В., Самойлов В.М., Данилов Е.А., Африкян Г.Т., Находнова А.В., Тимощук Е.И.
РАЗРАБОТКА ТЕПЛОРАССЕИВАЮЩИХ ПОЛИМЕРНЫХ КОМПОЗИЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ ДЛЯ ПРИМЕНЕНИЯ В ЭЛЕКТРОНИКЕ 379

Попков Д.О., Маслеников И.И.
ИССЛЕДОВАНИЕ ОСОБЕННОСТЕЙ РАЗВИТИЯ ПЛАСТИЧЕСКОЙ ДЕФОРМАЦИИ ПРИ ИЗМЕРЕНИИ МЕХАНИЧЕСКИХ СВОЙСТВ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ СФЕРИЧЕСКОГО ИНДЕНТОРА 381

Поплавский А.И., Колпаков А.Я., Галкина М.Е., Ковалева М.Г., Япрынцев М.Н., Манохин С.С.
СВОЙСТВА УГЛЕРОДНЫХ ПОКРЫТИЙ, ПОЛУЧАЕМЫХ ИМПУЛЬСНЫМИ СИЛЬНОТОЧНЫМИ МЕТОДАМИ ВАКУУМНО-ДУГОВОГО И МАГНЕТРОННОГО РАСПЫЛЕНИЯ 383

Попов М.Ю., Чуркин В.Д., Кириченко А.Н., Денисов В.Н., Овсянников Д.А., Кульницкий Б.А., Пережогин И.А., Аксёненков В.В., Бланк В.Д.
МОДУЛЬ ОБЪЕМНОГО СЖАТИЯ И РАМАНОВСКИЕ СПЕКТРЫ АЛМАЗНЫХ КВАНТОВЫХ ТОЧЕК 386

Прохоров В.М., Пивоваров Г.И., Дворцов В.В., Федотов А.Н.
МЕХАНИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ ГРАФИТА МАРОК МПГ-7, 8 388

Пьянова Л.Г., Лихолобов В.А., Седанова А.В.
ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ СОЗДАНИЯ УГЛЕРОДНЫХ СОРБЕНТОВ С БИОСПЕЦИФИЧЕСКИМИ СВОЙСТВАМИ 390

Разгулов А.А., Ляпин С.Г., Новиков А.П., Екимов Е.А.
ВЛИЯНИЕ ГИДРОСТАТИЧЕСКОГО ДАВЛЕНИЯ НА ЭЛЕКТРОННУЮ СТРУКТУРУ И ЭЛЕКТРОН-ФОНОННОЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ В КОМПЛЕКСЕ ГЕРМАНИЙ-ВАКАНСИЯ В АЛМАЗЕ 392

Райская Е.А., Бельская О.Б., Лихолобов В.А.
СИНТЕЗ И ИССЛЕДОВАНИЕ ЯЧЕИСТОГО ПЕНОУГЛЕРОДА, ПОЛУЧЕННОГО ПИРОЛИЗОМ ЛЕГКИХ АЛКАНОВ 394

Рудь А.Д., Кирьян И.М., Лахник А.М., Сизоненко О.Н., Зайченко А.Д., Присташ Н.С., Рудь Н.Д.
МЕХАНОХИМИЧЕСКИЙ СИНТЕЗ И СТРУКТУРА МЕТАЛЛОУГЛЕРОДНЫХ КОМПОЗИТОВ НА ОСНОВЕ MAX-ФАЗ 397

Рудь А.Д., Корниенко Н.Е., Кирьян И.М., Кириченко А.Н., Кучеров А.П.
ГЕТЕРОАЛЛОТРОПНЫЕ ЛОКАЛЬНЫЕ СТРУКТУРЫ УГЛЕРОДА 400

Рязанова А.И., Львова Н.А., Пономарев О.В.
МОДЕЛИРОВАНИЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ АТОМОВ КИСЛОРОДА И ВОДОРОДА С ТОЧЕЧНЫМИ ДЕФЕКТАМИ НА ПОВЕРХНОСТИ АЛМАЗА С(100):Н 404

Саенко Н.С., Зиатдинов А.М.
МАЛОУГЛОВОЙ γ-ПИК РЕНТГЕНОГРАММЫ ПОРОШКА НАНОГРАФИТОВ И ЕГО ОПИСАНИЕ МЕТОДОМ ПОЛНОПРОФИЛЬНОГО АНАЛИЗА С УЧЕТОМ РАДИАЛЬНОЙ ЗАВИСИМОСТИ МЕЖАТОМНЫХ РАССТОЯНИЙ 407

Сапрыкин А.И., Макотченко В.Г., Михеев А.Н., Галкин П.С.
СИНТЕЗ КОМПОЗИТОВ МАЛОСЛОЙНЫЙ ГРАФЕН–НАНОКРЕМНИЙ ДЛЯ ВЫСОКОЭФФЕКТИВНЫХ ВОЗОБНОВЛЯЕМЫХ ИСТОЧНИКОВ ЭНЕРГИИ 411

Сенють В.Т., Витязь П.А., Валькович И.В., Парницкий А.М., Ржецкий В.А.
СИНТЕЗ КОМПОЗИЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ НАНОАЛМАЗОВ, МОДИФИЦИРОВАННЫХ КРЕМНИЕМ 414

Середкин Н.Н., Онуфриев С.В., Савватимский А.И., Мубояджян С.А., Евдокимов С.А.
СВОЙСТВА КАРБИДОВ В ТВЕРДОМ И ЖИДКОМ СОСТОЯНИИ (ОТ 2000 ДО 6000 К) 417

Скворцова А.Н., Толочко О.В., Бобкова Т.И., Кольцова Т.С., Старицин М.В.
ИССЛЕДОВАНИЕ СВОЙСТВ ПОКРЫТИЙ НА ОСНОВЕ АЛЮМИНИЯ, УПРОЧНЕННОГО УГЛЕРОДНЫМИ НАНОВОЛОКНАМИ, ПОЛУЧЕННЫХ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ МЕТОДА ХОЛОДНОГО ГАЗОДИНАМИЧЕСКОГО НАПЫЛЕНИЯ 420

Скокан Е.В., Чилингаров Н.С., Жиров М.С.
ЛОКАЛЬНОЕ ФТОРИРОВАНИЕ ГРАФЕНА 422

Скрыльник П.Г., Зиатдинов А.М.
ПЕРКОЛЯЦИОННЫЕ СТРУКТУРЫ НАНОГРАФИТОВ И ТОНКИЕ ПЛЕНОЧНЫЕ СТРУКТУРЫ ИХ КОМПОЗИТОВ: СТРОЕНИЕ И СВОЙСТВА 424

Скупов К.М., Пономарев И.И., Наумкин А.В., Жигалина О.М.,
Разоренов Д.Ю., Басу В.Г., Волкова Ю.А., Пономарев Ив.И.,
Букалов С.С., Вольфкович Ю.М., Сосенкин В.Е.
УГЛЕРОДНЫЕ КОМПОЗИЦИОННЫЕ НАНОВОЛОКОННЫЕ МАТЕРИАЛЫ, ПОЛУЧЕННЫЕ МЕТОДОМ ЭЛЕКТРОСПИННИНГА, ДЛЯ ГАЗОДИФФУЗИОННЫХ ЭЛЕКТРОДОВ ТОПЛИВНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ 426

Смирнов Г.В., Ильющенко А.Ф., Кривонос О.К., Петюшик Е.Е.
СИНТЕЗ УДА ДЛЯ МОДИФИКАЦИИ ЭНЕРГОНАСЫЩЕННОГО ГЕТЕРОГЕННОГО КОМПОЗИЦИОННОГО МАТЕРИАЛА 428

Соболева О.А., Породенко Е.В., Чернышева М.Г.,
Коробков В.И., Мясников И.Ю., Бадун Г.А.
КОМПОЗИЦИОННЫЕ ПЛЕНКИ НА ОСНОВЕ ПОЛИВИНИЛОВОГО СПИРТА И ДЕТОНАЦИОННЫХ НАНОАЛМАЗОВ С МОДИФИЦИРОВАННОЙ ПОВЕРХНОСТЬЮ 432

Соколина Г.А., Архипов И.И., Свечников Н.Ю., Грашин С.А.
ЭЛЕКТРОННАЯ СТРУКТУРА И ПРОВОДИМОСТЬ УГЛЕВОДОРОДНЫХ ПЛЕНОК, ПОЛУЧЕННЫХ В ПЛАЗМЕННЫХ РАЗРЯДАХ ТОКАМАКА Т-10 434

Соколов Е.Г., Озолин А.В.
ВЛИЯНИЕ ТЕМПЕРАТУРЫ НА ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ СВЯЗОК Sn-Cu-Co-W С АЛМАЗОМ ПРИ СПЕКАНИИ АЛМАЗОСОДЕРЖАЩИХ КОМПОЗИТОВ 437

Соколовский Д.Н., Зеленовский П.С., Волкова Я.Ю.
ТЕМПЕРАТУРНЫЕ ЗАВИСИМОСТИ ЭЛЕКТРИЧЕСКОГО СОПРОТИВЛЕНИЯ УГЛЕРОДНЫХ НАНОТРУБОК ПРИ ДАВЛЕНИЯХ ДО 50 ГПа 440

Солдатов А.В.
УГЛЕРОДНЫЕ НАНОТРУБКИ ПРИ УДАРНОМ СЖАТИИ: ОГРАНИЧЕНИЯ И ПРЕДЕЛЫ СТРУКТУРНОЙ ЦЕЛОСТНОСТИ 443

Сорокин Б.П., Квашнин Г.М., Новосёлов А.С.
ГИПЕРЗВУКОВЫЕ АКУСТИЧЕСКИЕ ВОЛНЫ В СЛОИСТЫХ ПЬЕЗОЭЛЕКТРИЧЕСКИХ СТРУКТУРАХ НА ПОДЛОЖКАХ ИЗ СИНТЕТИЧЕСКОГО АЛМАЗА 444

Спицын Б.В., Жевненко С.Н.
ТЕРМОХИМИЯ НАНОКРИСТАЛЛОВ АЛМАЗА 448

Стояновская А.Д., Овчинникова М.С., Полушин Н.И., Бубненков И.А.
ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССА СМАЧИВАНИЯ ГРАФЛЕКСА КРЕМНИЕМ 450

Суворова О.Н., Раснецов Л.Д., Будруев А.В., Шварцман Я.Ю.
БИОАКТИВНЫЕ СУПРАМОЛЕКУЛЯРНЫЕ СИСТЕМЫ НА ОСНОВЕ ФУНКЦИОНАЛИЗИРОВАННЫХ ФУЛЛЕРЕНОВ. ПОЛУЧЕНИЕ И СВОЙСТВА 452

Суровикин Ю.В., Резанов И.В., Сырьева А.В., Дмитриев А.В.
ИССЛЕДОВАНИЕ СВОЙСТВ НАНОКОМПОЗИТОВ НА ОСНОВЕ ТЕХНИЧЕСКОГО УГЛЕРОДА И МАТРИЦ РАЗЛИЧНОГО ПРОИСХОЖДЕНИЯ 455

Суханова Е.В., Сорокин П.Б.
ИССЛЕДОВАНИЕ МЕХАНИЧЕСКИХ СВОЙСТВ ПОЛИКРИСТАЛЛА АЛМАЗА С ДЕФЕКТАМИ ДВОЙНИКОВАНИЯ 457

Титаренко В.В., Заблудовский В.А., Штапенко Э.Ф.
УГЛЕРОДСОДЕРЖАЩИЕ ЭЛЕКТРОЛИТИЧЕСКИЕ НИКЕЛЕВЫЕ ПОКРЫТИЯ 459

Ткачев А.Г.
РАЗРАБОТКА ГРАФЕНОВЫХ НАНОМАТЕРИАЛОВ: ТЕХНОЛОГИИ ИХ СИНТЕЗА И ОБЛАСТИ ПРИМЕНЕНИЯ 462

Токсумаков А.Н., Караева А.Р., Мордкович В.З.
ПОЛУЧЕНИЕ УГЛЕРОДНЫХ НАНОТРУБОК С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ РАЗЛИЧНЫХ МЕТАЛЛОЦЕНОВЫХ КАТАЛИЗАТОРОВ 464

Толчков Ю.Н., Михалева З.А., Ткачев А.Г.
ОЦЕНКА ЭФФЕКТИВНОСТИ ПРИМЕНЕНИЯ НАНОМОДИФИКАТОРОВ В КОМПОЗИТАХ СТРОИТЕЛЬНОГО НАЗНАЧЕНИЯ МЕТОДАМИ РЕНТГЕНОФАЗОВОГО АНАЛИЗА 466

Трофимов С.Д., Бормашов В.С., Тарелкин С.А.,
Трощиев С.Ю., Лупарев Н.В., Голованов А.В.,
Буга С.Г., Кириченко А.Н., Дроздова Т.Е., Бланк В.Д.
КОНТРОЛИРУЕМОЕ СОЗДАНИЕ NV-ЦЕНТРОВ В СИНТЕТИЧЕСКОМ HPHT-АЛМАЗЕ 469

Тюменцев В.А., Фазлитдинова А.Г., Подкопаев С.А.
ВЗАИМОСВЯЗЬ РЕЖИМОВ ТЕРМОМЕХАНИЧЕСКОЙ ОБРАБОТКИ И ГЕТЕРОГЕННОЙ СТРУКТУРЫ УГЛЕРОДНОГО ВОЛОКНА 472

Убей-Волк Е.Ю., Горбачев В.А., Наумов С.П., Шевченко Н.В., Голубев А.А.
ДИСПЕРГИРОВАНИЕ ГОРЮЧЕГО-СВЯЗУЮЩЕГО ВЕЩЕСТВА С ДЕТОНАЦИОННЫМ НАНОАЛМАЗОМ ДЛЯ ВВЕДЕНИЯ В СОСТАВ ТВЕРДОГО РАКЕТНОГО ТОПЛИВА 475

Удинцев П.Г., Полушин Н.И., Лаптев А.И., Сорокин Е.Н.
ДОПОЛНИТЕЛЬНАЯ ПРОФЕССИОНАЛЬНАЯ ОБРАЗОВАТЕЛЬНАЯ ПРОГРАММА ПОВЫШЕНИЯ КВАЛИФИКАЦИИ В ОБЛАСТИ ПРОИЗВОДСТВА УГЛЕРОД-УГЛЕРОДНЫХ И УГЛЕРОД-КЕРАМИЧЕСКИХ МАТЕРИАЛОВ, ИЗДЕЛИЙ ИЗ СВЕРХТВЕРДЫХ МАТЕРИАЛОВ 479

Уляшев В.В., Шумилова Т.Г., Кульницкий Б.А., Пережогин И.А.
ИССЛЕДОВАНИЕ ПОЛИФАЗНЫХ АПОУГОЛЬНЫХ ИМПАКТНЫХ АГРЕГАТОВ МЕТОДОМ ПРОСВЕЧИВАЮЩЕЙ ЭЛЕКТРОННОЙ МИКРОСКОПИИ 481

Филиппова В.П., Глезер А.М., Перлович Ю.А., Крымская О.А.
ОПРЕДЕЛЕНИЕ ПАРАМЕТРОВ ОБЪЕМНЫХ, ПОВЕРХНОСТНЫХ И ЛИНЕЙНЫХ НАНОРАЗМЕРНЫХ СТРУКТУР АЛЛОТРОПНОГО УГЛЕРОДА ПО ДИФРАКЦИОННЫМ СПЕКТРАМ ПОТЕРЬ ЭНЕРГИИ ОЖЕ-ЭЛЕКТРОНОВ 483

Филиппова В.П., Нечаев Ю.С.
ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ ДОКАЗАТЕЛЬСТВА И ФИЗИКА ИНТЕРКАЛЯЦИИ ТВЕРДОГО H_2 В ГРАФИТОВЫЕ НАНОВОЛОКНА, В СВЯЗИ С ПРОБЛЕМОЙ ХРАНЕНИЯ ВОДОРОДА «НА БОРТУ АВТОМОБИЛЯ» 487

Филоненко В.П., Зибров И.П., Ляпин С.Г., Анохин А.С., Тренихин М.В.
КРИСТАЛЛЫ cBN И АЛМАЗА С ВЫСОКОЙ СТЕПЕНЬЮ ЛЕГИРОВАНИЯ 489

Фролов А.М., Шейндлин М.А.
ИЗУЧЕНИЕ СОСТАВА ПАРА ПРИ ЛАЗЕРНО-ИНДУЦИРОВАННОМ ИСПАРЕНИИ ГРАФИТА В ДИАПАЗОНЕ ТЕМПЕРАТУР 4000–4500 К С ПОМОЩЬЮ ВРЕМЯПРОЛЕТНОЙ МАСС-СПЕКТРОМЕТРИИ 492

Фролова М.Г., Каргин Ю.Ф., Лысенков А.С., Перевислов С.Н., Титов Д.Д.
ВЛИЯНИЕ СОДЕРЖАНИЯ ВОЛОКОН SiC НА ПРОЧНОСТНЫЕ СВОЙСТВА КЕРАМИКИ НА ОСНОВЕ КАРБИДА КРЕМНИЯ 495

Хабибрахманов А.И., Сорокин П.Б.
ИССЛЕДОВАНИЕ МЕХАНИЧЕСКИХ СВОЙСТВ НАНОКЛАСТЕРОВ АЛМАЗА СО СЖАТЫМ ЯДРОМ 497

Хайруллин Р.Р., Евдокимов И.А., Урванов С.А.,
Перфилов С.А., Поздняков А.А., Бланк В.Д.
НАНОСТРУКТУРНЫЕ МЕТАЛЛ-УГЛЕРОДНЫЕ КОМПОЗИЦИОННЫЕ МАТЕРИАЛЫ НА ОСНОВЕ АЛЮМИНИЯ С КОНТРОЛИРУЕМОЙ РЕАКЦИОННОЙ СПОСОБНОСТЬЮ 499

Хасков М.А., Шестаков А.М., Сорокин О.Ю.,
Гуляев А.И., Давыдова Е.А., Сульянова Е.А.,
Синяков С.Д., Валуева М.И., Зеленина И.В.
ФОРМИРОВАНИЕ Si-C-N ИНТЕРФАЗНОГО ПОКРЫТИЯ НА УГЛЕРОДНОМ ВОЛОКНЕ 502

Хасков М.А., Шестаков А.М., Синяков С.Д., Сорокин О.Ю., Гуляев А.И.
ТЕРМОКИНЕТИЧЕСКИЕ ИССЛЕДОВАНИЯ ФОРМИРОВАНИЯ УГЛЕРОДНОЙ МАТРИЦЫ – ПРЕКУРСОРА ДЛЯ РЕАКТИВНОЙ ИНФИЛЬТРАЦИИ РАСПЛАВОМ 506

Хлаинг В.З., Шешин Е.П., Аунг Х.В.
АВТОЭЛЕКТРОННЫЕ СВОЙСТВА ТОНКИХ ФОЛЬГ НА ОСНОВЕ УГЛЕРОДНЫХ МАТЕРИАЛОВ 509

Хоробрых Ф.С., Доронин М.А., Поляков С.Н., Корнилов Н.В.
ВЛИЯНИЕ МЕХАНИЧЕСКОЙ ОБРАБОТКИ НА СТРУКТУРУ ПОВЕРХНОСТИ АЛМАЗНЫХ ПЛАСТИН 511

Целуйкин В.Н., Корешкова А.А., Шуйншкалиева Н.С., Целуйкина Г.В.
ЭЛЕКТРООСАЖДЕНИЕ В ИМПУЛЬСНОМ РЕЖИМЕ КОМПОЗИЦИОННЫХ ПОКРЫТИЙ ЦИНК–НИКЕЛЬ–УГЛЕРОДНЫЕ НАНОТРУБКИ 513

Чайка В.А., Савин В.В., Савина Л.А.,
Осадчий А.В., Жеребцов И.С., Медведская П.Н.
ПРИМЕНЕНИЕ МЕХАНОХИМИЧЕСКОЙ ОБРАБОТКИ ГРАФИТА В ПЛАНЕТАРНЫХ ШАРОВЫХ МЕЛЬНИЦАХ ДЛЯ ПОЛУЧЕНИЯ ЛЕГИРОВАННЫХ КРЕМНИЕМ УГЛЕКОМПОЗИТНЫХ ОКАТЫШЕЙ 515

Чернозатонский Л.А., Демин В.А., Квашнин Д.Г.
ЭЛЕКТРОННЫЕ И МЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА НОВЫХ СТРУКТУР, ОСНОВАННЫХ НА ДВУХСЛОЙНЫХ ГРАФЕНАХ С «ЗАМКНУТЫМИ» ОТВЕРСТИЯМИ 518

Чувиков С.В., Клямкин С.Н., Шмелев М.А., Сидоров А.А.
ГАЗОСОРБЦИОННЫЕ СВОЙСТВА УГЛЕРОДНЫХ МАТЕРИАЛОВ ПОЛУЧЕННЫХ ТЕРМОЛИЗОМ ЦИНК СОДЕРЖАЩИХ МЕТАЛЛОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ 521

Чукашев П.С., Ильющенко А.Ф., Кривуленко Н.В.,
Побережный С.В., Прохоров О.А.
ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНЫЙ ТЕПЛОИЗОЛЯЦИОННЫЙ МАТЕРИАЛ НА ОСНОВЕ ИЗМЕЛЬЧЕННОГО УГЛЕРОДНОГО ВОЛОКНА И ВИНИЛАЦЕТАТНОГО ПРЕКУРСОРА УГЛЕРОДНОЙ МАТРИЦЫ 524

Чуркин В.Д., Попов М.Ю., Кириченко А.Н.,
Кульницкий Б.А., Пережогин И.А., Бланк В.Д.
НЕУСТОЙЧИВОСТЬ АЛМАЗА В ДИАПАЗОНЕ ДАВЛЕНИЙ 55–115 ГПа 526

Шавелкина М.Б., Амиров Р.Х.
ПОЛУЧЕНИЕ УГЛЕРОДНЫХ НАНОСТРУКТУР В ПЛАЗМЕННЫХ СТРУЯХ: СИНТЕЗ, ХАРАКТЕРИЗАЦИЯ, ПРИМЕНЕНИЕ 528

Шайтанов А.Г., Суровикин Ю.В., Лихолобов В.А.,
Штерцер А.А., Ульяницкий В.Ю.
ИССЛЕДОВАНИЕ ЧАСТИЦ НАНОУГЛЕРОДА, ПОЛУЧАЕМЫХ ПРИ ДЕТОНАЦИОННОМ СЖИГАНИИ АЦЕТИЛЕНА ПРИ МАЛЫХ ВРЕМЕНАХ РЕАКЦИИ 531

Шевченко Н.В., Сигалаев С.К.,
Горбачев В.А., Чобанян В.А.,
Ризаханов Р.Н., Высотина Е.А., Голубев А.А.
ДИНАМИКА ГРАФИТИЗАЦИИ ПОВЕРХНОСТИ ДЕТОНАЦИОННЫХ НАНО И МИКРОАЛМАЗОВ 533

Шейндлин М.А.
ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЕ ИЗУЧЕНИЕ УГЛЕРОДА И УГЛЕРОДНЫХ МАТЕРИАЛОВ ПРИ ТЕМПЕРАТУРАХ ДО 6000 К 535

Шиляева Е.А., Новаковская Ю.В.
АНАЛИЗ ТЕОРЕТИЧЕСКИХ ИК-СПЕКТРОВ ОКСИДА ГРАФИТА 537

Шипилов А.Б., Сорокин Б.П., Квашнин Г.М., Новосёлов А.С.
ИССЛЕДОВАНИЕ ТЕМПЕРАТУРНЫХ ЗАВИСИМОСТЕЙ АКУСТИЧЕСКИХ СВОЙСТВ И МОДУЛЕЙ УПРУГОСТИ СИНТЕТИЧЕСКОГО АЛМАЗА В ИНТЕРВАЛЕ 4–400 K 538

Школин А.В., Фомкин А.А., Яковлев В.Ю., Меньщиков И.Е.
СУПРАМОЛЕКУЛЯРНЫЕ НАНОПОРИСТЫЕ УГЛЕРОДНЫЕ МАТЕРИАЛЫ НА ОСНОВЕ МАССИВОВ УГЛЕРОДНЫХ НАНОТРУБОК, КООРДИНИРОВАННЫХ ЦИКЛИЧЕСКИМИ УГЛЕВОДОРОДАМИ, ДЛЯ АДСОРБЦИИ МЕТАНА И ВОДОРОДА 541

Шульга Ю.М.
ПЕЧАТНЫЕ ТЕХНОЛОГИИ ДЛЯ СУПЕРКОНДЕНСАТОРОВ (ОДНО ИЗ ПРИМЕНЕНИЙ ГРАФЕНОПОДОБНЫХ МАТЕРИАЛОВ) 544

Шумакова А.Н.
ВИБРАЦИОННАЯ УСТОЙЧИВОСТЬ ПОЛИМЕРНЫХ КОМПОЗИЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ 546

Шумилова Т.Г.
РАЗНОВИДНОСТИ ИМПАКТНЫХ АЛМАЗОВ И МЕХАНИЗМЫ ИХ ОБРАЗОВАНИЯ 548

Юдина Т.Ф., Братков И.В., Мельников А.Г., Братков А.В.
ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССА СФЕРОИДИЗАЦИИ ПРИРОДНЫХ ГРАФИТОВ 550

АВТОРСКИЙ УКАЗАТЕЛЬ 553

ВЫРАЩИВАНИЕ УГЛЕРОДНЫХ НАНОТРУБОК НА ПОВЕРХНОСТИ УГЛЕРОДНОГО ВОЛОКНА

Альбуков К.А., Мальцева А.О., Варламова Т.В.

Южно-Уральский государственный университет (национальный исследовательский университет), Челябинск

albukov.kirill@mail.ru

Высокие прочностные характеристики углеродных нанотрубок и увеличение механической прочности и упругости композитов, в состав которых они входят широко обсуждаются в публикациях последних десятилетий [1–5]. Исследование процесса выращивания углеродных нанотрубок на поверхности углеродного волокна (или изделий из углеродного волокна) открывает новые возможности для повышения прочности композитов, армированных углеродным волокном.

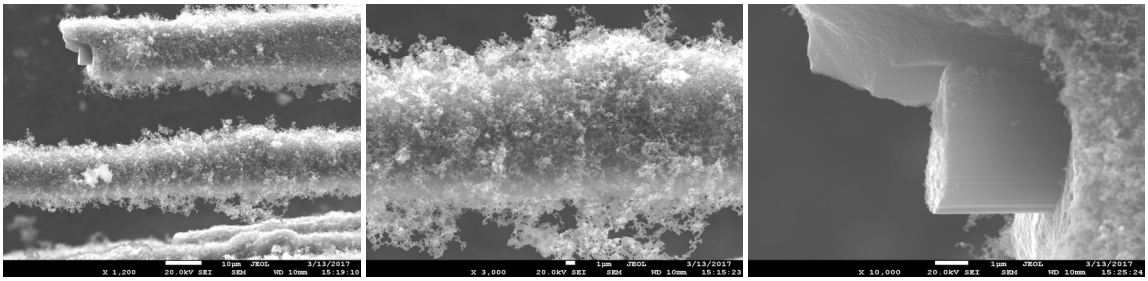
В представленной работе исследовались возможность и способ выращивания углеродных нанотрубок (УНТ) на поверхности углеродного волокна. А также выполнено сравнительное изучение прочностных и упругих характеристик образцов полимер-углеродных композитов, содержащих как нативные, так и модифицированные углеродными нанотрубками углеродные волокна.

Для получения наноуглеродных трубок пиролитическим методом на поверхности высокомодульного углеродного волокна формировался слой прекурсора катализатора (слой хлорида никеля) методом последовательного повторения операций смачивания углеродного волокна в растворе соответствующей соли и высушивания при температуре 80 °С. Волокно, с нанесенными слоями соли, натягивалось в пространстве трубчатой печи, печь продувалась ацетиленом при комнатной температуре, а затем при постоянном пропускании ацетилена нагревалась до 700 °С и выдерживалась в течение заданного времени. Фотографии полученных образцов углеродного волокна, покрытого выращенными нанотрубками, представлены на рис. 1.



Рис. 1. Внешний вид углеродных волокон после синтеза на 8 слоях катализатора в течение 15, 10 и 5 минут

Контроль процесса выращивания нанотрубок не поверхности высокомодульного волокна выполнялся с помощью растровой сканирующей электронной микроскопии (микроскоп «JEOL» JSM – 700 1F). Результаты контроля показаны на рис. 2.



а *б* *в*

Рис. 2. SEM-изображения образцов углеродных волокон, на поверхности которых получены УНТ-покрытия с увеличением: *а* – ×1200; *б* – ×3000; *в* – ×10000

Для сравнительного исследования механических свойств – предела прочности и модуля упругости, образцов модифицированных УНТ и нативных волокон производилось их компаундирование в матрицу из эпоксидной смолы. Результаты определения предела прочности на сжатие и модуля упругости указанных образцов представлены в таблице.

Таблица

Физико-механические свойства нативных и модифицированных УНТ углеродных волокон, компаундированных в эпоксидной смоле

Концентрация раствора хлорида никеля (II), моль/л	Время синтеза, мин	Плотность волокна, г/см^3	Объемное содержание волокна в пластике, %	Предел прочности углеродного волокна в пластике, кгс/мм^2	Модуль упругости углеродного волокна в пластике, кгс/мм^2
Углеродное волокно нативное (без модификации)					
–	–	1,73	59,5	138,8	14918
Углеродное волокно, модифицированное УНТ					
0,5	1	1,70	52,8	117,8	16414
0,25	1	1,70	50,0	126,9	18511
0,125	1	1,70	55,1	119,2	15965

В ходе работы установлено, что с увеличением концентрации и количества наносимых слоев хлорида никеля, времени пиролиза ацетилена увеличивается толщина УНТ-покрытия на поверхности углеродного волокна. Разработанная методика позволяет получить высокий выход углеродных нанотрубок без примесей сажи, что подтверждается микроскопическими данными. Наиболее подходящим режимом для синтеза углеродных нанотрубок на поверхности углеродных волокон является пиролиз в течение 5 минут при использовании 1 слоя каталитического покрытия. Наибольшее увеличение модуля упругости (на 24, 1%) показывает образец, содержащий углеродные волокна, с выращенными на них углеродными нанотрубками при использовании раствора хлорида никеля (II) с концентрацией 0,25 М для формирования каталитически активных слоев, обеспечивающих последующий рост нанотрубок при пиролизе.

ЛИТЕРАТУРА

1. **Трофимов Н.А.** Наука за рубежом. 2012. № 11. 24 с. (www.issras.ru/global_science_review).
2. **Степанищев Н.А., Тарасов В.А,, Боярская Р.В. и др.** // Вестник Московского государственного технического университета им. Н.Э. Баумана. Серия: Машиностроение. 2013. № 3.С. 122–132.
3. **Утенкова С.Б., Мальцев П.П.** Нано- и микросистемная техника. 2010. № 6. С. 6–10.
4. **Гаголкина З.А., Лемеш Н.В., Лобко Е.В. и др.** Теоретическая и экспериментальная химия. 2016. Т. 52. № 1. С. 14–18.
5. **Огнев А.Ю., Варенцов В.К., Кудашов А.Г. и др.** Научный вестник Новосибирского государственного технического университета. 2010. № 4. С. 97–102.

КВАНТОВО-ХИМИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ ПРОЦЕССОВ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ АТОМОВ И МОЛЕКУЛ КИСЛОРОДА С ПОВЕРХНОСТЬЮ АЛМАЗА C(100)-2×1

Ананьина О.Ю., Яновский А.С.

Запорожский национальный университет, Запорожье, Украина

ananyina@znu.edu.ua

Алмазы обладают высокой поверхностной энергией и вследствие этого имеют значительную адсорбционную активность по отношению ко многим соединениям. Этим объясняется и значительная адсорбция кислорода на свежеобнаженной поверхности алмаза [1]. Адсорбция кислорода на поверхности алмазов зависит от условий их получения, обработки и хранения, степени дефектности поверхности и составляет от $80 \cdot 10^{-6}$ до $430 \cdot 10^{-6}$ моль/г. Хемосорбция кислорода на поверхности алмаза и электронные свойства поверхности алмаза с адсорбированным кислородом представляют большой интерес для фундаментальных исследований в области естествознания. Контролируемый процесс окисления монокристаллического алмаза, имеющего атомарно гладкую поверхность, имеет как фундаментальный интерес, так и технологические перспективы [2, 3].

В отличие от кремния, интерфейс оксида алмаза ограничивается монослоем (1 ML). Этот ультратонкий оксидный слой проявляет гидрофильные свойства, имеет низкую поверхностную проводимость в отличие от гидрированной поверхности алмаза, которая является гидрофобной, имеет отрицательное значение сродства к электрону и низкое удельное сопротивление [2–4]. Кислород играет ключевую роль в процессах химического выращивания алмазов (CVD), влияет на качество и такие технологически значимые свойства алмазных поверхностей, как электронная эмиссия, электропроводность и высота барьера Шоттки металлических контактов [2–4]. Тем не менее, химия кислорода на гладких, однородных, низкоиндексных поверхностях плохо изучена.

Молекулярный кислород не обнаруживает заметной вероятности прилипания к алмазной поверхности в вакууме, но влажность может вызвать медленное окисление поверхности. Окисление можно осуществить, подвергая алмаз высокотемпературной обработке в трубке с воздушным потоком при высоких температурах и давлении [2].

В данной работе представлены результаты квантово-химического моделирования адсорбции атомарного и молекулярного кислорода на поверхности алмаза C(100)-(2×1). Рассчитаны энергетические характеристики хемосорбции: энергия активации хемосорбции кислорода и теплота адсорбции. Изучены и описаны структурные модели и электронное состояние поверхности алмаза с хемосорбированным кислородом. Изучение процессов адсорбции проводилось на кластерах алмаза $C_{76}H_{72}$ и $C_{195}H_{112}$, которые воспроизводят чистую, упорядоченную, реконструированную поверхность C(100)-(2×1) и содержат 4 и 5 атомных слоев соответственно. Оборванные связи атомов углерода на краю кластера, уходящие в объем, насыщались атомами водорода (модель одновалентных псевдоатомов). Первый атомный слой поверхности оставался чистым, на атомы углерода первого слоя кластера проводилось моделирование адсорбции кислорода с использованием расчета координаты реакции. В качестве координаты реакции выбиралось расстояние между атомом/молекулой кислорода и поверхностным атомом углерода (адсорбционным центром). Расчеты выполнялись в рамках полуэмпирического метода PM3 программного пакета MOPAC2016 [5].

Рассмотрены две модели связывания кислорода на поверхности алмаза C(100) – мостиковая модель и модель карбонильных групп. Атомные модели, используемые для квантово-химического расчета показаны на рис. 1а и 1б. В мостиковой модели кислород образует эфироподобные связи между двумя поверхностными атомами углерода в направлении [110]. В модели карбонильных групп кислород образует двойную связь с атомом углерода первого слоя поверхности. Для обеих моделей связывания кислорода с поверхностью алмаза C(100)-2×1 хемосорбция кислорода приводит к изменению поверхностной структуры с 2×1 на 1×1.

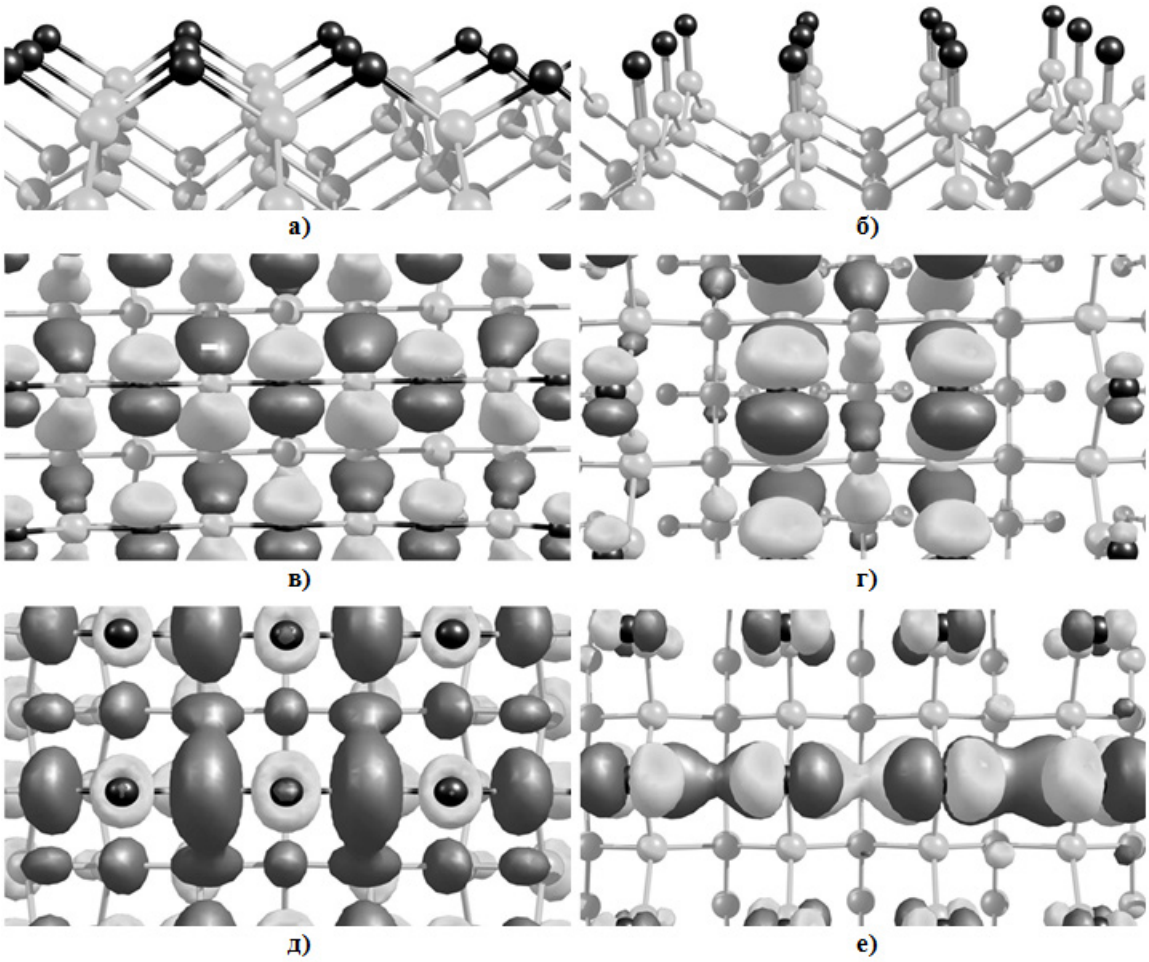


Рис. 1. Фрагмент кластера $C_{195}H_{112}$ с хемосорбированным кислородом:
а) мостиковая модель; б) модель карбонильных групп;
в, г) изоповерхности электронной плотности на высших занятых молекулярных орбиталях;
д, е) изоповерхности электронной плотности на низших свободных молекулярных орбиталях.
Черным цветом показаны атомы кислорода, серым – атомы углерода

На поверхности алмаза с мостиковым кислородом проявляется большая степень сжатия межплоскостного расстояния. Кроме того, на такой поверхности происходит значительный перенос заряда (0,23 е) от атомов углерода к кислороду в сравнении с моделью карбонильных групп (0,16 е). Поверхность алмаза с мостиковым кислородом является более энергетически выгодной. Значение полной энергии такой поверхности меньше на $\Delta E_t = 0.47$ эВ/атом в сравнении с поверхностью, покрытой карбонильными группами.

ЛИТЕРАТУРА

1. **Адодин Е.И., Копач А.А., Середкина Е.В.** Патент РФ № 2149700. 2000.
2. **Loh K.P., Xie X.N., Lim Y.H. et al.** Surface Science. 2002. V. 505. P. 93–114.
3. **Pehrsson P.E., Mercer T.W.** Surface Science. 2000. V. 460. N 1–3. P. 49–66.
4. **Tamura H., Zhou H., Sugisako K. et al.** Phys. Rev. B. 2000. V. 61. N 16. P. 11025.
5. MOPAC2016, http://OpenMOPAC.net.

СТРУКТУРА И СВОЙСТВА УГЛЕРОДА И КОМПОЗИТОВ ОКСИД МЕТАЛЛА–УГЛЕРОД, СИНТЕЗИРОВАННЫХ ПИРОЛИЗОМ ГЛИЦЕРОЛАТОВ МЕТАЛЛОВ

Андрейков Е.И.[1], Захарова Г.С.[2], Пузырев И.С.[1], Киселькoв Д.М.[3]

[1]Институт органического синтеза им. И.Я. Постовского УрО РАН, Екатеринбург
[2]Институт химии твердого тела УрО РАН, Екатеринбург
[3]Институт технической химии УрО РАН, Пермь

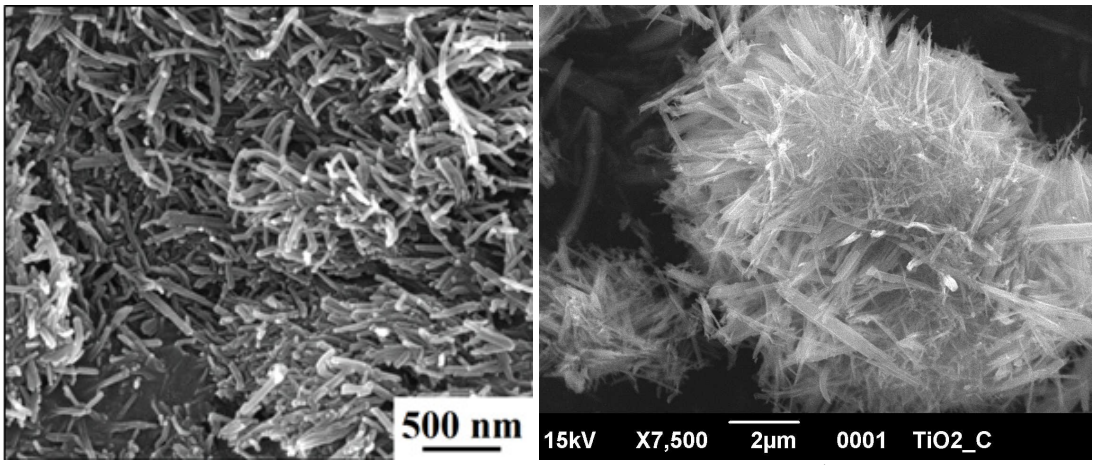
cc@ios.uran.ru

Композиты оксид металла-углерод находят применение в качестве фотокатализаторов, активных в видимой области спектра, электродов суперконденсаторов и литиевых батарей, сенсоров, солнечных батарей. Методы получения композитов термическим разложением твердых прекурсоров имеют такие преимущества, как простота и высокий выход [1, 2]. В качестве твердых прекурсоров для получения наноразмерных оксидов могут быть использованы твердофазные алкоксиды металлов, кристаллическая и молекулярная структура которых может определять микроструктуру оксидных материалов [3]. В последнее время пиролиз глицеролатов металлов используется как удобный метод получения наноразмерных оксидов металлов [3, 4]. Используемый для синтеза прекурсоров глицерин является нетоксичным, а также дешевым и доступным продуктом, получаемым при переработке биомассы, и поиск новых направлений его использования является актуальной задачей [5].

В настоящей работе глицеролаты титана и цинка использованы для получения композитов TiO_2-CX и ZnO-CX, где X – температура прокалки.

Глицеролаты титана и цинка кальцинировались в интервале 400–850 °C в атмосфере азота в течение 2 часов со скоростью 5 °C /мин. Для получения углерода композиты ZnO-C обрабатывались соляной кислотой (3M).

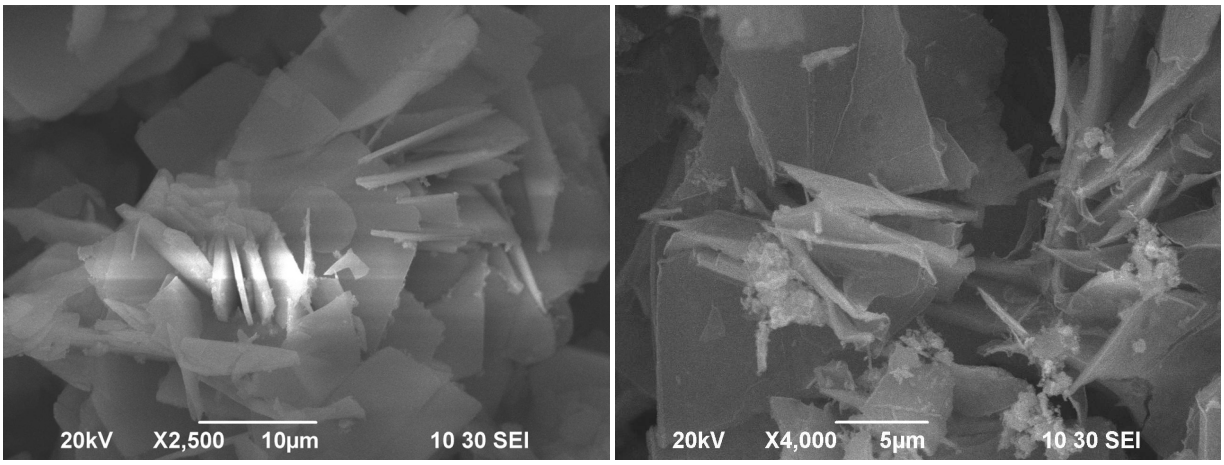
Как видно из рис. 1, образцы композитов TiO_2-C сохраняют стержневую морфологию глицеролата титана, содержание углерода в композитах, полученных при температурах до 600 °C, составляет 26–29 %. Для композита TiO_2-C850 содержание углерода снижается до 16 % вследствие карботермического восстановления TiO_2 углеродом композита. При 500 °C TiO_2 находится в кристаллической модификации анатаза, при температурах выше 600 °C, наряду с анатазной, появляется рутильная модификация. Стержни TiO_2-C композитов имеют длину 3.5–6.5 мкм и диаметр 100–250 нм.



а б

Рис. 1. СЭМ изображения глицеролата титана (а) и композита TiO_2-C480 (б)

На рис. 2 и 3 приведены СЭМ изображения глицеролата цинка, композита ZnO-C500 и углерода, выделенного из композита.



а б

Рис. 2. СЭМ изображения глицеролата цинка (а) и композита ZnO-C500 (б)

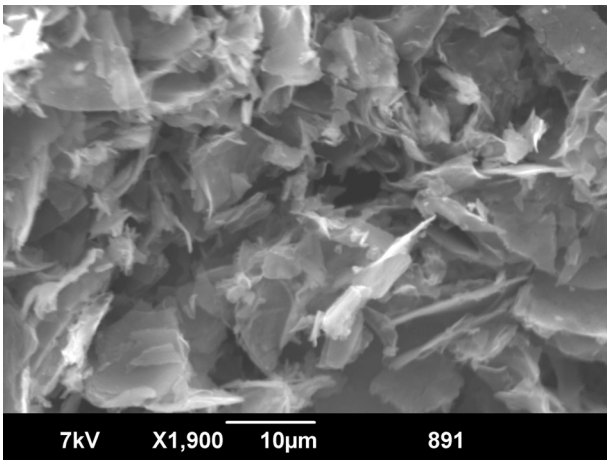


Рис. 3. СЭМ изображение углерода, выделенного из композита ZnO-C500

Глицеролат цинка имеет пластинчатую морфологию [4]. Композиты ZnO-C также сохраняют пластинчатую морфологию прекурсора – глицеролата цинка. Содержание углерода в композитах в зависимости от температуры прокаливания находится в пределах 6–10 %, оксид цинка – в модификации вюрцита. Выделенный из композитов углерод также имеет пластинчатую морфологию и мезопористую структуру с преобладающим размером пор в интервале 8–22 нм и значениями удельной поверхности 750–1200 $м^2/г$ и объема пор до 3,2 $см^3/г$.

Отношения интенсивностей I(D)/I(G) спектров комбинационного рассеивания углеродной составляющей композитов TiO_2-C, ZnO-C и полученного мезофазного углерода находятся в интервале 0,96–1,20, что свидетельствует о высоком содержании в образцах дефектных и аморфных структур, наряду с графитоподобным углеродом.

Проведены испытания синтезированных материалов в качестве сорбентов и электродов электрохимических устройств.

ЛИТЕРАТУРА

1. **Zhang X., Qin J., Hao R. et al.** J. Phys. Chem. C. 2015. V. 119. N 35. P. 20544–20554.
2. **Sun F., Gao J., Wu H. et al.** Carbon. 2017. V. 113. P. 46–54.
3. **Das J., Freitas F.S., Evans I.R. et al.** J. Mater. Chem. 2010. V. 20. N 21. P. 4425–4431.
4. **Dong H., Feldmann C.** J. Alloys Compd. 2012. V. 513. P. 125–129.
5. **Pagliaro M., Ciriminna R., Kimura H. et al.** Angew Chem Int Ed. 2007. V. 46. N 24. P. 4434–4440.

СИНТЕЗ УГЛЕРОДНЫХ МАТЕРИАЛОВ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ МЕХАНОАКТИВИРОВАННОГО ДЕГИДРОХЛОРИРОВАНИЯ ПОЛИВИНИЛХЛОРИДА

Аникеева И.В.[1], Арбузов А.Б.[1], Тренихин М.В.[1, 2], Кряжев Ю.Г.[1, 2]

[1]Институт проблем переработки углеводородов СО РАН, Омск
[2]Омский научный центр СО РАН, Омск

irina_anikeeva@inbox.ru

Ранее было показано [1], что щелочное дегидрохлорирование карбоцепных хлорполимеров, включая поливинилхлорид (ПВХ), который является одним из наиболее многотоннажных синтетических полимеров, приводит к получению реакционноспособных полимеров с системой сопряженных двойных связей – поливиниленов. Благодаря повышенной реакционной способности полученных поливиниленов уже при температурах до 400 °С происходит их трансформация в углеродные структуры [2].

Процесс дегидрохлорирования карбоцепных хлорполимеров осуществлялся в разбавленных растворах полярных растворителей под действием щелочей в течение нескольких часов с последующим осаждением полученных поливиниленов, их промывкой, сушкой, а затем – термообработкой с целью образования углеродных материалов.

Настоящее исследование направлено на интенсификацию процесса получения углеродных материалов из промышленных хлорполимеров с использованием механохимического активирования при осуществлении дегидрохлорирования с целью создания перспективных технологий переработки и утилизации отходов промышленных хлорполимеров в углеродные материалы.

Механохимическое дегидрохлорирование ПВХ осуществляли в высокоэнергетической центробежно-планетарной мельнице при следующих параметрах механообработки: ускорение шаров 60g, мощность вводимая шарами 100 Вт/г. В качестве дегидрохлорирующих агентов использовали следующие основания – КОН, $Ca(OH)_2$, LiOH. При совместной механохимической обработке ПВХ и гидроксидов металлов оптимальные результаты были достигнуты при соотношение веществ 1:1 масс. в присутствии добавок органических растворителей. Определенное в серии экспериментов оптимальное время механообработки составило 7 мин.

Методом спектроскопии КРС было показано, что механохимическая обработка в указанных условиях обусловливает дегидрохлорирование ПВХ с образованием полимеров с системой сопряженных двойных связей – поливиниленов (рис. 1).

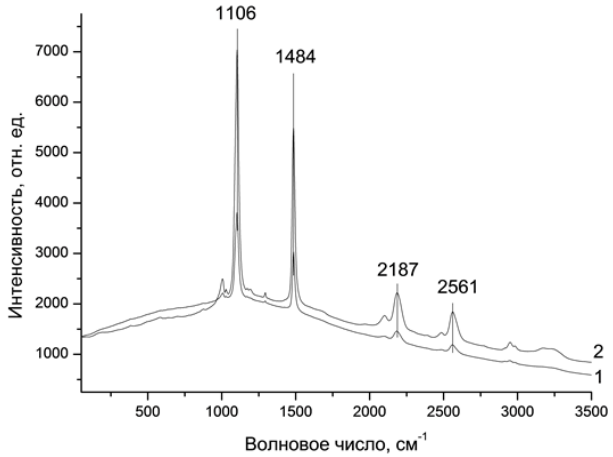


Рис. 1. Спектры КРС продуктов совместной механообработки (АГО-2): 1 – ПВХ и $Ca(OH)_2$; 2 – ПВХ и LiOH

В спектрах КРС полученных образцов регистрируются интенсивные узкие линии при 1106 и 1484 $см^{-1}$, которые характерны для полиеновых цепей. Также присутствуют полосы в

спектральной области 2700–3300 $см^{-1}$, появление которых, вероятно, обусловлено неполным превращением исходного ПВХ, а также побочным протеканием реакции нуклеофильного замещения атомов Cl OH-группами без образования двойных связей C=C.

Термообработка полученных поливиниленов до 400 °C в инертной среде приводит к формированию аморфных углеродных материалов, что подтверждается данными спектроскопии КРС, электронной микроскопии, элементного анализа.

Следует отметить, что в продуктах термообработки до 400 °C не наблюдаются полосы, характерные для полиеновых цепей и непревращенного ПВХ. Это свидетельствует об участии в формировании углеродных структур не только обогащенных углеродом полиеновых цепей, но и невовлеченных в процесс дегидрохлорирования участков цепей ПВХ.

Было показано, что образование углеродного материала при карбонизации поливиниленов в выбранных условиях достигается как после удаления щелочи из продуктов механообработки (экстракцией водой в аппарате Сокслета), так и для аддукта «поливинилен-щелочь» (продукт, полученный совместной механообработкой).

Развитие пористой структуры в полученных углеродных материалах оценивали методом определения сорбционной емкости по парам бензола ($Е_{бенз}$). Указанный эффект в максимальной степени проявляется в случае использования гидроксидов калия и лития. Так, термообработка щелочных аддуктов полученных поливиниленов при 400 °C обеспечивает сорбционную емкость по парам бензола порядка 300–500 мг/г – величину сопоставимую с применяемыми в настоящее время марками активных углей, что в 2–3 раза превышает значение $Е_{бенз}$ для продуктов термообработки поливиниленов, очищенных от щелочного компонента. Возможно, это связано с проявлением эффекта так называемой щелочной активации, в котором щелочная добавка играет роль активирующего агента [3]. Следует отметить, что этот эффект обычно проявляется при более высоких температурах (от 600 °C).

Наблюдаемому нами формированию развитой пористой структуры в результате совместной механообработки ПВХ и основания могут способствовать следующие факторы:

- интенсификация процессов взаимодействия образующихся углеродных структур со щелочными добавками;
- сопутствующее механоактивации локальное повышение температуры обрабатываемых веществ.

Была также исследована возможность использования приема механоактивированного дегидрохлорирования для получения на основе ПВХ углеродных нанокомпозитов, в которых углеродные наночастицы встроены в аморфную углеродную матрицу.

В качестве наноразмерного компонента таких композитов был выбран электропроводящий технический углерод марки П 267Э с размером частиц (углеродных наноглобул) 20–30 нм. Технический углерод добавляли к исходным ПВХ и гидроксидам металлов в количестве 5 % масс. от ПВХ. Механообработку с последующей карбонизацией до 400 °C проводили в указанных выше условиях.

Данные просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ) свидетельствуют, что при использовании в качестве дегидрохлорирующих агентов гидроксидов Li, K, Ca образуются углерод-углеродные нанокомпозиционные материалы, в которых конгломераты углеродных наноглобул встроены в аморфную углеродную матрицу (рис. 2). Наноглобулярный компонент сохраняет характерные для исходного технического углерода параметры – средний размер частиц составляет 23.5 нм, межслоевое расстояние в них – 0,38 нм.

Результаты энергодисперсионного рентгеновского полуколичественного элементного анализа подтверждают, что происходит образование углеродных материалов, в которых содержание остаточного хлора не превышает 0,5 % мас.

Таким образом, механоактивированное дегидрохлорирование ПВХ в присутствии щелочей может послужить основой для создания технологически приемлемых способов переработки (включая утилизацию их отходов) карбоцепных хлорполимеров с получением востребованных углеродных материалов (адсорбентов, носителей катализаторов, электродов для источников тока и суперконденсаторов).

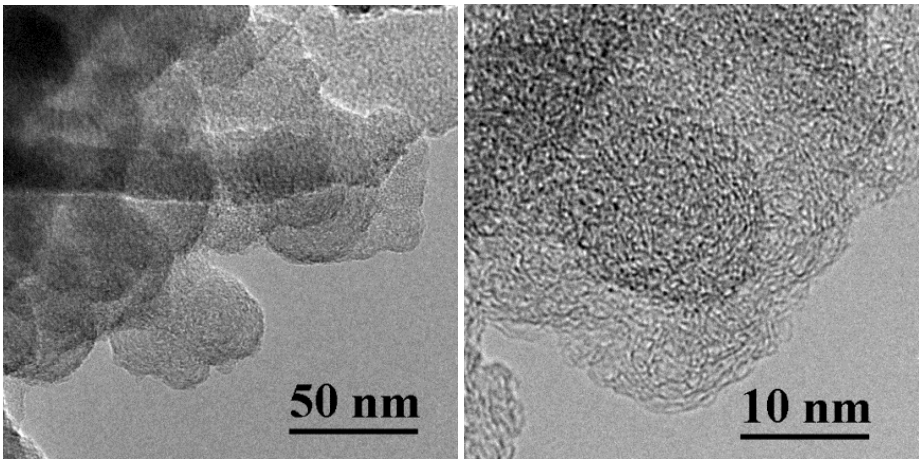


Рис. 2. Результаты ПЭМ для композиции ПВХ – $Ca(OH)_2$ - П 267Э

Работа выполнена в соответствии с Программой фундаментальных научных исследований государственных академий наук на 2013-2020 годы по направлению V.46, проект № V.46.1.4 (номер госрегистрации в системе ЕГИСУ НИОКТР АААА-А17-117021450094-4).

ЛИТЕРАТУРА

1. **Кряжев Ю.Г., Солодовниченко В.С., Мартыненко Е.С. и др.** Известия академии наук. Серия химическая. 2015. № 12. С. 2919.
2. **Kryazhev Yu.G., Solodovnichenko V.S., Antonicheva N.V. et al.** Protection of Metals and Physical Chemistry of Surfaces. 2009. V. 45. N 4. P. 398.
3. **Beletskaya M.G., Bogdanovich N.I.** Russuan Journal of Bioorganic Chemistry. 2014. V. 40. N 7. P. 721–725.

ВЛИЯНИЕ ТОЧЕЧНЫХ ДЕФЕКТОВ В ГРАФЕНЕ НА ЭНЕРГЕТИЧЕСКИЕ ПАРАМЕТРЫ АДСОРБЦИИ ЧАСТИЦ

Анненков М.Р.[1, 2], **Львова Н.А.**[1, 2]

[1]Технологический институт сверхтвердых и новых углеродных материалов, Москва, Троицк
[2]Московский физико-технический институт (государственный университет), Долгопрудный

annenkov@phystech.edu

Химическая модификация графена является перспективным методом, направленным на изменение его электронных свойств и создание на его основе квантовых структур. Фтор, наряду с водородом, является элементом, преобразующим графен в полупроводниковый материал. Атомы водорода и фтора, адсорбированные на графене, образуют ковалентные связи с атомами углерода, и изменяют гибридизацию их орбиталей с sp^2 на sp^3. Варьируя форму листов графена и степень покрытия фтором, можно получить материалы с перестраиваемой ненулевой запрещенной зоной, что означает возможность применения этого материала в наноэлектронике.

Начиная со времени синтеза в 2010 году [1, 2], фторографен вызывает огромный интерес. Возможность существования различных типов гибридизации атомов углерода и высокое значение электроотрицательности фтора, в сочетании с прочной и гибкой двумерной структурой делает фторографен перспективным интересным материалом. Уникальное сочетание физических и химических свойств, а также возможность их изменения определяют будущее использование фторографена в различных областях высоких технологий.

При фторировании графена и мультиграфена возникают два вида C-F связей: 1) ионные связи, не изменяющие структуру листа графена; 2) ковалентные связи, приводящие к sp^3-гибридному состоянию атомов углерода [3]. В различных условиях функционализации возможно преимущественное формирование одного типа связей, что определяет свойства полученного материала.

На основе различных интересных свойств можно выделить следующие возможные области применения фторографена: электроника, оптоэлектроника, спинтроника, энергетика, синтез новых производных графена, биоприложения, микро- и наномеханические устройства, датчики газа и биомаркеры, смазочные материалы, супергидрофобные покрытия, новые пористые адсорбенты.

В настоящее время методы получения фторографена в основном можно разделить на два типа [4]. Первый – функционализация графена или оксида графена с применением фторирующих реагентов, таких как F_2, XeF_2, HF, плазма (CF_4 и SF_6) или использование фторполимеров. Листы фторографена, полученные таким способом, могут соответствовать различной степени фторирования. Вторым методом является расщепление фторированного графита на изолированные листы: механическое или химическое в жидкой фазе.

Недавние исследования показали возможность реакции фторирования графена и малослойных графеновых пленок в 3–7 %-ном водном растворе плавиковой кислоты [5]. Однако механизм фторирования для этого процесса остается недостаточно определенным. В диапазоне концентраций водных растворов HF от 3 % до 7 % максимальное число n молекул HF, связанных водородными связями в ассоциаты, соответствует $n \sim 2$ [6]. Процесс диссоциации приводит к образованию положительных и отрицательных ионов согласно реакции: $2HF \leftrightarrow FHF^- + H^+$. В водном растворе положительные и отрицательные ионы могут присоединяться как к отдельным молекулам воды, так и к их ассоциатам. Кроме того, диссоциация отдельной молекулы HF приводит к образованию отрицательных ионов фтора F^-, которые могут присоединиться к ассоциатам из молекул воды.

В настоящей работе проводится квантово-химическое моделирование процесса фторирования графена, содержащего точечные дефекты. Основное внимание уделяется взаимодействию фтора с моновакансиями, мультивакансиями, адатомами, а также дефектами Стоуна–Уолса. В качестве адсорбата рассматривается атомарный и молекулярный фтор, а также

ионы и ассоциаты, присутствующие в водных растворах плавиковой кислоты: FHF^-, H_2OF^-, H_2OFHF^-. Проводится сравнение с упорядоченной поверхностью. Изучаются устойчивые состояния ионов на поверхности, характеристики адсорбции из газовой фазы и из различных ассоциатов с молекулами воды (энергия активации, теплота адсорбции). Проводится сравнение характеристик адсорбции частиц для чистой и полностью фторированной поверхности.

Предварительные расчеты показали, что одиночные моновакансии, в ближайшем окружении которых имеются атомы с оборванными связями (рис. 1a), являются активными адсорбционными центрами. Энергия активации одиночного иона фтора $E_{act} < 0.1$ эВ, теплота адсорбции $E_b = 3.30–3.80$ эВ. Для отрицательно заряженных ассоциатов характеристики адсорбции различаются в зависимости от атома – адсорбционного центра. Хемосорбция на атом с оборванной связью наиболее вероятна: $E_{act} = 0.14–0.42$ эВ, $E_b = 2.27–3.04$ эВ для ассоциатов различного состава.

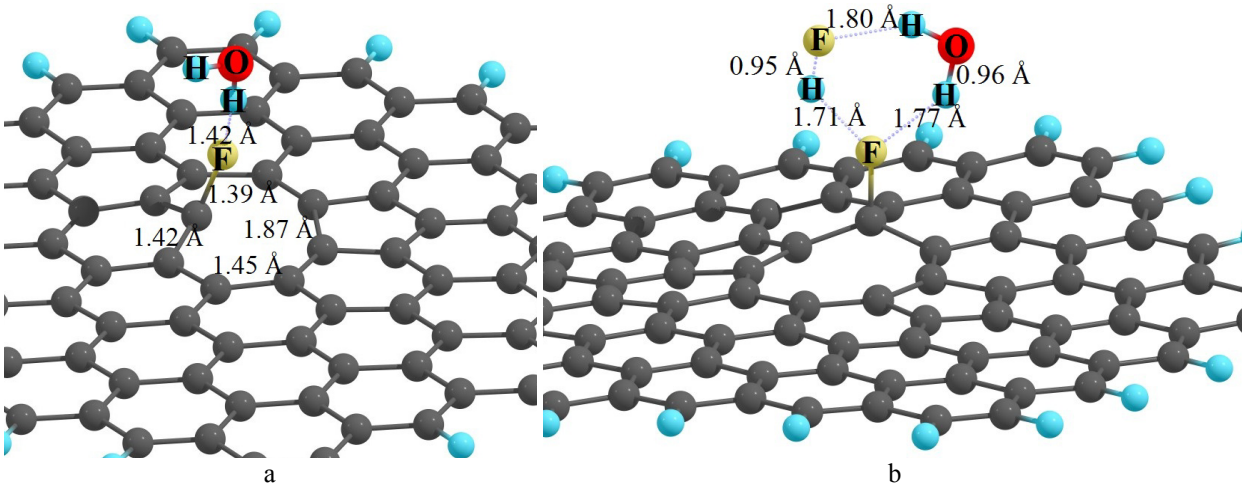


Рис. 1. Фрагмент кластера $C_{95}H_{24}$, моделирующего поверхность графена с моновакансией и ассоциатом H_2OF (a); фрагмент кластера $C_{94}H_{24}$ с дивакансией и ассоциатом H_2OFHF (b)

Перестройка в ближайшем окружении дивакансий приводит замыканию оборванных связей атомов углерода (рис. 1b). Хемосорбция иона F^- на область дивакансии нуждается в энергии активации 0.14–0.42 эВ; $E_b = 3.12–3.61$ эВ. Для иона фтора в составе отрицательно заряженных ассоциатов FHF^-, H_2OF^-, H_2OFHF^- величина E_{act} повышается, теплота адсорбции уменьшается. Расчеты показали, что при нейтрализации ассоциатов на поверхности графена с вакансионными дефектами энергия десорбции молекул FH, H_2O и фрагмента H_2OFH значительно уменьшается.

ЛИТЕРАТУРА

1. **Nair R.R., Ren W., Jalil R. et al.** Small. 2010. V. 6. N 24. P. 2877–2884.
2. **Robinson J.T., Burgess J.S., Junkermeier C.E. et al.** Nano Letters. 2010. V. 10. N 8. P. 3001–3005.
3. **Chen M., Qiu C., Zhou H. et al.** J. Nanosci. Nanotechnol. 2013. V. 13. P. 1331–1334.
4. **Hou K., Gong P., Wang J. et al.** RSC Adv. 2014. V. 4. P. 56543–56551.
5. **Nebogatikova N.A., Antonova I.V., Prinz V.Ya. et al.** Carbon. 2014. V. 77. P. 1095–1103.
6. **Lvova N.A., Ananina O.Yu.** Comput. Mater. Sci. 2015. V. 101. P. 287–292.

ВЛИЯНИЕ СТЕПЕНИ РАСЩЕПЛЕНИЯ ГРАФИТА НА СОСТАВЫ И СВОЙСТВА ЕГО СОЕДИНЕНИЙ

Асанов И.П., Макотченко В.Г., Даниленко А.М.

Институт неорганической химии им. А.В. Николаева СО РАН, Новосибирск

asan@niic.nsc.ru

Известно, что размерные эффекты присущи всем твердым веществам и приводят к существенному изменению как физических, так и химических свойств веществ. Эти эффекты начинают проявляться при размере частиц ~100 нм и особенно характерны при размере частиц менее 10 нм [1, 2].

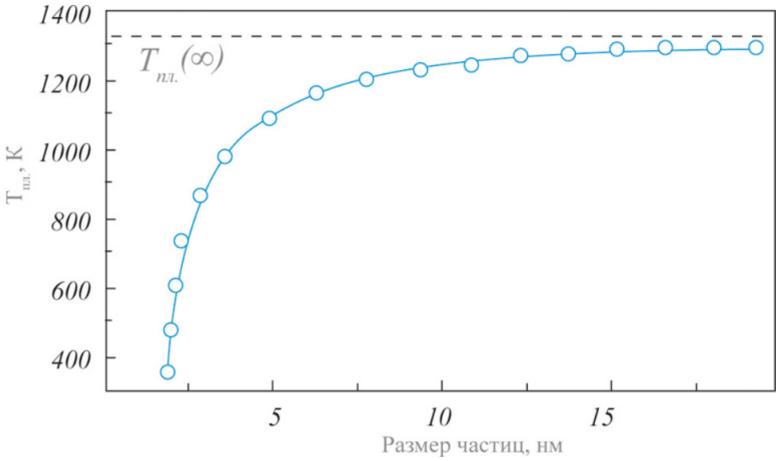


Рис. Зависимость температуры плавления наночастиц золота от их размера [1]

Следует ожидать, что размерные эффекты должны оказывать влияние, как на составы, так и особенно на свойства соединений на основе расширенных графитов по мере увеличения степени их расщепления вдоль оси «с». Поэтому нами было исследовано влияние размерного эффекта, т. е. степени расщепления графита вдоль оси «с» на составы и свойства фторидов (CF, C_2F), оксидов, аминофторидов и оксифторидов на основе графита, расширенных графитов (РГ), малослойных графенов (МСГ) и графена.

В работе были использованы:

1) графит Завальевского месторождения с размером частиц 200–300 мкм и зольностью 0,05 мас.%;

2) РГ, полученный из бисульфата графита, L_c (степень расщепления по оси «с») = 90–95 нм;

3) РГ, полученный из нитрата графита, L_c = 45–50 нм;

4) РГ, полученный из аминофторида графита, содержащий: C ≈ 94 мас.%, N ≈ 3 мас.%, F ≈ 2 мас.%, O ≈ 1 мас.% и L_c = 15–17 нм;

5) РГ, полученный из окиси графита, синтезированной по методу Хаммерса, содержащий: C = 86,41 мас.%, O = 13,53 мас.%, H = 0,27 мас.% и L_c = 10–15 нм;

6) малослойные графены (МСГ), полученные термическим разложением $C_2F{\cdot}xR$, где R = BrF_3, CCl_4, $(CH_3)_2CO$, CH_3CN, содержащие: C = 94–95 мас.%, F ≈ 2 мас.%, Cl (Br) ≈ 1 мас.%, O ≈ 1 мас.%, H ≈ 1 мас.% и L_c = 4 нм;

7) МСГ, полученный термическим разложением $C_2F{\cdot}xClF_3$, содержащий: C = 96,06, F = 2,01 мас.%, Cl = 0,71 мас.%, O = 0,66 мас.%, H = 0,47 мас.% и L_c = 3 нм;

8) графеновая бумага, получена обработкой ультразвуком в диметилформамиде МСГ № 7, содержащая, C = 96,57, F = 1,43 мас.%, Cl = 0,26 мас.%, O = 0,97 мас.%, H = 0,78 мас.% и L_c = 0,335–1,340 нм.

В ходе исследований было установлено:

а) наиболее характерное влияние размерного эффекта на составы и свойства соединений начинает проявляться при средней толщине стопок графеновых слоев 3–4 нм, причем размер частиц в плоскости a–b не влияет на свойства соединений;

б) при степени расщепления больше 4 нм составы и свойства соединений практически не зависят от степени расщепления;

в) степень расщепления не влияет на составы фторидов (CF и C_2F). Однако при степени расщепления ≤4 изменяются составы аминофторидов, образующихся при взаимодействии полифториддиуглерода на основе, графита, РГ, МСГ и графеновой бумаги с жидким аммиаком (табл.);

Таблица

Зависимость составов аминофторидов от степени расщепления

Реагенты	Содержание, масс. %				Эмпирическая формула
	C	F	N	H	
$C_2F(1) + NH_3$	78,52	9,32	9,17	1,04	$C_2F_{0,15}N_{0,20}H_{0,32}$
$C_2F(2) + NH_3$	78,58	9,34	9,18	0,98	$C_2F_{0,15}N_{0,20}H_{0,30}$
$C_2F(3) + NH_3$	79,01	9,38	8,76	0,95	$C_2F_{0,15}N_{0,19}H_{0,29}$
$C_2F(4) + NH_3$	78,43	9,31	9,15	1,11	$C_2F_{0,15}N_{0,20}H_{0,34}$
$C_2F(7) + NH_3$	73,13	12,16	11,09	1,22	$C_2F_{0,21}N_{0,26}H_{0,40}$
$C_2F(8) + NH_3$	63,48	24,62	8,52	0,98	$C_2F_{0,49}N_{0,23}H_{0,37}$

г) степень расщепления не влияет на характер связей в соединениях;

д) термическая устойчивость соединений уменьшается с уменьшением числа слоев. Например, если полифториддиуглерод на основе графита разлагается при 450 °C, то полифториддиуглерод на основе малослойного графена и графеновой бумаги начинает разлагаться при 120–130°C, т. е. разница в температурах разложения больше чем на 300°C. Однако температуры разложения окиси графита и окиси МСГ отличаются на 20–40°C;

е) при степени расщепления ≤4 полифториддиуглерода на основе МСГ и графеновой бумаги, аминофторид на основе МСГ и графеновой бумаги и окись МСГ не образуют интеркалированных соединений аналогичных соответствующим соединениям на основе графита и расширенных графитов, т. е. имеется критическое число слоев, при которых соединения теряют интеркаляционную способность. Это критическое число слоев определяется характером взаимодействий в системе «гость–хозяин»;

ж) температура деинткеркалирования интеркаланта из интеркалированных соединений аминофторидов на основе МСГ и окиси МСГ с уменьшением числа слоев;

з) с уменьшением числа слоев увеличивается ароматичность системы. Так строение и свойства окиси МСГ отличаются от составов и свойств окиси графита. Причем при синтезе окиси МСГ образуются одновременно, по крайней мере, три различных соединения. С увеличением времени синтеза увеличивается не только степень окисления МСГ, но и уменьшается размера частиц как в плоскости «a–b», так и вдоль оси «c». Эти два основных фактора, влияющие на свойства окиси МСГ (интеркалирующая способность, температура деинтеркалирования интеркаланта, температура устойчивости окиси МСГ, способность образовывать дисперсии в воде без обработки ультразвуком, концентрация дисперсии МСГ в водных и неводных средах при обработке ультразвуком).

Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ в рамках научных проектов РФФИ №№ 16-03-00048, 16-29-06440, 16-03-00846.

ЛИТЕРАТУРА

1. **Гусев А.И.** Наноматериалы, наноструктуры, нанотехнологии. М.: Физматлит. 2009. 416 с.
2. **Родунер Э.** Размерные эффекты в наноматериалах. М.: Техносфера. 2010. 352 с.

ИССЛЕДОВАНИЕ СВОЙСТВ АМИНОФТОРИДОВ ГРАФИТА И МАЛОСЛОЙНОГО ГРАФЕНА

Асанов И.П., Асанова Т.И., Макотченко В.Г.

Институт неорганической химии им. А.В. Николаева СО РАН, Новосибирск

asan@niic.nsc.ru

Широкое внимание научного сообщества в химии, физике и материаловедении привлекают исследования графена, являющегося частью семейства материалов – малослойный графен (МСГ). МСГ обладает уникальным сочетанием физических свойств – это гибкий и механически прочный материал, оптически прозрачный проводник, обладающий высокой электропроводностью и теплопроводностью, имеющий высокую удельную поверхность, что способствует широкому потенциальному применению графена в электронике, оптоэлектронике, для устройств хранения энергии, сенсоров, в катализе и многих других. Однако для успешного внедрения устройств на основе графена в области электроники и устройств хранения энергии необходимо преодолеть ряд проблем, в частности, связанных с недостаточной удельной поверхностной проводимостью, нулевой запрещенной зоной, быстрой потерей энергоемкости и невысокой сенсорной чувствительностью. Исследования показывают, что химическая функционализация углеродного слоя – введение гетероатомов, химических группировок, создание дефектов в графеновом слое, электронное допирование – может значительно модифицировать химические и физические свойства материалов на основе МСГ [1, 2].

Слоистые низкоразмерные фторграфеновые наноструктуры рассматриваются, как одни из весьма перспективных кандидатов для этой роли. Экспериментальные исследования показали, что уменьшение числа фторграфеновых слоев оказывает существенное влияние на химические свойства фторидов графена. Так, малослойные фториды графена теряют интеркаляционную способность, присущую объемным фторидам графита, существенно изменяется их термическая стабильность и появляется ряд других свойств. Согласно теоретическим исследованиям размерный эффект может значительно влиять на состав, химические и физические свойства фторграфеновых наноструктур. Введение различных функциональных групп также значительно влияет на свойства материалов на основе фторида графена. В частности, введение атомов азота может значительно улучшать электрохимические свойства материалов на основе графена [3].

Для целенаправленного синтеза материалов для конкретных приложений необходимо понимать механизмы влияния состава, строения и размерных эффектов на электронную структуру и ее взаимосвязи со свойствами материалов на основе графеновых слоев. Одним из наиболее эффективных методов исследования электронной структуры являются методы рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (РФЭС) и рентгеновской спектроскопии поглощения (XANES и EXAFS). В работе представлены результаты исследований структуры и электронного строения аминофторидов графита и МСГ методами РФЭС и рентгеновской спектроскопии поглощения.

Аминофториды графита и МСГ синтезированы путем взаимодействия фторидов графита и МСГ состава C_2F с аммиаком по схеме: $C_2F + xNH_3 \rightarrow C_2F_{1-x}(NH_2)_x + xHF$.

Аминофториды получены из фторидов графита и МСГ состава C_2F различной степени расщепления. Различная толщина слоев достигалась использованием в качестве исходного материала объемного графита толщиной слоев: объемного графита, расширенных графитов с различной степенью расщепления; МСГ с толщиной слоев 3–4 нм и графеновой бумаги (2–4 графеновых слоя). Объемные фториды графита представляют собой интеркалированные соединения фторида графита (ИСФГ) составом матрицы C_2F, приготовленные при комнатной температуре. При деструктивном термическом разложении ИСФГ образуется мультислойный графен (МСГ), отличающийся по своим характеристикам от традиционных расширенных графитов (РГ), образующихся при терморазпаде интеркалированных соединений графита или

окиси графита. При дальнейшей ультразвуковой обработке РГ получаются слои малослойного графена (МСГ) (с числом слоев в среднем не больше 10).

Результаты РФЭС анализа свидетельствуют, что при взаимодействии фторидов графита и МСГ с аммиаком наряду с реакцией замещения протекает реакция восстановления: $C_2F + NH_3 \rightarrow C_2F_{1-y} + NH_4F + N_2$.

Показано, что степень восстановления зависит от числа слоев: с увеличением числа слоев концентрация фтора в аминофторидах уменьшается (рис. 1).

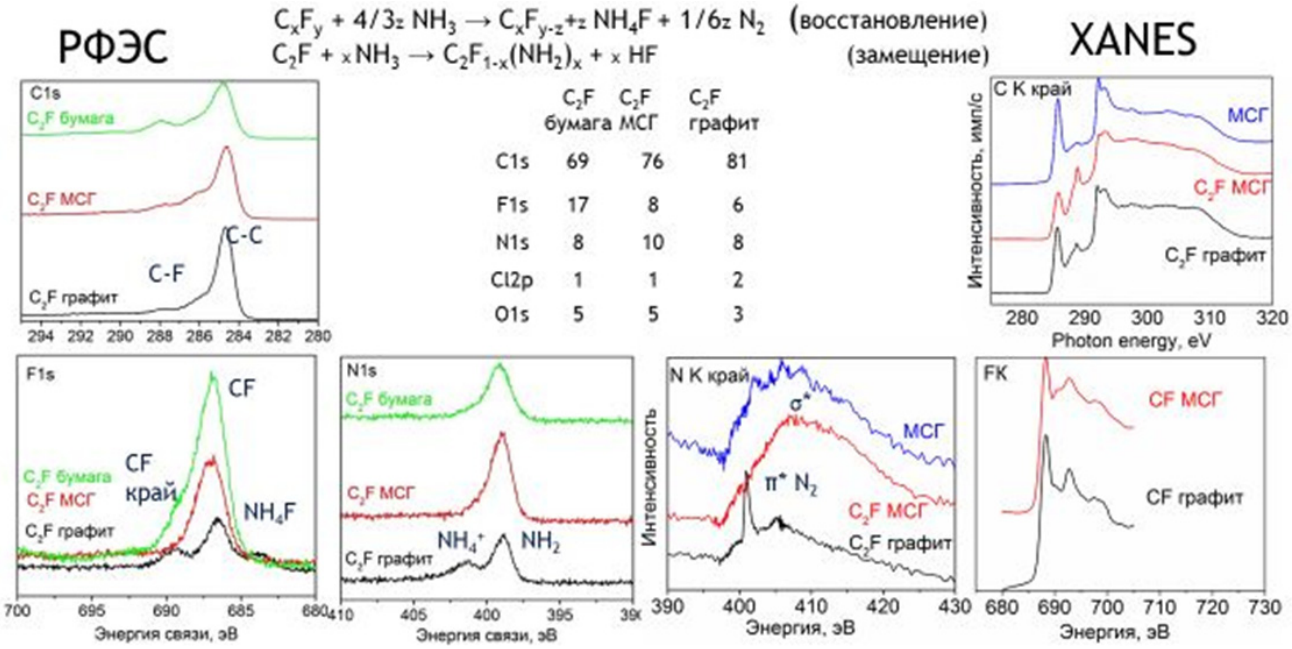


Рис. 1. РФЭС и XANES спектры аминофторидов графита и МСГ

Наряду с аминной группировкой, в объемных аминофторидах графита наблюдается образование интеркалированных продуктов реакции восстановления. Так, в спектрах XANES N K-края поглощения наблюдается появление интеркалированного молекулярного азота, который сохраняется долгое время. Для МСГ, ввиду отсутствия способности интеркалирования, продукты реакций отсутствуют.

Такие изменения в составе аминофторидов графита оказывают влияние на химико-физические свойства материалов. На примере взаимодействия фторидов графена с молекулами ферроцена показано влияние присоединение азота. Показано, что ковалентная функционализация ферроцена с графеном имеет существенное значение для использования материалов в сенсорике [4]. Путем цепочки обменных реакций было проведено интеркалирование ферроцена во фторид и аминофторид графита. При взаимодействии с молекулами ферроцена происходит практически полное восстановление фторграфитовой матрицы (содержание F ~4 ат.% в продукте реакции C_2F с ферроценом, концентрация Fe ~1 ат.%). В спектрах РФЭС уровня Fe $2p_{3/2}$ наблюдаются 2 пика при 707,3 эВ от ферроцена и при ~713 эВ, соответствующий зарядовому состоянию Fe(III). XANES-спектр на Fe K-крае смещается в сторону больших энергий. Согласно EXAFS (рис. 2), радиус первой координационной сферы уменьшается, что хорошо согласуется со смещением спектра поглощения и обнаружением Fe(III) по данным РФЭС. Согласно EXAFS данным, локальная структура железа в обоих образцах описывается суперпозицией структур ферроцена и FeF_3 с примерно одинаковыми долями 30 % и 70 %, соответственно. Однако в случае аминофторида графита данные подгонки можно интерпретировать как образованием новой молекулы, где в ближайшем окружении Fe есть как атомы C, так и F, так и наличием двух компонент ферроцена и FeF_3, возможно и существование всех трех компонентов. В случае интеркалирования во фторид графита, локальная структура описывается только как комбинация двух компонентов.

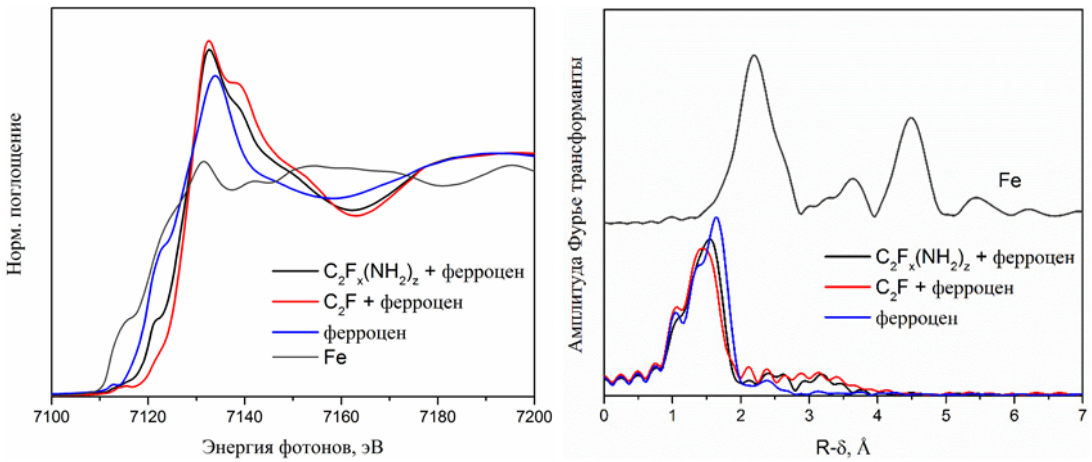


Рис. 2. XANES Спектр Fe K-края поглощения и амплитуда Фурье преобразования для комплексов ферроцена с фторидом графита C_2F и аминофторидом

Существенные различия в расстояниях Fe-C и Fe-F обнаружены в этих образцах. Материал на основе композита графита и FeF_3 является перспективным для применения в электрохимии [5].

Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта № 16-03-00048.

ЛИТЕРАТУРА

1. **Грайфер Е.Д., Макотченко В.Г., Назаров А.С. и др.** Успехи химии. 2011. Т. 80. С. 784–804.
2. **Craciun M.F., Khrapach I., Barnes M.D. et al.** J. Phys.: Condens. Matter. 2013. V. 25. P. 423201.
3. **Bulusheva L.G., Kanygin M.A., Arkhipov V.E. et al.** J. Phys.Chem.C. 2017. V. 121. P. 5108–5114.
4. **Lu Y., Jiang Y., Wu H. et al.** Electrochim. Acta. 2015. V. 156. P. 267–273.
5. **Conte D.F., Pinna N.** Mater. Renew. Sustain. Energy. 2014. V. 3. P. 37–59.

ПОЛУЧЕНИЕ УГЛЕРОДНЫХ ВОЛОКНИСТЫХ МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ ПОЛИАКРИЛОНИТРИЛЬНОГО ВОЛОКНА

Аунг Х.В., Шешин Е.П., Хлаинг В.З.

Московский физико-технический институт (государственный университет), Долгопрудный

htetwinaung.54@gmail.com

Полиакрилонитрильного волокна (ПАН) наряду с гидратцеллюлозным волокном является одним из основных видов сырья, применяемого для получения углеродных волокнистых материалов. Из него изготовляют главным образом высокопрочные высокомодульные углеродные волокна. Одним из преимуществ ПАН-волокна является большой выход углерода (около 40 % от массы полимера). Благодаря особенностям строения полимера и его промежуточным переходным структурам высокопрочные углеродные волокна удается получить сравнительно простым способом. К недостаткам этого способа относится выделение синильной кислоты в процессе переработки ПАН-волокна.

Исследования по получению частично карбонизованного и углеродного волокон на основе ПАН-волокна впервые (1959-60 гг.) были начаты в СССР [1]. В то время в научной и патентной литературе отсутствовали сведения о применении ПАН-волокна для этих целей. В Японии впервые было получено углеродное волокно на основе ПАН-волокна в 1961 г., но оно имело низкие механические показатели.

В Англии [2] вырабатываются два типа углеродного волокна − высокопрочное и высокомодульное. Высокопрочное, процесс получения которого заканчивается на стадии карбонизации, имеет прочность 280–315 кгс/мм^2 и модуль Юнга порядка $25\cdot10^3$ кгс/мм^2. При графитации высокопрочного волокна возрастает модуль и уменьшается прочность. Получение волокно, названное высокомодульным, имеет прочность 175–210 кгс/мм^2 и модуль Юнга $35\cdot10^3$–$40\cdot10^3$ кгс/мм^2.

Процесс получения углеродных волокнистых материалов состоит из трёх стадий [3–5]:

1) Окисление ПАН-волокна кислородом воздуха в течение нескольких часов в интервале температур 200–300 °С в натянутом состоянии для предотвращения усадки и вытяжки волокна. При этом полимерные молекулы преобразуются в ориентированные вдоль оси волокон шестизвенные циклы, содержащие углерод и азот. Такая операция повышает модуль упругости и прочность волокна.

2) Карбонизация окисленного волокна без натяжения при температуре до 1000 °С в инертной атмосфере.

3) Графитация в инертной среде при температурах до 3200 °С.

Волокно промежуточного типа (карбонизованное) получают при температуре обработке 1000−1700 °С. Для автоэмиссии наиболее интересен тип волокна с температурой обработки до 3200 °С (графитированное волокно).

Свойства материала, полученного на промежуточных стадиях, оказывают большое влияние на физико-механические показатели конечного продукта. Эти три стадии тесно связаны, поэтому в ряде случаев возникает необходимость одновременного рассмотрения закономерностей процессов, протекающих на разных стадиях, в их взаимной связи. Материалы, полученные на каждой из стадий технологического процесса, обладают ценными техническими свойствами и могут являться самостоятельными продуктами производства. Это относится к окисленному, карбонизованному и графитированному материалам.

ЛИТЕРАТУРА

1. **Котина В.Е., Конкин А.А., Косова Р.М.** Авт. свид. СССР 138324 (1959): Изобр. Пром. образцы. Товарн. знаки. 1966 № 23. С. 173.

2. **Philips L.N.** Chem. a. Ind. 1968. N 17. P. 526.
3. **Vohler O., Sperk E.** Kohlenstoff – Fasermaterial // Berichte der deutschen Keramischen Gesellschatt. 1966. V. 43. P. 199–258.
4. **Watt W.** Proc. Roy. Soc. 1970. V. A319. N 1536. P. 5–15.
5. **Конкин А.А.** Углеродные и другие жаростойкие волокнистые материалы. М.: Химия. 1974. 376 с.

СИНТЕЗ ПРИ ВЫСОКИХ ДАВЛЕНИЯХ НАНОЧАСТИЦ Fe_3C и Fe_3N, ПОКРЫТЫХ УГЛЕРОДНЫМИ ОБОЛОЧКАМИ

Баграмов Р.Х.[1], **Серебряная Н.Р.**[1, 2], **Кульницкий Б.А.**[1, 2], **Пережогин И.А.**[1–3], **Скрылёва Е.А.**[4], **Бланк В.Д.**[1, 2, 4]

[1]Технологический институт сверхтвердых и новых углеродных материалов, Москва, Троицк
[2]Московский физико-технический институт (государственный университет), Долгопрудный
[3]Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, Москва
[4]Национальный исследовательский технологический университет «МИСиС», Москва

bagramov@tisnum.ru

Материалы, содержащие наночастицы «ядро-оболочка», где ядро представляет собой карбид или нитрид железа потенциально могут быть использованы в устройствах холодной эмиссии, как прекурсоры при росте нанотруб и нанофиберов, как контрастные вещества для ЯМР анализа, для катализа и других применений.

Известно [1, 2], что синтез защищенных углеродом наночастиц в закрытых контейнерах позволяет получать более однородный по составу продукт, в отличие от методов осаждения из газовой фазы, когда одновременно получают нанотрубки, онионы, графитоподобные частицы, аморфный углерод и другое. Можно найти лишь отдельные публикации по использованию метода высоких давлений и температур для синтеза наночастиц «ядро-оболочка» [3, 4], который может быть достаточно эффективен, поскольку позволяет аккуратно контролировать давление, температуру и время синтеза. Настоящая работа посвящена исследованию превращений в условиях высоких давлений и температур веществ, содержащих железо, углерод и азот с целью получения наночастиц «ядро-оболочка», в которых ядро представляет собой карбид или нитрид железа.

В качестве исходных веществ использовались ферроцен $Fe(C_5H_5)_2$ и меламин $C_3H_6N_6$. Обработку проводили в камере высоких давлений «тороид» [5]. Вещество изолировалось танталовой оболочкой, помещалось внутрь графитового нагревателя, и внутрь контейнера из литографского камня. Контейнер размещался между пунсонами, профиль которых получил название «тороид». Во время эксперимента контейнер сдавливался, и, «растекаясь», создавал давление в рабочем объеме. Нагрев осуществлялся пропусканием тока через нагреватель [5, 6].

Ранее [3] было найдено сочетание температуры (600–800 °C) и времени порядка десятков минут, позволяющее при давлении 4 ГПа получать из ферроцена $Fe(C_5H_5)_2$ наночастицы Fe_3C размером 5–40 нм, покрытые углеродными слоистыми графитоподобными оболочками (рис. 1а), изогнутость которых позволяет спекулировать об их сходстве с фуллеренами.

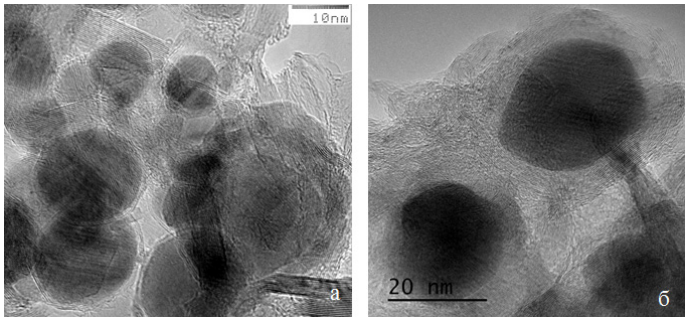


Рис. 1. ТЭМ изображение образцов, полученных обработкой (4 ГПа/800 °C/30 мин):
а) $Fe(C_5H_5)_2$; б) 8 $\%_{вес}Fe(C_5H_5)_2$ + 82 $\%_{вес}C_3H_6N_6$

Аналогичный подход был применен здесь к системе 8 $\%_{вес}Fe(C_5H_5)_2$ + 82 $\%_{вес}C_3H_6N_6$. На рис. 1б представлено микроизображение после обработки 4 ГПа/800 °C/30 мин. Согласно результатам электронной микроскопии, материал представлял собой углеродную матрицу из

изогнутых графитоподобных пакетов с беспорядочной ориентировкой, с покрытыми углеродными оболочками наночастицами 5–50 нм, и иногда конгломератами до 200 нм. Согласно EDS анализу наночастицы могли быть как карбонитридом, так и нитридом железа.

Для уточнения фазового и химического состава материала были проведены исследования методами рентгеновской дифракции и рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (РФЭС). На рис. 2 представлена дифрактограмма вещества, полученного при 4 ГПа и 800 °С из смеси ферроцена и меламина. Все пики могут быть отнесены к двум фазам: разупорядоченному графитоподобному углероду и ε-нитриду железа, фазе внедрения, в которой атомы железа образуют гексагональную плотнейшую упаковку, а атомы азота занимают октаэдрические пустоты. Пространственная группа ε-фазы $P6_322$ была определена [7] благодаря присутствию сверхструктурных дифракционных отражений. Атомы железа располагаются на двойных осях (положения 6g), а атомы азота могут располагаться в трёх кристаллографически различных октаэдрических пустотах (Wyckoff позиции): (2c: ⅓,⅔,¼; ⅔,⅓,¾); (2b: 0,0,¼; 0,0,¾) и (2d: ⅓,⅔,¾; ⅔,⅓,¼) [8], которые не имеют степеней свободы, т. е. имеют точные координаты в элементарной ячейке. Для определения количественных соотношений между атомами азота и железа, мы использовали корреляцию [9] между занятостью атомами азота пустот в различных Wyckoff позициях и концентраций азота во всём образце. На рис. 2 представлена соответствующая модель структуры ε-фазы нитрида железа Fe_3N_{1+x}. Шесть атомов железа (Fe) образуют октаэдры, атомы азота (N1) заполняют октаэдрические пустоты (2c: ⅓,⅔,¼; ⅔,⅓,¾). А в октаэдрические пустоты 2b позиции (0,0,¼) атомы азота, обозначенные как (N2), постепенно перетекают через общее ребро, отмеченное синим цветом. Разупорядочение структуры ε-фазы характеризуется заполнением нескольких пустот, причём это может быть зафиксировано в формуле, и тогда x будет обозначать количество лишнего азота в формуле Fe_3N_{1+x}. Приведённые рассуждения были использованы для уточнения структуры методом Ритвельда (рис. 2) и установления формулы ε-фазы – $Fe_3N_{1,105}$.

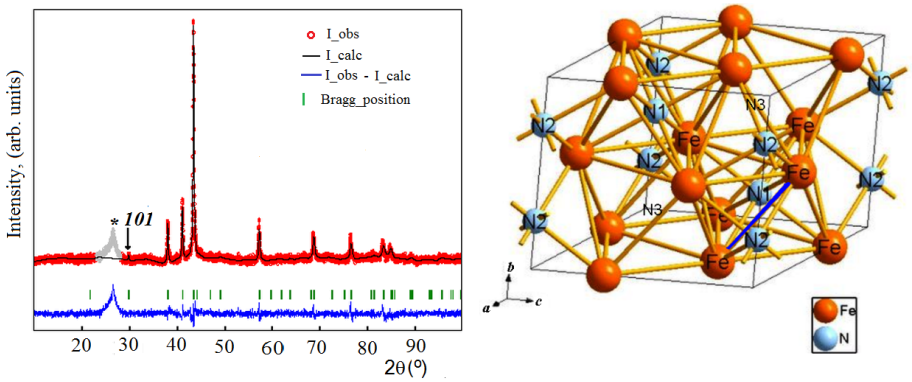


Рис. 2. Анализ данных рентгеновской дифракции. Слева цветом обозначены: красным – дифрактограмма образца, полученного из 81 $\%_{масс.}C_{10}H_{10}Fe$ + 19 $\%_{масс.}C_3H_6N_6$ обработкой (4 ГПа/800 °С/30 мин); черным – лучший результат уточнения кристаллической структуры по методу Ритвельда; синим – разница между экспериментальными и вычисленными значениями; серым – пик, принадлежащий углеродной фазе. Пик *101* – сверхструктурный пик ε-фазы нитрида железа, остальные пики также относятся к ней. Справа модель структуры ε-фазы нитрида железа

РФЭС исследования образца (81 $\%_{масс.}C_{10}H_{10}Fe$ + 19 $\%_{масс.}C_3H_6N_6$/4 ГПа/800 °С/30мин) проводили до и после ионного стравливания поверхностного слоя. Результаты свидетельствуют, что углерод – доминирующая составляющая во всех пробах. Его пик C1s локализуется в области энергии связи 284,5 eV (рис. 3а), а ширина на половине максимума (FWHM) ≈1,0 eV. Ассиметрия пика и наличие $\pi - \pi^*$ сателлита свидетельствуют, что углерод имеет графито-подобную структуру.

До стравливания поверхности железо в РФЭС пробах не выявлялось, а концентрация кислорода составляла более 3 ат.%. После травления концентрации O, Fe, N составляли: 0,5–1,5 %, 0,5–1,0 % и 0,7–1,2 ат.% соответственно. РФЭС – поверхностно-чувствительный метод, поэтому полученные данные можно интерпретировать в терминах повышенной адсорбции кислорода на поверхности, а также «закрытости» атомов железа до стравливания поверхностного слоя [10].

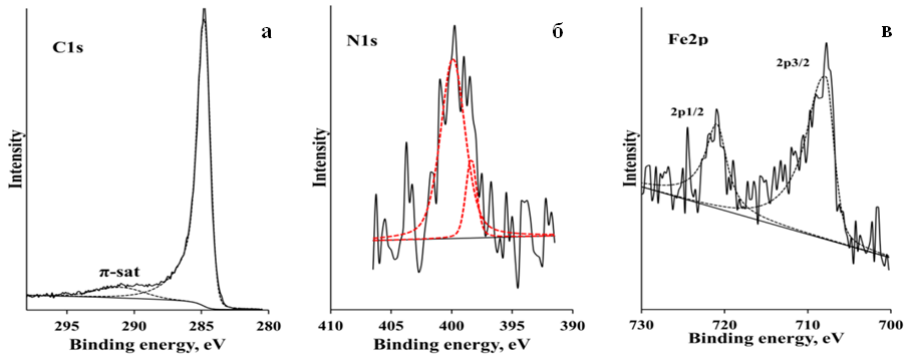


Рис. 3. РФЭС спектры (сплошные линии) и аппроксимирующие кривые (пунктир):
а) C1s; б) N1s; в) Fe2p. Образец получен из 81 $\%_{масс.}C_{10}H_{10}Fe$ + 19 $\%_{масс.}C_3H_6N_6$ обработкой (4 ГПа/800 °С/30 мин)

Для пика азота N1s отношение сигнал/шум небольшое (рис. 3б). Он может быть аппроксимирован двумя пиками: узким на 398,0 эВ (FWHM – 1,1 эВ), и широким на 400,0 эВ (FWHM – 2,4 эВ). Согласно литературным данным [11] это может быть приписано атомам азота, внедренным в углеродную сетку, и имеющим двух атомов-соседей (первый пик) и трех атомов-соседей (второй пик). Пик железа Fe2p3/2 (~707,5 эВ) (рис. 3в), согласно [12], может быть приписан соединению Fe_xN ($2 < x < 4$), в этом случае положение N1s должно было бы быть 396,9–398,1 эВ, что и наблюдалось в данной работе. Таким образом, РФЭС данные свидетельствуют, что железо находится в соединении с азотом, а углерода находится в графитоподобном виде.

Выводы

Получен материал, содержащий наночастицы типа «ядро-оболочка», с ядрами нитрида железа 5–50 мкм, покрытые углеродными слоями, путем обработки (4 ГПа/800 °С/30 мин) смеси (8 $\%_{вес}Fe(C_5H_5)_2$ + 82 $\%_{вес}C_3H_6N_6$). Показано, что состав ядер может быть описан формулой $Fe_3N_{1,105}$, атомы углерода в этом соединении отсутствуют. Наностицы «ядро-оболочка» внедрены в углеродную матрицу, состоящую из изогнутых разориентированных графитоподобных пакетов. По данным XPS анализа в ней присутствует примерно 0,5–1,2 ат.% остаточного азота.

Показано, что метод высоких давлений и температур достаточно эффективен для синтеза материалов типа «ядро-оболочка», содержащих наночастицы Fe_3C и Fe_3N, покрытые углеродными слоями. Параметры синтеза (4 ГПа/800 °С) достаточно низки для использованного оборудования, что предполагает возможность практического использования.

ЛИТЕРАТУРА

1. **Губин С.П., Кокшаров Ю.А., Хомутов Г.Б., Юрков Г.Ю.** Успехи химии. 2005. Т. 74. С. 539–574.
2. **Pol V.G., Pol S.V., Gedanken A.** Carbon – Sci. Tech. 2008. V. 1. P. 46–56.
3. **Bagramov R.H., Serebryanaya N.R., Blank V.D. et al.** Fuller. Nanotubes Carb. Nanostruct. 2012. V. 20. P. 41–48.
4. **Davydov V., Rakhmanina A., Kireev I. et al.** Mater. Chem. B. 2014. V. 2. P. 4250–4261.
5. **Khvostantsev L.G., Slesarev V.N., Brazhkin V.V.** High Press. Research. 2004. V. 24. P. 371–383.
6. **Decker D.L., Bassett W.A., Merrill L. et al.** J. Phys. Chem. Ref. Data. 1972. V. 1. P. 1–79.
7. **Hendricks S.B.; Kosting P.R.** Zeitschrift fur Kristallographie. 1930. V. 74. P. 511–533.
8. **Hahn Th.** (ed.) International Tables for Crystallography. V. A: Space-Group Symmetry No 182 $P6_322$. 1996.
9. **Leineweber A., Jacobs H.** J. of Alloys and Compounds. 2000. V. 308. P. 178–188.
10. **Zhang P., Wang X., Wang W. et al.** J. Mater. Chem. A. 2015. V. 3. P. 6464–6469.
11. **Ronning C., Felderman H., Merk R.** Phys. Rev. B. 1998. V. 58. P. 2207–2215.
12. **Wang X., Zheng W.T., Tian H.W. et al.** J. Magn. Magn. Mater. 2004. V. 283. P. 282.

ТЕРМОДИНАМИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ НАГРЕВАНИЯ ФУЛЛЕРЕНОВ C_{60} В ИНЕРТНОЙ СРЕДЕ

Барбин Н.М.[1–3], **Дан В.П.**[1], **Терентьев Д.И.**[1], **Алексеев С.Г.**[1, 4]

[1]Уральский институт Государственной противопожарной службы МЧС России, Екатеринбург
[2]Уральский государственный аграрный университет, Екатеринбург
[3]Уральский федеральный университет имени первого Президента России Б.Н. Ельцина, Екатеринбург
[4]НИЦ «Надежность и ресурс больших систем и машин» УрО РАН, Екатеринбург

NMBarbin@mail.ru

Теоретические и экспериментальные данные о предельной температуре, при которых фуллерен C_{60} сохраняет структуру кристаллической решетки весьма противоречивы. В работах [1, 2] отмечается, что фуллерен C_{60} сохраняет температурную стабильность до температур свыше 3000 К. В другой работе [3] говорится о сохранении термической стабильности фуллерена C_{60} до значительно меньшей температуры – 1700 К. Знание данных о термической стабильности фуллеренов является важным как для фундаментальной науки в целом, так и для их практического применения.

В работе предложен метод термодинамического моделирования процесса нагревания фуллеренов C_{60} в среде аргона при давлении 10^5 Па. Термодинамическое моделирование заключается в термодинамическом анализе равновесного состояния системы в целом [4, 5]. Одной из наиболее развитых и эффективных программ, реализующих такие термодинамические расчеты, является программный комплекс TERRA, представляющий собой этап дальнейшего развития пакета программ ASTRA [6]. Расчеты состава фаз и характеристик равновесия проводятся с использованием справочной базы данных [7–12].

Проведенный компьютерный эксперимент позволяет определить фазовое распределение углерода в системе C_{60}-Ar в температурном интервале от 473 К до 4273 К (рис.).

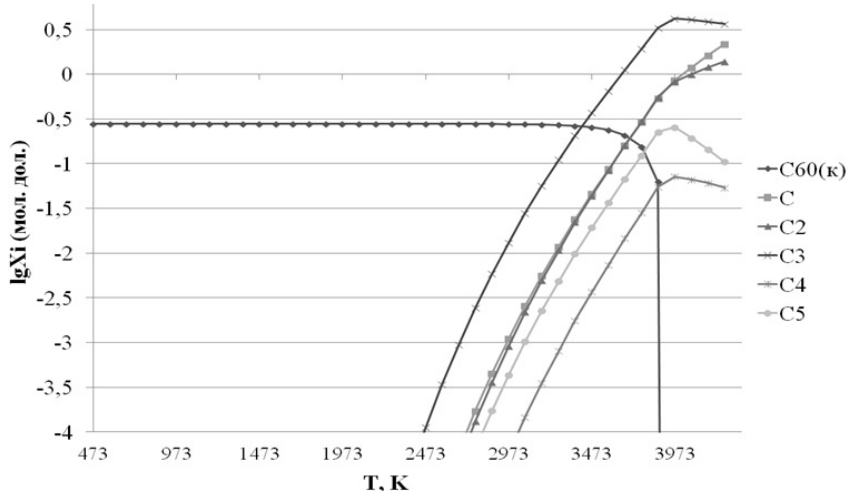


Рис. Распределение углерода в системе C_{60}-Ar

В температурном интервале от 473 К до 2273 К содержание конденсированного C_{60} в системе C_{60}-Ar остается неизменным и составляет 0,277 моль/кг. В интервале температур от 2373 К до 3273 К содержание конденсированного C_{60} уменьшается до 0,271 моль/кг. В промежутке от 3373 К до 3873 К содержание конденсированного C_{60} уменьшается параболически до 0,063 моль/кг. Содержание пара C_3 в интервале температур от 2273 К до 3873 К увеличивается параболически и достигает 3,304 моль/кг. В температурном интервале от 3873 К до 3973 К

интенсивность увеличения содержания пара C_3 уменьшается; содержание газообразного C_3 достигает максимального значения – 4,194 моль/кг. Повышение температуры до 4273 К приводит к линейному уменьшению содержания пара C_3 до 3,650 моль/кг. В промежутке температур от 2273 К до 3973 К содержание газообразных С и C_2 увеличивается параболически до 0,855 моль/кг и 0,825 моль/кг. Повышение температуры от 3973 К до 4273 К приводит к уменьшению интенсивности увеличения содержания паров С и C_2; максимальное значение достигается при температуре 4273 К – 2,178 моль/кг и 1,391 моль/кг соответственно. Содержание паров C_4 и C_5 в интервале температур от 2273 К до 3973 К увеличивается параболически и достигает 0,072 моль/кг и 0,256 моль/кг. При температуре 3973 К на графиках зависимости концентраций газообразных C_4 и C_5 наблюдается точка перегиба, что обусловлено сокращением содержания конденсированного C_{60} и увеличению концентраций газообразных С и C_2. В интервале температур от 3973 К до 4273 К содержание паров C_4 и C_5 линейно уменьшается до 0,054 моль/кг и 0,105 моль/кг соответственно.

В качестве термической стабильности была взята температура, при которой 10 % общего количества конденсированных фуллеренов C_{60} подверглись диссоциации. О ней судили о степени превращения. Степень превращения – это количество фуллерена, подвернувшегося превращению, отнесенное к его исходному количеству. Зависимость степени превращения от температуры определяется изменением концентрации фуллерена в системе. При начальной температуре степень превращения равна нулю. Затем, по мере превращения фуллерена, степень превращения растет. Степень превращения рассчитывали для реакций: $C_{60(к)} \leftrightarrow 60C$, $C_{60(к)} \leftrightarrow 30C_2$, $C_{60(к)} \leftrightarrow 20C_3$, $C_{60(к)} \leftrightarrow 15C_4$, $C_{60(к)} \leftrightarrow 12C_5$.

Результат расчета – возможность проводить анализ количества прореагировавшего исходного фуллерена в каждой температурной точке.

Результатом компьютерного эксперимента стало выявление температурного интервала стабильности фуллеренов C_{60} в системе C_{60}-Ar. Фуллерен остается термически стабильным вплоть до температуры 3473 К. Полученные данные значительно отличаются от данных приведенных в работе [3], однако близки к данным, приведенным в работе [1].

ЛИТЕРАТУРА

1. **Бородин В.И., Трухачева В.А.** Современные наукоемкие технологии. 2004. № 2. С. 82–84.
2. **Бородин В.И., Трухачева В.А.** Письма в ЖТФ. 2004. Т. 30. № 14. С. 53–55.
3. **Kolodney E., Tsipinyuk B., Budrevich A.** J. Chem. Phys. 1994. V. 100. P. 8542.
4. **Barbin N.M., Terentiev D.I., Alekseev S.G. et al.** The 33rd international symposium «Scientific basis for nuclear waste management». Book of abstracts. St. Petersburg. 2009. P. 133.
5. **Barbin N.M., Terentiev D.I., Alekseev S.G. et al.** Material research society symposium proceeding. 2009. V. 1193. P. 359–366.
6. **Ватолин Н.А., Моисеев Г.К., Трусов Б.Г.** Термодинамическое моделирование в высокотемпературных системах. М.: Металлургия. 1994. 352 с.
7. **Моисеев Г.К., Ватолин Н.А.** Журнал физической химии. 2002. Т. 76. № 8. С. 1366–1370.
8. **Моисеев Г.К., Ватолин Н.А.** Журнал физической химии. 2002. Т. 76. № 3. С. 424–428.
9. **Моисеев Г.К., Ватолин Н.А.** Журнал физической химии. 2002. Т. 76. № 2. С. 217–220.
10. **Моисеев Г.К., Ватолин Н.А.** Доклады академии наук. 2003. Т. 392. № 5. С. 653–656.
11. **Barbin N.M., Dan V.P., Terentiev D.I., Alekseev S.G.** Smart Nanocomposites. 2016. V. 7. N 2. P. 251–253.
12. **Barbin N.M., Dan V.P., Terentiev D.I., Alekseev S.G.** Smart Nanocomposites. 2016. V. 7. N 1. P. 1–8.

ОСОБЕННОСТИ ПОЛУЧЕНИЯ КАРБИДОКРЕМНИЕВЫХ ПОКРЫТИЙ НА УУКМ СИЛИЦИРОВАНИЕМ ИЗ ПАРОВОЙ ФАЗЫ

Бардин Н.Г.[1, 2], Бубненков И.А.[1], Кошелев Ю.И.[1], Швецов А.А.[1], Макаров Н.А.[2], Чеблакова Е.Г.[1]

[1]АО «Научно-исследовательский институт конструкционных материалов на основе графита «НИИграфит», Москва

[2]Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева, Москва

nikbardin@mail.ru

В последние десятилетия все большее распространение получают углерод-углеродные композиционные материалы (УУКМ) благодаря комплексу уникальных физико-механических, теплофизических, радиационных и эрозионных свойств, что позволяет их использовать во многих областях применения. Основным недостатком всех типов углеродных материалов, в том числе УУКМ, является низкая стойкость к окислению при температурах выше 500 °С, что делает их непригодными для эксплуатации в кислородсодержащей атмосфере при высокой температуре.

Одним из способов повышения окислительной стойкости УУКМ является объемная пропитка углерод-углеродной основы расплавом кремния с целью получения материала класса C/C-SiC. Тем не менее, максимальная температура и период эксплуатации такого материала в высокотемпературной воздушной атмосфере остаются довольно ограниченными вследствие значительной площади выхода углеродной составляющей, как матрицы, так и волокон, на поверхность композита, особенно после снятия наплывов кремния. Решение данной проблемы вполне возможно благодаря поверхностному силицированию УУКМ, в результате которого на поверхности композита образуется сплошное покрытие из карбида кремния. Слой SiC в данном случае может выступать как в качестве самостоятельного покрытия для защиты УУКМ от окисления до температур 1600–1700 °С, так и в качестве промежуточного слоя при нанесении более термохимически стойкого покрытия боридо-карбидного класса.

В настоящей работе карбидокремниевое покрытие на углерод-углеродном композиционном материале получали осаждением кремния из паровой фазы в закрытом объеме электровакуумной печи. Выбор данного способа обусловлен наличием ряда преимуществ перед другими методами получения карбидокремниевых покрытий, а именно, его экологичностью и относительной дешевизной по сравнению с химическим осаждением из газовой фазы и пропиткой органическими кремнийсодержащими соединениями, а также отсутствием размывов и наплывов кремния, как при жидкофазной пропитке и силицировании в засыпке Si. Однако, на практике применение способа парофазного силицирования ограничено вследствие его малой изученности и сопутствующей этому нестабильности процесса.

Целью данной работы было исследование основных закономерностей процесса поверхностного силицирования осаждением кремния из паровой фазы с целью получения бездефектного карбидокремниевого покрытия на углерод-углеродном композите, способного повысить окислительную стойкость УУКМ в кислородсодержащей среде при повышенных температурах.

Процесс парофазного силицирования проводили при разных температурах и временах выдержки, так как именно эти параметры оказывают определяющее влияние на толщину и фазовый состав разрабатываемого покрытия. С целью увеличения скорости испарения кремния и интенсификации процесса взаимодействия парообразного Si с поверхностью углерод-углеродной подложки силицирование проводили при температурах, значительно превышающих точку плавления кремния (≥1700 °С). Так как проводилось силицирование только поверхности материала, применение длительной выдержки более 1 ч, как это показано в [1], для образования слоя SiC не было целесообразным, поэтому процесс был ограничен временем от 3 до 40 мин. В качестве исходных материалов использовали подложки из четырехмерно-армированного УУКМ

плотностью более 1,90 г/см^3 и кремний технический марки Кр00. Для определения толщины слоя SiC применяли обработку снимков поперечных шлифов образцов с покрытием, полученных с помощью инвертированного металлографического микроскопа, в компьютерной программе. Исследование морфологии поверхности материала с покрытием проводили на металлографическом микроскопе «Carl Zeiss» и сканирующем электронном микроскопе (СЭМ) «Phenom ProX». Энергодисперсионный анализ для определения элементного состава покрытия после поверхностного силицирования проводили с помощью EDX-приставки, встроенной в электронный микроскоп.

С повышением температуры происходит рост толщины карбидного слоя (рис. 1), особенно заметный, начиная с температуры 1900 °С, что обусловлено, по-видимому, как увеличением интенсивности протекания процесса взаимодействия кремния с поверхностью углеродного материала, так и возрастанием скорости испарения Si (с $4 \cdot 10^{-4}$ г/(см^2·с) при 1700 °С до $13{,}6 \cdot 10^{-4}$ г/(см^2·с) при 1950 °С).

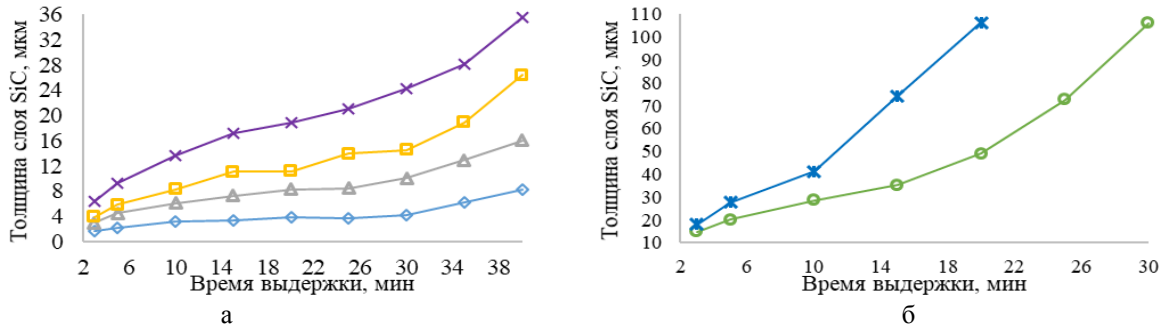
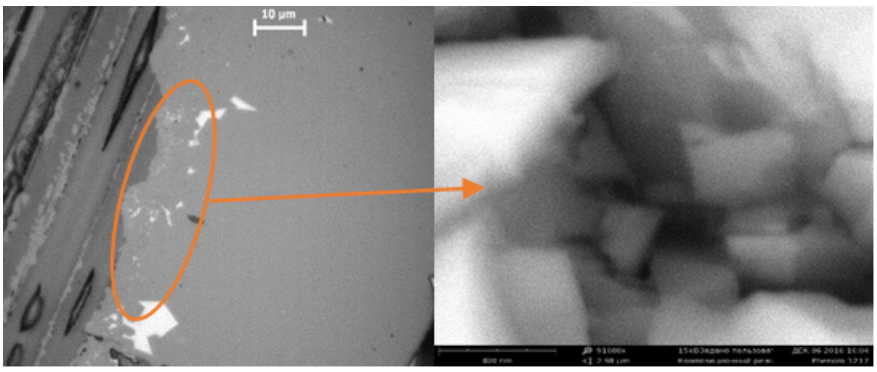


Рис. 1. Зависимость толщины слоя карбида кремния
от времени выдержки при разных температурах поверхностного силицирования:
а – – 1700 °С, – 1750 °С, – 1800 °С, – 1850 °С;
б – – 1900 °С, – 1950 °С

Кинетические кривые роста слоя карбида кремния при разных температурах осаждения Si из пара (рис. 1) характеризуются наличием двух участков в отличие от тех же зависимостей, полученных в работе [2] при жидкофазном силицировании графита. Первый из них (3–20 мин) представляет собой квадратичную параболу, а второй (после 20 мин) описывается экспоненциальной функцией с высокой величиной достоверности аппроксимации. При температурах 1900 °С и 1950 °С (рис. 1б) интенсивный рост карбидокремниевого слоя начинается уже при малых временах выдержки.

На участках с высокой скоростью роста формирование SiC на поверхности УУКМ сопровождается образованием значительного количества дефектов в виде крупных кристаллов карбида (порядка 20–40 мкм), пор и трещин в покрытии.

Причины вышеописанных закономерностей обусловлены, предположительно, особенностями механизма образования карбида кремния при парофазном силицировании. Ранее были установлены основные стадии образования SiC при жидкофазном взаимодействии кремния с углеродом [3]. Исходя из этого на первоначальном этапе в момент контакта поверхности углеродного материала с кремнием, осажденным из пара, образуется слой карбида с размерами кристаллов 200–800 нм (рис. 2а (на оптическом микроскопе) и 2б (на СЭМ)) путем растворения в кремнии атомарного углерода и перехода в образовавшуюся из паровой фазы пленки расплава кремния микрогруппировок углерода, на которых и происходит нуклеация SiC. Образование и рост более крупных кристаллов карбида в течение непродолжительного времени выдержки (до 20 мин) вызваны, по-видимому, диффузией атомов углерода через слой нано-SiC и кремний между этими кристаллами, что подтверждает наличие на кривых рис. 1а первого участка в виде параболы.



а б

Рис. 2. Снимки образца УУКМ с покрытием SiC на границе раздела C/SiC:
а – на оптическом микроскопе;
б – на санирующем электронном микроскопе

Дальнейший экспоненциальный рост монослоя SiC с разрушением карбидокремниевого каркаса, особенно заметный при высоких температурах силицирования, происходит вследствие быстрой кристаллизации SiC как в пленке пересыщенного углеродом расплава Si на микрогруппировках, так и на границе раздела C/Si вследствие продолжающегося взаимодействия углерода и кремния. При этом в пересыщенном расплаве Si образуется карбид нестехиометрического состава, как показано на рис. 3 и в таблице. Одновременно с этими эффектами происходит рекристаллизация образовавшегося SiC. Значительное тепловыделение, сопутствующее протеканию вышеперечисленных процессов, и столкновение нескольких фронтов кристаллизации приводят, по-видимому, к появлению трещин в покрытии.

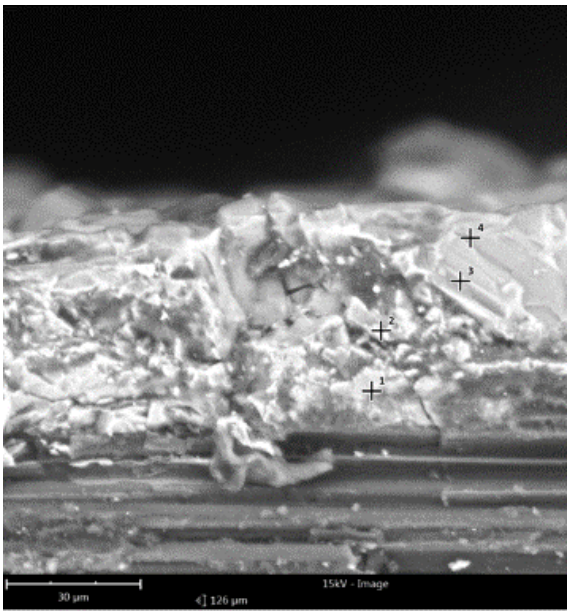


Рис. 3. Покрытие SiC, полученное при температуре 1950 °C, времени выдержки 20 мин

Таблица

Массовые концентрации углерода и кремния в покрытии SiC в точках, отмеченных на рис. 3

Элемент	Концентрация в точках, мас. %			
	1	2	3	4
Si	69,7	61,6	57,3	59,9
C	30,3	38,4	42,7	40,1

ЛИТЕРАТУРА

1. **Кравецкий Г.А., Кокушкин Б.Я., Шульчева И.И., Шуршаков А.Н.** Патент СССР № 1834839. 1985.
2. **Тарабанов А.С., Костиков В.И.** Силицированный графит. М.: Металлургия. 1977. 208 с.
3. **Бубненков И.А., Кошелев Ю.И., Степарева Н.Н. и др.** Особенности механизма карбидообразования при взаимодействии кремния с углеродом различной надкристаллитной структуры // Материалы II Научно-технической конференции «Высокотемпературные керамические композиционные материалы и защитные покрытия». М.: ВИАМ. 2016. Ч. 3 (https://conf.viam.ru/conf/200/proceedings).

ИССЛЕДОВАНИЕ ДИЭЛЕКТРИЧЕСКОЙ ПРОНИЦАЕМОСТИ ПОЛИМЕРНЫХ КОМПОЗИТОВ НА ОСНОВЕ УГЛЕРОДНЫХ СТРУКТУР, ПОЛУЧЕННЫХ ЭЛЕКТРОДУГОВЫМ МЕТОДОМ

Баскакова К.И.[1], **Гребёнкина М.А.**[1], **Седельникова О.В.**[1, 2], **Окотруб А.В.**[1, 2]

[1]Институт неорганической химии им. А.В. Николаева СО РАН, Новосибирск
[2]Томский государственный университет, Томск

baskakova@niic.nsc.ru

Создание композиционных материалов на основе диэлектрических матриц полимеров и различных углеродных наноструктур – активно развивающаяся область исследований. Одним из направлений использования полимерных композитов является создание покрытий, отражающих или поглощающих электромагнитное излучение в широком частотном диапазоне. Для эффективного экранирования электромагнитного излучения наиболее перспективны материалы с высокой проводимостью, низким весом, высокой степенью поглощения излучения и низкими отражающими характеристиками [1]. Использование полимерной основы позволяет создать композиты с высокой гибкостью и химической стойкостью.

Метод электродугового испарения графита позволяет получать углеродные наноструктуры различной морфологии [2–4]. В данной работе исследованы диэлектрические свойства полимерных композитов с сажей, осаждаемой в процессе испарения графитового электрода в атмосфере гелия на охлаждаемом экране. Для синтеза азот-допированных материалов в испаряемом графитовом электроде просверливалось отверстие и заполнялось смесью порошков графита и меламина $C_3H_6N_6$ (2 и 4 масс.% меламина, образцы С-2 и С-4, соответственно). Также был синтезирован образец сравнения без добавления меламина С-0. В качестве полимерной матрицы были выбраны полистирол (ПС) и полиметилметакрилат (ПММА), обладающие высокими значениями диэлектрической проницаемости.

Для характеризации углеродных наполнителей использовалась сканирующая электронная микроскопия (СЭМ, рис. 1), спектроскопия комбинационного рассеяния света (КРС, рис. 2а), рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия (РФЭС, рис. 2б) и элементный CHN-анализ.

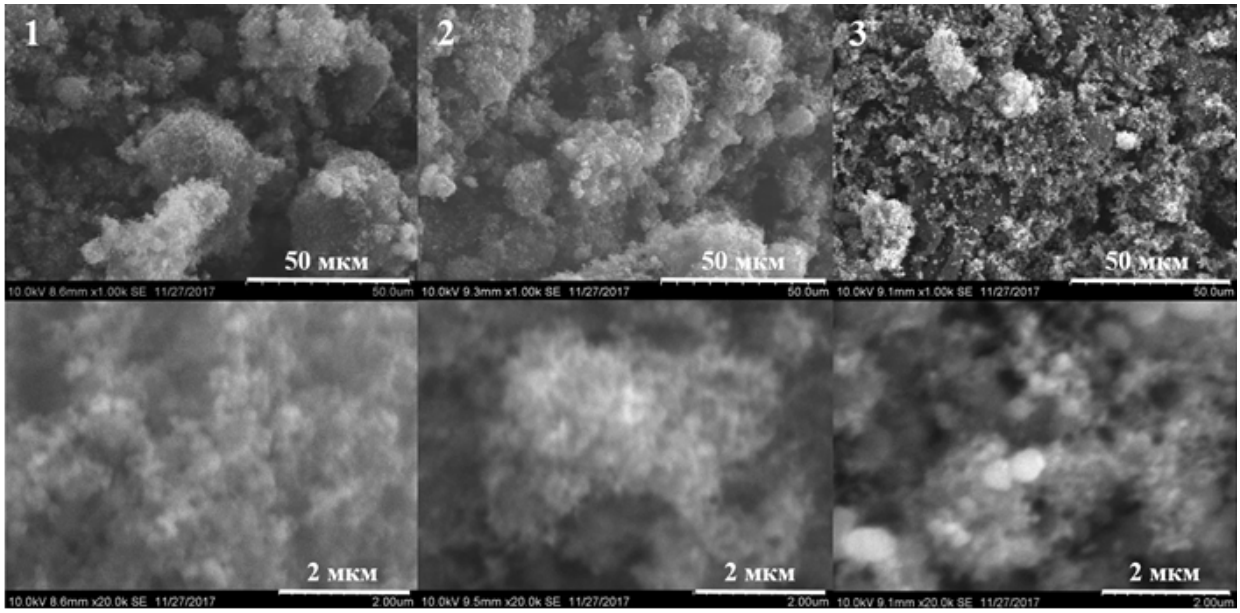


Рис. 1. Морфология поверхности углеродных наполнителей, полученная с помощью СЭМ:
1 – образец С-0; 2 – образец С-2; 3 – образец С-4

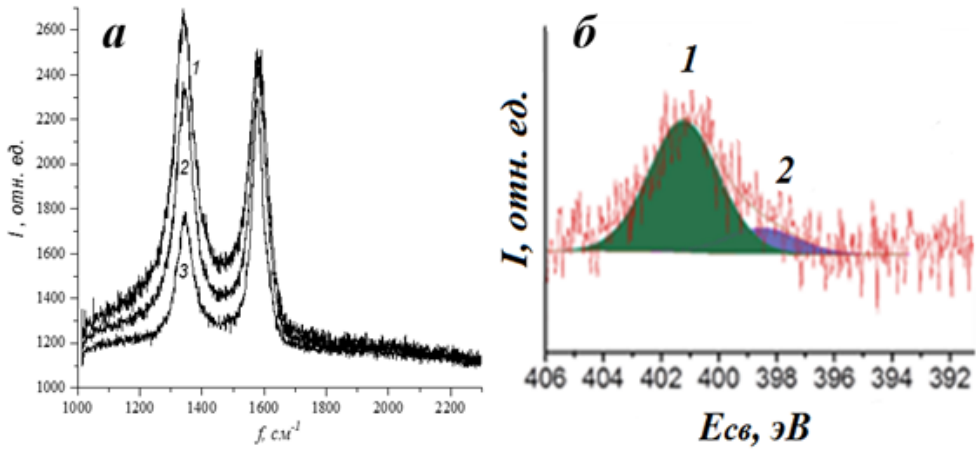


Рис. 2. Спектры КР углеродных наполнителей (а): *1* – образец без меламина; *2* – 2 % меламина; *3* – 4 % меламина. РФЭС спектр атомов N в образце сажи С-4 (б): *1* – заместительный атом азота, встроенный в петагон из атомов углерода; *2* – заместительный атом азота, встроенный в сетку из атомов углерода

Типичные микрофотографии показывают, что образец С-4 состоит из слоистых частиц, предположительно графитовых. Анализ спектров КРС показал, что добавление меламина позволяет синтезировать менее дефектные наночастицы. Анализ обзорных РФЭС спектров показал, что основным элементом являются углерод, содержание кислорода не превышает 1–2 ат.%. Азот был обнаружен только в саже С-4. Из разложения N 1s спектра показано, что азот встраивается в графитовую сетку в двух формах, замещая атом углерода в шести- и пятичленном кольцах. Пиридиновая и молекулярная формы азота не обнаружены.

Полимерные композиты с содержанием наполнителя 1, 5 и 10 масс.% были получены растворным методом в хлороформе с последующей гомогенизацией образцов литьем под давлением. Диэлектрическая проницаемость ε была рассчитана в диапазоне 1 кГц – 1 МГц на основании измерений при нормальных условиях импеданса электрохимической ячейки, эквивалентной конденсатору, заполненному композитной пленкой [5].

На рис. 3 представлены частотные зависимости действительной части диэлектрической проницаемости ε_1 для композитов с сажами. Увеличение содержания наполнителя приводит к повышению диэлектрической проницаемости всех образцов. При этом для композитов с сажами С-0 и С-2 наблюдается немонотонное возрастание ε_1 с увеличением доли наполнителя, что может быть связано с присутствием в сажах небольшого количества нанотрубок. Линейное увеличение проницаемости при добавлении сажи С-4 указывает на значительное содержание графитовых наночастиц. Установлено, что морфология углеродного наполнителя оказывают значительное влияние на диэлектрическую проницаемость композита. В случае замены ПС матрицы на ПММА значительных изменений диэлектрической проницаемости не наблюдается.

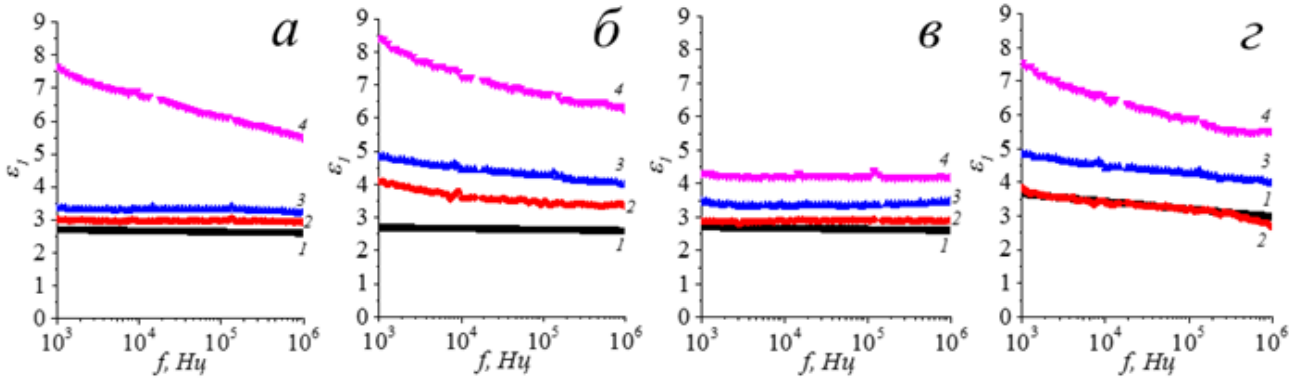


Рис. 3. Частотные зависимости действительной части диэлектрической проницаемости для композитов: *а* – ПС + С-0; *б* – ПС + С-2; *в* – ПС + С-4; *г* – ПММА + С-2.
Цифрами обозначены массовые концентрации наполнителей: *1* – чистый полимер; *2* – 1 %; *3* – 5 %; *4* – 10 %

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (грант № 17-52-04077).

ЛИТЕРАТУРА

1. **Шуба М.В. и др.** Журнал Белорусского государственного университета. Физика. 2018. № 1. С. 80–87.
2. **Окотруб А.В., Шевцов Ю.В., Насонова Л.И. и др.** Неорган. материалы. 1996. Т. 32. № 8. С. 974–978.
3. **Окотруб А.В., Шевцов Ю.В., Насонова Л.И. и др.** Приборы и техника эксперимента. 1995. Т. 38. № 1. С. 193–196.
4. **Гурова О.А., Омельянчук Л.В., Дубатолова Т.Д. и др.** Журнал структурной химии. 2017. Т. 58. № 6. С. 1253–1260.
5. **Sedelnikova O.V.** Journal of Nanoelectronics and Optoelectronics. 2009. V. 4. N 2 P. 1–4.

STRONGER, FASTER, AND MORE POWERFUL ARTIFICAL MUSCLE YARNS AND FIBERS

Ray H. Baughman

Alan G. MacDiarmid NanoTech Institute, the University of Texas at Dallas, TX, USA

Ray.Baughman@utdallas.edu

Successive generations of artificial muscle yarns and fibers have provided the understanding needed to progressively increase muscle performance. While our original electrochemical muscles based on carbon nanotube (CNT) sheets provided only about 0.1% tensile strokes, our present coiled yarn electrochemical CNT muscles provide tensile stokes as high as 12%, and 65 times the work capacity per cycle and 100 times the load-lifting capability as the same size natural muscle. Our polymer muscles made from fishing line or sewing thread, which are thermally, electrothermally, or chemically powered, can rotate at 100,000 rpm, contract 49%, generate 5 times the gravimetric power of a car engine, lift 100 times heavier loads than the same length and weight human muscle, or actuate at 7.5 cycles/s for millions of cycles. The strokes of these polymer muscles has been increased to a remarkable 9000% for applications as diverse as thermal energy harvesting and comfort-adjusting clothing. We have very recently shown that our CNT muscles can be operated in reverse to generate a gravimetric electrical power output that is higher than for any reported mechanical energy harvester for few Hz to 600 Hz frequencies. These “twistron” harvesters were used in the ocean to harvest wave energy, combined with thermally-driven artificial muscles to convert temperature fluctuations to electrical energy, sewn into textiles for use as self-powered respiration sensors, and used to power a LED and to charge a storage capacitor.

БОЛЕЕ СИЛЬНЫЕ, БЫСТРЫЕ И МОЩНЫЕ ИСКУССТВЕННЫЕ МЫШЦЫ И ВОЛОКНА

Рэй Г. Баухман

Институт нанотехнологий им. Алана Г. Макдиармида, Техасский университет, Даллас, США

Ray.Baughman@utdallas.edu

Искусственные мышцы и волокна нового поколения привели к осознанию того, что именно необходимо делать для постепенного увеличения производительности мышц. В то время как наши предыдущие уникальные электрохимические мышцы, основанные на листах из углеродных нанотрубок (CNT), обеспечивали только около 0,1% прочности на разрыв, наши новые современные спиральные электрохимические CNT волокна обеспечивают прочность на разрыв до 12%, в 65 раз больше рабочей мощности за цикл и в 100 раз больше грузоподъемности, по сравнению с природной мышцей того же размера. Наши полимерные мышцы, изготовленные из лески или нити, приведенные в действие термически, электротермически или химически, могут вращаться со скоростью 100 000 об/мин, сжиматься до 49%, генерировать в 5 раз большую гравиметрическую мощность двигателя автомобиля, поднимать в 100 раз более тяжелые нагрузки, чем человеческая мышца той же длины и веса, при этом способны двигаться со скоростью 7,5 циклов/с в течение нескольких миллионов циклов. Длина хода этих полимерных мышц была увеличена до замечательных 9000% для разнообразных применений, таких как коллекторы энергии и одежды, изменяемой размер. Совсем недавно мы показали, что наши CNT волокна могут работать в обратном направлении, чтобы генерировать гравиметрическую электрическую мощность, которая выше, чем для любого зарегистрированного механического энергетического коллектора с частотами от нескольких Гц до 600 Гц. Эти «твистроновые» коллекторы использовались в океане для сбора энергии волн, в сочетании с термически управляемыми

искусственными мышцами, для преобразования колебаний температуры в электрическую энергию, были вшиты в текстиль для использования в качестве автономных датчиков дыхания, для питания светодиодов и заряда конденсатора.

ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ ОСОБЕННОСТИ ПЕРЕРАБОТКИ УГЛЕВОДОРОДНОГО СЫРЬЯ РАЗЛИЧНОЙ ПРИРОДЫ В УГЛЕРОДНЫЕ МАТЕРИАЛЫ И ИЗДЕЛИЯ

Бейлина Н.Ю.

АО «Научно-исследовательский институт конструкционных материалов на основе графита «НИИграфит», Москва

beilinan@mail.ru

Искусственные углеродные материалы (УМ), полученные из углеводородных (или углеродсодержащих) сырьевых материалов методом их совмещения (смешивания, пропитки), прессования, термической обработки (карбонизации) под давлением или без применения давления, дальнейшей высокотемпературной обработки (графитации) и механической обработки с получением готовых изделий, имеют конструкционное или функциональное назначение в зависимости от химических свойств, эксплуатационных и физико-механических характеристик готового материала.

Абсолютное большинство искусственных УМ являются композитами, полученными из двух и более компонентов, и их характеристики (прочность, плотность, тепло- и электропроводность), структура (текстура, морфология, рентгеноструктурные параметры) определяются не только параметрами технологического процесса изготовления материала, но, в существенной мере, и выбором исходного сырья.

Одним из основных постулатов для обоснования выбора сырьевых компонентов при разработке композиционного УМ является выявление взаимосвязи структуры и свойств исходных сырьевых компонентов, стадийности физико-химических процессов их переработки с конечными свойствами получаемого композита.

Другим важнейшим аспектом формирования свойств углеродного композита является обеспечение взаимодействия углеродного наполнителя с углеродсодержащим связующим. В этом процессе важными характеристиками для равномерного взаимного распределения компонентов являются оптимальная удельная поверхность наполнителя, оптимальная вязкость связующего, хорошее смачивание наполнителя связующим или импрегнатом, адгезионное взаимодействие компонентов (наполнителя и связующего) будущего композита. В многочисленных исследованиях нами и другими авторами была доказана избирательная необратимая сорбция на поверхности коксов различной природы и прочных углеродных волокон типа УКН-5000 отдельных компонентов (фракций), а именно, полиароматических конденсированных соединений с молекулярной массой 750, 1480, из смол, нефтяных и каменноугольных пеков. Взаимодействие пека с высокомодульным волокном протекает по такому же молекулярно-ситовому избирательному механизму, но высокомолекулярные компоненты сосредоточены в матрице композита, не связанной с поверхностью волокна. Низкомолекулярные и полярные соединения пеков играют решающую роль в пропитке частиц наполнителя, смачивающей способности пеков и смол, транспортировании высококонденсированных соединений к поверхности наполнителя и их адгезии на поверхности. Отмечены лучшее смачивание поверхности анизотропных коксов каменноугольным пеком, повышенная адсорбция высококонденсированных ароматических соединений и худшая адсорбируемость β- и γ-фракций пека на поверхности игольчатого кокса. Таким образом, пек, связанный силами адгезии и молекулярного взаимодействия на поверхности кокса и углеродного волокна УКН-5000, всегда имеет большую среднюю молекулярную массу в сравнении с исходным пеком. В то же время пек, находящийся в несвязанном с поверхностью наполнителя состоянии, имеет молекулярную массу ниже, чем исходный и адсорбированный наполнителем.

На стадиях термической обработки (карбонизации и графитации) целостность полуфабриката УМ не должна быть нарушена расслоением или трещинообразованием из-за

неравномерности усадки при нагреве и существенным различием в термическом разложении связующего на поверхности наполнителя и в удаленных от него объемах при карбонизации. В идеальном случае в пеке-связующем или импрегнате должно быть достаточно спекающих и коксуемых компонентов для обеспечения высокой адгезии к наполнителю, высокой плотности композита за счет высокого выхода кокса из пека, оставшегося между частицами наполнителя. Причем кокс матрицы также должен обладать высокой плотностью и прочностью, иметь транспортную пористость для удаления летучих продуктов карбонизации и последующей пропитки пористой матрицы смолами, пеками, металлами и сплавами и (или) пироуглеродом.

Основными видами связующих, используемых для изготовления абсолютного большинства углеродных материалов (анодов и катодов электролизных производств, графитированных и угольных электродов, антифрикционных материалов, конструкционных графитов и углерод-углеродных композиционных материалов) в России и за рубежом традиционно являются пеки на основе каменноугольных, буроугольных, сланцевых и нефтяных смол. Причем большинство производителей отдает приоритет каменноугольным пекам из-за их высокого коксового остатка, низкой вязкости и хорошей спекающей и пропитывающей способности. Нефтяные пеки и пеки из сланцевых смол обладают повышенной вязкостью, пониженным выходом кокса, и только пеки, получаемые из этих видов сырья термополиконденсацией под давлением, способны конкурировать с каменноугольными связующими при переработке в углеродные материалы. В последние годы выполнены работы по получению нефтекаменноугольных и синтетических пеков из фракций каменноугольных и нефтяных смол. Но эти работы пока не нашли промышленного применения. Из промышленных каменноугольных пеков наиболее востребованы высокотемпературные пеки для металлургических и анодных масс, углерод-углеродных композитов, среднетемпературные пеки для самообжигающихся анодов, графитированных электродов, искусственных графитов конструкционного назначения и катодов алюминиевых электролизеров.

Абсолютное большинство выпускаемых сегодня российскими предприятиями коксов (из нефтяных и каменноугольных смол) не находят применения в производстве графитированной продукции (катодах, электродах, конструкционных графитах). Это вызвано повышенным содержанием гетеро-элементов – серы в нефтяных коксах, азота и кислорода в пековых коксах из каменноугольных смол, а также структурными особенностями коксов, получаемых сегодня большинством отечественных предприятий. Появление в производстве конструкционных графитов коксов регулярной (не изотропной) структуры привело к повышению их степени графитации, расширению материала на стадии графитации, снижению удельного электросопротивления и снижению пределов прочности готового материала при сжатии.

Вопрос восстановления в Российской Федерации производства изотропного нефтяного кокса до настоящего времени не решен и появления его у отечественных производителей в ближайшее время не предвидится, что делает применение коксов иной природы и структуры безальтернативным.

Одновременно с изменением номенклатуры коксов в производство практически полностью перестали поступать среднетемпературные каменноугольные пеки марок А и Б по нормам ГОСТ 10200-83. Этот факт объясняется как изменением шихтового состава спекающихся углей на коксохимических предприятиях, так и изменением технологических факторов коксования и переработки смол на предприятиях.

Создавшаяся сырьевая ситуация требует не только пересмотра ряда технологических процессов производства углеродных материалов в соответствии с реально производимыми пеками и коксами, но и их существенной корректировки. В ряде случаев после опробования новых видов сырья технологии вновь разрабатываются, т. к. применение других марок пеков и коксов требуют изменения режимов их переработки. Изменения режимов прокаливания коксов, их гранулометрического состава, использование пеков с повышенной температурой размягчения и вязкостью ведет к необходимости применения силовых смесителей, размольного оборудования. Требование современных потребителей к качеству и увеличенным габаритным размерам готовых графитовых блоков привело к изменению не только способов смешивания коксо-пековых масс, но

и к замене способов прессования и прессового оборудования, т. к. существующие на отечественных заводах пресса уже не обеспечивают необходимых габаритов и качества.

Таким образом, создание новых материалов в реальных условиях существующей сырьевой ситуации приводит к решению проблемы создания крупногабаритных графитовых блоков на основе прокаленных коксов не изотропной структуры и пеков с повышенной температурой размягчения и высоким выходом коксового остатка (или высокотемпературных пеков). При этом с учетом применения новых видов оборудования и режимов переработки сырья будет решена задача получения высокоплотных материалов из коксов, обладающих высокой сорбционной способностью к высококонденсированным ароматическим соединениям пека, а их высокое содержание в высокотемпературных пеках позволит получить высокоплотный и прочный кокс матрицы в готовом композите.

ЛИНЕЙНОЕ ТЕРМИЧЕСКОЕ РАСШИРЕНИЕ ПИРОГРАФИТА В ОБЛАСТИ ПРЕДПЛАВЛЕНИЯ

Беликов Р.С., Сенченко В.Н.

Объединенный институт высоких температур РАН, Москва

roman.belikov@phystech.edu

На сегодняшний день экспериментальные данные по линейным коэффициентам термического расширения пиролитического графита в области высоких температур вплоть до $T_{пл}$ немногочисленны. Между тем, такие данные необходимы для построения широкодиапазонных уравнений состояния углерода [1], а также для изучения теплофизических свойств кристалла графита.

В настоящей работе для исследования плотности графита в области высоких температур при высоком статическом давлении используется метод быстрого электронагрева, рассмотренный подробно, например, в [2]. Применение данного метода позволило экспериментально определить изобарную зависимость линейного термического расширения пиролитического графита в области температур 3300–4800 К при давлении 1 кбар в направлениях параллельном и перпендикулярном базисной плоскости.

В качестве исследуемого вещества был использован пиролитический графит производства «НИИграфит» с плотностью 2,18 г/см^3. Высокая плотность данного материала позволила проводить измерения термического расширения вплоть до температуры плавления без нарушения целостности и формы образцов. В экспериментах использовались образцы, каждый из которых представлял собой параллелепипед размерами порядка 1×1×10 мм. Вследствие хрупкости графита и одновременно высокого коэффициента термического расширения, в некоторой части проведенных экспериментов имело место механическое разрушение образца в процессе нагрева. Причиной механического разрушения образцов из-за возникновения в них термомеханических напряжений при их быстром нагреве, является значительная (около одного порядка) величина разницы между коэффициентом линейного расширения в направлениях, параллельном и перпендикулярном графитовым слоям. В использованной экспериментальной установке этот эффект был значительно нивелирован за счет применения подвижной цанги, позволяющей образцу расширяться свободно вдоль оси его наибольшего размера. В экспериментах, где разрушение образца не наблюдалось, образцы нагревались за время порядка 1,5 мс до температуры плавления, о чем можно было судить по наличию плато плавления на термограммах.

Температура образца измерялась с помощью яркостного пирометра, пересчет яркостной температуры в истинную производился в предположении постоянства излучательной способности в исследуемом температурном интервале 3300–4800 К, значение излучательной способности было взято из статьи [3]. В ходе эксперимента измерялись также ток и напряжение на образце, откуда, зная массу образца, можно было получить значение вложенной энергии. Получаемые значения изменения энтальпии графита соответствовали данным, представленным в литературе [4].

Известно, что при температуре выше 3000 К графит активно испаряется, образуя значительное количество непрозрачного пара [5]. Для исключения влияния оптических искажений в парах, над поверхностью графита, на которую направлен объектив камеры, размещалась тонкая плоскопараллельная пластинка из оптического стекла марки К8 или кварца. Стекло размещалось близко к одной из поверхностей образца, на расстоянии порядка 20 микрон, практически полностью устраняя искажения изображения, обусловленные парами графита при высоких температурах. Тем не менее, в области, где происходило измерение размеров, т. е. в поле зрения высокоскоростной видеокамеры, соприкосновения стекла и образца не наблюдалось.

Экспериментальные данные по линейному расширению пиролитического графита, полученные на основании 46 экспериментов, представлены на рис. 1.

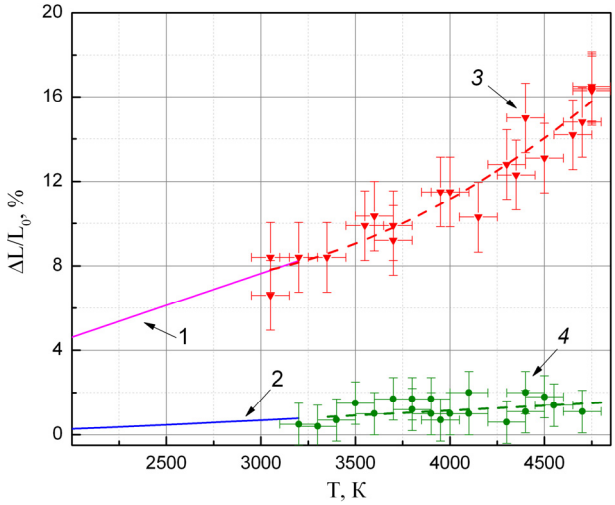


Рис. 1. Данные по величине линейного термического расширения пиролитического графита в различных направлениях в сравнении с [6]:
1 – данные [6], перпендикулярно базисной плоскости; 2 – данные [6], параллельно базисной плоскости;
3 – данная работа, перпендикулярно базисной плоскости;
4 – данная работа, параллельно базисной плоскости

Из представленного графика следует сделать обоснованное предположение о том, что на промежутке 3300–4800 К рост относительного термического расширения в направлении, параллельном слоям, для пиролитического графита подобен таковому при более низких температурах 3000–3300 К. Таким образом, КТР пиролитического графита в направлении, параллельном слоям, в области температур 3300–4800 К можно считать равным $4{,}65\times10^{-6}$ K^{-1}.

Кроме того, в ряде экспериментов нагрев образцов был продолжен после начала плато плавления, т. е. в двухфазной области. Из полученных фотографий образца пирографита (см. рис. 2, значения вложенной энергии без учета теплопотерь около 11,3 кДж/г, 12,2 кДж/г, 13 кДж/г соответственно) можно заключить, что в этой области вложенных энергий образец продолжает расширяться, причем значение КТР в направлении, параллельном базисной плоскости графита, становится ощутимо выше по сравнению с твердой фазой.

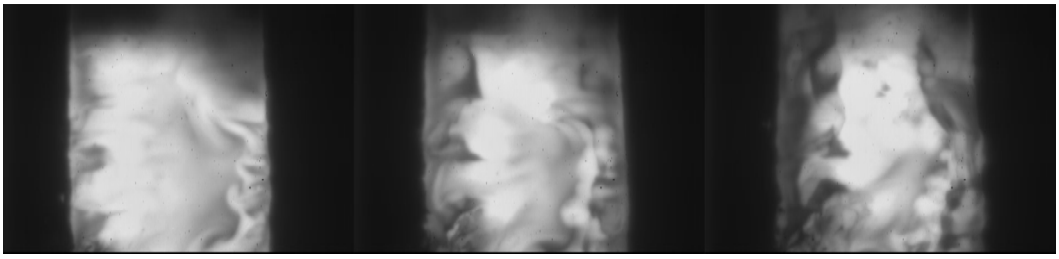


Рис. 2. Фотографии нагретого образца пирографита в двухфазной области

Из полученных зависимостей относительного расширения пиролитического графита в перпендикулярном и параллельных базисной плоскости направлениях можно получить зависимость плотности графита от температуры в указанном диапазоне температур 3300–4800 К. На рис. 3 представлена зависимость относительной плотности пирографита от температуры в сравнении с литературными данными [1, 6–8]. На рис. 3 кривые, отображающие полученные экспериментальные данные, соответствуют давлению 1 кбар, т. е. 0,1 Гпа. Для аппроксимации КТР в направлении, перпендикулярном слоям, использована линейная функция. Для пересчета зависимости плотности от введенной энергии, представленной в [8] в зависимость плотности от температуры использовалась зависимость удельной энтальпии от температуры из [4]. Таким образом, средний объемный коэффициент термического расширения на интервале 3300–4800 К можно считать равным $5{,}76\times10^{-5}$ K^{-1}.

С учетом того, что начальная плотность исследуемого графита составляла 2,18 г/см^3, плотность в точке начала плавления составляет 1,82 г/см^3, а изменение объема составляет 16,5 %.

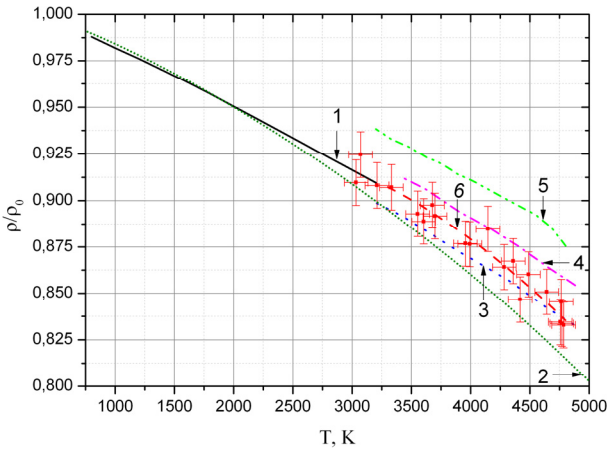


Рис. 3. Зависимость относительной плотности пиролитического графита от температуры в сравнении с литературными данными:
1 – [6]; 2 – [1] (0,1 ГПа); 3 – [8] (0,011 ГПа); 4 – [8] (0,4 ГПа); 5 – [7] (0,4 ГПа);
6 – данная работа (0,1 ГПа)

В данной работе представлены данные по измерению плотности пиролитического графита с начальной плотностью 2,18 г/см^3 в области температур 3300–4800 К в изобарных условиях при статическом внешнем давлении 1 кбар. Описаны особенности методики проведения измерений, представляющей определенную сложность вследствие активной сублимации графита при высоких температурах. Из анализа полученных экспериментальных данных следует, что зависимость относительной плотности пиролитического графита согласуется в пределах погрешности измерения с данными [8], полученными при неизобарическом нагреве, а также с расчетными данными [1, 7].

ЛИТЕРАТУРА

1. **Khishchenko K.V., Fortov V.E., Lomonosov I.V.** Int. J. Thermophys. 2005. V. 26. P. 479–491.
2. **Senchenko V.N., Belikov R.S.** J. Phys.: Conf. Ser. 2017. V. 891. P. 012338.
3. **Basharin A.Yu., Pahomov I.S., Scheindlin M.A.** High Temp.-High Press. 1991. V. 23. P. 543.
4. ГСССД 25-90. Графит квазимонокристаллический УПВ-1Т. Изобарная теплоемкость, энтальпия и энтропия в диапазоне температур 298,15...4000 К. М.: Издательство стандартов. 1991. 12 с.
5. **Савватимский А.И.** УФН. Письма в редакцию. 2003. Т. 173. Вып. 12. С. 1371–1379.
6. **Touloukian Y.S., Kirby R.E., Taylor R.K., Lee T.Y.R.** Thermophysical properties of matter. V. 13: Thermal Expansion: Nonmetallic solids. 1977.
7. **Kerley G.I., Chhabildas L.C.** Multicomponent-Multiphase Equation of State for Carbon (Sandia report SAND2001-2619). 2001. P. 50.
8. **Kondratyev A.M., Korobenko V.N., Rakhel A.D.** J. Phys. Condens. Matter. 2016. V. 28. P. 265501.

СОСТАВ, СВОЙСТВА КАРБЕНОВ НЕФТЯНОГО ВОЛОКНООБРАЗУЮЩЕГО ПЕКА

Беляева Л.С.[1], **Валинурова Э.Р.**[2, 3]

[1]Уфимский государственный авиационный технический университет, Уфа
[2]Башкирский государственный университет, Уфа
[3]Уфимский государственный нефтяной технический университет, Уфа

lbeluevas@ya.ru

Одним из определяющих характеристик нефтяных пеков, используемых для получения углеродных волокон, является содержание и свойства карбенов. В связи с этим была поставлена работа по выделению карбенов, разделению их на компоненты растворимые и нерастворимые в хлороформе и исследование полученных фракций различными методами. В качестве исходных пеков выбраны два образца, различающиеся по свойствам (табл. 1). Схема разделения карбенов приведена на рисунке.

Таблица 1

Элементный состав пеков и выделенных из них асфальтенов, карбенов

Образец	Пек № 2			Пек № 8		
	С, % мас.	Н, % мас.	N, % мас.	С, % мас.	Н, % мас.	N, % мас.
Пек	94.4	5.4	0.3	94.3	5.5	0.2
β	–	–	0.05	93.9	5.5	0.04
α_2'	92.7	4.7	0.03	92.8	5.0	0.02
α_2''	84.4	5.6	0.8	88.5	5.7	0.9

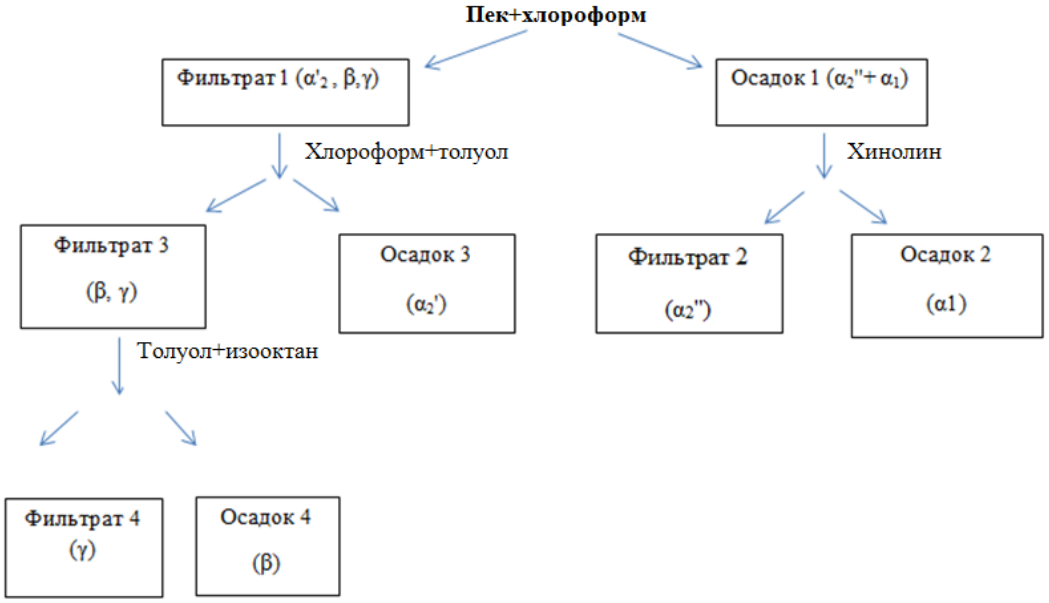


Рис. Схема разделения карбенов нефтяного пека на узкие фракции

После удаления растворителей для выделенных фракций α_2'', α_2', α_2, β были проделаны ИКС, рентгеноструктурный и элементный анализы. По содержанию углерода и водорода пеки с различными волокнообразующими свойствами практически не отличаются: массовая доля углерода достигает 94 %, водорода – 5 % , незначительно образцы отличаются содержанием азота (табл. 1).

ИКС анализ показал, что фракции карбенов пеков идентичны, что свидетельствует о сходной химической структуре. Поглощение в области 1450, 1590, 3040 $см^{-1}$характерно для валентных

колебаний ароматических структур, причем сильно замещенных (750, 800, 860 $см^{-1}$). Поглощение в области 720 $см^{-1}$ обусловлено наличием длинных парафиновых цепей $(CH_2)_n$ при n = 4. Наличие метиленовых и метильных фрагментов подтверждает полосы поглощения при 1370, 1460, 2800–2950 $см^{-1}$.Сигналы при 1025 и 1080 $см^{-1}$ указывают на возможное наличие нафтеновых структур. Поглощение при 1680 и 1720 $см^{-1}$ является признаком наличия карбонильной группы. Поглощение в области 1680 $см^{-1}$ обусловлено гетероатомными соединениями – амидами, циклическими имидами, хинонами.

Дифрактограммы снимали в интервале от 3° до 35°. В этой области отражения наблюдалась размытая картина, характерная для аморфных углеродных материалов. При 25° с некоторыми допущениями выделена линия (002), характерная для углеграфитовых материалов. По этой линии определили межплоскостное расстояние в кристаллитах (d_{002}) и размер кристаллитов (L_c). По отношению интегральных интенсивностей отражения (002) и всей интенсивности рассеяния, определили степень ароматичности (f_a). Данные приведены в табл. 2.

Таблица 2

Результаты рентгеноструктурного анализа фракции нефтяных волокнообразующих пеков

Свойство	Образец пека 2				Образец пека 3		
	a_2	a_2'	a_2''	β	a_2'	a_2''	β
d_{002}	3.6	3.6	3.5	3.7	3.6	3.6	3.9
L_c	18.4	17.7	21.2	15.8	17.9	19.4	11.6
f_a	–	10	11.3	4.6	7.6	5.6	5.0

При сопоставлении результатов рентгеноструктурного анализа различных пеков с их физико-химическими характеристиками и прочностью получаемых из них волокон обнаружено, что при близком содержании мальтенов, асфальтенов и карбоидов прослеживается зависимость между параметрами рентгеноструктурного анализа, процентным содержанием карбенов, нерастворимых в хлороформе, и прочностью волокна. Пеки с большим содержанием α_2'' более кристалличны, что и обуславливает большую прочность волокна.

ТЕМПЕРАТУРНАЯ АКТИВАЦИЯ ПАН-ВОЛОКНА В ПРОЦЕССЕ ТЕРМОСТАБИЛИЗАЦИИ ПРИ ПОЛУЧЕНИИ УГЛЕРОДНЫХ ВОЛОКОН

Бирюков В.П., Мурина А.С., Мурин С.В.

Балаковский инженерно-технологический институт – филиал Национального исследовательского ядерного университета «МИФИ», Балаково

bvp-bittu@mail.ru

Наличие неорганических примесей в исходном ПАН-волокне приводит к нарушению его структуры, появлению дополнительной дефектности и снижению характеристик производимых углеродных волокон. В данной работе рассмотрены механизм и задача уменьшения влияния неорганических примесей исходного ПАН-волокна на процесс термостабилизации.

1. Механизм изменения плотности ПАН-волокна во время термостабилизации.

Анализ экспериментальных данных изменения плотности волокна в процессе его окисления (рис. 1) при постоянных параметрах технологического процесса показал, что плотность окисленного ПАН имеет практически постоянное значение, но механизм изменения плотности изменяется от сигмоидального (рис. 1, линии *1*, *2*) до экспоненциального (рис. 1, линии *3*–*5*). Для партий, полученных при сигмоидальном процессе окисления, характерно более низкое качество и меньший выход углеродного волокна [1].

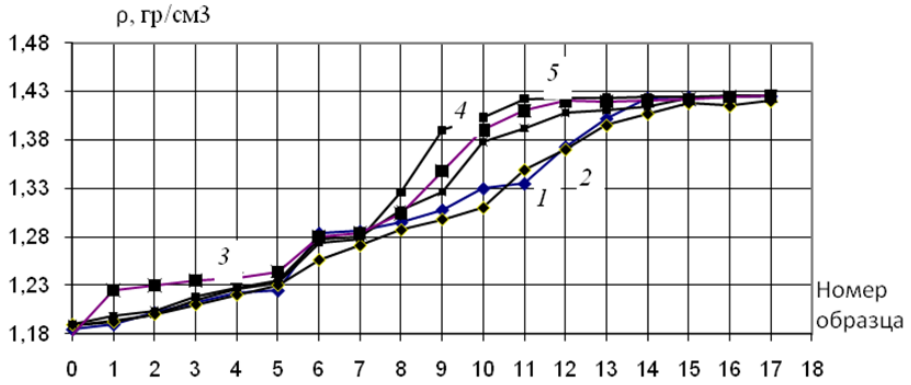


Рис. 1. Графики изменения плотности по проходам линии

Известно, что сигмоидальность химического процесса является результатом прохождения процессов в диффузионной области. Однако в [2, 3] отмечено, что для волокон с малым диаметром диффузионные процессы не являются причиной сигмоидальности. Далее рассматривалась гипотеза, что сигмоидальность является результатом неоднородности ПАН-волокна.

2. Анализ механизма окисления по сечению ПАН-волокна.

В [4] для анализа процесса окисления ПАН-волокна применена модель невзаимодействующего ядра, при которой процесс последовательно идет от поверхности волокна внутрь. В [1] приведены результаты экспериментального исследования закономерностей прохождения химических процессов по сечению ПАН-волокна. Для анализа распределения волокна по плотности производили измельчение образцов ПАН-волокна и анализировали его распределение по плотности в градиентной колонке.

Типичный экспериментальный вид распределения измельченного волокна в градиентной колонке для образцов волокна, взятых на переходах процесса окисления, приведен на рис. 2а.

Частицы распределяются в одном слое, который опускается вниз по мере окисления ПАН. Это позволяет сделать важный вывод, что процесс окисления ПАН-волокна идет одновременно по всему сечению элементарных волокон. Однако в слое выделяются три подслоя: верхний 1 – равномерное облако более мелких частиц; средний 2 – основная масса частиц волокна; нижний 3 – отдельные более крупные частицы, что говорит о неравномерности по плотности.

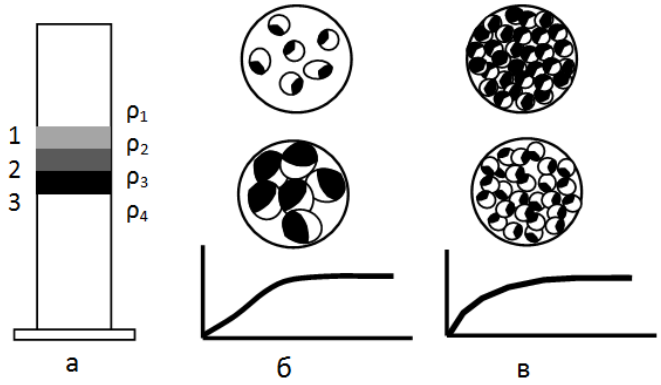


Рис. 2. Механизмы окисления ПАН-волокна по сечению

В [3] показано, что, т. к. ПАН-сополимер является микронеоднородным полимером, то процесс может протекать в совокупности микрореакторов (рис. 2б, в), параметры которых определяются структурой полимера и наличием примесей. При этом в зависимости от степени квазигомогенности кривая кинетики по плотности может изменяться от сигмоидальной (рис. 2б) до экспоненциальной (рис. 2в). Наличие слоя с крупными частицами показывает наличие локальных мест активного прохождения процесса окисления. Причем, вследствие экзоэффекта, скорость процессов в этих локальных местах дополнительно повышается, что приводит к еще большей неоднородности.

3. Анализ влияния содержания примесей на характеристики ПАН-волокна.

Спектральный анализ образцов ПАН-волокон из различных партий показал наличие в исследуемых образцах железа (24,4–51,9 мг/кг), кремния (41,6–212,8 мг/кг), натрия (1,7–2,8 мг/кг) [1, 5, 6].

Для исследования влияния неорганических солей на реакционную способность ПАН сополимера были проведены активные эксперименты [5, 6]. Тройной ПАН сополимер переосаждением очищали от неорганических примесей и добавляли известное количество неорганических примесей. Дифференциальный термический анализ показал изменение температуры начала химических процессов и изменения интенсивности экзотермического пика. Анализ образцов ПАН-волокон из различных партий также показал нестабильность данных параметров.

4. Анализ влияния неравномерности начала химических процессов на кинетику окисления ПАН-волокна по плотности произведен методом математического моделирования [7].

Для этого сечение волокна разбивалось на n частей, в которых температура начала химических процессов была описано нормальным законом Гаусса. Для описания химического процесса использовалось уравнение кинетики 1-го порядка, которое записывалось для каждой элементарной части полимера. Это позволило проследить начало и развитие химического процесса в каждой i-й элементарной частице полимера при любом законе изменения температуры. Плотность ПАН-волокна в целом определялась как средневзвешенная плотность всех частей полимера.

Результаты (рис. 3) показывают неоднородность волокна по плотности. Средневзвешенная плотность имеет сигмоидальный вид. Расчетные кривые изменения средней плотности ПАН

сополимера при линейном увеличении температуры (рис. 4) показывают, что при повышении начальной температуры уменьшается время активации сигмоидального процесса, который с дальнейшим повышением начальной температуры переходит в экспоненциальный вид. Это означает, что имеет место температурная активация процесса, позволяющая повысить равномерность окисления по сечению волокна, т. к. при более высоких температурах процесс начинается в большей части сечения полимера.

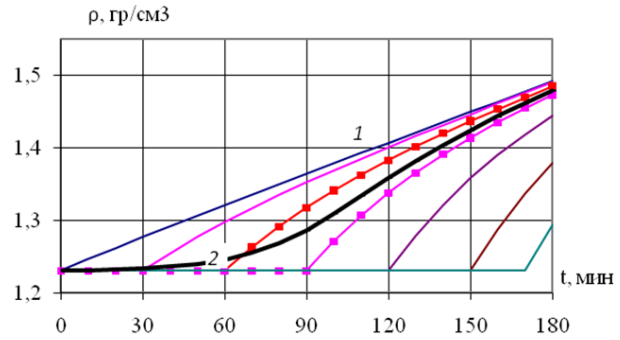


Рис. 3. Модельные значения плотности ПАН-волокна:
1 – плотности элементарных объемов;
2 – средняя плотность

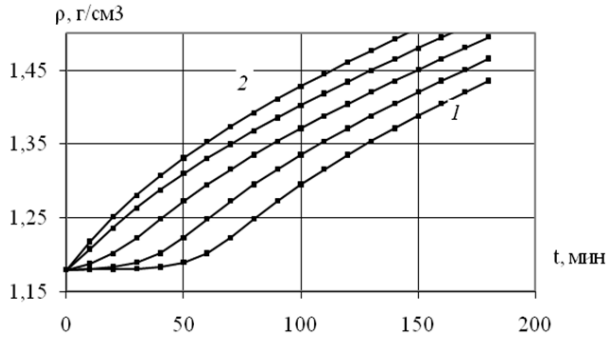


Рис. 4. Влияние начальной температуры
на вид кинетической кривой:
1 – начальная температура, 180 °С; *2* – 220 °С

5. Повышение однородности окисления по сечению ПАН-волокна при наличии примесей.

На основании изложенных результатов принята следующая модель прохождения процесса термообработки [1]. На рис. 5 линиями *1–3* показаны возможные графики случайного распределения температур начала химического процесса по сечению волокна при различных концентрациях примесей: *1* – без примесей, *2* – малое количество примесей, *3* – большее количество примесей. Соответственно, процессы будут начинаться при разных температурах. Для ПАН *3* при температуре обработки *4* процесс начинается в отдельных точках ПАН. При повышении температуры до уровней *4*, *5* и т. д. объем реакционной зоны будет увеличиваться согласно функции распределения примесей.

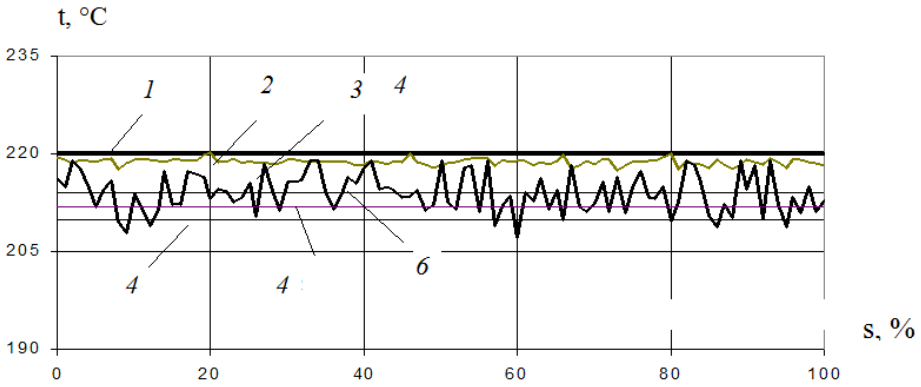


Рис. 5. Графики распределения температур:
1–3 – температуры начала процесса при данных уровнях примесей;
4–6 – возможные температуры обработки

Отсюда появляются два ограничения: с одной стороны, температура должна быть не ниже какого-то значения, обеспечивающего квазигомогенный механизм, с другой стороны – температура должна быть не выше температуры термического травмирования.

Разрешением данного противоречия является вывод процесса на максимальную допустимую начальную температуру, получая тем самым максимально возможную однородность окисления по

сечению волокна, и снижение температуры в зоне активного экзоэффекта для проведения процесса без термического травмирования.

Полученные результаты.

1. Показано, что процесс термостабилизации проходит по всему сечению волокна, но в зависимости от примесей может проходить как в гетерогенном режиме, так и в квазигомогенном режиме.
2. Показано, что непостоянство состава зольных примесей в ПАН сополимере приводит к смещению начала процессов по температуре и прохождению процессов в отдельных локальных точках, при этом средняя плотность полимера изменяется по сигмоидальной кривой.
3. Показано, что при повышении начальной температуры окисления ПАН-волокна время активации процесса уменьшается и гетерогенный процесс переходит в квазигомогенный.
4. Температура окисления ПАН ограничена с нижней стороны необходимостью проведения процесса окисления в квазигомогенном режиме, с верхней стороны количеством выделяющегося тепла.
5. Для получения максимальной равномерности и производительности окисления необходимо в начальный момент выводить процесс на максимальную допустимую температуру для зарождения процесса в максимальном количестве точек, затем снижать температуру для исключения термического травмирования.
6. Произведена разработка режимов получения углеродных волокон на основе двойного и тройного ПАН-волокон с сокращенными временами термостабилизации [8].

ЛИТЕРАТУРА

1. **Бирюков В.П.** Оптимизация процесса термостабилизации при получении углеродного волокна на основе ПАН. Автореферат дисс. д.т.н. М.: ФГУП «НИИГрафит». 2002. 44 с.
2. **Дельмон Б.** Кинетика гетерогенных реакций. М.: Мир. 1972. 556 с.
3. **Денисов Е.Т.** Окисление и деструкция карбоцепных полимеров. Л.: Химия. 1990. 288 с.
4. **Варшавский В.Я.** Кинетика термических превращений ПАН волокон. М.: НИИТЭХИМ. 1989. 60 с.
5. **Рыскина И.И., Жуков В.К., Бирюков В.П. и др.** Химические волокна. 1993. № 3. С. 14–16.
6. **Рыскина И.И., Бирюков В.П. и др.** Неоднородность структуры и свойств технического полиактилонитрильного жгута // Материалы II Межотрасл. науч.-техн. конф.: «Углеродные и другие жаростойкие, электропроводные волокна, композиционные материалы». Мытищи. 1991. С. 259–264.
7. **Бирюков В.П.** Кинетика процесса окисления ПАН волокна // Сб. тез. докл. Второго Всероссийского Каргинского симпозиума: «Химия и физика полимеров в начале XXI века». Черноголовка. 2000. С. 54.
8. **Бирюков В.П., Плотников А.М., Кузнецова С.Л.** Патент РФ № 2130516. 1999.

МЕХАНИЧЕСКИЕ И ТЕПЛОВЫЕ СВОЙСТВА ДЕТОНАЦИОННЫХ НАНОАЛМАЗОВ СПЕЧЕННЫХ ПРИ ВЫСОКИХ ТЕМПЕРАТУРАХ И ДАВЛЕНИЯХ

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

Алтайский государственный университет, Барнаул

alexsandr-bogdanov@mail.ru

Алмазы обладают рядом уникальных свойств, которые делают его привлекательным для применения в различных технических областях. Так, известно, что монокристаллы алмаза имеют высокую теплопроводность, значение которой может составлять 2200 Вт/(м·К) [1]. Кроме этого, максимальное значение твердости некоторых типов алмазов может достигать 80–130 ГПа [2]. Совокупность таких параметров позволяет рассматривать алмаз, как перспективный материал для получения высокопрочных композиционных материалов, а также эффективных теплоотводящих панелей, работающих при повышенных тепловых и механических нагрузках.

Однако в настоящее время создание конструкций необходимых размеров из искусственных (CVD) монокристаллов алмазов достаточно сложная техническая задача. Поэтому, кроме разработок методов создания CVD-кристаллов алмазов, исследования в этой области направлены на создание подложек из поликристаллов алмаза [3]. Существующие промышленные технологии получения детонационных наноалмазов [4], делают их легкодоступными и привлекательными для проведения подобных исследований. Применение детонационных наноалмазов для создания высокопрочных композиционных материалов и конструкционных изделий для теплоотводов является перспективным направлением.

В данной работе представлены результаты спекания детонационных наноалмазов в условиях высоких давлений и температур, лежащих в области так называемого каталитического синтеза искусственных алмазов. Исследовались механические и тепловые характеристики полученных образцов.

Прессование проводилось на аппарате высокого давления «БАРС» при температурах 1100 °С и 1200 °С и давлении 5 ГПа с выдержкой при максимальных термобарических параметрах 60 сек [5]. Во время спекания детонационные наноалмазы находились в керамической втулке, которая затем удалялась травлением в азотной кислоте. Полученные образцы имели форму цилиндров высотой 3 мм и диаметром 5 мм.

Микротвердость образцов по Виккерсу Hv определялась на микротвердомере ПМТ-3 при нагрузке на индентор 500 гр с выдержкой 15 сек. Измерения проводились вдоль диаметра образцов с шагом 0,5 мм. Угол разворота образцов между сериями испытаний составлял 45°.

Измерение теплопроводности образцов проводилось в режиме монотонного нагрева методом динамического калориметра на измерителе теплопроводности ИТ–λ–400 в интервале температур 75–275 °С.

В таблице представлены обобщенные данные исследований прочностных характеристик образцов спеченных при разных температурах.

Таблица

Прочностные характеристики спеченных образцов

Параметры спекания, p, T	Микротвердость Hv, ГПа
5 ГПа, 1100 °С	8,8
5 ГПа, 1200 °С	8,9

Как видно из табличных данных микротвердость спеченных под давлением образцов составляет 8,8 и 8,9 ГПа, в то время как микротвердость образца спеченного при такой же температуре без приложенного давления составляет 0,5 ГПа [6]. Следовательно, спекание детонационных наноалмазов в условиях высоких термобарических параметров сопровождается

формированием прочных поликристаллических наноалмазных агрегатов, формирование которых не происходит в отсутствии высокого давления.

На рис. представлены данные зависимости теплопроводности спеченных наноалмазных образцов от температуры нагрева.

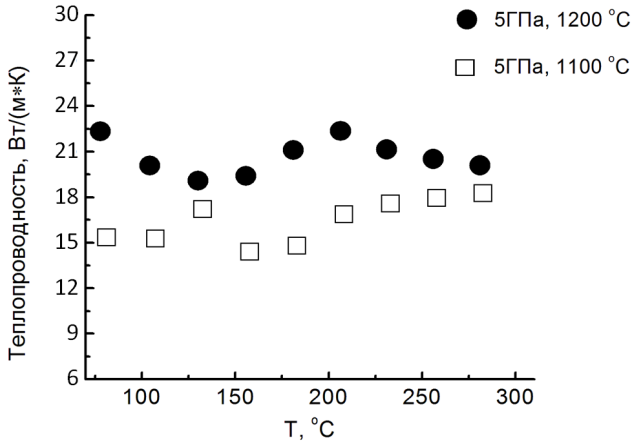


Рис. Зависимость теплопроводности спеченных образцов от температуры нагрева

Как видно из данных рисунка, теплопроводность образцов, полученных при таких термобарических параметрах спекания, очень низка. Видно, что значение теплопроводности образцов в температурном интервале измерений практически остается постоянной. Наблюдается незначительное увеличение теплопроводности при повышении температуры спекания наноалмазов. Так, среднее значение теплопроводности образца, спеченного при температуре 1100 °C составляет 15 Вт/(м·К), а у спеченного при температуре 1200 °C – 21 Вт/(м·К).

Полученные результаты свидетельствую о том, что спекание детонационных наноалмазов при высоком давлении и температуре приводит к формированию прочных композиционных материалов. Однако полученные образцы имеют низкие теплопроводящие свойства, что не противоречит известным литературным данным [7, 8].

ЛИТЕРАТУРА

1. **Olson J.R., Pohl R.O., Vandersande J.W. et al.** Phys. Rev. B. 1993. V. 47. N 22. P. 14850–14856.
2. **Sumiya H., Toda N., Satoh S.** Diamond & Related Materials. 1997. V. 6. N 12. P. 1841–1846.
3. **Вихарев А.Л., Горбачев А.М., Духновский М.П. и др.** Физика и техника полупроводников. 2012. Т. 46. Вып. 2. С. 274–277.
4. **Лямкин А.И., Петров Е.А., Ершов А.П. и др.** ДАН СССР. 1988. Т. 302. № 3ю С. 611–613.
5. **Chepurov A.I., Tomilenko A.A., Zhimulev E.I. et al.** Russian Geology and Geophysics. 2012. V. 53. N 3. P. 234–246.
6. **Bogdanov D., Plotnikov V., Bogdanov A.** International Journal of Refractory Metals and Hard Materials. 2018. V. 71. P. 101–105.
7. **Kidalov S.V., Shakhov F.M., Vul' A.Ya., Ozerin A.N.** Diamond & Related Materials. 2010. V. 19. P. 976–980.
8. **Kidalov S.V., Shakhov F.M., Vul' A.Ya.** Diamond & Related Materials. 2008. V. 17. P. 844–847.

ИЗУЧЕНИЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ ЕДИНИЧНОГО ЛАЗЕРНОГО ИМПУЛЬСА С АЛМАЗНОЙ ПОВЕРХНОСТЬЮ

Бондаренко М.Г., Доронин М.А., Терентьев С.А.

Технологический институт сверхтвердых и новых углеродных материалов, Москва, Троицк

maria7273@mail.ru

Современное применение алмаза требует его качественной обработки. Как известно, алмаз – самый твердый материал и ряд его физических свойств, представляет особый интерес в высокотехнологичных современных областях [1]. Уникальность механических свойств алмаза создает трудности при его обработке, а для многих современных алмазных изделий качество обработки поверхности должно быть очень высоким, а поверхностный слой – бездефектным. Традиционно используется метод механической обработки алмазной поверхности, но данный способ является трудоемким, ввиду высокой анизотропии механических свойств алмаза. Поиск эффективного направления обработки требует много времени, кроме этого происходит повреждения приповерхностного слоя [2]. Одним из вариантов повышения эффективности обработки алмазной поверхности является применение совокупности методов лазерной и механической обработки. Для уменьшения времени обработки механическим методом необходимо достичь наиболее гладкой поверхности после лазерной обработки.

Путем подбора длины волны (532 нм), мощности, длительности (≈30 нс) и скважности импульсов лазерного излучения можно управлять объемом удаления материала. Для проведения исследования была использована установка твердотельного лазера с наносекундной длительностью импульса. Взаимодействие такого импульса приводит к графитизации поверхностного слоя с локальным разогревом и удалением данного материала в виде окиси углерода [3].

Однако преимущества лазерной обработки алмазной поверхности используются далеко не полностью. Для этого необходимо тщательно изучить качество обрабатываемой поверхности лазером, выявить влияние единичного лазерного импульса на алмазную поверхность и подобрать оптимальные параметры для достижения наименьшей шероховатости.

Целью настоящей работы являлось изучение взаимодействия единичного лазерного импульса с алмазной поверхностью, для дальнейшей оптимизации обработки и достижения качества поверхности.

Перед исследованием была проведена калибровка мощности лазерного излучения от тока накачки. В качестве образцов были использованы пластины сильнолегированного HPHT монокристалла алмаза типа IIb толщиной 530 мкм и ориентацией в плоскости {100} с исходной шероховатостью поверхности Ra = 665,37 нм.

Параметры лазерного оборудования, используемые в эксперименте следующие:

- скорость перемещения лазерного луча – 500 мм/с;
- расстояние между отдельными импульсами – 100 мкм;
- частота импульсов, соответствующая для каждого отдельного измерения – 5 кГц;
- выбранный диапазон рабочей мощности лазера – от 35 % до 82 %, при которой образуется факел на поверхности алмаза.

На каждой из пластин нанесли по 9 рядов последовательных импульсов, каждый из которых имеет определенное значение мощности. Ряды расположены сверху вниз в порядке возрастания мощности, с выбранной частотой, на расстоянии 300 мкм между каждым рядом импульсов с новой мощностью (рис. 1).

На остальных образцах была проведена аналогичная работа с дальнейшим изменением угла наклона лазерного луча к поверхности алмазного образца. Тем самым, получив ряд результатов, для изучения удаления с поверхности материала, в зависимости от отклонения лазерного луча в данной кристаллографической плоскости. Места взаимодействия лазерного импульса с алмазной

поверхностью выделены рамкой на рис. 1, были исследованы на оборудовании Nova(NT-MDT). Полученные результаты позволят определить нарушения в структуре поверхности, вызванные взаимодействием единичного лазерного импульса с алмазной поверхностью (рис. 2).

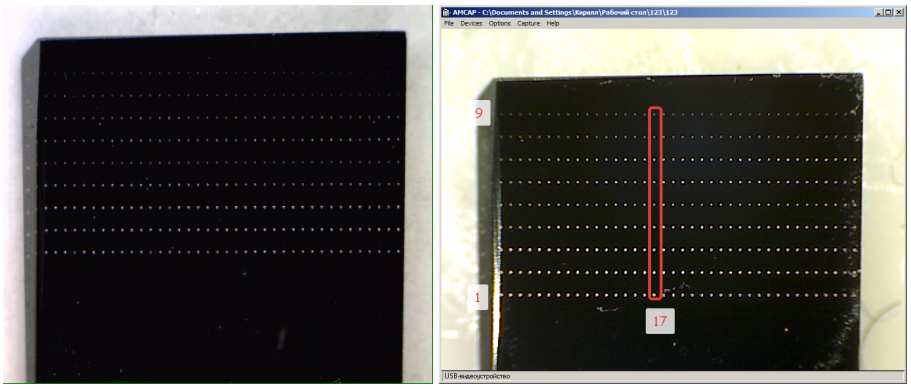


Рис. 1. Слева исследуемый образец в микроскопе; справа образец на оборудовании Nova(NT-MDT)

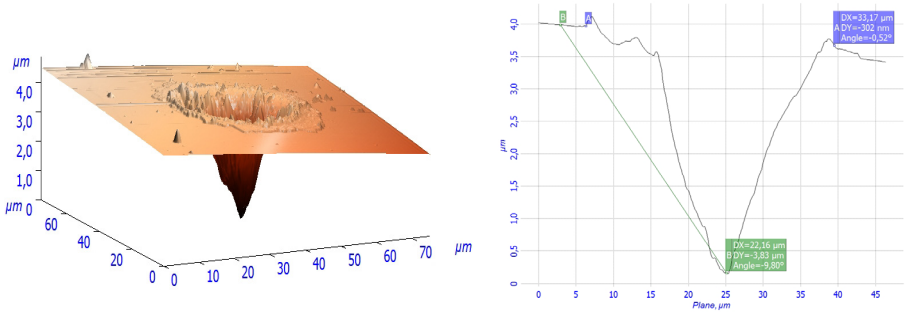


Рис. 2. Слева показана 3D модель формы канала; справа указан диаметр и глубина

В результате проведенного исследования были построены графики зависимости влияния мощности на глубину и форму удаленного материала, что позволит изучить влияние технологических параметров лазерной обработки на качество поверхности, а так же в дальнейшем повлияет на эффективность обработки поверхности при операции размерной резки.

ЛИТЕРАТУРА

1. **Бланк В.Д., Дубицкий Г.А., Кульбачинский В.А. и др.** Рос. хим. ж. 2004. Т. XLVIII. № 5 С. 90–96 (http://chem.msu.su/rus/jvho/2004-5/90.pdf).
2. **Хмельницкий Р.А., Талипов Н.Х., Чучева Г.В.** Синтетический алмаз для электроники и оптики. М.: ИКАР. 2017. 228 с. (https://www.researchgate.net/publication/318792772_Sinteticeskij_almaz_dla_elektroniki_i_optiki).
3. **Шкадов А.И.** Физические основы лазерной обработки алмазов. Смоленск: СПО «Кристалл». 1997. 284 с. Кн. 3. С. 187.

ОСОБЕННОСТИ МЕХАНИЧЕСКИХ СВОЙСТВ НАНОСТРУКТУРИРОВАННЫХ КОМПОЗИТОВ НАНОУГЛЕРОД-Al

Бондаренко С.А., Ларионов К.В., Евдокимов И.А., Хайруллин Р.Р., Сорокин П.Б.

[1]Технологический институт сверхтвердых и новых углеродных материалов, Москва, Троицк
[2]Московский физико-технический институт (государственный университет), Долгопрудный

svetlana.bondarenko@phystech.edu

Алюминий и его сплавы являются одними из наиболее распространенных материалов, применяемых в современной науке и технике, при этом механические характеристики этого класса металлов относительно невысоки и могут быть улучшены за счет внедрения наноструктурных элементов. Благодаря своим уникально высоким физико-механическим свойствам, в качестве одних из перспективных армирующих добавок являются углеродные наноструктуры.

В данной работе, с помощью теоретического моделирования в рамках теории функционала электронной плотности (DFT), были проведены исследования механических свойств наноструктурных композитов, состоящих из алюминиевой матрицы, армированной различными углеродными структурами (УНС). Показано, что введение УНС приводит к значительному увеличению механических характеристик исследуемых композиционных материалов.

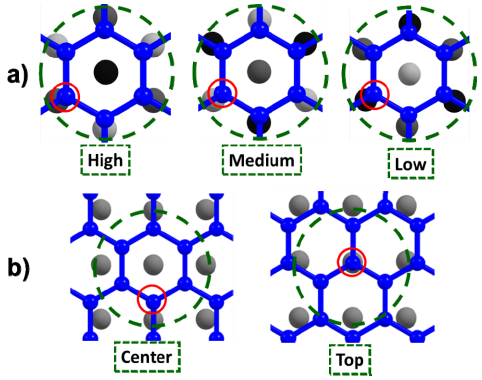


Рис. Различные конфигурации границ раздела между графеном и поверхностью алюминия: a) (111); b) (100). Для каждой области, выделенной зеленым пунктиром, места формирования вакансий обозначены красным кругом

В рамках выполнения данной работы, были проведены оценки энергии связи на границе раздела УНС/металл в зависимости от размера углеродных наночастиц. Проведенные расчеты показали, что степень связывания между УНС и алюминиевой матрицей играет важную роль в формировании свойств исследуемых композитов.

Также было рассмотрено влияние точечных дефектов (моновакансий) на адгезию между поверхностями алюминия и УНС и их влияние на механические свойства композита.

Полученные в работе энергии формирования дефектов, расчеты степени их влияния на взаимодействие графена и алюминия, а также выполненные оценки модулей сдвигового напряжения могут быть использованы для характеризации реальных макроскопических объектов, таких как композиты нанотрубка-металл [1] или сеть нанотрубок [2].

Работа выполнена при финансовой поддержке министерства образования и науки Российской Федерации, в рамках соглашения № 14.574.21.0162 от 26 сентября 2017 г., идентификационный номер проекта RFMEFI57417X0162.

ЛИТЕРАТУРА

1. **Bakshi S.R., Lahiri D., Agarwal A.** Int. Mater. Rev. 2010. V. 55. N 1. P. 41–64.
2. **Åström J.A., Krasheninnikov A.V., Nordlund K.** Phys. Rev. Lett. 2004. V. 93. N 21. P. 215503.

ИССЛЕДОВАНИЯ МЕТОДАМИ ЭЛЕКТРОННОЙ МИКРОСКОПИИ УГЛЕРОДНЫХ НАНОТРУБОК ПОСЛЕ ОБРАБОТКИ ДАВЛЕНИЕМ

Бредихина А.С., Кульницкий Б.А., Пережогин И.А., Попов М.Ю., Бланк В.Д.

Технологический институт сверхтвердых и новых углеродных материалов, Москва, Троицк
Московский физико-технический институт (государственный университет), Долгопрудный

nasbred@yandex.ru

В данной работе исходные образцы двустенных и многостенных нанотрубок (НТ) в вольфрамовой гаскетке помещались в сдвиговую камеру с алмазными наковальнями (СКАН) и подвергались нагружению в 50 ГПа и 65 ГПа со сдвигом 20°. Полученные образцы изучались с помощью просвечивающего электронного микроскопа JEOL JEM-2010.

Исходный материал содержал многостенные НТ с количеством слоев в пределах примерно от 7 до 15. После обработки давлением в образце были обнаружены в небольшом количестве исходные трубки, а также слои графита и онионоподобные структуры. Количество слоев в графите иногда достигало 60. По-видимому, это связано с тем, что в графит в результате разрушения превратились пучки нанотрубок, ориентированных одинаково. Графитоподобная структура, полученная в результате обработки давлением углеродных нанотрубок, представлена на рис. 1а. Стрелками показаны слои с наибольшей плотностью линейных дефектов, ответственных за образование sp^3-связей. Можно сделать вывод, что направление стрелок совпадает с направлением приложенного давления. На рис. 1б показана схема, поясняющая образование sp^3-связи при образовании дефекта [1].

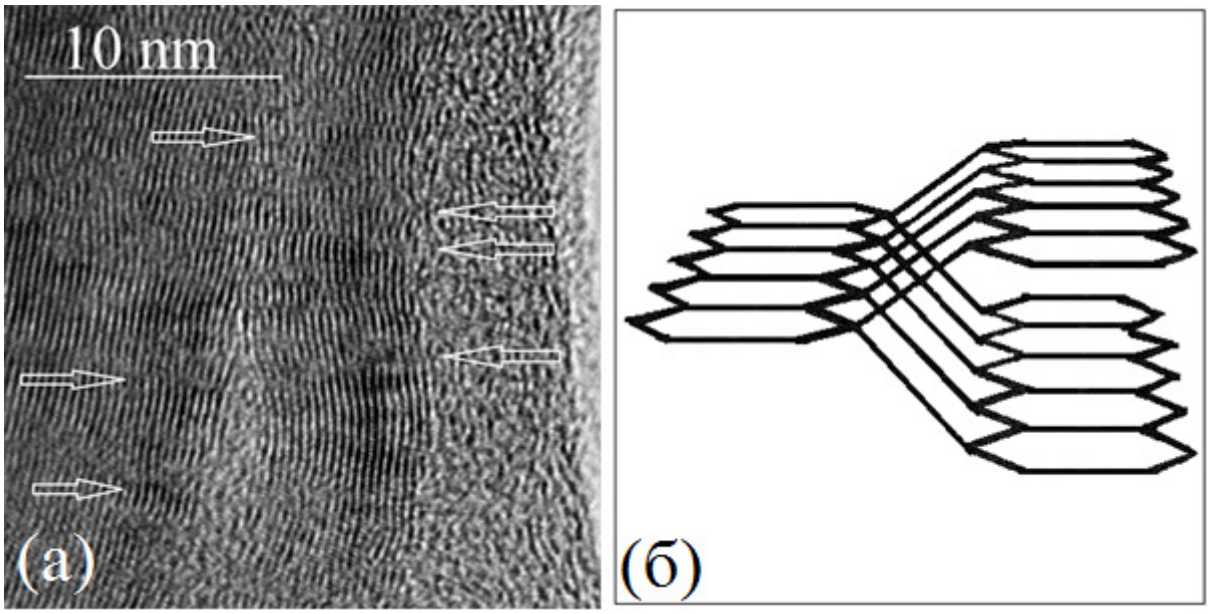


Рис. 1. Графитоподобная структура (а), полученная в результате обработки давлением углеродных нанотрубок. Стрелками показаны слои с наибольшей плотностью линейных дефектов, ответственных за образование sp^3-связей. По-видимому, направление стрелок совпадает с направлением приложенного давления; (б) схема, поясняющая образование sp^3-связи при образовании дефекта [1]

На рис. 2 показано ПЭМ-изображение высокого разрешения участка образца после обработки давлением. На рис. 2а показан фрагмент графита, состоящий из 60–70 слоев. На рис. 2б–г представлены увеличенные изображения выделенных областей (рис. 2а), левой, средней и правой соответственно. При рассмотрении ПЭМ-изображения высокого разрешения, представленного на рис. 2а, можно наблюдать дефекты упаковки (см. рис. 2б и 2г), связанные с образованием sp^3-связей между атомами углерода соседних слоев, что отчетливо видно на рис. 2г. По-видимому, под давлением в камере происходят два процесса: 1) сдавливание параллельных

нанотрубок и 2) закручивание нанотрубок и образование онионов в результате одновременного действия сдвига и давления. Стрелками на рисунках показаны направления, в которых образовались линии дефектов.

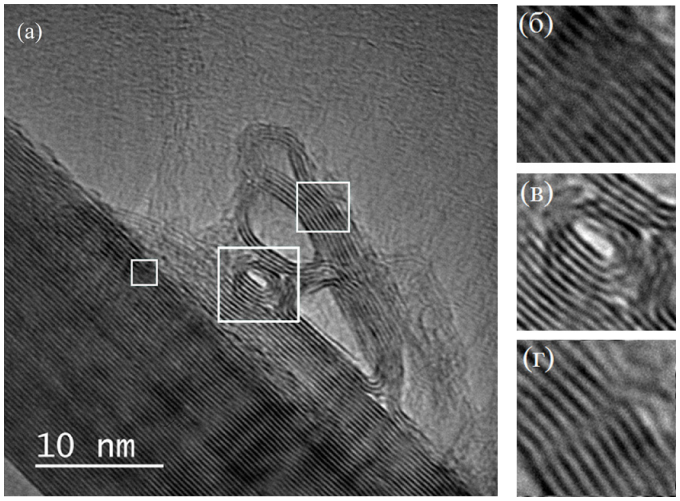


Рис. 2. ПЭМ-изображение высокого разрешения участка образца после обработки давлением:
а – образовавшийся графит ~60–70 слоев;
б, в, г – увеличенные изображения выделенных на (а) областей, левой, средней и правой соответственно

Многочисленные дефекты наблюдали также в онионах (рис. 3а) и в онионоподобных структурах (рис. 3б). В [2] было показано, что в зависимости от условий синтеза онионы могут содержать точечные, линейные и объемные дефекты. На рис. 3а показан онион с хорошо наблюдаемыми радиальными дефектами, ответственными за образование sp^3-связей. На рис. 3б показана онионоподобная структура с множеством точечных и линейных дефектов.

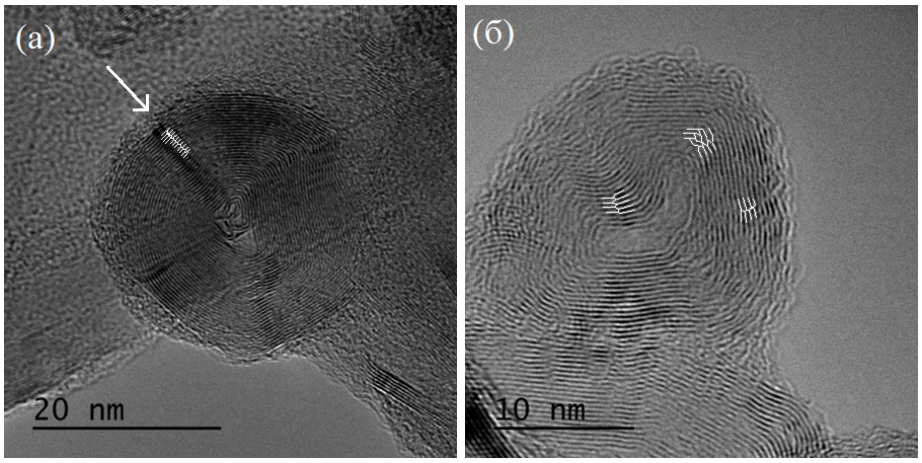


Рис. 3. ПЭМ-изображения высокого разрешения онионоподобных структур:
а – онион с хорошо наблюдаемыми радиальными дефектами, ответственными за образование sp^3-связей;
б – онионоподобная структура с множеством точечных и линейных дефектов

Из полученных данных следует, что обработка нанотрубок в СКАН приводит к срастанию соосных нанотрубок, графитизации нанотрубок, появлению sp^3-связей между атомами соседних слоев графита. Кроме того, при одновременном действии давления и сдвига появляются онионы и онионоподобные структуры (см. рис. 3), в которых наблюдаются многочисленные дефекты.

ЛИТЕРАТУРА

1. **Balaban A.T., Klein D.J., Folden C.A.** Chem. Phys. Lett. 1994. V. 217. N 3. P. 266–270.
2. **Blank V.D., Kulnitskiy B.A., Perezhogin I.A.** Scripta Materialia. 2009. V. 60. N 6. P. 407–410.
3. **Pankov A.M., Bredikhina A.S., Kulnitskiy B.A. et al.** AIP advances. 2017. V. 7. N 8. P. 085218.

ОСНОВНЫЕ СТАДИИ МЕХАНИЗМА ОБРАЗОВАНИЯ КАРБИДА КРЕМНИЯ ПРИ ЖИДКОФАЗНОМ СИЛИЦИРОВАНИИ УГЛЕРОДНЫХ МАТЕРИАЛОВ

Бубненков И.А.[1], Кошелев Ю.И.[1], Степарева Н.Н.[1], Швецов А.А.[1], Бардин Н.Г.[1], Полушин Н.И.[2], Овчинникова М.С.[2]

[1]АО «Научно-исследовательский институт конструкционных материалов на основе графита «НИИграфит», Москва

[2]Национальный исследовательский технологический университет «МИСиС», Москва

i.bubnenkov@mail.ru[1], polushin@misis.ru[2]

Установление основных стадий механизма образования карбида кремния при жидкофазном силицировании, а также закономерностей, действующих на каждой стадии, позволит создавать углеродные материалы с более узкими капиллярами, которые характерны для мелкозернистой пористой углеродной основы и углерод-углеродных материалов с тонкими поровыми каналами между стержнями и жгутами, из которых состоят армирующие компоненты, а также очень узких пор между отдельными филаментами.

Достаточно трудно исключить трещинообразование при быстром разогреве заготовки в условиях ее непрерывного смачивания кремнием, который очень быстро заполняет поровое пространство и одновременно с этим процессом на стенках капилляров образуется слой из карбида кремния. При карбидообразовании выделяется тепло при переходе углерода в жидкий кремний (атомарное растворение, поступление в расплав микрогруппировок углерода коллоидного размера), а также имеет место тепловой эффект при образовании карбида кремния. При перекрытии сечения капилляра карбидом кремния возможно образование непропитанных областей, кроме того в капиллярах с малым сечением в результате соприкосновения двух карбидных слоев с высоким модулем упругости в материале возникает большой уровень внутренних напряжений.

Определение основных стадий механизма образования необходимо для установления величин, определяющих процессы на каждой стадии и корректировки выбора углеродного материала, кремния и технологических параметров процесса силицирования.

В настоящее время существует три основных механизма образования карбида кремния при взаимодействии углерода с кремнием: механизм растворения-осаждения [1–2], диффузионный механизм роста карбидного слоя [3–4]; комбинированный механизм, полученный на основе взаимодействия с карбонизованным биоуглеродом [5].

Следует заметить, что ни один из них в полной мере не может описать быстропротекающий неравновесный процесс образования карбида кремния при жидкофазном силицировании, в котором отдельные стадии накладываются одна на другую, что сильно затрудняет их разделение. В настоящее время, опираясь на эти гипотезы, невозможно объяснить очень высокую скорость зародышеобразования кристаллов карбида кремния, относительно большую толщину карбидного слоя в малые промежутки времени и зависимость процесса карбидообразования от структуры углеродного материала.

В конечном итоге знание основных закономерностей, протекающих на отдельных стадиях, позволит привести в соответствие характеристики пористой структуры углеродного материала с его реакционной способностью по отношению к взаимодействию с кремнием и свойствами кремния – способностью растворять углерод, изменением вязкости от содержания углерода и т. д.

Цель работы состояла в определении основных стадий механизма образования карбида кремния, содержания кремния в углеродном материале, концентрации углерода в карбидном слое и кремнии. В качестве объектов исследования при взаимодействии с кремнием были выбраны стеклоуглеродные материалы СУ 1300, СУ 2000, пироуглерод с температурой обработки 2100 °С (ПГ 2100), квазимонокристалл графита и прессованный терморасширенный графит (графлекс). После охлаждения капли с подложкой изготавливали металлографические шлифы на

оборудовании фирмы Struers. Рентгеноструктурный анализ проводили на рентгеновском дифрактометре «Дифрей-401» с острофокусной рентгеновской трубкой с «Со» анодом. Образцы исследовали на сканирующем электронном микроскопе Phenom ProX (Голландия) с приставкой для энергодисперсионного анализа.

На рис. 1 представлены основные стадии механизма жидкофазного взаимодействия кремния со стеклоуглеродом СУ 1300.

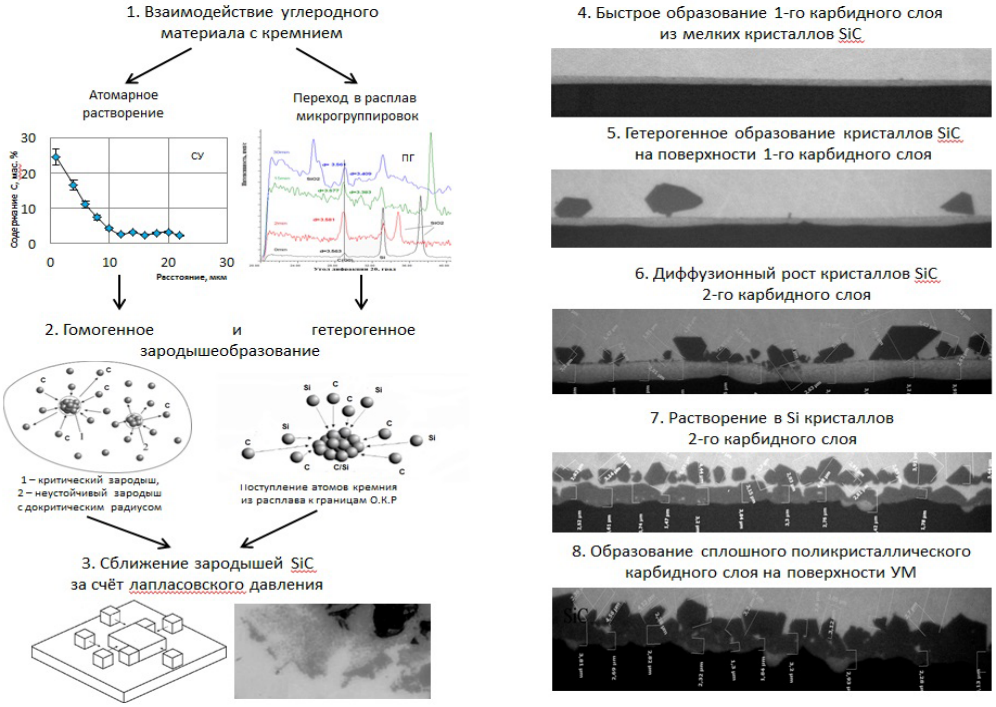


Рис. 1. Основные стадии механизма образования карбида кремния при жидкофазном силицировании углеродных материалов

Экспериментально установлено, что основными стадиями процесса образования карбида кремния, вероятно, 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 первого слоя карбида кремния; зарождение на границе раздела первого поликристаллического слоя SiC и кремния зародышей второго слоя отдельных кристаллов карбида кремния, их рост за счет диффузии атомов углерода через первый поликристаллический слой и диффузии атомов углерода через кремний, находящийся в зазорах между мелкими кристаллами; процессы перекристаллизации как первого, так и второго карбидного слоев через жидкую фазу кремния.

На основании экспериментальных данных по взаимодействию с кремнием стеклоуглеродных материалов СУ 1300, СУ 2000, ПГ 2100 установлено, что в расплаве кремния присутствуют микрогруппировки, как исходных материалов, так и рекристаллизованного графита, на которых (из которых) возможно гетерогенное зародышеобразование карбида кремния (рис. 1, п. 1).

Мелкие кристаллы карбида кремния, из которых первоначально образуются поликристаллические образования при взаимодействии с кремнием (рис. 1, п. 3), также обнаружены для квазимонокристалла и графлекса.

Определение концентраций углерода и кремния проводили при помощи энергодисперсионного анализа на электронном микроскопе по схеме, приведенной на рис. 2. Перед границей раздела расплав кремния – углерод происходит опережающая диффузия атомов кремния в твердой фазе углерода за фронтом кристаллизации первого карбидного слоя. За нулевую точку по оси абсцисс принято начало 1-го слоя SiC. Концентрация кремния на расстоянии 1 мкм от границы достигает величины 37 масс.%, что может быть вызвано

интенсивным проникновением кремния в структуру стеклоуглерода, образованием металл-углеродных комплексов, в которых еще не сформированы плоскости, которые могут давать дифракционные отражения, а также эффектом капиллярной конденсации кремния в микропорах.

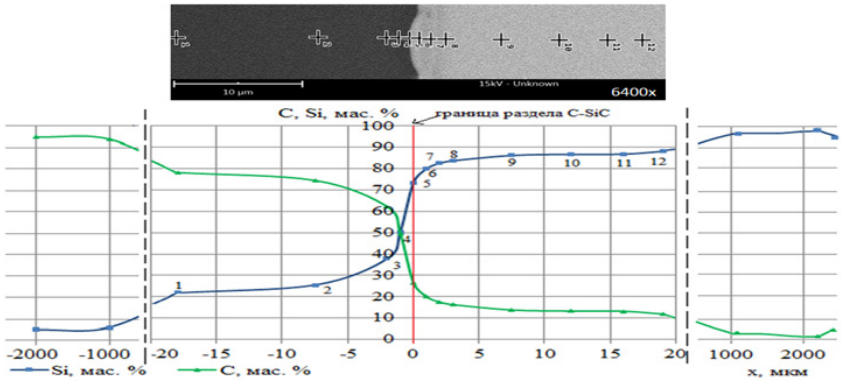


Рис. 2. Схема определения концентраций углерода и кремния на межфазной границе Si–C

При исследовании распределения содержания углерода в поликристаллическом карбидном слое ПГ 2100 обнаружен осциллирующий характер изменения концентрации (рис. 3), что вероятно обусловлено проникновением кремния в структуру пироуглерода по межкристаллитным границам, дальнейшим диспергированием в расплав макрогруппировок пироуглерода за счет механизма адсорбционного понижения прочности, последующим растворением группировок с базисной и призматических плоскостей, нуклеацией карбида кремния. В момент образования пересыщенного раствора углерода в кремнии дальнейшее атомарное растворение углерода затруднено, это, вероятно, также является дополнительной причиной осцилляций.

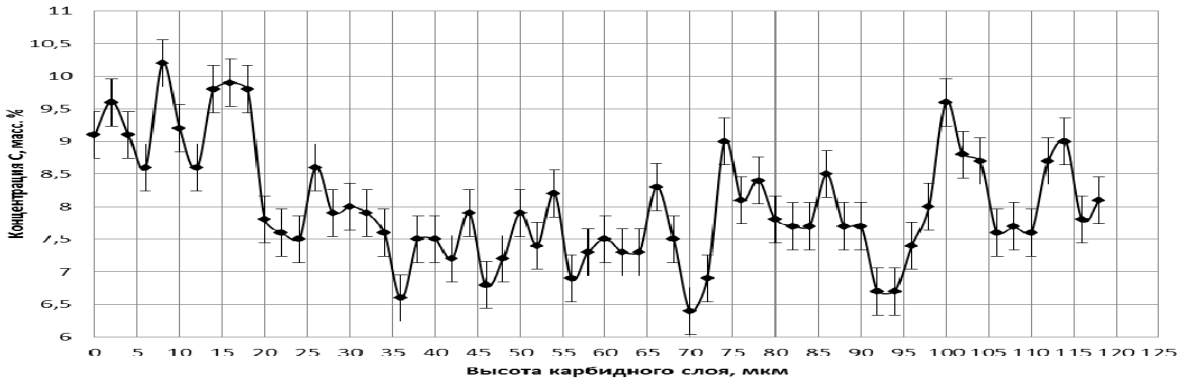


Рис. 3. Содержание углерода в поликристаллическом слое карбида кремния для ПГ 2100 (выдержка при взаимодействии с кремнием 4 мин)

Обработка экспериментальных данных по кинетике роста карбидного слоя с использованием пористого среднезернистого углеродного материала при температурах 1700 °C, 1800 °C и 2100 °C посредством резкой остановки процесса силицирования путем поднятия образца из расплава кремния показала, что *кривые невозможно корректно описать параболической зависимостью, характерной для механизма, лимитирующей стадией которого является процесс диффузии, что свидетельствует о многостадийном характере этого процесса*.

ЛИТЕРАТУРА

1. **Ness J.N., Page T.F.** J. Mater. Sci. 1986. V 21. P. 1377–1397.
2. **Scace R.J., Slack G.A.** J. Chem. Phis. 1959. V. 30. N 6. P. 1551–1555.
3. **Fitzer E., Gadov R.** Am. Ceram. Soc. Bull. 1986. V. 65. N 2. P. 326–335.
4. **Li J.G., Haunser H.** J. Am. Ceram. Soc. V. 79. N 4. P. 873–880.
5. **Zollfrank C., Sieber H.** J. of the American Ceramic Society. 2005. V. 88. N 1. P. 51–58.

СТРУКТУРА МИКРОГРУППИРОВОК УГЛЕРОДА КОЛЛОИДНОГО РАЗМЕРА В РАСПЛАВАХ НИКЕЛЯ И КРЕМНИЯ

Бубненков И.А.[1], Кошелев Ю.И.[1], Степарева Н.Н.[1], Швецов А.А.[1], Бардин Н.Г.[1], Полушин Н.И.[2], Овчинникова М.С.[2]

[1]АО «Научно-исследовательский институт конструкционных материалов на основе графита «НИИграфит», Москва
[2]Национальный исследовательский технологический университет «МИСиС», Москва

i.bubnenkov@mail.ru[1], polushin@misis.ru[2]

В процессе получения синтетических алмазов в качестве растворителя-катализатора могут быть использованы Fe, Co, Ni, а также их сплавы с другими металлами. Кремний широко используется при получении силицированных графитов, а также композиционных материалов C-C/SiC (углерод-углеродных карбидо-кремниевых материалов).

Выбор никеля и кремния обусловлен не только областями их применения. При взаимодействии никеля с углеродом на межфазной границе отсутствует карбид никеля (Ni_3C), что значительно упрощает массоперенос углерода в расплав, в результате чего лимитирующей стадией процесса является только процесс взаимодействия (атомарное растворение и переход в расплав микрогруппировок углерода), при этом отсутствует диффузия углерода через слой карбида. При использовании кремния на границе раздела металл-углерод происходит не только переход углерода в расплав, но и процесс диффузии углерода через слой карбида кремния.

Возможность гетерогенного зародышеобразования кристаллов (например, алмаза) показана как теоретически, так и косвенным образом обоснована в присутствии переходных металлов, однако прямых доказательств существования микрогруппировок коллоидного размера в кремнии и никеле в настоящее время не существует. На протяжении уже более 50 лет многие научные вопросы, в частности механизм зародышеобразования карбида кремния при силицировании пористых графитов, также является дискуссионным и неясным [1].

В работе [2] было показано на основе изменения свойств железоуглеродистых расплавов, что для растворов углерода (графита) в расплавленных металлах группы железа при концентрации углерода ≥1,5 масс.% наряду с истинным, атомарным раствором наблюдаются и микрогруппировки, состоящие из пакетов графита, которые плавают в жидком металле.

Цель работы заключалась в исследовании структуры расплавов никеля и кремния при взаимодействии с углеродными материалами на границе раздела металл-углеродный материал, в центре капли, на поверхности капли. В качестве объектов исследования при взаимодействии с никелем были выбраны мелкозернистый графит МГ-1, пироуглерод с температурой обработки 2100 °С (ПГ 2100, или пирографит) и стеклоуглерод СУ 1300, поскольку в ранее проведенных исследованиях было получено, что происходит интенсивное диспергирование графита и пироуглерода в присутствии никеля, а стеклоуглерод СУ 1300 под его воздействием способен переходить в совершенный графит в результате каталитической графитации. Для исследования взаимодействия с кремнием использованы стеклоуглеродные материалы СУ 1300 и СУ 2000, а также ПГ 2100.

После охлаждения капли с подложкой изготавливали металлографические шлифы на оборудовании фирмы Struers. Рентгеноструктурный анализ проводили на рентгеновском дифрактометре «Дифрей-401» с острофокусной рентгеновской трубкой с «Со» анодом. При съемке предусмотрено вращение образца в своей плоскости. Для исследований использовали K_α – серию «Со» излучения. Также для фильтрации K_β – серии непосредственно перед окном детектора был установлен селективно поглощающий β – фильтр (Fe). На источник, рентгеновскую трубку устанавливали коллимирующее устройство – диафрагму с насадкой, имеющей сквозное отверстие 0,5 мм. Абсолютная погрешность при измерении угловых положений дифракционных максимумов не превышает ±0,01 градусов. Образцы с никелем исследовали на электронном

микроскопе JSM-6480 LV фирмы «Jeol» (Япония), с кремнием – на микроскопе Phenom ProX (Голландия).

Эксперименты по взаимодействию углеродных материалов с никелем проводили в среде аргона при температуре 1500 °С с выдержкой при данной температуре 30 мин.

Результаты рентгеноструктурного анализа капель никеля на подложках из различных углеродных материалов приведены в таблице. При взаимодействии искусственного мелкозернистого графита МГ ОСЧ с никелем внизу капли и в центре присутствуют две структурные составляющие углерода – G_0 (не графитовая структура) и G_2 (в виде высокосовершенного графита). На поверхности капли присутствует пленка, состоящая только из высокосовершенного графита (G_2). В исходном графите структурная составляющая G_0 не обнаружена. Поэтому ее присутствие в нижней и центральной части капли обусловлено тем, что в процессе жидкофазной графитации (перекристаллизации через расплав) первоначально, вероятно, образуется метастабильная форма углерода G_0 (между первым и вторым графеновым слоем отсутствует трансляционный сдвиг), затем данная структурная составляющая переходит в совершенный графит. Непосредственно у границы раздела графит-никель уже наблюдается совершенствование исходной структуры.

Таблица

Результаты рентгеноструктурных исследований структуры никелевой капли на подложках из искусственного графита МГ ОСЧ, пироуглерода ПГ 2100, стеклоуглерода СУ 1300

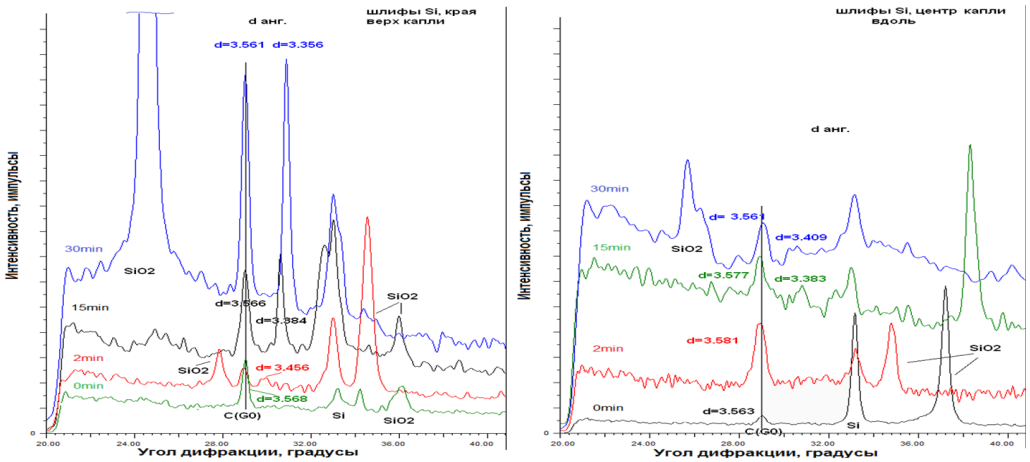
Участок для определения межплоскостного расстояния	Межплоскостное расстояние, d_{002}, нм					
	МГ ОСЧ		ПГ 2100		СУ 1300	
	G_0	G_2	G_1 (турбостратная структура)	G_2	G_0	G_2
Исходная подложка	–	0,3388	0,3431	–	0,3562	–
Низ капли	0,3577	0,3359	0,3424	–	–	0,3352
Центр капли	0,3507	0,3353	–	0,3350	–	0,3350
Пленка на поверхности капли	–	0,3354	–	0,3353	0,3557	0,3350

Исходная структура пироуглерода ПГ 2100 наблюдается только в нижней части капли. Важно отметить, что в центральной части капли находится высокосовершенный графит в сжатом состоянии. Известно, что графит, кристаллизующийся из расплавленного железа в виде спелевого графита, также находится в сжатом состоянии. Пленка на поверхности капли содержит только высокосовершенный графит. При взаимодействии СУ 1300 с никелем в нижней, средней части капли и пленке на поверхности присутствует высокосовершенный графит с межплоскостным расстоянием менее 0,3354 нм. Интересно отметить, что на поверхности капли присутствует неупорядоченный углерод, практически сходный по структуре с подложкой. Таким образом, на примере ПГ 2100 и СУ 1300 можно предположить, что в расплаве никеля присутствуют устойчивые углеродные комплексы, имеющие структуру исходного углерода, которые не подвергаются дальнейшему диспергированию в расплаве и не изменяются при жидкофазной графитации. В дальнейшем будем их называть микрогруппировками коллоидного размера. То есть при взаимодействии углеродных материалов с расплавом никеля происходит не только процесс диспергирования углерода и процесс его атомарного растворения с последующей кристаллизацией из пересыщенного раствора высокосовершенного графита, но в никеле присутствуют микропакеты графеновых слоев с исходной структурой углерода.

Исследование макроструктуры капли никеля после взаимодействия с мелкозернистым графитом показало, что в расплаве находятся микрогруппировки углерода с размером менее 1 мкм. Методом энергодисперсионного анализа установлено, что на участках шлифа, где визуально не видно углеродных частиц, содержание углерода составляет 6,1–6,2 масс.%, что практически в 2,4 раза превышает равновесную концентрацию (2,6 масс.% при температуре 1500 °С). По всей видимости, это связано с наличием микрогруппировок углерода в расплаве

никеля. Результаты картирования показывают, что никель проникает внутрь подложки из мелкозернистого графита.

Наличие микрогруппировок углерода коллоидного размера в расплаве кремния доказано при помощи рентгеноструктурного анализа расплава кремния с использованием стеклоуглерода СУ 1300 в среде аргона при температуре контактного плавления кремния (1270–1290 °С) при различном времени выдержки (рис. 1а, б).



а б

Рис. 1. Рентгеновские спектры линии (002) СУ 1300 на поверхности капли (а) и в середине капли (б) при различных временах выдержки от 0 до 30 мин

Установлено, что при времени выдержки 0, 2, 15, 30 минут на поверхности капли кремния присутствует исходная структура СУ 1300 (рис. 1а). Это дает возможность утверждать, что в расплаве присутствуют микрогруппировки со структурой исходного углеродного материала (d_{002} = 0,3562 нм). Кроме того, дополнительно при времени выдержки 2 мин обнаружена структура, близкая к турбостратной (d_{002} = 0,3456 нм), при времени выдержки 15 мин – графитовая структура (d_{002} = 0,3384 нм), при 30 мин – высокосовершенный графит (d_{002} = 0,3356 нм). Появление указанных структур, вероятно, связано с каталитическим действием жидкого кремния на стеклоуглерод. В середине капли (рис. 1б) также при всех временах выдержки присутствует структура исходного СУ 1300, однако рекристаллизованный графит наблюдается только при 15 минутах (d_{002} = 0,3383 нм) и 30 минутах выдержки (d_{002} = 0,3409 нм). Аналогичная картина наблюдается после взаимодействия кремния с подложкой из СУ 2000 в среде аргона при температуре 1280–1300 °С при различном времени выдержки. Дополнительным подтверждением наличия микрогруппировок углерода в расплаве кремния являются результаты экспериментов при взаимодействии СУ 2000 с кремнием в вакууме при температуре 1450 °С. Результаты рентгеноструктурного анализа СУ 2000 свидетельствуют о наличии двух структурных составляющих в данном материале – менее упорядоченной (d_1 = 0,3754 нм) и более упорядоченной (d_2 = 0,3488 нм). После взаимодействия стеклоуглерода с кремнием параметры углерода мало изменяются: d_1 = 0,3745 нм и d_2 = 0,3488 нм (углеродная пленка на поверхности капли), d_1 = 0,3740 нм и d_2 = 0,3457 нм (структура кремния со шлифа).

Выводы:

1. Методом рентгеноструктурного анализа при взаимодействии ПГ 2100 и СУ 1300 с никелем установлено наличие микрогруппировок исходного углерода в расплаве, никель способен проникать внутрь углеродного материала за счет опережающей диффузии атомов на границе раздела углерод-металл.

2. При взаимодействии СУ 1300, СУ 2000 с кремнием показано, что в расплаве существуют микрогруппировки исходного углерода.

ЛИТЕРАТУРА

1. **Wang Y., Tan S., Jiang D.** Carbon. 2004. V. 42. N 8–9. P. 1833–1839.
2. **Вертман А.А. и др.** Строение и свойства жидких металлов. М.: Наука. 1960. С. 162–177.

СИНТЕЗ ГИБРИДНЫХ НАНОСТРУКТУР НА ОСНОВЕ ГРАФЕНА И ОКСИДОВ АЛЮМИНИЯ И ЦЕРИЯ

Букина А.И.[1], Трусова Е.А.[2], Кириченко А.Н.[3], Галкин А.С.[3], Ашмарин А.А.[2, 4], Яровая О.В.[1], Вартанян М.А.[1], Абрамчук С.С.[5, 6]

[1]Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева, Москва
[2]Институт металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова РАН, Москва
[3]Технологический институт сверхтвердых и новых углеродных материалов, Москва, Троицк
[4]Исследовательский центр им. М.В. Келдыша, Москва
[5]Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, Москва
[6]Институт элементоорганических соединений РАН им. А.Н. Несмеянова, Москва

saharsladky@mail.ru

Гибридные наноструктуры на основе графена и оксидов алюминия и церия представляют большой интерес для разработчиков и исследователей новых материалов. Композиты, состоящие из частиц графена и оксида Al или Ce, являются перспективными полупродуктами для разработки на их основе новых материалов, так как графен повышает удельную прочность и улучшает электрические и тепловые свойства материалов [1–4]. Композиты на основе графена и оксидов Al и Ce предназначены для разработки на их основе электродов литий-ионных аккумуляторов, суперконденсаторов, транзисторов, (фото)катализаторов, солнечных батарей, сенсорных материалов, топливных элементов, электрохромных устройств и т. д. [5]. При этом одна из основных проблем получения композитов на основе графена связана с тем, что наночастицы оксида металла неравномерно распределяются по графеновому листу.

В ИМЕТ РАН разработан способ получения гибридных наноструктур на основе бескислородного графена [6] и оксидов Al и Ce, размеры кристаллитов которых не превышали 5 нм. Он сочетает в себе золь-гель синтез [7] и ультразвуковую эксфолиацию графеновых листов с поверхности синтетического графита в органо-неорганической среде. Целью настоящего исследования является разработка метода синтеза в «мягких» условиях наноструктурированных гибридных систем на основе графена и оксидов Al и Ce.

При получении золей на первом этапе синтеза в качестве источников металлов были использованы нитраты Al·и Ce в виде 0.05М растворов в деионизованной воде. Для образования и стабилизации золей использовали N,N-диметилоктиламин (ДМОА). Комплексообразователем служил ацетилацетон (AcAc). Золеобразование проводили при 87–90 °C. На второй стадии получали коллоид графена в среде ДМОА-вода (pH = 3, HNO_3) по способу, разработанному ранее [6]. В эмульсию ДМОА-вода вносили навеску графита. Смесь обрабатывали в течение 15 мин. ультразвуком в установке Sonoswiss SW1H (200 Вт). Полученную суспензию графена декантированием отделяли от непрореагировавшего графита и отстаивали в течение 12 ч. После этого еще раз, полученный жидкий субстрат декантировали, отделяя образовавшийся осадок. В дальнейшем использовали только бесцветную прозрачную жидкую фракцию. Отобранную суспензию графена соединяли в металл-содержащим золем и перемешивали при 89–91 °C. Затем повышали температуру до 93–95 °C и упаривали до состояния геля, который прокаливали в печи в атмосфере воздуха при 500 °C. Полученные композиты были исследованы с использованием комплекса инструментальных методов, включающего рентгеновскую дифракцию (SHIMADZU XRD-6000) и просвечивающую электронную микроскопию (ПЭМ, LEO 912 ab Omega Carl Zeiss). По данным элементного анализа (прибор фирмы «Leco», модель CS-600), содержание углерода в композитах составляло менее 1 вес.%. Эксфолиация графита приводила к образованию листов графена, стабилизация которых происходила посредством их фиксации на поверхности раздела вода-ДМОА (рис. 1а). На рис. 1б представлена микрофотография, полученная с помощью ПЭМ после высушивания суспензии на опорной сетке прибора. На ней хорошо видны листы толщиной не более 5–20 нм, хаотично изогнутые вследствие различной толщины и разнонаправленности

слоев. Полученная графеновая суспензия и была использована для синтеза гибридных наноструктур на основе оксидов Al и Ce путем соединения её с соответствующими золями.

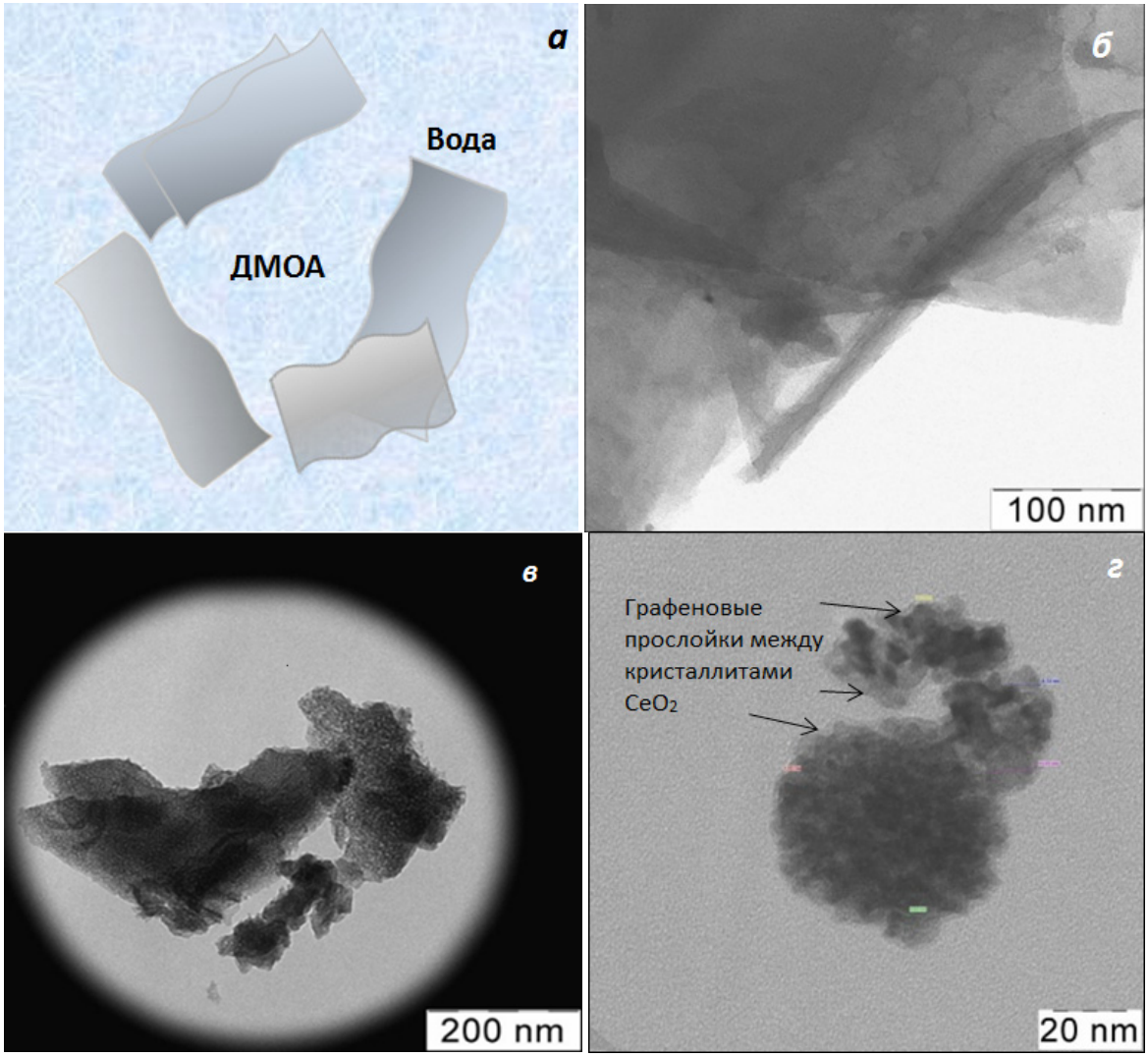


Рис. Схема закрепления графеновых листов на поверхности капель ДМОА в воде (а)
и микрофотографии (ПЭМ) листов графена (б),
графен-Al_2O_3 (в) и графен-CeO_2 (г) гибридных систем

Композит графен-Al_2O_3, прокаленный при 500 °С, состоял из наноструктурированных агломератов с линейными размерами до 400 нм (рис. 1в). Они состояли из разноориентированных полупрозрачных для электронного пучка слоев графена толщиной в несколько нанометров, о чем свидетельствует вид участков периферии агломератов, выделенных овалами. Кристаллиты Al_2O_3 с размерами не более 4 нм были изолированно инкорпорированы в графеновые слои.

На рис. 1г представлена микрофотография композита графен-CeO_2, прокаленного при 500 °С.

На нем отчетливо видны агломераты с размерами 40–70 нм, включающие в себя кристаллиты с размерами 5–10 нм, при этом каждый кристаллит отделен от соседних прозрачными прослойками толщиной до 2 нм.

Таким образом, в проведенном исследовании показано, что при формировании гибридных структур металлоксид-графен из соответствующих металл-содержащих золей, смешанных с графеновой суспензией, чешуйки графена принимают участие в формировании гибридной структуры. При использовании Al-содержащего золя графен формирует слоистую структуру агломератов, и изолированные кристаллиты Al_2O_3 с размерами не более 4 нм оказываются инкорпорированными в эти разноориентированные слои, толщина которых не превышает 5 нм. В

случае Ce-содержащего золя гибридные агломераты образованы более крупными кристаллитами CeO_2 (5–10 нм) изолированными друг от друга прослойками графена толщиной до 2 нм. По-видимому, частицы золя и графеновые чешуйки оказывают друг на друга взаимное влияние при формировании гибридных структур в водно-органическом субстрате.

Е.А. Трусова, А.Н. Кириченко и А.С. Галкин приносят благодарность РФФИ за финансовую поддержку исследования (грант № 17-02-00759_а).

ЛИТЕРАТУРА

1. **Губин С.П., Ткачев С.В.** Графен и родственные наноформы углерода. М: Либроком. 2012. 104 с.
2. **Zhou M., Lin T., Huang F. et al.** Adv. Funct. Mater. 2013. V. 23. P. 2263–2269.
3. **Jerng S.K., Yu D.S., Kim Y.S. et al.** J. Phys. Chem. C 2011. V. 115. P. 4491–4494.
4. **Kuila T., Bose S., Mishra A.K. et al.** Prog. Mater. Sci. 2012. V. 57. P. 1061–1105.
5. **Ji Z., Shen X., Xu Y.** RSC Adv. 2014. V. 4. P. 13601–13609.
6. **Trusova E., Kotsareva K., Kirichenko A. et al.** Advances in Materials Science and Engineering. 2018. V. 2018. Article ID 6026437. 11 p. doi:10.1155/2018/6026437.
7. **Trusova E.A.** IOP Conf. Series: Materials Science and Engineering. 2013. V. 47. P. 012043 (6 p.). doi:10.1088/1757-899X/47/1/012043.

ИЗМЕНЕНИЕ МОРФОЛОГИИ МАССИВА МНОГОСТЕННЫХ УГЛЕРОДНЫХ НАНОТРУБОК ВДОЛЬ НАПРАВЛЕНИЯ РОСТА

Букунов К.А.[1, 2], **Чеченин Н.Г.**[2]

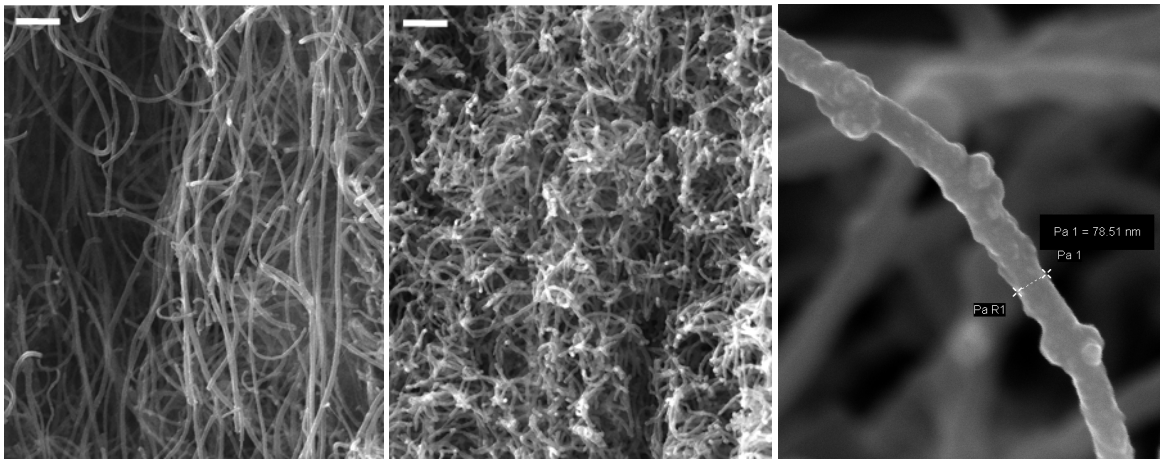
[1]Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, Москва
[2]Научно-исследовательский институт ядерной физики им. Д.В. Скобельцына МГУ им. М.В. Ломоносова, Москва

bukunov.kirill@physics.msu.ru

Массивы углеродных нанотрубок представляют собой трехмерную сеть переплетенных и сросшихся между собой квазицилиндрических объектов с наноразмерным диаметром и макроразмерной длиной. Благодаря уникальной структуре данный наноматериал рассматривают в качестве прочного и легкого каркаса для наполнения полимерной матрицей. Помимо приложений, связанных с конструкционными нанокомпозитами, массивы УНТ рассматриваются как перспективный материал для термоинтерфейсов [1]. Однако высокие показатели механических и транспортных характеристик присущи только для массивов, образованных из высокоупорядоченных и ориентированных УНТ.

В процессе синтеза массивов методом химического газо-фазного осаждения рост УНТ происходит в конкурентных условиях: взаимодействие между отдельными трубками приводит к изменению направления их роста, искривлению нанотрубок, срастанию стенок, спутыванию нескольких нанотрубок в конгломераты. Данное обстоятельство в совокупности с нетривиальной кинетикой процесса и конкурентным процессом выпадения аморфной фракции углерода (помимо УНТ) определяющим образом влияют на морфологию массива УНТ. В результате выросшая структура может иметь нетривиальную локальную морфологию на разных расстояниях от подложки вдоль направления роста.

В данной работе подробно рассмотрена локальная морфология многостенных УНТ вдоль направления роста массивов, синтезированных методом химического газо-фазного осаждения продуктов пиролиза циклогексана с непрерывной подачей катализатора ферроцена. Характеризация локальной морфологии массивов УНТ включает описание изменения локальной ориентации нанотрубок, извилистости, статистическую оценку диаметров УНТ вдоль направления роста. В связи с особенностью синтеза, заключающейся в непрерывной подаче катализатора, выявлены регулярные шаровидные наросты на поверхности МУНТ, предположительно вызванные железосодержащими наночастицами. Производится оценка плотности наростов на поверхности МУНТ, расположенных на разных расстояниях от подложки.



а б в

Рис. 1. СЭМ изображение локальной структуры леса МУНТ в 20 микронах от подложки (а), в 10 микронах до окончания леса (б) вдоль направления роста. Шаровидные наросты на поверхности МУНТ (в). Изображения (а) и (б) приведены в одном масштабе; белый горизонтальный маркер соответствует одному микрону

Характеризация морфологии в данной работе основана на анализе изображений микроразмерных фрагментов леса, полученных с помощью сканирующего электронного микроскопа. Обработка изображений производилась как в полуручном режиме, так и с помощью современных компьютерных алгоритмов анализа изображений.

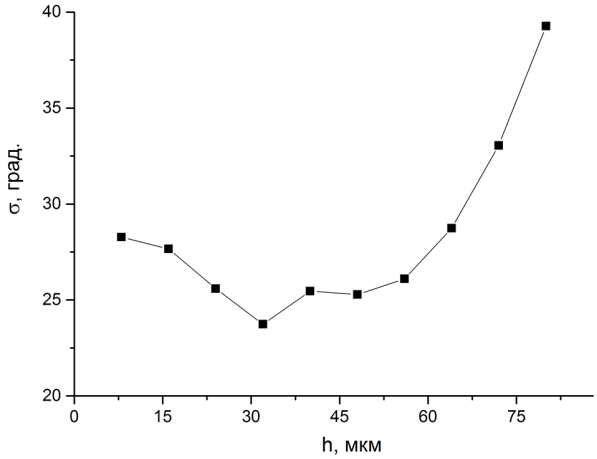


Рис. 2. Изменение угла среднеквадратичного отклонения МУНТ (локальная ориентация) по отношению к направлению, перпендикулярному подложке (направление роста) на разных расстояниях от подложки

Обсуждаются причины, вызвавшие выявленное распределение локальной морфологии в контексте модели роста лесов УНТ, известной на сегодня. В контексте связи структуры и свойств обсуждается влияние выявленного распределения на транспортные характеристики при использовании массивов УНТ в качестве термоинтерфейсов. Обсуждается роль шаровидных наростов на поверхности МУНТ при образовании связи между полимерной матрицей и каркасной основой из УНТ при изготовлении нанокомпозитных конструкционных материалов.

Обсуждается связь с неоднородным распределением степени кристалличности МУНТ вдоль направления роста массива, выявленным ранее методом спектроскопии комбинационного рассеяния света [2].

ЛИТЕРАТУРА

1. **Zhang K., Chai Y. et al.** Nanotechnology. 2008. V. 19. N 21. P. 215706 (8p.).
2. **Букунов К.А., Чеченин Н.Г.** Распределение дефектов в массивах вертикально ориентированных многостенных углеродных нанотрубок вдоль направления роста // Сб. тез. докл. VI Всероссийской конференции по наноматериалам с элементами научной школы для молодежи «НАНО 2016». М.: ИМЕТ РАН. 2016. С. 451–452.

ВЛИЯНИЕ ПЛАЗМЕННЫХ ПОТОКОВ НА СВОЙСТВА ПОВЕРХНОСТИ ПИРОГРАФИТА

Буреев О.А.[1], Жидков М.В.[2], Колобов Ю.Р.[2], Лигачева Е.А.[3], Лигачев А.Е.[4], Потемкин Г.В.[5], Имаметдинов Э.Ш.[3]

[1]Институт электрофизики УрО РАН, Екатеринбург
[2]Белгородский государственный национальный исследовательский университет, Белгород
[3]Московский авиационный институт (национальный исследовательский университет), Москва
[4]Институт общей физики им. А.М. Прохорова РАН, Москва
[5]Национальный исследовательский Томский политехнический университет, Томск

carbin@yandex.ru

Целью данной работы – исследование влияния ионных потоков на структуру и свойства (смачивание) поверхности пиролитического графит.

Образцы размером 10×10×2 мм облучались на воздухе потоками (диаметром 5–6 мм) холодной плазмы воздуха, азота и аргона с помощью плазматрона, разработанного в Институте электрофизики Уральского отделения РАН, г. Екатеринбург. Средний ток разряда ~150 мА. Температура газа в струе плазмы ≈100 °С. Её определяли по характеристике оптических спектров молекул в плазме. Топографию поверхностей исследовали с помощью растрового электронного микроскопа Quanta 600 FEG, краевой угол смачивания поверхности образцов каплей дистиллированной воды определяли с помощью прибора DSA20 (EasyDrop).

После облучения поверхности пирографита плазмой азота на ней формируются частицы округлой формы (рис. 1).

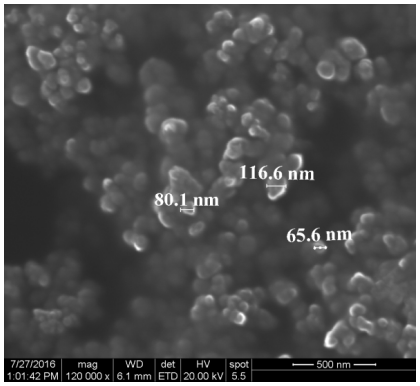


Рис. 1. Структура поверхности после облучения плазмой азота

После облучения воздушной плазмой на поверхности пирографита формируется ячеистая пористая структура (рис. 2).

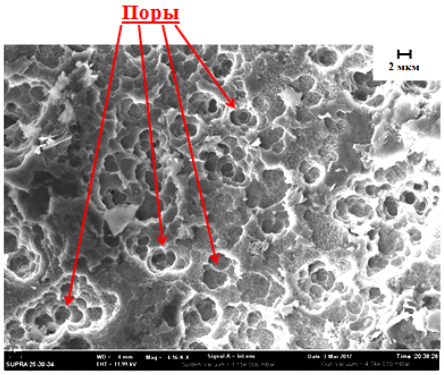


Рис. 2. Структура поверхности пирографита после обработки воздушной плазмой

Что касается облучения поверхности пирографита плазмой аргона, то топография поверхности в этом случае существенно отличается от поверхности пирографита, после того как она была подвергнута воздействию другим видам облучения (плазмой воздуха и азота) (рис. 3).

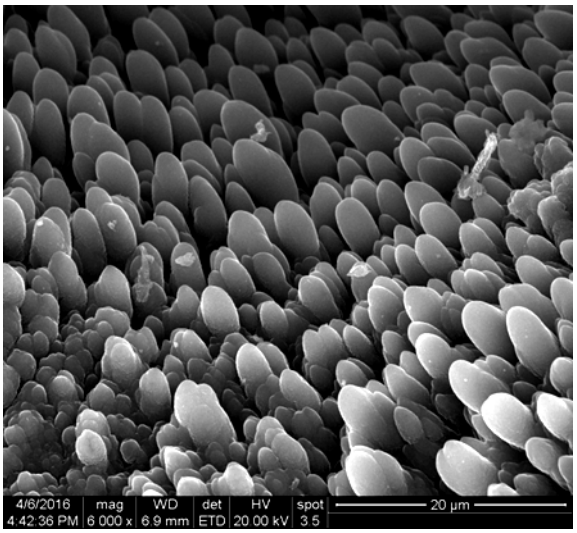


Рис. 3. Структура поверхности пирографита после облучения плазмой аргона

После обработки плазмой на поверхности образуются эллипсоиды, вытянутые по направлению падающей струи плазмы. Эллипсоиды примыкают друг к другу и их высота, существенно не изменяется (рис. 3).

При исследовании смачивания поверхности пирографита дистиллированной водой было установлено, что обработка воздушной и азотной плазмой существенно не влияет на величину краевого угла смачивания θ. На необработанной поверхности величина краевого угла равняется $\theta = 85° \pm 3°$. Воздействие плазмы азота и воздушной плазмой снижает величину краевого угла до $\theta = 66–72° \pm 3°$. Напротив, после обработки поверхности пирографита плазмой аргона краевой угол смачивания уменьшается до значений $\theta = 42–45° \pm 3°$. Этот экспериментальный факт можно объяснить появлением большого количества капилляров правильной формы за счет регулярного (относительно друг друга) расположения эллипсоидов (рис. 3) на поверхности смачивания. Эти капилляры могут способствовать проникновению жидкости в приповерхностный слой облученного пирографита и снижению величины краевого угла смачивания почти в два раза, по сравнению со значениями краевого угла при смачивании водой необлученной поверхности пирографита.

Таким образом, в результате воздействия различного вида плазмы на поверхность пирографита возможно формирование приповерхностных слоев с различной структурой и изменение физико-химические свойства поверхности. В дальнейшем планируется изучить влияние плазменной обработки на смачивание поверхности пирографита различными органическими жидкостями.

КАТАЛИТИЧЕСКИЙ КРЕКИНГ ТЯЖЕЛЫХ НЕФТЯНЫХ ОСТАТКОВ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ НАНОКАТАЛИЗАТОРОВ

Валинурова Э.Р.[1, 2], Мустафин А.Г.[1], Фокина Е.О.[1], Кожанова А.А.[1], Мустафин И.А.[2], Судакова О.М.[1]

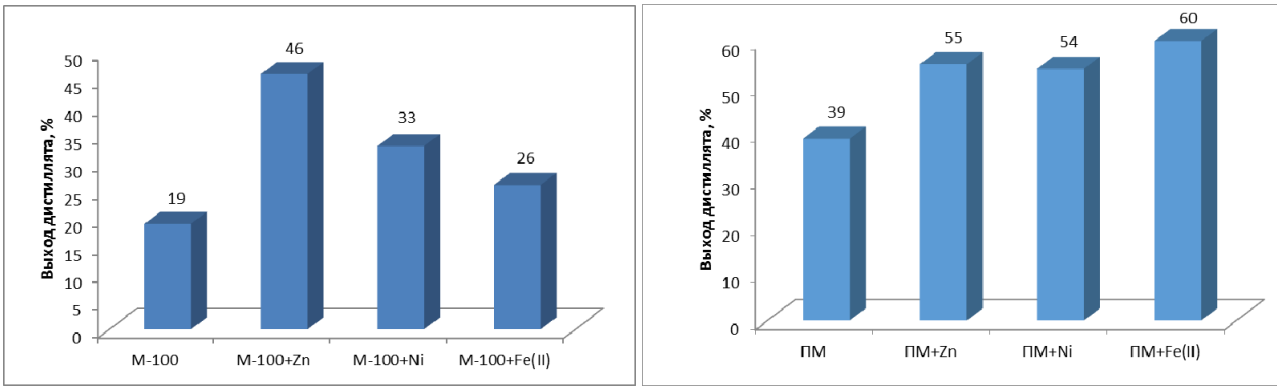
[1]Башкирский государственный университет, Уфа
[2]Уфимский государственный нефтяной технический университет, Уфа

valinurova_elvira@mail.ru

Присутствие в тяжелых фракциях нефти асфальтенов, смол и металлов осложняет каталитический крекинг и гидрокрекинг на традиционных гетерогенных гранулированных и микросферических катализаторах. Отложение металлов, быстрое образование кокса при термических превращениях асфальтенов и смол отравляют катализаторы, существенно снижая их эффективность. Наногетерогенный (псевдогомогенный) катализ характеризуется всесторонней доступностью каталитически активных частиц для реагентов, отсутствием пористой структуры, высокой эффективностью теплопередачи в дисперсионной среде и очень малой массовой концентрацией катализатора в суспензии сырья (0.005–0.5 % масс). Изменяя природу, морфологию, размер и структуру наночастиц катализаторов можно добиться не только высокой эффективности, но и селективности каталитического процесса [1].

В данной работе приведены результаты каталитического крекинга мазутов – прямогонного (ПМ) и мазута М-100. Образец мазута подвергали деструктивной разгонке на лабораторном аппарате разгонки Энглера по ГОСТ 2177-99 в присутствии 0.5 % масс 2-этилгексаноатов (2ЭГ) цинка, железа (II), никеля [2]. Из остатков термокаталитической деструкции прямогонного мазута и мазута М-100 методом SARA [3] были выделены фракции: мальтенов (γ-фракция), асфальтенов (β-фракция), карбенов и карбоидов (α-фракция).

Установлено, что введение 2ЭГ металлов при термокаталитическом крекинге способствует росту выхода светлых продуктов для обоих образцов мазута: в 1,4–2,4 раза для мазута М-100 и в 1,3–1,5 раза для прямогонного мазута (рис.). Действие металлов не равнозначно. Максимальный выход дистиллята наблюдается при использовании 2ЭГ цинка (мазут М-100) и 2ЭГ железа (мазут ПМ).



а б

Рис. Влияние природы катализатора на выход дистиллята термокаталитической разгонки мазутов М-100(а) и ПМ (б)

В [2] было показано, что нагревание вакуумного газойля и мазута западносибирской нефти в присутствии 2-этилгексаноата никеля приводит к образованию ультрадисперсной суспензии, оказывающей существенное влияние на процессы деструкции углеводородов. Термическая деструкция органических солей металлов приводит к образованию оксидов, сульфидов металлов и восстановленной формы наночастиц металлов размером до 10–80 нм. Исследования методом

SARA подтвердило факт изменения группового состава кубовых остатков при термокатализе мазутов в присутствии нанокатализаторов цинка, железа и никеля (табл.)

Таблица

Групповой состав остатков каталитического крекинга прямогонного мазута и мазута М-100

Образец мазута	**γ-фракция, % масс**	**β-фракция, % масс**	**α-фракция, % масс**
М-100 до крекинга	75.7	17.9	5.4
М-100 крекинг без катализатора	72.6	2.8	21.1
М-100 + 2ЭГ Zn	42.7	18.4	35.6
М-100 + 2ЭГ Fe(II)	55.1	25.9	16.7
М-100 + 2ЭГ Ni	52.1	16.3	30.9
ПМ до крекинга	91.1	6.7	0.03
ПМ крекинг без катализатора	95.6	3.9	0.1
ПМ + 2ЭГZn	17.5	8.1	70.4
ПМ + 2ЭГFe(II)	27.2	15.9	53.6
ПМ + 2ЭГNi	39.8	15.7	43.8

Термический крекинг мазута М-100 при 400 °С приводит к снижению массовой доли асфальтенов в 6 раз и росту карбенов в 4 раза. Массовая доля мальтенов изменяется незначительно – наблюдается спад примерно на 3 %. Введение 2ЭГ металлов существенно меняет групповой состав остатков (табл.). А именно: снижается по сравнению с кубовым остатком каталитического крекинга исходного образца мазута содержание мальтенов, повышается содержание асфальтенов и карбенов, т. е. наблюдается цепочка фазовых переходов: мальтены → асфальтены → карбены → карбоиды. Причем, наиболее эффективным в приведенной цепочке превращений является нанокатализатор на основе цинка. В его присутствии содержание тяжелой α-фракции в мазуте М-100 возрастает более чем в 6 раз, а мальтенов – уменьшается почти 2 раза. Аналогичный результат получили при исследовании группового состава кубового остатка прямогонного мазута. Из приведенных результатов следует, что природа катализатора оказывает существенное влияние на химические превращения углеводородов при жидкофазном термокатализе мазутов.

Работа выполнена при поддержке Российского научного фонда (проект № 15-13-001115).

ЛИТЕРАТУРА

1. **Хаджиев С.Н.** Нефтехимия. 2011.Т. 51. № 1. С. 3–16.
2. **Мустафин И.А., Судакова О.М., Галиахметов Р.Н. и др.** Мир нефтепродуктов. 2016. № 12. С. 18–23.
3. **Carbognani L., Izquierdo A.** Journal of Chromatography. 1989. V. 484. P. 399–408.

МОДИФИЦИРОВАННЫЕ УГЛЕРОДНЫЕ ВОЛОКНА. ИСПОЛЬЗОВАНИЕ ИХ ДЛЯ ИЗВЛЕЧЕНИЯ МЕТАЛЛОВ И ОРГАНИЧЕСКИХ ПРИМЕСЕЙ ИЗ ВОДНЫХ СРЕД

Валинурова Э.Р.[1, 2], **Кожанова А.А.**[1], **Фокина Е.О.**[1], **Фазылова Г.Ф.**[1]

[1]Башкирский государственный университет, Уфа
[2]Уфимский государственный нефтяной технический университет, Уфа

valinurova_elvira@mail.ru

Для концентрирования и выделения из водных сред катионов тяжелых металлов перспективны модифицированные углеродные волокна. Химическое модифицирование концентрированными кислотами-окислителями приводит к изменению пористости адсорбента и увеличению ионообменных центров на его поверхности [1]. Установлено, что ионы тяжелых металлов с высоким значением ионного радиуса проявляют высокую селективность к активированному углеродному волокну, окисленному азотной кислотой ($ОАУВ_{азотн.}$). Коэффициенты селективности ионов металлов к адсорбенту уменьшаются в следующем ряду: $Pb^{2+} > Cd^{2+} > Cu^{2+} > Ni^{2+}$. Ряд селективности ионов тяжелых металлов к исходному активированному углеродному волокну: $Cr_2O_7^{2-} > Cu^{2+} > Ni^{2+} > Co^{2+} > Cd^{2+}$; ряд селективности ионов тяжелых металлов к углеродному волокну, окисленному концентрированной серной кислотой: $Cr_2O_7^{2-} > Cu^{2+} > Fe^{3+} > Ni^{2+} > Cd^{2+} > Zn^{2+}$, $Co^{2+} > Pb^{2+}$. Статические обменные емкости углеродных адсорбентов по ионам тяжелых металлов изменяются в пределах от 2.8 до 23.0 мг/г, константы сорбционного равновесия – от $0.1 \cdot 10^3$ до $9.0 \cdot 10^3$. Времена полусорбции ионов тяжелых металлов на активированном углеродном волокне изменяются от 30 до 55 мин, на $ОАУВ_{серн.}$ – от 17 до 48 мин, на $ОАУВ_{азотн.}$ – от 15 до 42 мин. Установлено, что адсорбция ионов тяжелых металлов на углеродных волокнах проходит по смешанно-диффузионному механизму и не зависит от температуры [2, 3].

Существуют практически неограниченные возможности, направленного изменения химико-аналитических свойств адсорбентов посредством модификации их различными реагентами [4]. Модифицирование углеродных материалов органическими реагентами, имеющими различные функционально-аналитические группы, может быть достаточно простым способом получения новых адсорбентов. Активированные углеродные волокна, модифицированные органическими соединениями, сочетая в себе свойства матрицы и закрепленного реагента-модификатора, представляют собой материалы со свойствами, отличными от свойств исходных веществ [5]. В данной работе в качестве модификаторов были использованы водные растворы мочевины и тиомочевины с содержанием 5, 10, 15 % масс. Установлено, что предварительное нанесение на поверхность углеродного волокна мочевины, сокращает время установления сорбционного равновесия с 1,5–2 ч до 40 мин, и повышает степень извлечения висмута до 64 %. Модифицирование углеродного волокна тиомочевиной позволяет количественно (99 %) извлекать висмут из воды за 20 мин. Степень извлечения олова модифицированным тиомочевиной волокном возрастает на 14 % и достигает 53 %. Молибден (VI) и ртуть (II) извлекаются активированным углеродным волокном, модифицированным 15 %-ным раствором тиомочевины на 80 % и 99 % соответственно. Показано, что 100-кратный избыток щелочных и щелочноземельных металлов не мешают эффективному извлечению металлов из воды.

Введение в качестве модификаторов в углеродную матрицу фуллеренов посредством импрегнирования, также позволяет повысить адсорбционную активность углеродных волокон к металлам. Было, например, установлено, что степень извлечения ионов кадмия модифицированными фуллереном С60 активированной и графитированной углеродными тканями при комнатной температуре и pH 6 составляет 69 % и 64 % соответственно, в то время как, активированная углеродная ткань извлекает только на 35 %, а графитированная ткань не проявляет адсорбционной активности. Улучшение адсорбционных свойств модифицированных

углеродных тканей по сравнению с исходными обусловлено увеличением количества адсорбционных центров и удельной поверхности адсорбентов.

Изучение физико-химических закономерностей адсорбции фенола, *п*-, *о*-нитрофенолов, *п*-, *о*-хлорфенолов, *о*-метилфенола, *2,6*- и *3,5*-диметилфенолов, *2,4*-динитро-, *2,4*-дихлорфенолов, *о*-, *п*-, *м*-нитроанилинов, *о*-, *п*-, *м*-хлоранилинов, *2,4*-динитроанилина из воды на активированном углеродном волокне показало, что на адсорбцию существенно влияет строение органических молекул сорбатов, взаимное расположение функциональных групп, способных к физическому взаимодействию с адсорбционными центрами адсорбента. Установлено, что активированное углеродное волокно обладает высокой адсорбционной активностью к изученным адсорбатам. Предельная величина адсорбции меняется от 4 до 19 ммоль/г, характеристическая энергия адсорбции, рассчитанная по уравнению Дубинина–Радушкевича теории объемного заполнения микропор – от 10 до 15 кДж/моль. Извлечение адсорбатов происходит количественно за 10–15 мин. Причем, орто-замещенные производные фенола и анилина сорбируются лучше, чем мета- и пара-производные изомеры [6, 7].

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. **Тарковская И.А** Окисленный уголь. Киев: Наукова думка. 1981. 200 с.
2. **Валинурова Э.Р., Гимаева А.Р., Кудашева Ф.Х., Игдавлетова Д.К.** Сорбционные и хроматографические процессы. 2011. Т. 11. № 3.С. 350–356.
3. **Валинурова Э.Р., Кудашева Ф.Х., Григорьева А.В. и др.** Физикохимия поверхности и защита материалов. 2015. Т. 51. № 5. С. 483.
4. **Мясоедова Г.В., Саввин С.Б.** Хелатообразующие сорбенты. М.: Наука. 1984. 171 с.
5. **Земскова Л.А., Войт А.В., Шевелева И.В., Миронова Л.Н.** Журн. физ. химии. 2007. Т. 81. № 10. С. 1856–1859.
6. **Фазылова Г.Ф., Валинурова Э.Р., Хамитов Э.М., Кудашева Ф.Х.** Журн. физ. химии. 2015. Т. 89. № 6. С. 1020–1024.
7. **Валинурова Э.Р., Фазылова Г.Р., Хатмуллина Р.М., Кудашева Ф.Х.** Сорбционные и хроматографические процессы. 2013. № 5. С. 55–60.

ВОССТАНОВЛЕНИЕ ОКСИДА ГРАФЕНА ВАКУУМНЫМ УЛЬТРАФИОЛЕТОВЫМ ИЗЛУЧЕНИЕМ

Василец В.Н.[1], **Шульга Ю.М.**[2, 3]

[1]Филиал Института энергетических проблем химической физики РАН им. В.Л. Тальрозе, Черноголовка
[2]Национальный исследовательский технологический университет «МИСиС», Москва
[3]Институт проблем химической физики РАН, Черноголовка

vnvasilets@yandex.ru

Наиболее оптимальным способом формирования пленок графена для прикладных целей является нанесение и последующее восстановление их из пленок оксида графена (ОГ), обладающих достаточно высокой адгезией и хорошими пленкообразующими свойствами. Для восстановления пленок оксида графена были разработаны химические способы с использованием гидразина, водорода и других химических восстановителей; электрохимические и термические методы (нагрев в вакууме или в атмосфере инертных газов) [1]. В большинстве случаев при таких способах восстановления происходят нежелательные изменения химического состава графена или частичная деструкция его структуры. Было показано также, что оксид графена можно восстанавливать фотохимически, используя ультрафиолетовое или видимое излучение [2]. При этом происходит отщепление кислородсодержащих групп без заметной деструкции графеновой структуры. Авторы [3] исследовали процессы фотовосстановления ОГ в зависимости от дозы и длины волны под действием вакуумного ультрафиолетового излучения и мягкого рентгеновского излучения синхротрона в диапазоне 17–900 эВ. Исследование изменений состава и структуры ОГ при воздействии широкополосного излучения эксимерной ксеноновой лампы с максимумом излучения в вакуумной ультрафиолетовой области при 175 нм исследовали в работе [4]. Первые результаты по фотовосстановлению ОГ на подложке Тефлона_ФЭП монохроматическим вакуумным ультрафиолетовым излучением были получены нами ранее в [5]. В данном докладе представлены результаты детальных исследований процессов восстановления и изменения структуры и свойств ОГ под действием монохроматического вакуумного ультрафиолетового излучения криптоновой лампы с длиной волны 123.6 нм (10.0 эВ) с использованием методов рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии, Фурье ИК спектроскопии, а также анализа краевых углов смачивания и измерения электропроводности.

Показано, что обработка пленки монохроматическим ВУФ излучением приводит к существенным изменениям в ее химическом составе, прежде всего связанном с процессом фотовосстановления и уменьшением концентрации кислородсодержащих групп. Так, уже после 60 мин облучения существенно уменьшается общая концентрация ОН содержащих групп, которым отвечает широкая полоса ИК-поглощения в области 3000–3700 $см^{-1}$. Вместе с этим практически полностью исчезает пик при 1623 $см^{-1}$, приписываемый деформационным колебаниям молекул воды, и существенно уменьшаются интенсивности полос поглощения 1410–1430 $см^{-1}$ и 1060–1080 $см^{-1}$, отвечающие колебаниям связи С–ОН и фенилгидроксильным группам соответственно. Дальнейшее облучение вакуумным ультрафиолетом приводит к полному исчезновению линий, отвечающих присутствию гидроксила, связанного с фенильной группой (1060–1080 $см^{-1}$), и входящего в состав группы С–ОН (1410–1430 $см^{-1}$). Однако интенсивность линии поглощения, отвечающей валентным колебаниям С=О (1720 $см^{-1}$), как после 180 мин, так и после 420 мин облучения светом 123.6 нм практически не меняется. При этом следует отметить заметный рост линии поглощения 1590 $см^{-1}$, отнесенной к разрешенным колебаниям двойной связи углеродных сопряженных колец в базисной плоскости. То есть в результате отрыва гидроксильных групп, по-видимому, происходит восстановление сопряжённых двойных связей, присущих исходной структуре графена.

Восстановление, как и следовало ожидать, приводит к уменьшению концентрации кислорода в слое, анализируемом методом РФС. Суммарное количество кислорода в слое согласно данным РФС уменьшается при фотовосстановлении вакуумным ультрафиолетом приблизительно в 3 раза в основном за счет уменьшения концентрации С–О групп и практически выходит на предельное значение. Как следует из данных ИК-спектроскопии, с увеличением дозы происходит увеличение концентрации сопряженных двойных связей, что приводит к увеличению вероятности бездиссоциативного поглощения излучения сопряженной системой С=С связей, т. е. к сохранению определенной концентрации кислородсодержащих групп.

Величина поверхностной энергии в целом падает с увеличением степени фотолиза. При этом падение общей поверхностной энергии связано в основном с резким падением ее полярной составляющей, тогда как величина дисперсионной составляющей заметно возрастает. Уменьшение полярной составляющей приблизительно в 3 раза хорошо коррелирует с отмеченным выше уменьшением в 3 раза концентрации полярных С–О групп на поверхности пленки ОГ.

Измерения поверхностной проводимости показали, что в исходном образце ОГ величина проводимости ниже порога чувствительности данного метода измерения (0.01 См/м). С увеличением времени облучения проводимость восстановленного слоя возрастает до заметной величины 3.7 См/м, которая находится уже на уровне проводимости полупроводников. Интересно отметить, что увеличению проводимости отвечает увеличение параметра асимметрии пика РФС высокого разрешения C1s, соответствующего связям С–С, что свидетельствует об увеличении плотности свободных электронов на уровне Ферми.

Таким образом, показано, что под действием монохроматического излучения с длиной волны 123.6 нм в вакууме происходит частичное восстановление пленки оксида графена в основном за счет отрыва полярных групп С–О, в которых углерод связан с одним атомом кислорода. При этом происходит увеличение плотности свободных электронов на уровне Ферми и увеличение размеров графеновых кластеров, образующих непрерывные цепочки. Это приводит к появлению заметной проводимости при достаточно высоких дозах облучения в диапазоне 1–3.7 См/см и уменьшению поверхностной энергии углеродной плёнки.

ЛИТЕРАТУРА

1. **Xue Y., Wu B., Bao Q. et al.** Small. 2014. V. 10. N 15. P. 2975–2991.
2. **Smirnov V.A., Denisov N.N., Ukshe A.E. et al.** Chemical Physics Letters. 2013. V. 583. P. 155–159.
3. **Prezioso S., Perrozzi F., Donarelli M. et al.** Langmuir. 2012. V. 28/12. P. 5489–5495.
4. **Tu Y., Nakamoto H., Ichii T. et al.** Carbon. 2017. V. 119. P. 82–86.
5. **Шульга Ю.М., Василец В.Н., Баскаков С.А. и др.** Химия высоких энергий. 2012. Т. 46. С. 160–164.

ВЛИЯНИЕ ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНОЙ ОБРАБОТКИ И ГАЗОВОЙ СРЕДЫ НА КРИСТАЛЛИЧЕСКУЮ СТРУКТУРУ И СВОЙСТВА ВЫСОКОМОДУЛЬНЫХ УГЛЕРОДНЫХ ВОЛОКОН НА ОСНОВЕ ПОЛИАКРИЛОНИТРИЛА

Вербец Д.Б., Бучнев Л.М., Самойлов В.М., Бубненков И.А., Степарёва Н.Н., Николаева А.В.

АО «Научно-исследовательский институт конструкционных материалов на основе графита «НИИграфит», Москва

room20907@rambler.ru

В настоящее время высокопрочные и высокомодульные углеродных волокон (УВ) на основе полиакрилонитрила (ПАН), нашли широкое применение в космической отрасли, авиастроении, медицине, автомобилестроении, ветроэнергетике, спортиндустрии, строительстве и т. д. Основным стимулом роста производства УВ является увеличение потребления в гражданской авиации, ветроэнергетика, автомобилях «премиум» класса, в высококачественном спортивной экипировке и медицинском оборудовании.

Основными эксплуатационными свойствами УВ на основе ПАН являются их физико-механические свойства, (прочность при разрыве и модуль). Именно на сочетании этих свойств основывается классификация УВ, включающая разделение на низкомодульные, высокопрочные и высокомодульные УВ (ВПУВ и ВМУВ).

Основной ассортимент продукции УВ приходится на УВ на основе ПАН, которые имеют разнообразные прочностные характеристики: прочность на разрыв от 3,0 до 7,5 ГПа и модуль Юнга от 200 до 588 ГПа, а УВ на основе мезофазного пека имеют прочностные характеристики: до 3,8 ГПа и 935 ГПа соответственно (рис. 1) [1–3]. УВ на основе ПАН отечественного производства только начинают соответствовать среднему мировому уровню физико-механических показателей [4]. С недавнего времени на рынке появился новый класс УВ: высокопрочно-высокомодульные (ВПВМУВ) имеющие прочностные характеристики от 3,0 до 4,7 ГПа и величину модуля Юнга от 350 до 450 ГПа [1–3]. Производителями подобных УВ являются «Toray's torayca», «Toho tenax» и «Mitsubishi Rayon» и др., причём информация об особенностях исходного сырья и технологии производства таких УВ не публикуется в доступной литературе [5–8].

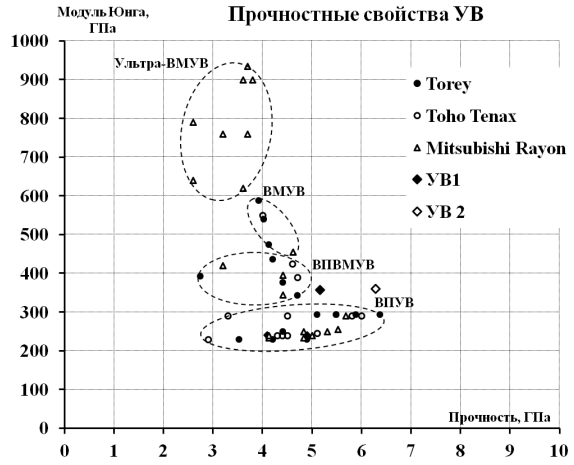


Рис. 1. Зависимость модуля Юнга от прочности на растяжение УВ, на примере ведущих производителей УВ: «Toray», «Toho Tenax», «Mitsubishi Rayon» [1–3]

Ранее в АО «НИИграфит» на лабораторной пилотной установке (ЛПУ-1) отработаны и исследованы технологические параметры как получения окисленного ПАН – волокна, различных производителей, (ООО «СНВ» и АО «ВНИИСВ») [9, 10], так и последующей карбонизации и этих волокон с целью получения высокопрочных и высокомодульных УВ.

В данной работе исследовали влияние условий графитации при 3000 °С на кристаллическую структуру и свойства высокомодульных УВ на основе ПАН. По результатам работы, подтверждённым литературными данными, показано, что прочностные характеристики на УВ из ПАН, увеличиваются до максимальных значений в широком интервале температур от 1500 °С до 1900 °С. Несмотря на монотонный рост значений модуля Юнга, значения прочности УВ монотонно снижаются выше температуры 1900 °С (рис. 2). В то же время, для реализации высоких значений модуля упругости, температура получения высокомодульных УВ на основе ПАН должна превышать температуру 2200 °С, когда происходит интенсивный рост размеров кристаллитов и увеличение степени их ориентации вдоль оси волокна [5–9]. Однако при фиксированной температуре графитации 3000 °С, увеличение скорости протяжки от 10 до 300 м/час, приводит, в итоге, к снижению, как прочности, так и модуля упругости получаемых УВ (рис. 3а, б).

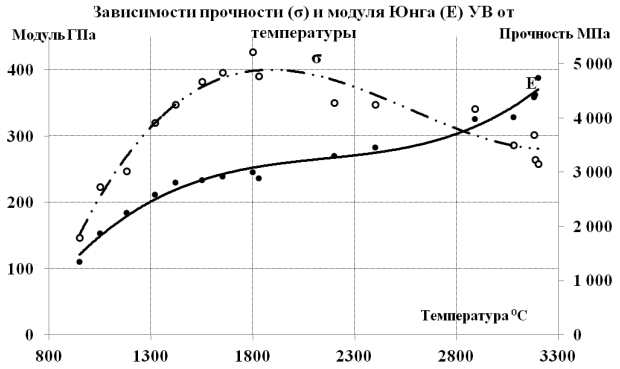
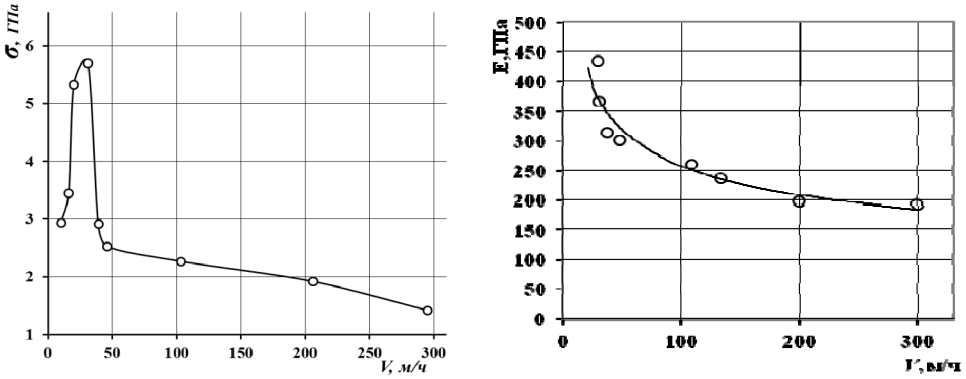


Рис. 2. Зависимости прочности на разрыв и модуля Юнга УВ от температуры обработки [9]



а) б)

Рис. 3. Зависимости прочности при разрыве (а) и модуля упругости (б) УВ на основе ПАН от скорости протяжки при графитации (3000 °С)

Изучение кристаллической структуры полученных УВ проводили методами рентгеноструктурного анализа и рамановской спектроскопии. Показано, что с ростом температуры обработки от 1000 °С до 3000 °С, наблюдается уменьшение межслоевого расстояния d_{002} и рост высоты кристаллитов L_c. Методом Рамановской спектроскопии было установлено, что параметр I_D/I_G (соотношению интегральных интенсивностей спектральных полос D и G), при этом уменьшается, что также соответствует увеличению степени совершенства кристаллической структуры УВ. Для УВ, полученных при фиксированной температуре графитации – 3000 °С, с ростом скорости протяжки, напротив, наблюдается лишь незначительное повышение d_{002} и уменьшение L_c, а параметр I_D/I_G при этом практически не изменяется (рис. 4).

Детальный анализ формы дифракционного пика (002) показал, что в отличие от УВ, полученных при скоростях протяжки 10 м/с, полученные при высоких скоростях протяжки УВ содержат, по меньшей мере, две структурных составляющих, отличающихся по степени графитации. Повторная термообработка УВ, полученных при высоких скоростях протяжки в

стационарных условиях при температуре 2600 °С, приводила к значительному снижению d_{002}, и увеличению L_c. Измерениями I_D/I_G установлено, что радиальная неоднородность кристаллической структуры УВ по сечению увеличивается с увеличением скорости протяжки и связана с неравномерностью прогрева филаментов. Сделан вывод о негативном влиянии высоких скоростей нагрева до 3000 °С на структуру и физико-механические свойства УВ. Показано, что время прогрева филаментов при 3000 °С составляет около 20 с, что подтверждается литературными данными [11]. Кроме того, в работе установлен диапазон времени прогрева жгута УВ 12К и 810 текс.

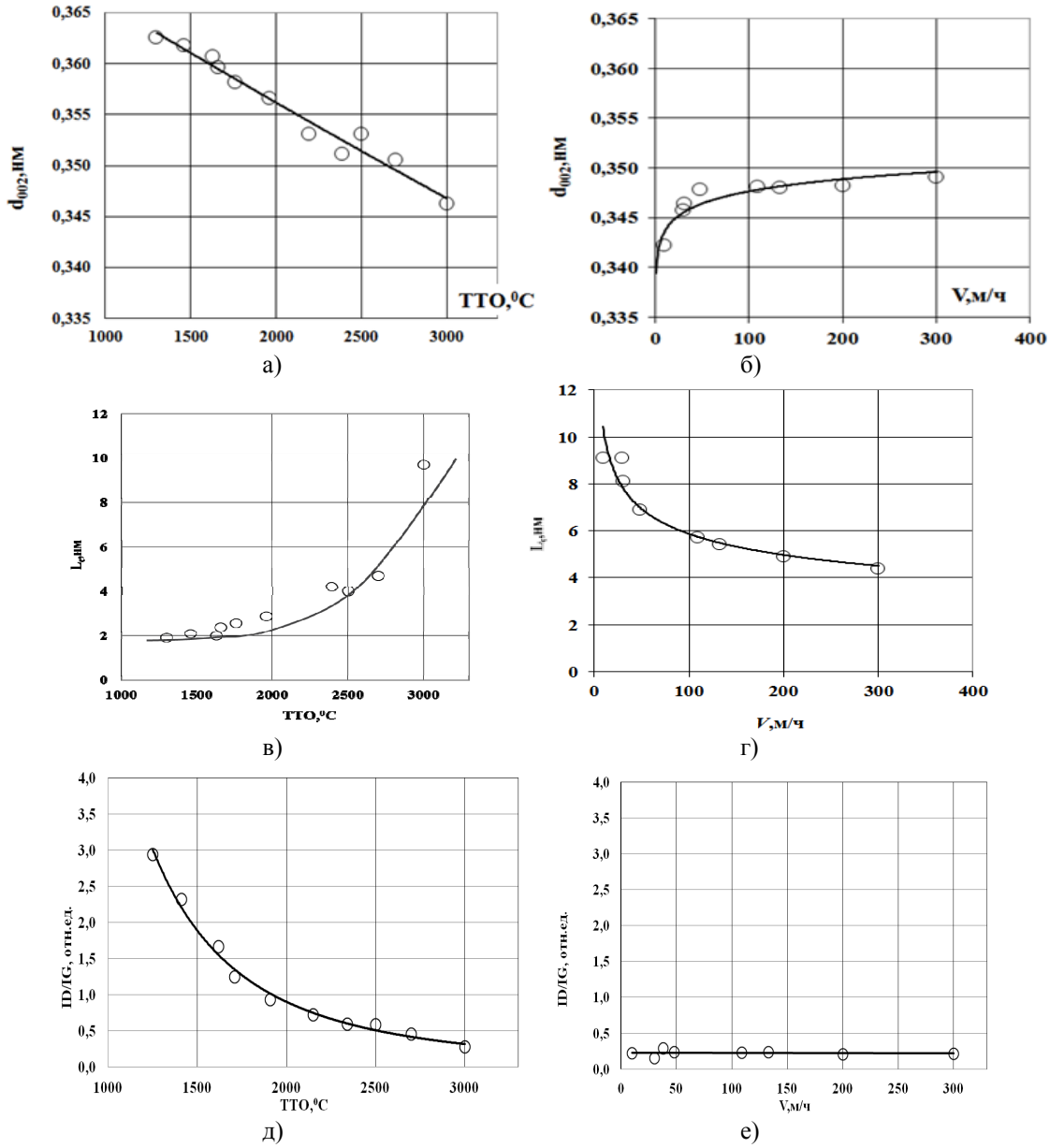


Рис. 4. Зависимости межслоевого расстояния d002, высоты кристаллитов Lc и параметра ID/IG поверхности филаментов для УВ на основе ПАН от температуры обработки (а, б, в) и скорости протяжки при графитации (3000 °С) (г, д, е)

Исследовалось также влияние газовой среды при графитации на физико-механические свойства УВ. В качестве исходных были использованы высокопрочные УВ марок «Алабуга», серия УВ1 (Россия) и «Т-700», серия УВ2 (Япония) с температурой конечной обработки в пределах 1200–1500 °С. Графитацию высокопрочных УВ проводили в атмосфере аргона и в галогенсодержащей атмосфере при температуре 2500 °С, поскольку применение температуры 3000 °С в заводских условиях вызывает трудности, связанные с невысокой продолжительностью

работы графитовых нагревателей. Были проведены сравнительные исследования физико-механических свойств УВ, рентгеноструктурных характеристик и спектров рамановской спектроскопии (таблица).

Таблица

Свойства исходных УВ и экспериментальных УВ полученных в АО «НИИграфит»

УВ	Условия ТТО	σ, МПа	Е, ГПа	I_D/I_G, отн.ед.	I_{2D}/I_G, отн.ед.	d_{002}, нм
УВ Алабуга исх.	1500 °С, Ar	4917	223	2,050	–	–
УВ Т-700 исх.	1300 °С, N_2	4900	230	2,301	–	0,350
ВПВМ УВ 1	2500 °С, Ar	4447	310	–	–	–
ВПВМ УВ 1	2500 °С, Gal + Ar	5162	358	0,385	1,801	–
ВПВМ УВ 2	2500 °С, Ar	5120	314	–	–	0,344
ВПВМ УВ 2	2500 °С, Gal + Ar	6279	361	0,419	1,737	0,345

Как видно, из таблицы, на образцах, термообработанных в инертной атмосфере (УВ1) наблюдается некоторое снижение прочности, а на образцах термообработанных в галогенсодержащей атмосфере (УВ2) прочность практически не изменилась. Рост модуля Юнга наблюдается на образцах обоих серий до 35 %. У образцов УВ, обработанных в галогенсодержащей среде, прочность практически не изменилась, у образцов (УВ1), а у образцов (УВ2) увеличилась до 20 %, в то время как значения модуля упругости увеличилось более чем на 55 %, на образцах обоих серий, в сопоставлении с данными исходных высокопрочных УВ.

Таким образом, по сочетанию прочности и модуля упругости, экспериментальные образцы, полученные в галогенсодержащей среде, относятся к классу высокопрочно-высокомодульных (ВПВМ) УВ (см. рис. 1). Положительное влияние галогенсодержащей среды, по нашему мнению, может быть связано как с глубокой очисткой исходного УВ от примесей, так и с повышением степени совершенства кристаллической структуры УВ при графитации в присутствии галогенов [12, 13].

ЛИТЕРАТУРА

1. Компания «TORAY»: [Электронный ресурс]. URL: www.toraycfa/product.html.
2. Компания «Toho Tenax»: [Электронный ресурс]. URL: www.tohotenax.com/tenax/en/products.
3. Компания «Mitsubishi Rayon»: [Электронный ресурс]. URL: www.m-chemical.co.jp.
4. Компания ООО «Алабуга-Волокно»: [Электронный ресурс]. URL: http://umatex.com/production/fiber/.
5. **Конкин А.А.** Углеродные и другие жаростойкие волокнистые материалы. М.: Химия. 1974. С. 281.
6. **Варшавский В.Я.** Углеродные волокна. М.: Изд. Варшавский В.Я. 2005. 496 с.
7. **Morgan P.** Carbon fibers and their composites. Boca Raton: Taylor & Francis. 2005. 1153 p.
8. **Варшавский В.Я., Маянов Е.П., Свиридов А.А., Габерлинг А.В.** Композиты и наноструктуры. 2009. № 4. С. 19–27.
9. **Вербец Д.Б., Бучнев Л.М., Эйсмонт З.В. и др.** Изв. вузов. Химия и химическая технология. 2014. Т. 57. Вып. 5. С. 43–48.
10. **Вербец Д.Б., Бучнев Л.М., Самойлов В.М. и др.** Изменения физико-механических характеристик УВ при температуре 3000 °С от скорости обработки // Сб. тез. докл. 10-ой Междунар. конф. «Углерод: фундаментальные проблемы науки, материаловедение, технология». Москва. 2016. С. 107.
11. **Gao A., Su C., Luo S. et al.** Journal of Physics and Chemistry of Solids. 2011. V. 72. P. 1159–1164.
12. **Соседов В.П., Чалых Е.Ф.** Графитация. М.: Металлургия. 1987. С. 11–14.
13. **Авдеенко М.А., Багров Г.Н.** Конструкционные графитовые материалы. 1964. № 1. С. 34.

РАЗРАБОТКА И ВНЕДРЕНИЕ ВЫСОКОЭФФЕКТИВНЫХ АКТИВИРОВАННЫХ УГЛЕЙ ДЛЯ СУПЕРКОНДЕНСАТОРОВ

Вервикишко Д.Е., Кочанова С.А., Долженко А.В., Школьников Е.И.

Объединенный институт высоких температур РАН, Москва

vitkina-darya@yandex.ru

Электрохимические технологии получения и хранения энергии являются приоритетными направлениями развития энергетических технологий во всем мире. Двойнослойные суперконденсаторы занимают промежуточную нишу между аккумуляторами и конденсаторами. Энергия в таком суперконденсаторе запасается в двойном слое на границе проводник-электролит. Основным элементом суперконденсатора является пористый электрод. Определяющую роль в эффективности работы электрода играют его пористая структура и свойства углеродного материала, из которого он изготовлен. Для получения максимально большой емкости электрода используют микропористые материалы. Наиболее подходящим материалом является активированный уголь. Он обладает относительно низкой стоимостью, широко распространен, стабилен во многих средах, имеет относительно высокую проводимость.

В работе нами предложен перспективный для суперконденсаторов активированный уголь, полученный термохимическим синтезом из древесины [1–4]. Было установлено, как режимы синтеза данного угля влияют на его пористую структуру и на электрохимические характеристики суперконденсаторов на его основе с водным электролитом (4,9М серная кислота) и с органическим электролитом (1М тетраэтиламмония тетрафторборат). В работе проведено сравнение энергетических характеристик углей из древесины с имеющимися на рынке активированными углями, произведенными из разного сырья и по различным технологиям (таблица). Экспериментально показана возможность получения на основе разработанных активированных углей удельных электрохимических характеристик суперконденсаторов более чем на 20% превышающих известные коммерческие аналоги.

Таблица

Сравнение электрохимических характеристик электродов суперконденсаторов из различных активированных углей

Электрохимические характеристики	Ед. изм.	Norit (Netherlands)	YP 50 (Kuraray, Japan)	YP 80 (Kuraray, Japan)	V2 (Energ2, USA)	P2 (Energ2, USA)	XH-001W (China)	ОИВТ РАН (Russia)
Удельная емкость, 1М TEABF4 в ацетонитриле	Ф/г	86	102	102	104	111	143	170
Удельная емкость, серная кислота 1,2 г/см^3	Ф/г	–	182	192	182	200	280	360

Главным достоинством суперконденсаторов по сравнению с аккумуляторами является их потенциально высокий ресурс. По литературным данным ресурс суперконденсаторов может составлять до 1 млн. циклов. Ресурс, как и саморазряд суперконденсатора, зависит от многих факторов, важнейшие из них определяются специфическими свойствами угля. В связи с этим было проведено детальное исследование свойств разработанного угля, имеющее целью проверку его ресурсных возможностей. На рис. приведены результаты проведенных ресурсных испытаний единичной ячейки суперконденсатора на основе угля из древесины с органическим электролитом (1М тетраэтиламмония тетрафторборат). Испытания длились более 6,5 месяцев. Видно, что характеристики находятся на стабильном уровне, достигнуто значение миллиона циклов заряда-

разряда. Таким образом, есть основания полагать, что устройства с данным углем смогут непрерывно работать в течение большого периода времени, что особенно важно, например, для автономных систем, расположенных в труднодоступных местах.



Рис. Ресурсная стабильность разработанного активированного угля и китайского аналога

Достигнутые высокие характеристики и низкая себестоимость разработанного активированного угля дали возможность перейти к внедрению в производство лабораторной технологии его синтеза. Такое производство решит вопрос импортозамещения углеродных материалов для суперконденсаторов, в том числе, и возможного двойного применения, т. к. сейчас в данных устройствах эффективны только зарубежные углеродные материалы.

ЛИТЕРАТУРА

1. **Dobele G., Volperts A., Zhurinsh A. et al.** Holzforschung. 2017. V. 71 (7–8). P. 591–598.
2. **Школьников Е.И., Киселева Е.А., Вервикишко Д.Е. и др.** Журнал Прикладной Химии. 2017. Т. 90. № 4. С. 449–454.
3. **Вервикишко Д.Е., Школьников Е.И., Янилкин И.В. и др.** Электрохимия. 2017. Т. 53. Вып. 5. С. 567–577.
4. **Dobele G., Volperts A., Telysheva G. et al.** Holzforschung. 2015. V. 69 (6). P. 777–784.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ПЛАВЛЕНИЯ ГРАФИТА ПРИ ДАВЛЕНИЯХ ДО 6 КБАР

Вервикишко П.С., Шейндлин М.А.

Объединенный институт высоких температур РАН, Москва

pvervikishko@gmail.com, sheindlin@yandex.ru

Плавление углерода и свойства жидкого углерода являются предметом изучения на протяжении более ста лет [1], однако результаты исследований остаются весьма противоречивыми. Основные трудности в исследовании плавления графита и жидкого углерода связаны с необходимостью нагрева графита до высоких температур при высоком внешнем давлении. Интенсивное испарение углерода в окрестности точки плавления создает дополнительные существенные трудности для нагрева, измерения температур и наблюдения за поверхностью расплава. Настоящая работа выполнена с использованием лазерного нагрева графитового образца в камере при статическом газовом давлении. Схема экспериментальной установки (рис. 1) в целом аналогична установке примененной в работе [2]. Существенным ее отличием от [2] является возможность проводить эксперименты при давлениях до 6 кбар, а также осуществлять контрастную киносъёмку поверхности в области фокального пятна вплоть до температуры плавления [3]. Киносъемка проводилась со скоростью 10^4 кадр/с, в качестве источника подсветки был использован диодный лазер мощностью около 100 Вт.

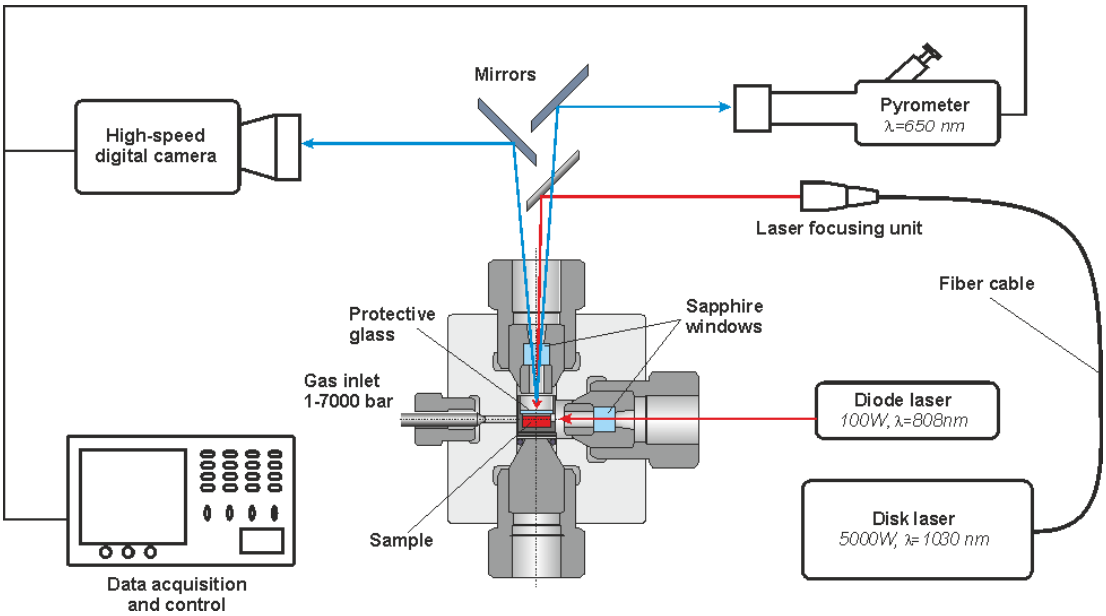


Рис. 1. Схема экспериментальной установки

Значение температуры поверхности определялось при помощи яркостного пирометра, точка плавления определялась по характерному излому термограммы на стадии нагрева и «температурной остановки» на стадии охлаждения. Момент плавления дополнительно фиксировался при помощи высокоскоростной видеокамеры. Характерный вид термограммы эксперимента представлен на рис. 2.

Особое внимание уделялось анализу влияния паров углерода на измеряемые параметры. Для измерения спектра теплового излучения углерода в широком диапазоне температур и давлений буферного газа была собрана отдельная установка. Основным узлом данной установки является спектрометр, диапазон измерения 500–800 нм, скорость регистрации спектров 0,2 мс. С помощью нелинейного анализа полученных спектров теплового излучения были определены значения

спектральной излучательной способности, истинная температура и сделан вывод об отсутствии влияния пара на пирометрические измерения в диапазоне спектра 630–900 нм.

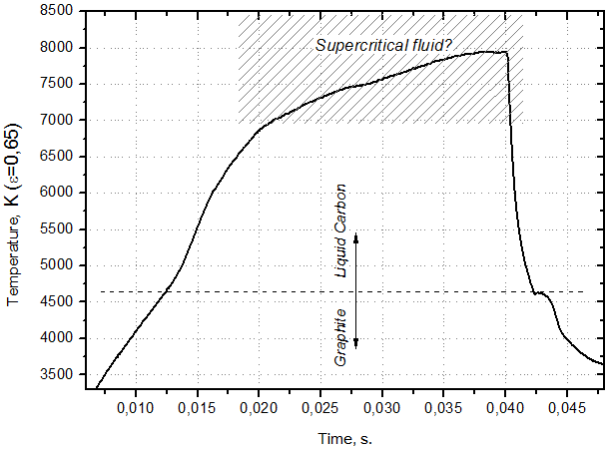


Рис. 2. Термограмма плавления графита при давлении 0,5 кбар

В работе представлены результаты определения температуры плавления углерода в диапазоне 0,2–6 кбар, построена кривая плавления. Впервые визуализирован процесс плавления графита. Представлены результаты анализа переплавленной зоны методом растровой электронной микроскопии.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (грант РНФ № 14-50-00124).

ЛИТЕРАТУРА

1. **Ludwig A.** Z. Elektrochem. 1902. V. 8. N 19. P. 273–281.
2. **Musella M., Ronchi C., Brykin M., Sheindlin M.** Journal of applied physics. 1998. V. 84. N 5. P. 2530–2537.
3. **Вервикишко П.С., Шейндлин М.А.** Патент на полезную модель РФ № 162207. 2016.

КОНДЕНСАЦИЯ ЖИДКОГО УГЛЕРОДА ИЗ ПАРА ПРИ ДАВЛЕНИИ СВЫШЕ 50 МПа

Вервикишко П.С., Шейндлин М.А.

Объединенный институт высоких температур РАН, Москва

pvervikishko@gmail.com, sheindlin@yandex.ru

В работе представлены результаты исследования конденсированных частиц, образованных в ходе экспериментов по плавлению углерода с использованием лазерного нагрева в инертной атмосфере при давлениях 50–600 МПа. Образцы, подвергавшиеся лазерному нагреву, изготавливались из изотропного графита марки ЕС-02. Анализ поверхности образца в зоне воздействия лазерного луча, прилегающей к зоне расплава графита, проводился методом растровой электронной микроскопии (далее РЭМ).

В ходе экспериментов по плавлению графита происходит его интенсивная сублимация, а выше температуры плавления и испарение жидкого углерода. При этом ранее, в экспериментах, проведенных при давлении буферного газа не намного превышающем давление в тройной точке, всегда отмечалось образование конденсированного углерода в виде сажеподобных частиц. Это означало, что парциальное давление пара углерода в смеси пар-буферный газ в момент конденсации не превышало давления в тройной точке графит-жидкость-пар. Такие десублимированные частицы оседают на поверхности образца в виде агломераций частиц размером в единицы нанометров (рис. 1). Ввиду особенностей подготовки проб для РЭМ-анализа большинство аморфных частиц удаляется с поверхности образца, и обнаружить их достаточно сложно. Поскольку такие частицы и агломераты образуются в газовой фазе, их удается обнаружить только на поверхности, где возникают условия для их «прилипания».

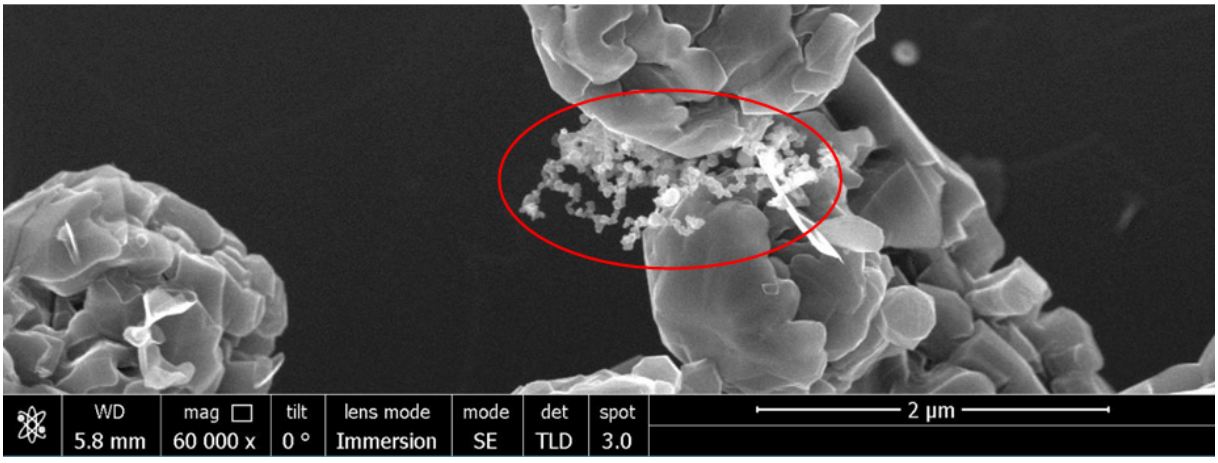


Рис. 1. Десублимированные частицы углерода

Можно было предположить, что при дальнейшем повышении давления буферного газа давление пересыщенного пара углерода превысит давление в тройной точке и, тем самым, появится возможность перехода пар → жидкий углерод → графит. При РЭМ-анализе зоны в области, примыкающей к зоне воздействия лазерного луча при давлении, более, примерно, 50 МПа обнаруживались квазисферические частицы размером порядка 3 мкм (рис. 2). Их размер слабо менялся с ростом давления (рис. 3). Частицы обладали характерной морфологией поверхности. Так плоскости ламелей графита располагались параллельно поверхности. Такая ориентация слоев характерна для кристаллизации капли жидкого углерода при быстром охлаждении. Ввиду того, что по современным представлениям плотность жидкого углерода значительно ниже плотности графита эти частицы имеют характерный вид, связанный, как мы предполагаем, со значительным увеличением плотности при кристаллизации в условиях быстрого

охлаждения. Можно предположить, что размеры частиц и их морфология определяются различными факторами, такими как парциальное давление пара углерода, степень пересыщения, скорость охлаждения жидкой капли и т. д.

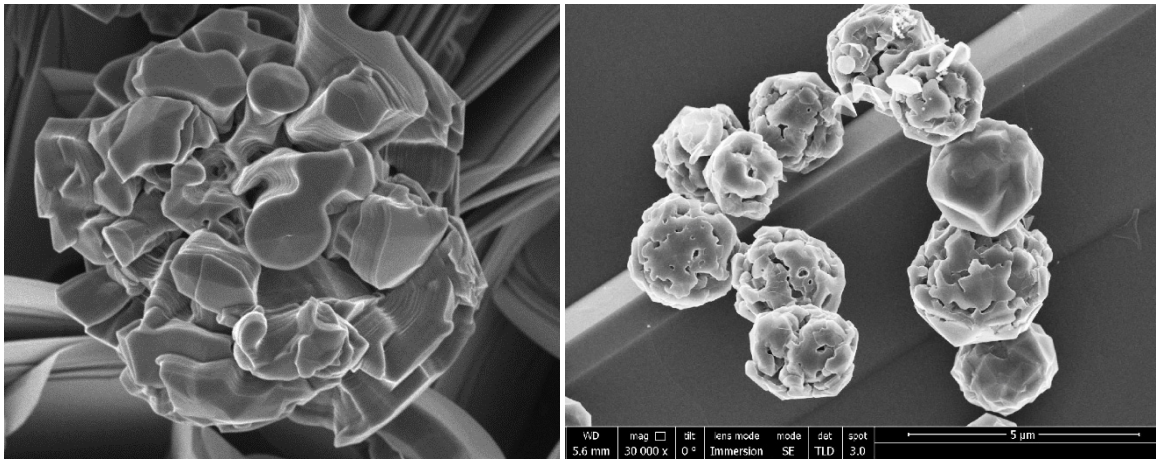


Рис. 2. Квазисферические образования на поверхности рекристаллизованного графита

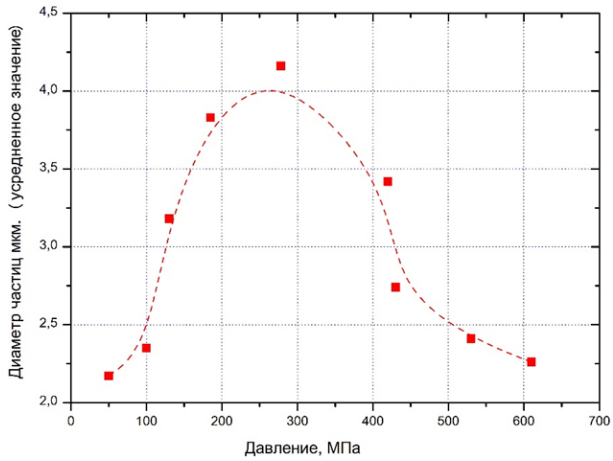


Рис. 3. Распределение размеров квазисферических частиц по давлению

Диаметр частиц был определен по микрофотографиям, эксперименты проводились при различных давлениях буферного газа в диапазоне от 50 до 600 МПа. Следует отметить, что размеры частиц лежат в достаточно узком диапазоне, преимущественно от 2 до 5 мкм и имеют явный максимум в диапазоне давлений от 200 до 400 МПа.

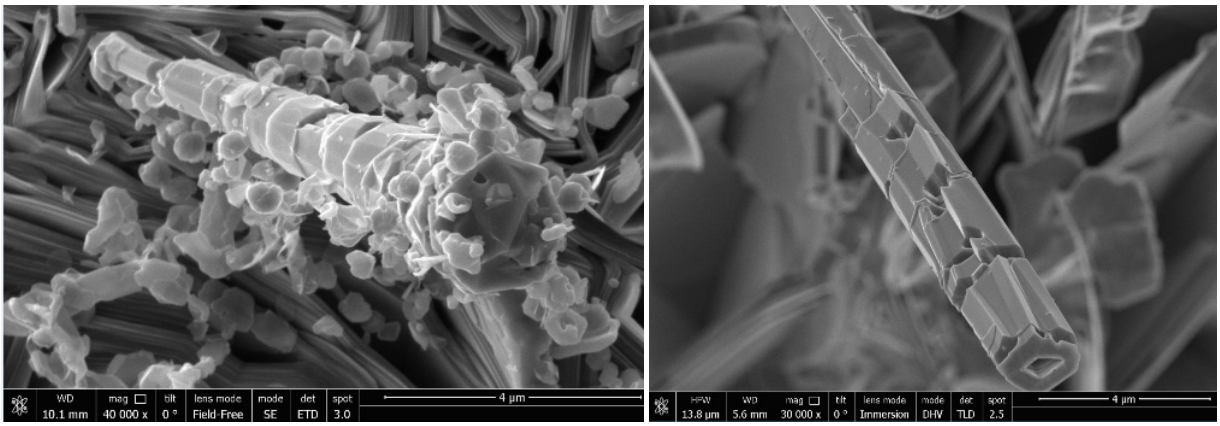


Рис. 4. Нитевидные кристаллические образования на переплавленной поверхности графита

В ряде экспериментов наблюдалось образование и нитевидных кристаллов (рис. 4), однако их количество крайне мало, возможно из-за влияния различных лимитирующих факторов. Образование таких нитевидных кристаллов в принципе не является исключительным явлением. Однако обычно образование таких кристаллов происходит по так называемому ПЖК-механизму [1], который предполагает наличие катализатора, образующего жидкий раствор с веществом нитевидного кристалла который адсорбирует молекулы из газовой фазы. Через каплю катализатора они диффундируют к поверхности нитевидного кристалла, и образуют пересыщенный раствор на границе катализатор-нитевидный кристалл. Можно предположить, что в данных экспериментах роль капли расплава-катализатора выполняет сама капля жидкого углерода, образовавшаяся около поверхности графита, которая постоянно «подпитывается» молекулами углерода из пересыщенного пара. А одновременно происходит кристаллизация капли жидкого углерода в направлении градиента температуры.

Описанные явления образования твердых частиц углерода по механизму пар $\rightarrow$ жидкий углерод $\rightarrow$ графит при высоких давлениях, порядка сотен МПа, наблюдались, по-видимому, впервые и требуют дальнейшего изучения.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (грант РНФ № 14-50-00124).

ЛИТЕРАТУРА

1. **Wagner R.S., Ellis W.C.** Applied physics letters. 1964. V. 4. N 5. P. 89–90.

ВЛИЯНИЕ УГЛЕРОДИСТОГО ПОКРЫТИЯ ПОВЕРХНОСТИ НА КИПЕНИЕ ЖИДКОСТЕЙ

Виноградов М.М., Дедов А.В., Забиров А.Р., Рязанцев В.А., Федорович С.Д., Ягов В.В.

Национальный исследовательский университет «МЭИ», Москва

Zabirov.arslan@gmail.com

Охлаждение тел, нагретых до высоких температур – явление, широко встречающееся как в природе, так и различных технологических процессах. В природе взаимодействие горячего тела с охлаждающей жидкостью имеет место при попадании раскаленной лавы в воду (при подводных извержениях вулкана или извержениях вблизи водоемов). В технологических процессах это явление наблюдается в процессах закалки металлов, крио-заморозке и пост аварийном охлаждении активной зоны ядерного реактора. Во всех упомянутых технологических процессах скорость охлаждения – критически важный параметр. Как показали многочисленные исследования, при некоторых условиях, устойчивый режим пленочного кипения с низкими темпами охлаждения (до 5 К/с) в следствии дестабилизации паровой пленки сменяется высокоинтенсивным режимом охлаждения с огромными темпами охлаждения (до 1000 К/с).

Коллективом авторов из НИУ «МЭИ» была проведена обширная серия экспериментальных работ по изучению закономерностей теплообмена при охлаждении высокотемпературных тел в жидкостях [1, 2] как при атмосферных, так и при повышенных давлениях. В экспериментах использовались различные жидкости и их смеси, и образцы из разных металлов. На основе обширного экспериментального материала, авторами была разработана модель возникновения интенсивного режима охлаждения в условиях пленочного кипения жидкостей [3]. Согласно [3], переход к интенсивному режиму охлаждения определяется отношением теплового потока, обусловленного интенсивным испарением жидкости в зоне контакта трех фаз к тепловому потоку за счет нестационарной теплопроводности из объёма охлаждаемого тела. В итоге, с точностью до числового множителя, определен безразмерный комплекс:

$$K0 = \left(hLG\sigma/\nu\right)/\left(\Delta T_0\left(\rho c\lambda/t_0\right)^{1/2}\right).$$

Здесь ρ, c, λ – плотность, теплоемкость и теплопроводность металла; t_0 – характерное время контакта жидкости с выступами поверхностной шероховатости; ΔT_0 – разность средней температуры поверхности T_{wcr} и T_{lim}. Временной масштаб t_0 определен как период волнового движения на межфазной поверхности. На недавней конференции [4] значение комплекса K0 было представлено в конкретизированной форме, и показано, что он действительно позволяет найти условия перехода к интенсивному режиму теплообмена при пленочном кипении недогретой жидкости. Из модели следует, что свойства поверхности теплообмена ($\rho c\lambda$) напрямую влияют на возникновение интенсивного режима охлаждения. Для экспериментального подтверждения этого тезиса были проведены исследования по изучению охлаждения двух идентичных стальных образцов, отличающихся только состоянием поверхности. Поверхность первого образца не обрабатывалась, ее можно принять за технически-гладкую. Поверхность второго шара была модифицирована путем нанесения углеродного покрытия по технологии, описанной ниже.

В качестве обмазки поверхности шара использовали сажу, полученную в плазме четырехэлектродного дугового ВЧ-разряда в атмосфере гелия при потоке газа $(0.05–0.1)\times10^{-3}$ м^3/с, частоте 66×10^3 Гц и токе дуги 220 А. Электроды были ориентированы вдоль ребер пирамиды под углом 57°. Образующуюся в результате электродугового распыления углеродную наноструктурированную сажу обрабатывали в установке типа SOXHLET с целью экстрагирования фуллеренов. Удельная поверхность оставшейся после экстракции фуллеренов сажи, измеренная методом BET на установке СОРБИ-М, оказалась равной $(238 \pm 5)\times10^3$ м^2/кг. Сажу тщательно измельчали в керамической ступке с помощью пестика, после чего заливали о-ксилолом в отношении 100:1 (по массе) при перемешивании до состояния однородной суспензии. Стальной шар диаметром 39 мм обмакивали в суспензию, после чего просушивали в течение суток на

воздухе при температуре 50 °С и с целью улучшения адгезии отжигали в печи в слабом потоке аргона (до 1.7×10^{-6} м^3/с) в течение 20 мин при температуре 600 °С.

Толщина полученной пленки оказалась в среднем равной 10^{-5} м, что соответствует плотности покрытия около 800 кг/м^3. Как видно из рис. 1, рельеф обработанной поверхности представляет собой чередование параллельных гребней и впадин с перепадом высот до 60 мкм и шагом 470 мкм. Максимальная основная высота неровностей профиля (Rt) на вершинах гребней достигает 10 мкм и 5 мкм в области впадин. По данным, полученным в результате исследования поперечных шлифов стальных образцов, покрытых наноструктурированной сажей, глубина модифицированного приповерхностного слоя для плотности энергии электронного пучка 420 Дж/см^2 достигает 20 мкм. Методика эксперимента заключается в нагреве образца в катушке ВЧ индуктора до 750–800 °С с последующим погружением в охлаждающую жидкость. Первичными данными для каждого опыта являются термограммы охлаждения – осуществляемая с частотой 100 Гц запись показаний термопар. Подробно экспериментальная установка описана в [1].

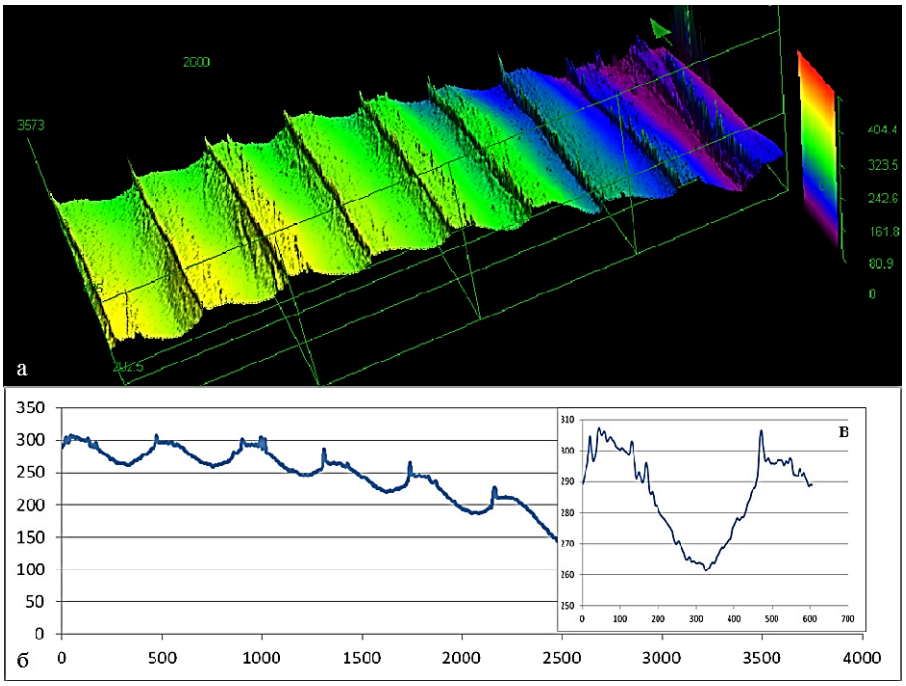


Рис. 1. Фотография рельефа поверхности шара (а),
полученная с помощью лазерного конфокального микроскопа OLS Olympus LEXT 4000.
Рельеф обработанной поверхности (б, в). Координаты точек указаны в микронах

На рис. 2 представлен один из примеров охлаждения в воде с температурой 50 °С. Общее время охлаждения поверхности образца с модифицированной поверхностью с 750 °С до 300 °С на 12 секунд больше, чем на образце с необработанной поверхностью. Эксперименты, выполненные на этаноле с температурой 10 °С, продемонстрировали аналогичную картину (рис. 3). При этом плотности тепловых потоков, отводимые в режиме устойчивого пленочного кипения больше для образца с технической поверхностью. Эксперименты, проведенные на воде и этаноле, позволили выявить, что переход к режиму интенсивного охлаждения на шаре с углеродистым покрытием наступает при более низких температурах поверхности, чем на шаре с технически гладкой поверхностью. Отметим, что режим интенсивного охлаждения для образцов с разной обработкой поверхности идентичен по скорости охлаждения и характеру зависимости q от ΔT.

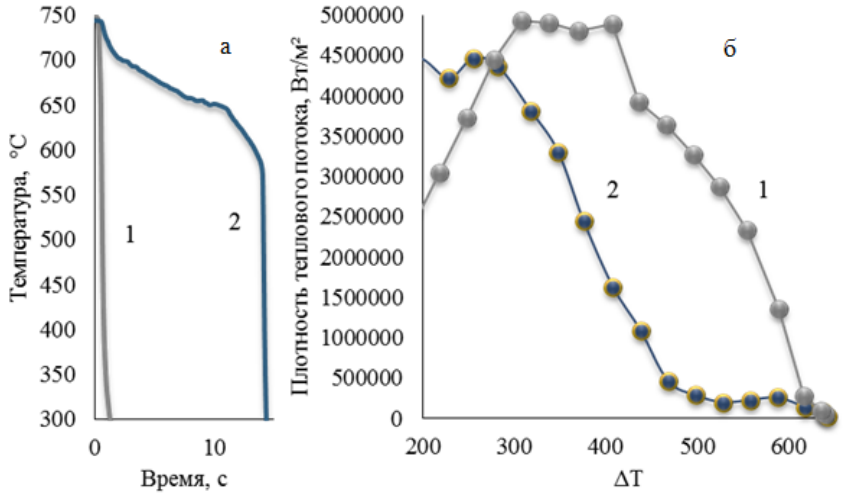


Рис. 2. Сравнение температурных кривых (а) и плотностей тепловых потоков (б) при охлаждении 39 мм нержавеющего шара в воде с температурой 50 °С: 1 – необработанная поверхность; 2 – модифицированная поверхность

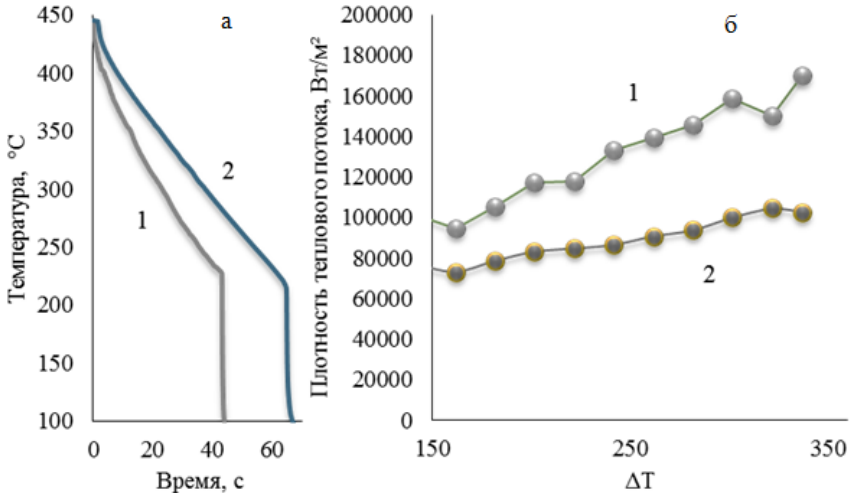


Рис. 3. Сравнение температурных кривых (а) и плотностей тепловых потоков (б) при охлаждении 39 мм нержавеющего шара в этаноле с температурой 10 °С: 1 – необработанная поверхность; 2 – модифицированная поверхность

Эксперименты качественно подтвердили предложенную в [3] приближенную модель, определяющую условия перехода к интенсивному режиму теплообмена при пленочном кипении недогретой жидкости.

Работа выполнена в национальном исследовательском университете «МЭИ» при поддержке Российского научного фонда: грант № 17-79-20402 – проведение экспериментов и разработка модели возникновения интенсивного режима охлаждения; грант № 16-19-10531 – разработка технологии электронно-лучевой обработки поверхности образца.

ЛИТЕРАТУРА

1. **Yagov V.V., Lexin M.A., Zabirov A.R., Kaban'kov O.N.** Int. J. Heat Mass Transfer. 2016. V. 100. P. 908–917.
2. **Yagov V.V., Zabirov A.R., Kaban'kov O.N. Minko M.V.** Int. J. Heat Mass Transfer. 2017. V. 110. P. 219–230.
3. **Zabirov A.R., Yagov V.V., Kanin P.K.** J. Phys.: Conference Series. 2017. V. 891. P. 012014 (5 p.).
4. **Ягов В.В., Забиров А.Р., Кабаньков О.Н.** Теплообмен при охлаждении высокотемпературных тел в недогретой жидкости // Сб. тез. докл. V Российская конференция «Метастабильные состояния и флуктуационные явления». Екатеринбург: ИТФ УрО РАН. 2017. С. 78.

ВОЗМОЖНОСТИ УПРАВЛЕНИЯ ТЕПЛОПРОВОДНОСТЬЮ МЕДИ И ЕЁ СПЛАВОВ ВВЕДЕНИЕМ АЛМАЗНЫХ ПОРОШКОВ

Герасимов В.Ф.[1], Баграмов Р.Х.[2], Журавлёв В.В.[3], Прохоров В.М.[2]

[1]ООО Научно-инженерный центр «Вятич», Москва, Троицк
[2]Технологический институт сверхтвердых и новых углеродных материалов, Москва, Троицк
[3]АО «Научно-исследовательский институт природных, синтетических алмазов и инструмента «ВНИИАЛМАЗ», Москва

vfgerasimov@gmail.com

Введение

Последние несколько десятилетий в связи с развитием микроэлектроники и силовой электроники всё актуальней становится проблема отвода тепла от данных устройств. Генерируемые ими потоки тепла ограничивают возможности миниатюризации и быстродействия, поэтому разработка эффективных тепловодов и тепловых стоков является актуальной задачей. Тепловые потоки, которые необходимо отводить могут превышать 100 Вт/см^2 [1]. Для их отвода уже недостаточно традиционных металлических тепловодов на основе меди и алюминия. Необходимы новые с повышенной теплопроводностью, которые обеспечат стоки повышенных тепловых потоков.

Давно известно [2], что наиболее высокой теплопроводностью обладают алмазы. И для природных и для качественных синтетических алмазных монокристаллов величина теплопроводности при 298 К лежит в диапазоне 1800–2000 Вт/м·К [2] и в несколько раз превышает теплопроводность традиционных тепловодов (алюминий 209 Вт/м·К, медь 389 Вт/м·К). Понятно, что для использования в качестве тепловодов массовое использование крупных природных алмазов невозможно из-за их чрезвычайно высокой цены, поэтому разработчики направляют свои усилия на создание алмазно-металлических композиционных материалов с использованием алмазных порошков с теплопроводностью превышающей теплопроводность меди и алюминия. Кроме высокой теплопроводности алмазы обладают чрезвычайно низким коэффициентом теплового расширения (КТР) 1×10^{-6} К$^{-1}$ при комнатной температуре [2], поэтому создавая тепловоды на основе алмазно-металлических композиций у разработчиков имеется возможность изменяя содержание алмазов в композите согласовывать КТР полупроводников и тепловодов. Для этого требуется величина КТР в диапазоне $4–9\times10^{-6}$ К$^{-1}$. Ранние эксперименты по созданию алмазно-металлических тепловодов были предприняты во ВНИИАЛМАЗ в восьмидесятых годах прошлого века. Тепловоды изготавливались с использованием гальванической технологии – заращиванием алмазных порошков металлической связкой. Для заращивания использовалась медь и никель [3]. Результаты экспериментов показали, теплопроводность алмазных покрытий на основе меди ниже теплопроводности меди и для природных и синтетических алмазных порошков, причём с ростом объёмного содержания алмазов теплопроводность уменьшается. Другой результат получен для алмазных покрытий на основе никеля, с ростом объёмного содержания алмазов теплопроводность росла и даже превысила на 27 % теплопроводность никеля для природных алмазных порошков.

Современные методы синтеза тепловодов включают в основном четыре технологии:

- сверхвысоких давлений и температур (HPHT) синтез смеси порошков алмазов (АП) с порошками металлов идёт в камерах сверхвысоких давлений, например давление 4,5 ГПа, температура 1470 К [4];
- литьё под давлением – пропитка алмазных порошков расплавленным металлом давление порядка 1000 кг/см^2 [4];
- пропитка жидким металлом под давлением газа 4–8 МПа [4];

- горячим прессованием. Все технологии кроме первой используют сплавы с карбидообразующими металлами или АП с предварительным покрытием карбидом металла, чтобы обеспечить смачивание и адгезию АП с металлической связкой.

Эксперимент

Наша технология горячего прессования является модификацией выше названных и включает три последовательных нагрева образцов, это: предварительное спекание с пониженной объёмной концентрацией АП, смачивание АП расплавленным металлом и отжим избыточной связки до максимальной объёмной плотности АП.

Спекание тепловодов производилось с использованием пресса горячего прессования с нагревом прямым пропусканием постоянного тока через графитовую прессформу. В качестве защитной среды использовалась смесь аргона с водородом. Температура контролировалась термопреобразователем установленным в центре графитовой прессформы с ошибкой ±1,5 %. Смесь порошков металлов с АП засыпалась непосредственно в ячейки прессформы.

Для изготовления опытных образцов использовались порошки меди ПМС-1, титана и хрома, и алмазные порошки компании «Шестой Элемент» марки PDA999-120/140 mesh и PDA999TF-140/170 mesh. Смеси связующих металлов готовились заранее в смесителе с твердосплавными шарами. Непосредственно перед загрузкой в прессформу АП смешивались с порошками металлов в необходимой пропорции. Спекание производилось в графитовой шестиместной прессформе с диаметром ячеек Ø 13,5–14 мм. В процессе спекания одновременно регистрировались температура в прессформе, время, перемещение плиты пресса, давление прессования. Кроме этого оператор визуально мог следить за процессом спекания через кварцевое окно. После спекания образцы очищались и взвешивались. Объём образцов измерялся при помощи метода гидростатического взвешивания.

Результаты

В таблице приведены результаты спеканий.

Таблица

Результаты спеканий

№	Температура смачивания АП и температура отжима избытка связки, Т, °С	Давление отжима связки, Р, кг/см^2	Время выдержки при отжиме связки минуты-секунды, t, м-с	Доля объёма образца занятая АП после отжима, С	Пористость образца, σ, %	Коэффициент теплопроводности, λ, Вт/м·К
Спекание АП-PDA999-120/140 mesh, связка Cu + Ti (0,029 по массе)						
1	1180	385	6–40	0,59	0	145
2	1180	466	5	0,62	3,6	175
3	1185	466	5–21	0,6	3,7	185
4	1180	563	5	0,607	0,05	227
5	1150	350	5	0	0	85,7*
Спекание АП-PDA999-120/140 mesh, связка Cu + Cr (0,029 по массе)						
6	1150	500	2	0,6	18	195
7	1150	500	2	0,533	6,1	246
8	1150	500	5–30	0,578	21	162
Спекание АП-PDA999TF-140/170 mesh, связка Cu						
9	1150	700–800	4–32	0,586	−0,6	336 (45 °С)
10	1150	700–800	4–32	0,572	−0,2	377 (49 °С)
11	1150	–	–	–	–	300**

Примечания: Время смачивания зёрен АШ постоянно и составляет 10мин; *Cu + Ti (0,029); **ПМС-1

Из полученных результатов следует – для сплава медь-титан введение алмазных порошков позволило увеличить теплопроводность с $\lambda = 85{,}7$ Вт/м·К до $\lambda = 227$ Вт/м·К практически в 2,6 раза. Однако низкая теплопроводность сплава не позволяет обеспечить теплопроводность композита выше $\lambda = 300$ Вт/м·К теплопроводности меди ПМС-1 (таблица, п. 11). Просматривается сильное влияние давления прессования на величину λ (таблица, п.п. 1–4). Максимальная теплопроводность достигается при максимальном давлении в этой серии спеканий. Влияние объёмной концентрации АП в пределах изменения $C = 0{,}605 \pm 0{,}15$ существенно не сказывается на величине λ.

Для связки медь-хром некоторое увеличение теплопроводности до $\lambda = 246$ Вт/м·К связано с увеличением теплопроводности сплава медь-хром по сравнению с теплопроводностью сплава медь-титан. Здесь даже существенное снижение объёмной концентрации АП (С) с $C = 0{,}607$ (таблица, п. 4) до $C = 0{,}533$ (таблица, п. 7) не привело к снижению величины λ.

Наилучшие результаты получены для АП предварительно покрытых карбидом титана (таблица, п. 9–10; фото), что, по-видимому, связано с увеличением теплопроводности контакта АП-связка и связки чистая медь. Удалось увеличить теплопроводность до значений, превышающих теплопроводность использованной меди ПМС-1 в 1,26 раза с $\lambda = 300$ Вт/м·К до $\lambda = 377$ Вт/м·К. Также несмотря на снижение объёмной доли АП по сравнению (таблица, п. 1–4) теплопроводность увеличилась. При достигнутых объёмных концентрациях АП можно прогнозировать снижение величины КТР до значений необходимых для согласования с КТР полупроводников.

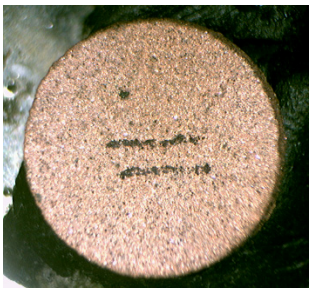


Фото образца с максимальной $\lambda = 377$ Вт/м·К

Выводы

1. Применением технологии горячего прессования в защитной среде без вакуумирования синтезированы образцы тепловодов с теплопроводностью превышающей теплопроводность исходной меди в 1,26 раза.
2. Введение АП в сплавы медь-титан и медь-хром позволяет увеличить теплопроводность этих сплавов выше теплопроводности алюминия и снизить величину КТР.
3. Теплопроводность алмазно-металлического композита существенным образом определяется теплопроводностью контакта алмаз-связка.

ЛИТЕРАТУРА

1. **Jianping Long, Xin Li et al.** Int. Journal of Refractory Metals and Hard Materials. 2013. V. 41. P. 85–89.
2. Физические свойства алмазов. Справочник. Под ред. Новикова Н.В. Киев: Наукова Думка. 1987. 188 с.
3. **Верещагин В.А., Журавлёв В.В.** Композиционные алмазосодержащие материалы и покрытия. Минск: Навука і тэхніка. 1991. С. 129–130.
4. **Beffort O., Khalid F.A., Weber L. et al.** Diamond and Related Materials. 2006. V. 15. N 9. P. 1250–1260.

ИССЛЕДОВАНИЕ ВЯЗКО-УПРУГИХ СВОЙСТВ ПОЛИМЕРНЫХ МАТЕРИАЛОВ МЕТОДОМ ИНСТРУМЕНТАЛЬНОГО ИНДЕНТИРОВАНИЯ В ИНТЕРВАЛЕ ТЕМПЕРАТУР ОТ +5 ДО +60 ГРАДУСОВ

Гладких Е.В., Кравчук К.С., Русаков А.А., Прокудин С.В.

Технологический институт сверхтвердых и новых углеродных материалов, Москва, Троицк

ekat.gladkih@yandex.ru

Полимерные материалы широко применяются в различных отраслях промышленности. Их используют не только в качестве веществ, из которых изготавливают элементы различных конструкций, но и для некоторых специфических целей, которые требуют температурной устойчивости полимерных материалов, например, в качестве подшипников с водяной смазкой, работающих при температуре от 40 °С до 60 °С [1].

Для многих полимерных материалов в диапазоне температур от +5 до +60 градусов характерно изменение механических свойств. Для исследования материалов, свойства которых зависят от температуры, таких как полимеры, биоматериалы и твердые композиты, в работе [2] применялось индентирование при высоких температурах, в работе [3] – испытания на сжатие и растяжение. В частности, из литературы известны результаты испытаний полимерных материалов, показывающие, что во время работы при повышенных температурах сверхвысокомолекулярный полиэтилен обладает повышенным износом [4].

Специально для данной работы был разработан встраиваемый температурный модуль на основе элемента Пельтье [5] для нанотвердомеров серии «НаноСкан-4D» [6]. Данный модуль позволяет в процессе механических испытаний изменять температуру исследуемого образца от комнатной на 30 градусов Цельсия как в большую, так и в меньшую сторону. Нагреваемая область была изолирована от окружающего пространства при помощи мягкого пористого материала на основе меланина. Исследуемый образец закрепляется непосредственно на элементе Пельтье. Использована система принудительного воздушного охлаждения на основе тихоходного вентилятора. Система охлаждения не находится в контакте с прибором, и поэтому не вносит дополнительных вибраций. Данное решение позволяет добиться минимального температурного дрейфа прибора, так как пространственная область, в которой происходит резкое изменение температуры, на практике ограничена только индентором и образцом. Изменение температуры на корпусе не превышало одного градуса.

В качестве испытательного оборудования для измерения механических свойств использовался нанотвердомер «НаноСкан-4D». Контроль температуры проводился при помощи термопары, закрепленной на поверхности образца в непосредственной близости от места проведения механических испытаний.

В [7] проведены исследования ряда полимерных материалов методом динамического механического анализа (ДМА) при различных температурах. Основными преимуществами динамического механического анализа перед другими методами исследования механических свойств являются возможность получения почти непрерывной кривой зависимости механических свойств от глубины и неразрушающий контроль (деформации подвергаются лишь тонкие приповерхностные слои материала). Помимо твердости и модуля упругости, метод ДМА дает информацию о модуле потерь, характеризующем вязкоупругие свойства образца (что особенно актуально для мягких полимерных материалов). Модуль потерь определяется из мнимой составляющей модуля упругости, возникающей за счет того, что при погружении индентора в материал изменяется фаза колебаний.

Получены зависимости твердости, модуля упругости и модуля потерь для поликарбоната и высокомолекулярного полиэтилена от глубины внедрения индентора в материал в диапазоне температуры от +5 до +60 градусов Цельсия.

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства образования и науки Российской Федерации в рамках выполнения Государственного задания ФГБНУ ТИСНУМ.

ЛИТЕРАТУРА

1. **Oguma T. et al.** Int. J. Fluid Mach. Syst. 2013. V. 6. N 2. P. 49–55.
2. **Wang X. et al.** Eur. Polym. J. Elsevier Ltd. 2015. V. 70. P. 360–370.
3. **Kurtz S.M. et al.** Biomaterials. 2002. V. 23. N 17. P. 3681–3697.
4. **Baena J.C., Peng Z.** Polym. Test. Elsevier Ltd. 2017. V. 62. P. 102–109.
5. **Taylor R.A., Solbrekken G.L.** IEEE Trans. Components Packag. Technol. 2008. V. 31. N 1. P. 23–31.
6. **Усеинов А.С. и др.** Наноиндустрия. 2016. Т. 63. № 1. С. 80–87.
7. **Oh H.J. et al.** Int. J. Mod. Phys. B. 2008. V. 22. N 31–32. P. 5949–5954.

ИЗГОТОВЛЕНИЕ ТВЁРДЫХ ИММЕРСИОННЫХ МИКРОЛИНЗ ИЗ СИНТЕТИЧЕСКОГО АЛМАЗА МЕТОДОМ ФОТОЛИТОГРАФИИ И РЕАКТИВНОГО ИОННОГО ТРАВЛЕНИЯ ДЛЯ ИССЛЕДОВАНИЯ NV-ЦЕНТРОВ

Голованов А.В., **Бормашов В.С.**, **Трощиев С.Ю.**, **Лупарев Н.В.**, **Буга С.Г.**, **Бланк В.Д.**

Технологический институт сверхтвердых и новых углеродных материалов, Москва, Троицк
Московский физико-технический институт (государственный университет), Долгопрудный

anton.golovanov2012@gmail.com

Парамагнитный азот-вакансионный центр (NV) в алмазе является одним из наиболее перспективных физических объектов в развитии квантовых информационных технологий благодаря сочетанию атомных свойств и твердотельной кристаллической структуры [1]. Из-за высокой температуры Дебая алмаза (1860 K) даже при комнатной температуре квантовые состояния NV-центров сохраняют локализацию. Время когерентности электронного спина NV-центров варьируется от нескольких микросекунд в алмазе со значительным количеством примесей азота до миллисекунд в сверхчистых изотопически очищенных алмазах [2–4]. Когерентность ядерных спинов азота и примесных атомов ^{13}C может сохраняться в течение секунд даже при комнатной температуре [5]. В то же время кристаллическая структура алмаза обеспечивает возможность быстрого управления состоянием при помощи оптической накачки и электромагнитного поля [6]. Регистрация флуоресценции одиночного NV-центра на длине волны 637 нм может быть использована для наблюдения за переходами его электронного спина даже при комнатной температуре [7].

Эффективность регистрации излучения NV-центров, однако, серьезно ограничена высоким коэффициентом преломления света в алмазе $n = 2{,}4$. При выходе света из плоской алмазной пластины все фотоны, угол падения которых превышает $\theta = 24{,}6°$, отражаются внутрь алмаза, то есть за счет эффекта полного внутреннего отражения теряется более $0{,}5 \cdot (\cos\theta + 1) = 95\%$ фотонов. NV-центры, искусственно созданные ионной имплантацией, расположены в алмазе на глубине порядка 1 мкм. В этом случае потери можно уменьшить, используя иммерсионную систему. Для задач, связанных с накачкой и детектированием NV-центров, интерес представляет создание твердых иммерсионных линз на поверхности алмаза (рис. 1). Сферическая линза значительно снижает эффективность полного внутреннего отражения излучения от NV-центра, в результате чего поток регистрируемых фотонов возрастает на порядок.

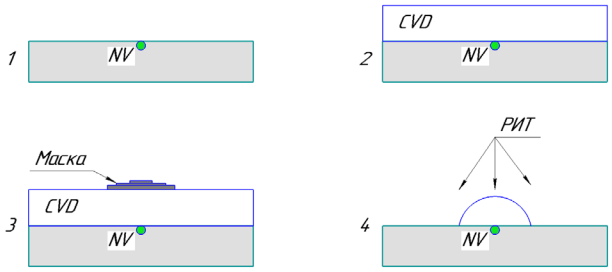


Рис. 1. Технология изготовления твердых иммерсионных линз над NV-центрами:
1 – алмазная подложка с одиночным NV-центром; *2* – нанесение эпитаксиального алмазного слоя;
3 – формирование защитной маски из Ni при помощи литографии и магнетронного осаждения;
4 – изготовление сферической микролинзы над NV-центром при помощи реактивного ионного травления в плазме SF_6

Для создания линзы на алмазной подложке выращивался высокочистый эпитаксиальный алмазный слой. Над NV-центрами формировались контактные защитные маски, затем при помощи реактивного ионного травления (РИТ) алмаза создавались линзы. Целью данной работы был подбор параметров (материала и формы) защитных масок, обеспечивающих формирование рельефной сферической поверхности.

В качестве подложек использовались отполированные алмазные пластины с ориентацией рабочей поверхности (001) и (111). Наилучших результатов по созданию глубоких рельефных структур в алмазе удалось добиться при помощи РИТ в плазме SF_6, при котором физическое распыление алмаза тяжелыми ионами дополняется химическим травлением углерода фтором [8–9]. Защитные маски наносились методом магнетронного осаждения на установке AJA ORION 8. Структура масок формировалась методом взрывной фотолитографии во избежание загрязнения поверхности пластин продуктами травления. РИТ алмазных пластин производилось в реакторе, созданном на базе шлюзовой камеры системы AJA ORION 8 [8]. Рельеф поверхности алмазных пластин с масками исследовался методами РЭМ и АСМ до и после обработки плазмой.

В таблице 1 приведены значения селективности травления, измеренные для разных материалов. Металлы Al, Ni, Cr, Mo обладают примерно одинаковой стойкостью к физическому распылению [10]. Фториды молибдена, в отличие от прочих металлов, являются высоколетучими, что объясняет низкую селективность молибдена в плазме SF_6.

Таблица 1

Селективность различных материалов к алмазу при травлении в плазме SF_6

Материал	Селективность на тонких пленках	Селективность на толстых пленках
Al_2O_3	2	3
AlN	>3,175	
Al	5	11
Ni	22	37
Cr		>14
Mo	0,14	

Используя маски с высокой селективностью, удалось создать при помощи РИТ структуры глубиной до 20 мкм. Из-за анизотропии РИТ, обусловленной ионным распылением, кристаллографическая ориентация алмазной подложки не оказывает влияния на скорость и геометрию травления.

В общем случае форма защитной маски задает с учетом селективности форму рельефной структуры. Однако было показано, что кристалличность материала, из которого сделана маска, влияет на её толщину, форму границ и разрешение, и может добавить нежелательный вклад в рельеф алмаза (в случае масок из Al и Al_2O_3).

Как видно из табл. 1, при глубоком травлении толщина маски определяет селективность материала. Это объясняется физическим распылением материала масок. Толстая маска с крутыми краями разрушается долго и формирует стенки крутизной 70–75° (рис. 2а). Маска с пологими стенками сильнее подвергается распылению и быстрее стравливается, демонстрируя пониженную селективность и пологий рельеф алмазной поверхности (рис. 2б).

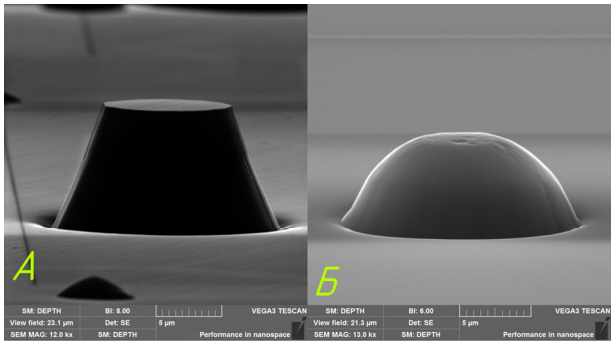


Рис. 2. Рельефные структуры, полученные на алмазе РИТ в плазме SF_6:
а – с толстой маской из Ni;
б – с пологой многослойной маской из Ni

Наиболее интенсивно травятся острые выступы рельефа, так как эффекта усиления электрического поля на них провоцирует усиленное распыление ионами. Это приводит к сглаживанию свободной поверхности алмаза (в табл. 2 показано, как изменяется шероховатость алмазной поверхности после РИТ) и заглаживанию острых граней рельефных структур, формирующихся в плазме.

Таблица 2

Сравнение шероховатости алмазной поверхности до и после травления

База, мкм	Среднеарифметическая R_a, нм		Среднеквадратичная R_{RMS}, нм	
	до РИТ	после РИТ	до РИТ	после РИТ
32	1,35	0,8	1,73	1,0
60	1,44	0,99	1,82	1,27
100	1,84	1,77	2,34	2,23

При создании масок для микролинз использовался никель. Из исследованных материалов никель обладает наибольшей селективностью травления и образует ровные границы рельефных структур. Для достижения сферической поверхности было решено использовать слоистую структуру масок (рис. 3.1). РИТ производилось при следующих параметрах: давление 45 мТорр, напряжение смещения 200 В, скорость травления 3 мкм/ч, в течение 160 мин. Сравнение АСМ-профилей маски и созданной с ее помощью линзы приведено на рис. 3. Маска должна стравиться в плазме полностью, после чего необходимо продолжать обработку плазмой для сглаживания острых краев. Для создания гладкой линзы высотой 5 мкм необходимо стравить в глубину не менее 8 мкм алмазного материала. Полученные в результате такого процесса рельефные структуры имеют форму, близкую к сферической, и могут быть использованы в качестве твердых иммерсионных линз для наблюдения флуоресценции алмазных NV-центров.

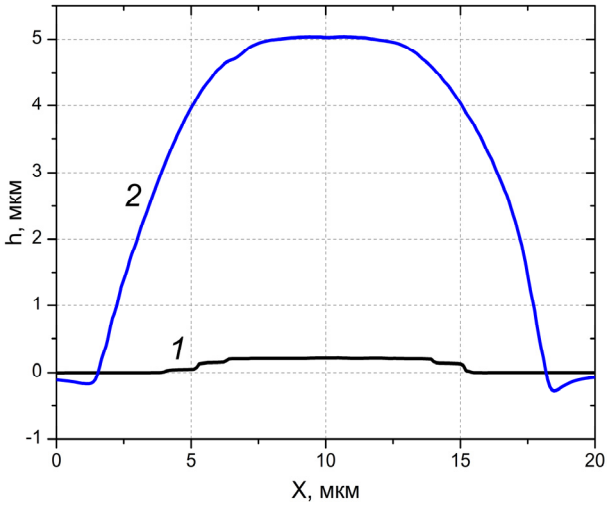


Рис. 3. Сравнение профилей маски и микролинзы. Профили получены методом АСМ

Работа выполнена в рамках Соглашения 14.593.21.0007 с Министерством образования и науки РФ (ID RFMEFI59317X0007). В работе использовалось оборудование ЦКП «Исследования наноструктурных, углеродных и сверхтвердых материалов» (ЦКП ФГБНУ ТИСНУМ).

ЛИТЕРАТУРА

1. **Childress L., Hanson R.** MRS Bulletin. 2013. V. 38. N. 2. P. 134–138.
2. **De Lange G., Wang Z., Ristè D. et al.** Science. 2010. V. 330. N 6000. P. 60–63.
3. **Ryan C.A., Hodges J.S., Cory D.G.** Phys. Rev. Lett. 2010. V. 105. N 20. P. 200402.
4. **Naydenov B., Dolde F., Hall L.T., et al.** Phys. Rev. B. 2011. V. 83. N 8. P. 081201.

5. **Maurer P.C., Kucsko G., Latta C. et al.** Science. 2012. V. 336. N 6086. P. 1280–1283.
6. **Robledo L., Childress L., Bernien H. et al.** Nature. 2011. V. 477. N 7366. P. 574–578.
7. **Gruber A., Drabenstedt A., Tietz C. et al.** Science. 1997. V. 276. N 5321. P. 2012–2014.
8. **Бормашов В.С., Голованов А.В., Волков А.П. и др.** Изв. вузов. Химия и хим. технология. 2014. Т. 57. Вып. 5. С. 4–7.
9. **Голованов А.В., Бормашов В.С., Волков А.П. и др.** Изв. вузов. Химия и хим. технология. 2016. Т. 59. Вып. 9. С. 86–91.
10. **Williams K.R., Gupta K., Wasilik M.** Journal of Microelectromechanical Systems. 2003. V. 12. N 6. P. 761–778.

ТРАНСФОРМАЦИЯ СТРУКТУРЫ И ЭЛЕКТРОПРОВОДНОСТИ УГЛЕРОДА ИЗ ПРИРОДНЫХ ТВЕРДЫХ БИТУМОВ ПРИ НИЗКОВАКУУМНОМ НАГРЕВЕ

Голубев Е.А.[1], **Мартиросян О.В.**[2], **Кузьмин Д.В.**[1], **Исаенко С.И.**[1]

[1]Институт геологии Коми НЦ УрО РАН, Сыктывкар
[2]Всероссийский научно-исследовательский институт минерального сырья им. Н.М. Федоровского, Москва

yevgenygolubev74@mail.ru

Связь физико-химических условий преобразования углеродистых веществ с изменениями их состава и структуры неизменно вызывает большой интерес. Среди геологических материалов внимание в этом аспекте уделяется природным твердым битумам, которые представляют собой последовательный ряд структурно и химически преобразованных веществ от твердых углеводородов до практически чистых углеродных образований. При высокой степени преобразования (прежде всего прогрева) в последовательности карбонизации (дегидрогенизации) природные твердые битумы имеют значительное содержание графитоподобного углерода (80–95 ат.%), но при этом сохраняют рентгеноаморфность, а структура таких веществ, например, шунгитов, становится подобной искусственному высокотемпературному стеклоуглероду. Такие высокопреобразованные битумы и их искусственные аналоги имеют технологически востребованные свойства. Это, прежде всего высокая электропроводность и теплопроводность, химическая стойкость в окислительной атмосфере. Электропроводящие свойства вызывают особый интерес [1–3]. Это стимулирует выяснение механизмов как преобразования битумного вещества до шунгитовой стадии при различных воздействиях, так и механизмов появления электропроводности. В данной работе проводится комплексная характеристика последовательности изменений структуры, состава и электропроводности среднепреобразованных природных битумов – керитов (импсонитов), при нагреве до 1000 °С в условиях низкого вакуума.

Исходная температура прогрева в природе для керитов оценивается в 200–250 °С. Прогрев образцов, представленных зернами размером 3–5 мм, осуществлялся в запаянных ампулах в условиях вакуума в течение часа в диапазоне температур 400–1000 °С с интервалом в 100 °С. Для прогрева при температурах 400–600 °С ампулы изготавливались из трубок, сделанных из термостойкого стекла. Для прогрева при температурах 700–1000 °С для изготовления ампул использовались трубки из кварцевого стекла.

Для изучения образцов использовались рентгеновская дифрактометрия, рамановская и инфракрасная спектроскопия, сканирующая электронная микроскопия с рентгеноспектральным микроанализом, атомно-силовая микроскопия, микроскопия сопротивления растекания и электросиловая спектроскопия.

В результате прогрева в образцах растет содержание углерода (от 80–85 % до 98 %), с одновременным уменьшением количества кислорода и водорода. Содержание серы скачкообразно уменьшается при температурах свыше 600 градусов. Прогрев сильно влияет на размеры надмолекулярных частиц, выявляемых с помощью атомно-силовой микроскопии, однако при росте температуры происходит уже незначительное уменьшение размеров частиц.

По ИК-спектрам, после прогрева уже при температуре 400 °С исчезают алифатические структуры, при том, что у природных образцов даже при высокой степени преобразования (соответствующей температурам прогрева в природных условиях 500–600 °С) остается незначительная алифатическая компонента (Мартиросян, 2012). При нагреве в окислительной атмосфере малые количества алифатических структур также сохраняются вплоть до температур в 600 °С, и исчезают только при полном выгорании углерода в образцах.

Согласно спектрам КР, при нагреве до 600 °С существенных структурных изменений в образцах не происходит. Несмотря на то, что полуширина и положение полосы G и отношение ID1/IG приближаются к типичным для высокопреобразованных битумов, вклад неупорядоченной

фазы (полосы D3 и D4) остается существенным. После прогрева в интервале температур 700–800 °С полосы в КР спектрах всех образцов наблюдаются отчетливо, особенно в области второго порядка. При температурах прогрева 900–1000 °С спектры одного из образцов становятся похожи на спектры карельских шунгитов и стеклоуглерода.

Электропроводность есть важное диагностическое свойство высокопреобразованных битумов, которое отличает их от других классов природных битумов. Наши образцы становятся электропроводными при температурах нагрева 500–600 °С, хотя их структура еще не соответствует высшим антраксолитам. Вероятно, в нашем случае для появления электропроводности ключевую роль играет улетучивание углеводородных компонентов, зафиксированное методом ИК-спектроскопии. Эти углеводороды есть диэлектрики, которые практически равномерно распределены в веществе и перекрывают токопроводящие пути. Графитоподобное упорядочение углерода для появления электропроводности является уже вторичным.

По данным микроскопии сопротивления растекания, после прогрева при 500 °С проводимость по поверхности образца еще неравномерная, проводящие участки расположены в виде частично сливающихся островков. Вероятно, структурные и химические преобразования происходят не равномерно, а распространяются от центров структурирования с субмикронными расстояниями между ними. Сплошная проводимость поверхности появляется, начиная с температуры прогрева 600 °С.

Таким образом, в условиях низкого вакуума в интервале температур от 400 °С до 1000 °С была проведена термическая трансформация среднепреобразованных битумов (керитов) до стадии шунгита. Поступенчатое преобразование молекулярной и химической структуры наблюдалось. Выявлена пространственная неравномерность изменения молекулярного строения и химической структуры в субмикронном масштабе. Для электропроводимости образца химическая перестройка вещества в виде удаления углеводородной компоненты имеет большее значение, чем графитизация структуры. Вероятно, атомы водорода и кислорода, расположенные на границах разориентированных графеновых слоев, перекрывают токопроводящие пути, а при удалении этих атомов в ходе нагрева углеродная матрица становится электропроводящей. Дополнительно, высокое содержание кислорода и серы останавливает появление электропроводности.

ЛИТЕРАТУРА

1. **Berezkin V.I., Kholodkevich S.V., Konstantinov P.P.** Phys Solid St. 1997. V. 39. P. 1590–1593.
2. **Kovalevski V.V., Prikhodko A.V., Buseck P.R.** Carbon. 2005. V. 43. P. 401–405.
3. **Golubev E.A.** Phys. Solid State. 2013. V. 55. P. 1078–1086.

ОБРАЗОВАНИЕ ЛУКОВИЧНЫХ СТРУКТУР НИТРИДА БОРА В УСЛОВИЯХ ВЫСОКОГО ДАВЛЕНИЯ

Горбушко Л.А.[1, 2], Пережогин И.А.[1, 2], Кульницкий Б.А.[1, 2], Овсянников Д.А.[1], Попов М.Ю.[1, 2], Бланк В.Д.[1, 2]

[1]Технологический институт сверхтвердых и новых углеродных материалов, Москва, Троицк
[2]Московский физико-технический институт (государственный университет), Долгопрудный

gor_lyubov@mail.ru

Нитрид бора (BN) – это искусственно созданное соединение. BN изоэлектронен углероду и, подобно ему, существует в нескольких полиморфных модификациях. На данный момент хорошо известны гексагональный нитрид бора (hBN), ромбоэдрический BN (rBN), а также вюрцитная (wBN) и сфалеритная (cBN) его модификации. Гексагональный нитрид бора («белый графит») является отличным смазочным материалом, подобным природному графиту. Наряду с этим, кубический нитрид бора cBN (или боразон) – второй по твердости после алмаза. Кроме того, cBN имеет высокую температуру окисления, химически инертен и не растворяется в железе (в отличие от углерода), что делает привлекательным его использование в промышленности. Кристаллическая решетка rBN подобна решетке ромбоэдрического графита, а вюрцитная модификация нитрида бора имеет ту же решетку, что и лонсдейлит («гексагональный алмаз»).

В нашей работе рассмотрены некоторые фазовые превращения нитрида бора, обработанного в камере высокого давления со сдвигом типа алмазных наковален. В просвечивающем электронном микроскопе (ПЭМ) JEM2010 (при ускоряющем напряжении 160 кВ) нами были проанализированы образцы вюрцитного BN, обработанного в диапазоне давлений от 8 ГПа до 17 ГПа при сдвиге (повороте наковален) 20°, а также образцы графитоподобного BN, обработанного в диапазоне давлений от 2.5 ГПа до 6 ГПа при суммарном сдвиге 50°.

Было обнаружено, что wBN под давлением 8 ГПа и со сдвигом 20° переходит в hBN с образованием луковичных структур (рис. 1).

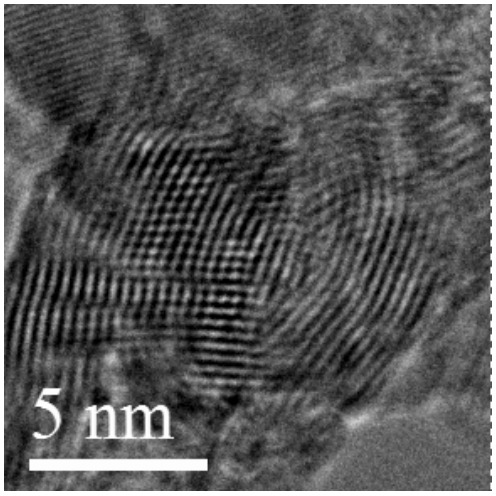


Рис. 1. ПЭМ изображения высокого разрешения (ПЭМВР).
Луковичная структура, образованная из вюрцитной фазы BN

При 15 ГПа и сдвиге 20° (давление после сдвига 17 ГПа) был обнаружен hBN. В одной из частиц образца наблюдалась кристаллическая решётка cBN (рис. 2).

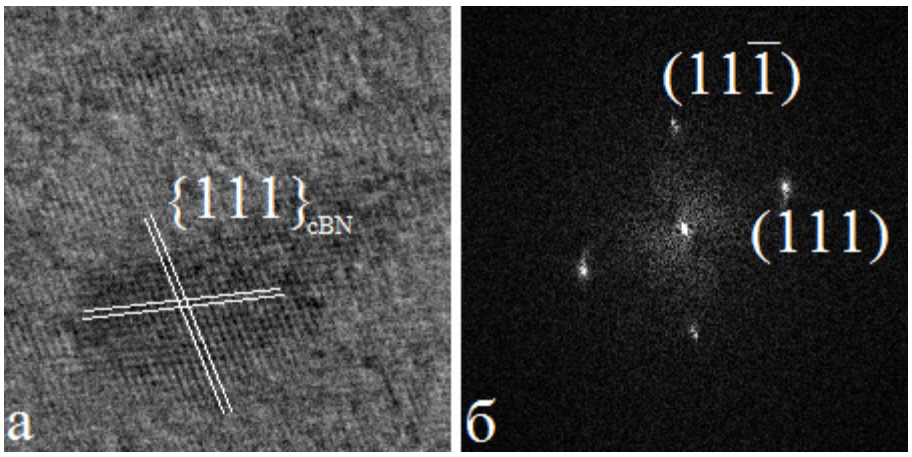


Рис. 2. ПЭМВР фрагмента кристаллической решетки частицы cBN, образованной из вюрцитной фазы.
На изображении (а) видны плоскости типа {111} кубической решетки.
Фурье-образ (б) изображения, показанного в (а). Видны рефлексы, соответствующие плоскостям {111}

При обработке исходного hBN после воздействия давления 3,5 ГПа и суммарного сдвига 125° (давление после сдвига 4 ГПа) наблюдались политипы ромбоэдрического BN (рис. 3). Помимо этого, в единичных случаях был обнаружен cBN.

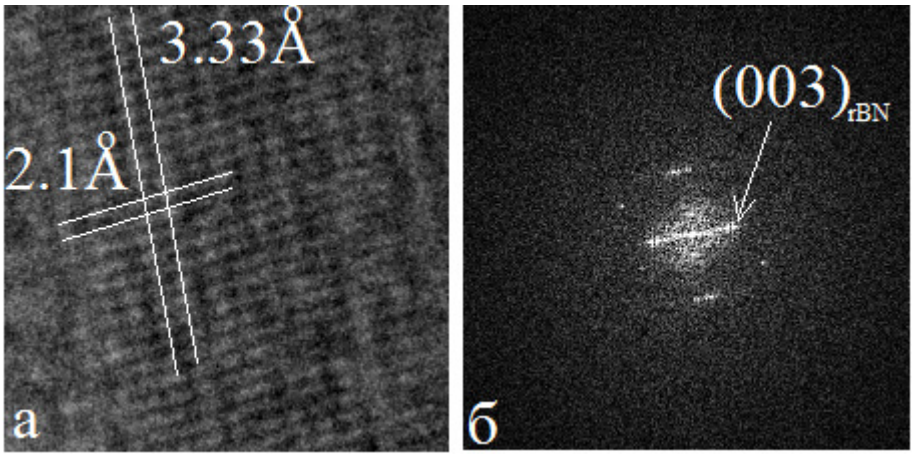


Рис. 3. ПЭМВР фрагмента кристаллической решетки политипа rBN, образованного из гексагональной фазы (hBN).
На изображении (а) линиями показаны плоскости, эквивалентные (003) rBN (межплоскостное расстояние 0.33 нм)
и пересекающие их плоскости политипа с межплоскостным расстоянием 0.21 нм.
Фурье-образ (б), соответствующий (а)

Мы считаем, что формирование гексагональной графитоподобной фазы нитрида бора из вюрцитной и единичные случаи появления кубической фазы в данном диапазоне давлений обусловлены пластической деформацией образца, возникающей в результате сдвига.

СИНТЕЗ УГЛЕРОДНЫХ ГИБРИДНЫХ СТРУКТУР МЕТОДОМ ПЛАЗМОХИМИЧЕСКОГО ОСАЖДЕНИЯ ИЗ ГАЗОВОЙ ФАЗЫ

Городецкий Д.В., Самусов И.А., Гусельников А.В., Булушева Л.Г., Окотруб А.В.

Институт неорганической химии им. А.В. Николаева СО РАН, Новосибирск

gorodetskiy@niic.nsc.ru

Строение и свойства углеродных материалов поражают своим разнообразием. В зависимости от химического строения углеродные материалы могут обладать высокой электро- и теплопроводностью (графит, углеродные нанотрубки (УНТ), графен) или быть оптически прозрачными диэлектриками (алмаз). Углеродные материалы обладают малым весом, термической и химической стабильностью, высокой механической прочностью. В настоящее время большое внимание уделяется массивам УНТ, в которых УНТ ориентированы перпендикулярно поверхности. Массивы УНТ обладают анизотропией свойств при взаимодействии с электромагнитным излучением. Заполнение межтрубчатого пространства другими веществами может привести к созданию новых функциональных материалов, обладающими новыми физико-химическими свойствами. Использование, например, субмикронных кристаллов алмаза в качестве наполнителя массива УНТ, приведет к увеличению механической прочности материала в целом, увеличению электросопротивления в направлении перпендикулярном направлению нанотрубок, улучшению термической стойкости и появлению оптических люминесцентных свойств.

Наиболее распространенным методом синтеза углеродных наноматериалов является осаждение из газовой фазы (метод CVD) [1]. Варьирование параметров CVD синтеза позволяет получать УНТ с разной длиной, дефектностью, плотностью УНТ в массиве. Особенно интересным является возможность использования массивов УНТ в качестве поверхности для роста алмазных пленок [2]. Обработка гибридных структур (УНТ/наноалмазы) углеродсодержащей плазмой высокого давления (PECVD) приводит к спеканию кристаллов наноалмазов и синтезу алмазной пленки. Таким образом, происходит формирование гибридного материала алмаз/УНТ.

Актуальным является формирование изолированных монокристаллических алмазов на поверхности массивов УНТ, не сросшихся в цельную пленку (рис.) [3, 4]. В этом случае появляются дополнительные возможности применения гибридного материала: локальные источники света, локальные системы подачи и отвода тепла для микроэлектроники, автоэмиссионные катоды и др.

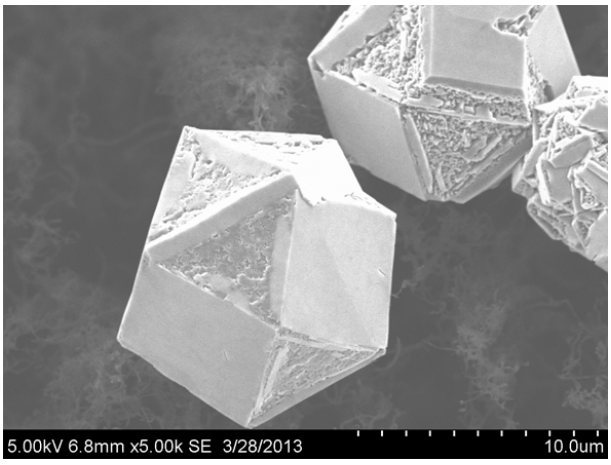


Рис. Кристаллы алмазов на поверхности массива УНТ

Алмаз/УНТ структуры были получены на массивах вертикально ориентированных углеродных нанотрубок на кремниевых подложках. На подложках Si [100] толщиной ~0,5 мм и площадью 10×10 мм^2 методом аэрозольного CCVD были синтезированы УНТ толщиной ~500 мкм. Синтез проводился в трубчатом реакторе при температуре 800 °C. Аргон марки ОСЧ использовался как газ-носитель, обеспечивающий доставку источника углерода и катализатора в зону синтеза УНТ. Реакционная смесь, представляющая собой 2 % раствор ферроцена ($Fe(C_5H_5)_2$) в толуоле ($C_6H_5CH_3$) подавалась в зону синтеза в виде аэрозоля с помощью контроллера впрыска.

Синтез гибридных структур проводился методом плазменно-стимулированного осаждения из газовой фазы (PE CVD) в микроволновом плазменном реакторе пониженного давления «Seki Technotron AX5250M». Плазма генерировалась микроволновым излучением частотой 2,45 ГГц мощностью до 5 кВт. В качестве углеродного предшественника использовали пентан при объемной скорости подачи 15 мл/мин. Температура подложки измерялась оптическим пирометром. Держателем подложки служил молибденовый диск толщиной 5 мм с посадочным местом, рассчитанным на подложку с максимальным диаметром 50 мм.

Размер кристаллов алмазных пленок был измерен на растровом электронном микроскопе Hitachi S-3400N. Структура алмазных пленок характеризована методом комбинационного рассеяния света (КР) на спектрометре Spex 1877 triple. Источником возбуждения служил аргоновый лазер с длиной волны излучения 488 нм.

Получены гибридные структуры алмаз/УНТ различной морфологии. Процесс формирования кристаллических зародышей алмазной фазы происходит преимущественно на дефектах углеродных нанотрубок, обработанных водородной плазмой. Определены автоэмиссионные характеристики полученных гибридных структур: минимальное значение порога включения автоэлектронной эмиссии (0.1 мкА/см^2) соответствует напряженности электрического поля порядка 1 В/мкм.

Работа выполнена при поддержке Комплексных программ фундаментальных исследований СО РАН. Проекты №№ II.1.47.3. и II.1.73.2.

ЛИТЕРАТУРА

1. **Okotrub A.V., Kudashov A.G., Gusel'nikov A.V., Bulusheva L.G.** Structure and field electron emission characteristics of aligned carbon nanotubes // Physics, Chemistry and Application of Nanostructures: Reviews and short notes to Nanomeeting-2007. Belarus, Minsk. 2007. P. 585.
2. **Fedoseeva Yu.V., Bulusheva L.G., Okotrub A.V. et al.** Scientific reports. 2015. V. 5. P. 9379.
3. **Orlanducci S., Tamburri E., Terranova M.L., Rossi M.** Chemical Vapor Deposition. 2008. V. 14 (7–8). P. 241–246.
4. **Shenderova O.A., Areshkin D., Brenner D.W.** Molecular Simulation. 2003. V. 29 (4). P. 259–268.

АДСОРБЦИЯ КЛОЗАПИНА НА ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИ МОДИФИЦИРОВАННОМ АКТИВИРОВАННОМ УГЛЕ ФАС

Горончаровская И.В., Поцхверия М.М., Евсеев А.К., Иванова К.В.

Научно-исследовательский институт скорой помощи им. Н.В. Склифосовского ДЗМ, Москва

goririna22@gmail.com

В последнее время в большинстве стран мира острые отравления лекарственными средствами занимают ведущее место (более 60 %) среди отравлений химической этиологии [1]. В России этот показатель более низкий (30,5 %), однако в последнее десятилетие отмечается существенный рост количества острых отравлений данной группы [2]. Особенно заметно увеличение доли острых отравлений нейролептиком клозапином, что обусловлено широким применением данного препарата для лечения психических заболеваний, а также возможностью его использования с целью преднамеренных отравлений (суицидальных и криминальных) [3]. Так, в отделении лечения острых отравлений НИИ СП им. Н.В. Склифосовского в общей структуре экзотоксикозов удельный вес острых отравлений клозапином увеличился с 6,3 % до 12,6 %, а летальность составила 12–18 % [4].

Одним из предпочтительных методов экстракорпоральной детоксикации при острых отравлениях клозапином является метод гемосорбции [5]. Чаще в клинической практике в качестве гемосорбентов применяют активированные угли вследствие их высокой адсорбционной активности. Однако активированные угли имеют и значительный недостаток – они могут разрушать клетки крови, проявлять излишнюю адсорбционную активность и удалять из организма не только токсиканты, но и жизненно важные вещества, находящиеся в крови. Таким образом, поиск методов увеличения селективности сорбентов по отношению к заданным токсическим веществам при сохранении их гемосовместимости является весьма актуальной.

Ранее было установлено [6], что угли, модифицированные до стационарных потенциалов от −150 мВ до 50 мВ, не проявляют травмирующего действия по отношению к клеткам крови без потери адсорбционной активности.

Активированный уголь ФАС вследствие высокой прочности [7] является перспективным гемосорбентом. Было предположено, что с помощью электрохимического модифицирования угля ФАС имеется возможность управлять его адсорбционными свойствами по отношению к указанному препарату. Таким образом, исследование адсорбции клозапина на активированном угле ФАС является актуальным.

Электрохимическое модифицирование активированного угля проводили путем катодной и анодной обработки в проточном электролизере объемом 50 мл в растворе 0,15М NaCl (физиологический раствор) с помощью источника тока MASTECH HY 3005-2. Измерение величин потенциалов углей при разомкнутой цепи проводили по методу [8]. В качестве электрода сравнения использовали насыщенный хлорсеребряный электрод сравнения.

В результате электрохимического модифицирования были получены образцы углей с величинами потенциалов при разомкнутой цепи от −700 мВ до 510 мВ. Полученные образцы модифицированных углей отмывали физиологическим раствором до pH = 7,2–7,4.

Адсорбцию клозапина исследовали на угле ФАС из физиологического раствора и плазмы крови.

Водный раствор клозапина (50 мг/л) готовили по методике [9]. Раствор клозапина в плазме крови готовили путем разведения навески токсиканта в плазме крови также до его конечной концентрации 50 мг/л. Исследование адсорбции токсиканта на угле ФАС проводили путем приведения в контакт раствора токсиканта с образцами углей в соотношении 1 к 10 по объему. Время экспозиции составляло 30 минут. Концентрацию клозапина до и после контакта с электрохимически модифицированным активированным углем ФАС определяли методом ГХ/МС на газовом хромато-масс-спектрометре Thermo Scientific ISQ и спектрофотометрическим методом

с помощью спектрофотометра Beckman Coulter DU 800 по характерным пикам поглощения клозапина при длинах волн 250 нм и 289 нм.

Данные хроматографического (ГХ/МС) и спектрофотометрического (УФ-СФ) анализов растворов клозапина в физиологическом растворе до и после контакта с модифицированными углями ФАС при различных потенциалах изображены на (рис. 1).

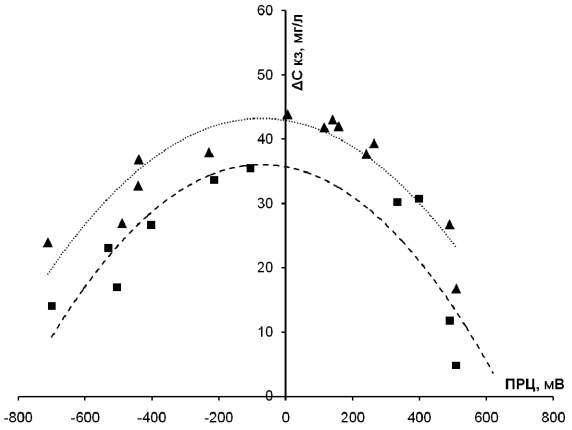


Рис. 1. Зависимость убыли клозапина из водного раствора в зависимости от потенциала угля ФАС:
■ – данные анализа ГХ/МС, ▲ – данные анализа УФ-СФ

Оказалось, что максимальная степень адсорбции клозапина из водного раствора на активированном угле ФАС лежит в области потенциалов от −100 мВ до +100 мВ, где сорбируется до 98,5 % вещества согласно данным спектрофотометрического анализа и до 67,5 % вещества согласно данным газовой хроматографии.

При адсорбции клозапина из плазмы крови (рис. 2), согласно данным ГХ/МС, область его максимальной адсорбции также находится в диапазоне потенциалов угля от −100 мВ до +100 мВ, убыль клозапина достигает 45 %.

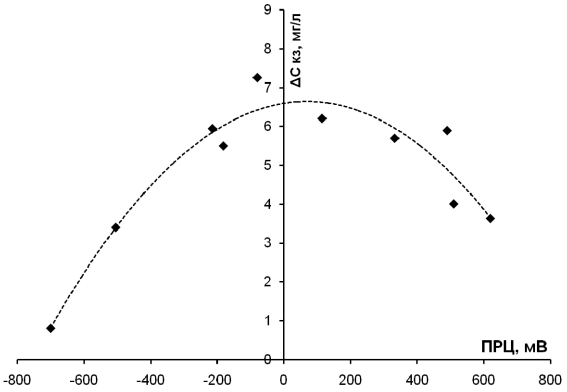


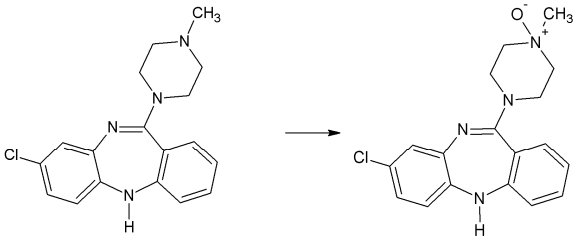
Рис. 2. Зависимость убыли клозапина из плазмы крови в зависимости от потенциала угля ФАС, согласно данным анализа ГХ/МС

Таким образом, потенциал угля, который можно регулировать с помощью электрохимического модифицирования, влияет на степень адсорбции клозапина на угле ФАС как из водного раствора, так и из плазмы крови.

Обнаруженные нами более низкие величины адсорбции клозапина из плазмы крови, по-видимому, обусловлены высокой степенью связывания препарата с белками плазмы (около 95 %), что затрудняет доступ препарата к микропорам угля. Действительно, поскольку известно, что уголь ФАС является микромезопористым (объем пор: микропоры – 0,45–0,61 $см^3$/г, мезопоры – 0,39–0,59 $см^3$/г, макропоры – 0,01–0,02 $см^3$/г [10]), то клозапин из водных растворов адсорбируется

как в микро-, так и в мезопорах, в то же время адсорбция клозапина из плазмы крови протекает преимущественно с участием мезопор.

Кроме того, дополнительная убыль вещества при взаимодействии с углем, модифицированным до анодных потенциалов, может происходить за счет окисления молекулы клозапина до клозапин N-оксида по схеме:



клозапин клозапин N-оксид

Таким образом, в ходе проведенного исследования было показано, что адсорбционная активность угля ФАС по отношению к клозапину составила не менее 67% для водных растворов и не менее 45% для плазмы крови по данным ГХ/МС, что указывает на перспективность электрохимического модифицирования углей, используемых в качестве гемосорбентов.

ЛИТЕРАТУРА

1. **Ильяшенко К.К., Лужников Е.А. Белова М.В. и др.** Токсикологический вестник. 2009. № 2. С. 2–5.
2. **Литвинова О.С., Калиновская М.В.** Токсикологический вестник. 2017. № 1. С. 5–9.
3. **Лужников Е.А.** Медицинская токсикология: национальное руководство. М.: ГЭОТАР-Медиа. 2012. 923 с.
4. **Голубев А.М., Сундуков Д.В., Баширова А.Р. и др.** Общая реаниматология. 2012. Т. 8. № 6. С. 31–36.
5. Отравление психотропными средствами, не классифицированное в других рубриках (кроме т 43.6): МКБ-10. М., 2013. 38 с.
6. **Goldin M.M., Volkov A.G., Goldfarb Y.S. et al.** J. Electrochem. Soc. 2006. V. 153. N 8. P. J91–J99.
7. **Цивадзе А.Ю., Гурьянов В.В., Петухова Г.А.** Физикохимия поверхности и защита материалов. 2011. Т. 47. № 5. С. 508–516.
8. **Goldin M.M., Kolesnikov V.A., Khubutiya M.S. et al.** J. Appl. Electrochem. 2008. V. 38. N 10. P. 1369–1374.
9. **Ремезова И.П., Лазарян Д.С., Максименко Т.И. и др.** Фармация и фармакология. 2014. N 6. С. 54–58.
10. **Мухин В.М., Тарасов А.В., Клушин В.Н.** Активные угли России. М.: Металлургия. 2000. 352 с.

РАЗРАБОТКА КАТОДОЛЮМИНЕСЦЕНТНЫХ ЛАМП УФ-ДИАПАЗОНА НА ОСНОВЕ АВТОКАТОДОВ ИЗ УГЛЕРОДНЫХ МАТЕРИАЛОВ

Грубова А.А., Наделяев И.А., Шешин Е.П.

Московский физико-технический институт (государственный университет), Долгопрудный

nastya-grubova@mail.ru

В последнее время ультрафиолетовое (УФ) излучение широко используется для очистки воды и воздуха, обеззараживания продуктов питания, промышленных, сельскохозяйственных, оборонных, медицинских и бытовых целей. Основными искусственными источниками ультрафиолета на данный момент являются эксимерные лампы, газоразрядные лампы на парах ртути и ультрафиолетовые светодиоды. Современные источники УФ-излучения обладают рядом существенных недостатков, таких как содержание ртути, громоздкость конструкции, низкая эффективность. Перспективным направлением является разработка вакуумных катодолюминесцентных ламп на основе автокатодов из углеродных материалов, излучающих в ультрафиолетовом диапазоне. Достоинствами таких ультрафиолетовых автоэмиссионных источников можно считать высокую экологичность, долговечность, отсутствие ртути, широкий диапазон рабочих температур, низкую инерционность [1, 2].

Катодолюминесцентная лампа представляет собой вакуумную лампу с электронной пушкой из полиакрилонитрильных волокон и экраном, на который нанесен люминофор.

Принципиальная схема работы катодолюминесцентной лампы, основанная на свечении люминофора под действием электронов, полученных при автоэлектронной эмиссии [3, 4] с автокатода, изготовленного из наноструктурированного углеродного материала [5] приведена на рисунке.

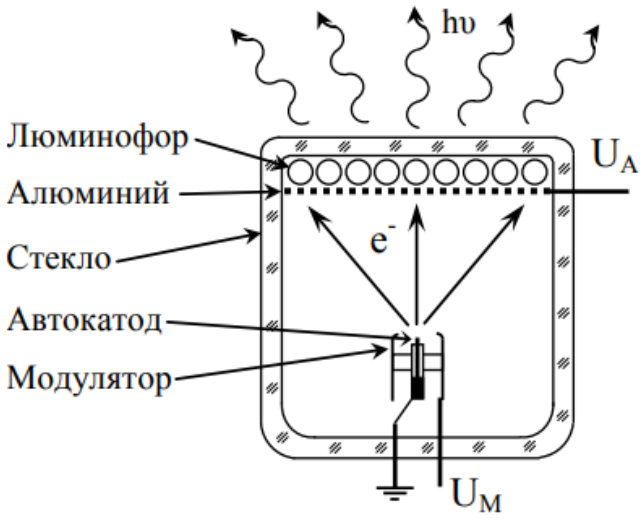


Рис. Принципиальная схема работы катодолюминесцентной лампы с автокатодом

Целью данной работы является исследование и поиск оптимального состава люминофора для повышения эффективности УФ-ламп. Исследование характеристик люминофоров проводилось при помощи растрового электронного микроскопа, а также при помощи вакуумного стенда со спектрометром. В частности проводилось измерение спектра излучения люминофоров, интенсивность и энергетические характеристики излучения при различных анодных напряжениях, токах и подаваемой мощности.

Источником исследования являлись образцы люминофоров следующих составов (производство г. Санкт-Петербург):

1. $LaPO_4:Pr^{3+}$ (0.5 %) повышенной дисперсности (синтезирован золь-гель методом, осадитель – Na_3PO_4);
2. $LaPO_4:Pr^{3+}$ (1 %) повышенной дисперсности (синтезирован золь-гель методом, осадитель – Na_3PO_4);
3. $LaPO_4:Pr^{3+}$ (4 %) повышенной дисперсности (синтезирован золь-гель методом, осадитель – Na_3PO_4);
4. $LaPO_4:Pr^{3+}$ (8 %) повышенной дисперсности (синтезирован золь-гель методом, осадитель – Na_3PO_4);
5. $ZnAl_2O_4$ (1 % Li) (синтезирован с добавкой Li_2CO_3 методом самораспространяющегося высокотемпературного синтеза);
6. $ZnAl_2O_4$ (10 % Li) (синтезирован с добавкой Li_2CO_3 методом самораспространяющегося высокотемпературного синтеза);
7. $ZnAl_2O_4$ (15 % Li) (синтезирован с добавкой Li_2CO_3 методом самораспространяющегося высокотемпературного синтеза);
8. ZrO_2:Eu, Ti.

Испытания позволили получить данные, на основе которых был произведен люминесцентный анализ, и выбран наиболее оптимальный состав люминофора для использования в катодолюминесцентных лампах УФ-диапазона.

ЛИТЕРАТУРА

1. **Ехменина И.В., Шешин Е.П., Чадаев Н.Н.** Вестник СПбУ. Сер. 10. Прикл. матем. Информ. Проц. упр. 2011. Вып. 1. С. 3–8.
2. **Бугаев А.С., Киреев В.Б., Шешин Е.П., Колодяжный А.Ю.** УФН. 2015. Т. 185. № 8. С. 853–883.
3. **Егоров Н.В., Шешин Е.П.** Автоэлектронная эмиссия. Принципы и приборы: учебник-монография. Долгопрудный: Интеллект. 2011. 704 с.
4. **Шешин Е.П.** Структура поверхности и автоэмиссионные свойства углеродных материалов. М.: МФТИ. 2001. С. 126–132.
5. **Hun L.S., Jong K.S., Sik K.H., Jin J.** Light emitting apparatus using carbon nano-tip. Korea Patent KP 1020010025503. 2002.

ПОЛУЧЕНИЕ СИНТАКТИЧЕСКИХ УГЛЕРОДНЫХ ПЕН С РЕГУЛИРУЕМЫМИ ПАРАМЕТРАМИ ПОРИСТОЙ СТРУКТУРЫ И ФИЗИЧЕСКИМИ СВОЙСТВАМИ НА ОСНОВЕ МЕТОДА ТЕМПЛАТНОЙ КАРБОНИЗАЦИИ

Данилов Е.А., Самойлов В.М., Тимощук Е.И., Пономарева Д.В., Николаева А.В.

АО «Научно-исследовательский институт конструкционных материалов на основе графита «НИИграфит», Москва

danilovegor1@gmail.com

В работе описано получение синтактических углеродных пен (СУП) с различной общей пористостью и размером ячеек, полученных пропиткой открытоячеистых полимерных пен с низким выходом углеродного остатка, служащих темплатами (жертвенными основами), связующими на основе фенолформальдегидных смол (ФФС) с последующей карбонизацией и, при необходимости, пироуплотнением. В работе были оценены физико-механические, электро- и теплофизические свойства полученных материалов.

Полимерные пеноматериалы широко используются при изготовлении теплоизоляционных изделий. Вместе с тем, получение на их основе углеродных пен с повышенными физико-механическими свойствами, химической и термической инертностью, а также широкими возможностями регулирования плотности, тепло- и электропроводности, впервые описанное более 40 лет назад [1], пока остается малоизученной технологией. В перспективе такие материалы имеют значительный потенциал использования в составе систем управления тепловыми потоками для авиакосмической и электронной отрасли, изготовления пористых прочных электродов и т. п.

В настоящей работе СУП получали пропиткой пен на основе меламинформальдегидных смол (размер ячеек 100–200 мкм) и полиуретана (марка ЭО-130, размер ячеек 300–500 мкм) растворами ФФС марок СФЖ-015 и СФП-012 (с введенным уротропином) в этаноле и ацетоне под вакуумом (20–30 мм рт.ст.) Исследовано влияние введения в пропиточные смолы частиц природного и искусственного графита. После сушки и частичного отверждения ФФС (150 °С) пены карбонизовали при 900 °С с получением открытоячеистого материала, структура стенок которого подобна стеклоуглероду [2]. По данным построения распределения пор по размерам (методом десорбции азота), мезо- и микропористость полученных материалов минимальна (в среднем 0,0010 $см^3/г$), а размер ячеек хорошо соответствует ячейкам исходной полимерной пены (рис. 1а). Для повышения прочности ряд образцов подвергался пироуплотнению при температуре 1050°С. С учетом выхода углеродистого остатка из меламина и полиуретана на уровне 6–9 масс.%, исходный полимер действительно можно считать темплатом, задающим макроструктуру СУП [3]. Примечательно, что уровень плотности конечных СУП сложным образом зависит от достигаемой при пропитке плотности исходной полимерной пены: исходная плотность меламина и полиуретана составляет порядка 0,092 и 0,130 $г/см^3$ соответственно; заготовки, обладавшие после пропитки большей плотностью, характеризовались резким ее снижением при карбонизации и наоборот, заготовки с плотностью после пропитки менее 0,45–0,50 $г/см^3$ демонстрировали, как правило, уплотнение при карбонизации, что может быть связано с невозможностью полного удаления растворителя на низкотемпературных стадиях переработки (включая отверждение) (рис. 1б). С точки зрения структуры и уровня тепло- и электрофизических свойств описанные типы пен были близки, однако уровень их прочности при сжатии мог отличаться до 5 раз (рис. 2а), что может быть связано с различиями в толщине стенок при подобии их структуры в отношении явлений переноса. В целом, прочность при сжатии приблизительно линейно коррелирует с кажущейся плотностью СУП; уровень прочности более 10 МПа делает полученные СУП привлекательными в качестве конструкционного материала для изготовления высокотемпературной теплоизоляции для авиакосмической техники [4].

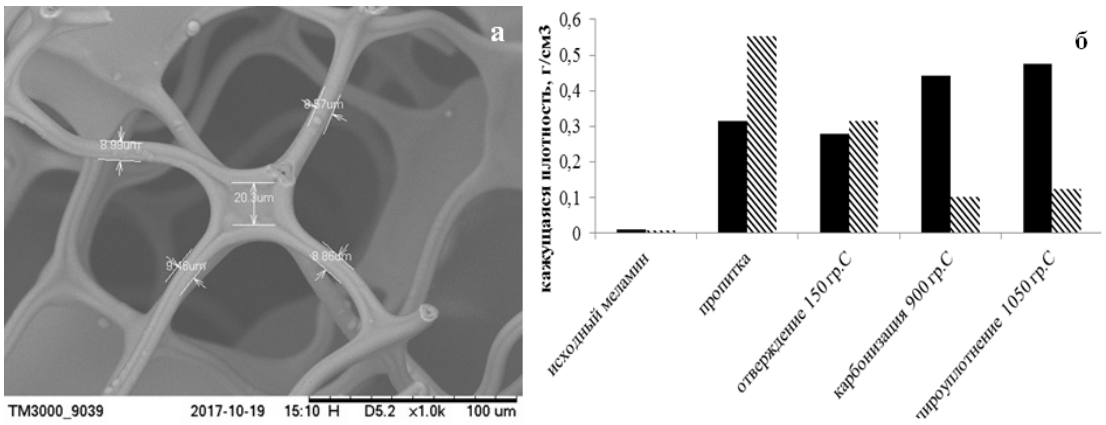


Рис. 1. Типичный снимок сканирующей электронной микроскопии (а)
и диаграмма изменения плотности заготовок на различных стадиях технологического цикла (а)

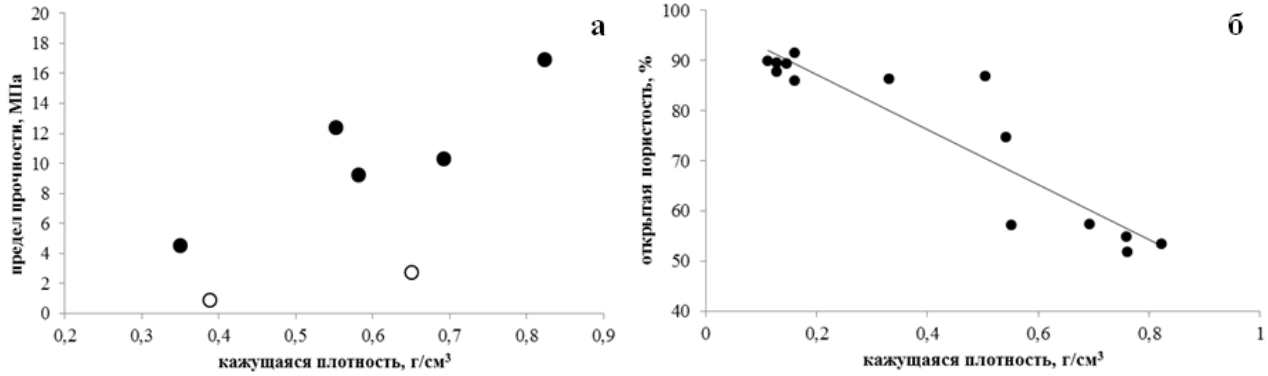


Рис. 2. Зависимость предела прочности при сжатии СУП от кажущейся плотности (а)
(● – образцы без усадки после отверждения, ○ – с усадкой),
а также зависимость открытой пористости СУП от кажущейся плотности (б)

Интегральные параметры макропористой структуры полученных СУП изучали методом рентгеновской томографии (Bruker microCT SkyScan 1172, 1272, ПО NRecon, на основе анализа 1500–2000 сечений на образец). Из данных рис. 2б видно, что открытая пористость приблизительно линейно ($R^2 = 0,85$) связана с кажущейся плотностью для всех образцов. Закрытая пористость, определенная анализом рентгеновских дифрактограмм, не коррелировала с плотностью образцов и находилась на уровне 0,01–0,17 %.

Для использования полученных СУП в качестве материалов теплоизоляции/теплоотвода важную роль играют теплофизические свойства, в первую очередь, коэффициент теплопроводности и температурный коэффициент термического расширения (ТКЛР). Из сводных данных по уровню свойств СУП, приведенных в табл., видно, что ТКЛР пен отличается невысокими значениями; коэффициент теплопроводности на уровне 0,2–3,1 Вт/м·К делает их перспективными для изготовления устройств охлаждения электроники и высокотемпературной теплоизоляции [2].

Таблица

Достигнутый уровень свойств синтактических углеродных пен

Наименование параметра	СУП на основе меламина	СУП на основе полиуретана
Кажущаяся (объемная) плотность, г/см^3	0,10–0,77	0,10–0,90
Предел прочности при сжатии, МПа	0,9–9,2	10–20 (оценка)
Коэффициент теплопроводности, Вт/м·К	0,5–1,1	0,2–3,1
ТКЛР, 10^6 К$^{-1}$	1,7–2,8	1,5–2,8
Пористость, %	60–95	55–96

Технология отличается гибкостью как за счет подбора соотношений компонентов и параметров процесса (что позволяет снизить плотность и коэффициент теплопроводности в несколько раз при сохранении уровня механических свойств); полученные материалы имеют значительный потенциал для применения в области теплоотводящих и теплорегулирующих поверхностей при эксплуатации в условиях высоких температур и агрессивных сред, в т. ч. в виде пористых электродов и перспективных устройств для регулирования тепловых потоков.

ЛИТЕРАТУРА

1. **Benton S.T., Schmitt C.R.** Carbon. 1972. V. 10. P. 185–190.
2. **Samoylov V.M., Danilov E.A., Galimov E.R. et al.** IOP Conf. Ser.: Mater. Sci. Eng. 2017. V. 240. P. 0120622.
3. **Inagaki M., Qiu J., Guo Q.** Carbon. 2015. V. 87. P. 128–152.
4. **Данилов Е.А., Самойлов В.М., Николаева А.В.** Получение синтактических углеродных пен заданной плотности на основе углеродных микросфер // Сб. Мат. VII Межд. конф. «Деформация и разрушение материалов и наноматериалов». М.: ИМЕТ РАН. 2017. С. 656–658.

ФОРМИРОВАНИЕ ТОНКИХ ПРОВОДЯЩИХ ПЛЕНОК НА ОСНОВЕ ГРАФЕНОПОДОБНЫХ И МЕТАЛЛИЧЕСКИХ НАНОЧАСТИЦ МЕТОДОМ ЛЕНГМЮРА-БЛОДЖЕТТ

Данилов Е.А., Дмитриева В.С., Николаева А.В., Пономарева Д.В., Самойлов В.М.

АО «Научно-исследовательский институт конструкционных материалов на основе графита «НИИграфит», Москва

danilovegor1@gmail.com

Прозрачные электроды широко используются при изготовлении различных функциональных электронных устройств (солнечных элементов, светодиодов, сенсорных экранов, «умных» окон и др.) Согласно [1], мировое потребление прозрачных электродов растет экспоненциальными темпами и во многом лимитируется стоимостью и объемами производства индия, являющегося основным компонентом основной массы производимых в настоящее время прозрачных электродов (материал называют ITO – Indium Tin Oxide, оксид индия-олова). Помимо возрастающей стоимости индия, к недостаткам ITO относят хрупкость, высокий коэффициент отражения, поглощение в ближней ИК-области, невысокую коррозионную стойкость, что препятствует развитию ряда направлений, в т. ч. гибкой электроники. В связи с этим, в последнее время идет активный поиск альтернативных материалов на основе металлических микро- и наносеток, углеродных нанотрубок [2]. Особый интерес представляют пленки на основе графена, полученные как методом CVD, так и с использованием пленочных методов. К преимуществам прозрачных электродов на основе графеноподобных материалов относят гибкость (возможность многоциклового изгиба без деградации свойств), хорошие оптические свойства, химическую инертность, потенциальную дешевизну. Вместе с тем, эксплуатационные свойства описанных в литературе пленок (поверхностное электросопротивление, прозрачность) пока остаются на недостаточном для конкуренции с ITO уровне [3].

В литературе описаны различные способы получения тонких проводящих пленок на основе графеноподобных материалов: метод стержня Майера, центробежное литье и др. [4] Методика пленок Ленгмюра-Блоджетт, традиционно применяемая для создания тонких (вплоть до мономолекулярных) пленок поверхностно-активных веществ (ПАВ), может быть адаптирована для получения покрытий и на основе твердых частиц. Так, в литературе описано несколько вариантов получения пленок Ленгмюра-Блоджетт на основе оксида графена (ОГ), в т. ч. с последующим восстановлением их до графеновых частиц [5]. В настоящей работе в качестве основы прозрачных проводящих покрытий на диэлектрических подложках использовали суспензии малослойных графеновых частиц, полученных методом эксфолиации водной суспензии термоочищенного природного графита в присутствие ПАВ (олигоглицидилового эфира 1H, 1H, 11H-эйкозофторундеканола (ФПАВ) или холата натрия) по методике, описанной в [6, 7]. Полученные водные суспензии (с примесью измельченного графита, общая концентрация 6 мг/мл) подвергались центрифугированию для отделения многослойных частиц (далее частицы в таких центрифугированных суспензиях названы МГЧ). Экспериментально подобран уровень оптической плотности (соответствующий коэффициенту пропускания суспензии более 0,85) и электропроводности суспензии (менее 150 мкСм/см), позволяющие получать проводящие однослойные пленки с прозрачностью (коэффициент пропускания при 540 нм) свыше 0,90 при наличии заметной электропроводности (поверхностное электросопротивление менее 1200 Ом/кв.), соответствующий удельной энергии воздействия при центрифугировании 25 кДж/кг (рис. 1) или, с учетом конфигурации использованной центрифуги и частоты вращения ротора 4000 $мин^{-1}$, времени вращения более 17 минут. Полученные прозрачные суспензии использовались для получения пленок Ленгмюра-Блоджетт XY-типа в ванне Ленгмюра LT-111 (субфаза – бидистиллированная вода). Полученные пленки высушивались на воздухе при комнатной температуре и затем под вакуумом (остаточное давление менее 1 мм рт.ст.) при 120 °C. Для

каждой пленки определялось поверхностное электросопротивление (четырехконтактным методом) и коэффициент пропускания при 540 нм. Для отдельных пленок снимался оптический спектр в интервале длин волн 300–1050 нм.

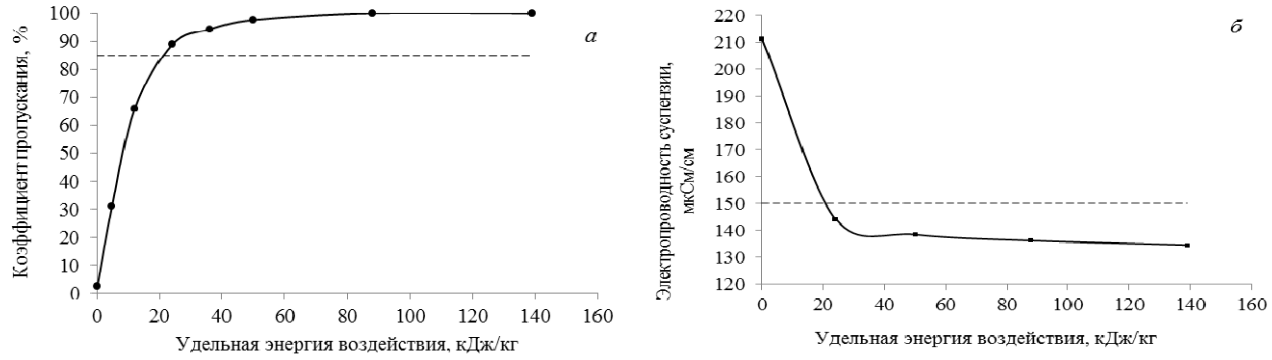


Рис. 1. Влияние удельной энергии, подводимой к суспензиям МГЧ на их электрофизические и оптические свойства

Оптический спектр всех исследованных пленок оказывался линейным во всем исследованном интервале длин волн и ожидаемо [4] демонстрировал слабую зависимость поглощения от частоты.

Вследствие сложной формы границ и жесткости графеноподобных частиц монопленки не обладают достаточно низким для практического интереса уровнем электросопротивления. Было показано, что нанесение 8 слоев пленки из прозрачной суспензии позволяет получать покрытия с низкими значениями поверхностного электросопротивления (около 140 Ом/кв.) при высокой прозрачности (около 90 %) [8], заметно превосходящими опубликованные в литературе данные для графеновых пленок, полученных различными методами [1–5, 9], и приближающиеся к уровню свойств ITO [1], что обусловливает широкие перспективы полученных покрытий как материалов прозрачных электродов.

Как видно из данных рис. 2, пленки, полученные с использованием неионогенных (ФПАВ) и анионных (холат натрия) ПАВ принципиально не отличаются с точки зрения электрофизических и оптических свойств, что, с учетом приблизительно одинакового размера МГЧ в обеих суспензиях, свидетельствует о заметном, но недостаточном для принципиального улучшения свойств пленок, влиянии стабилизатора.

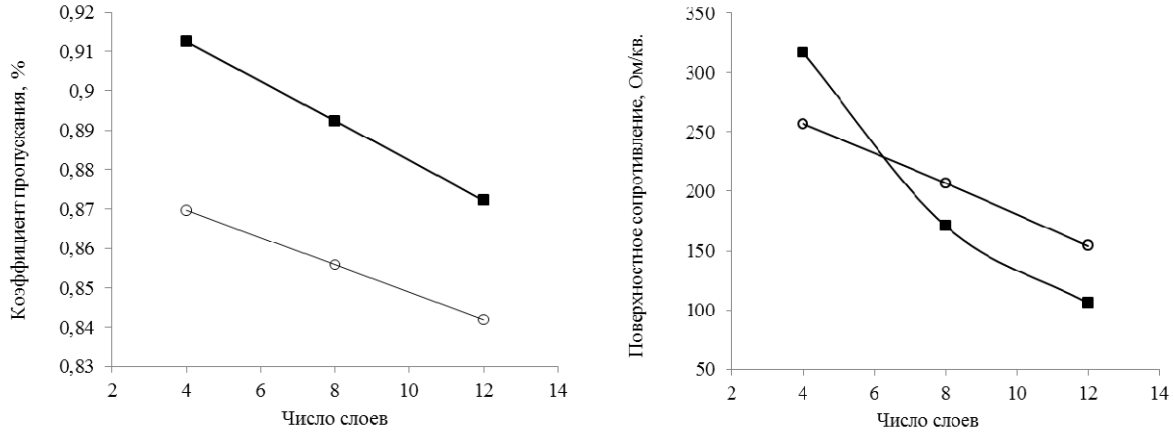


Рис. 2. Зависимость коэффициента пропускания в оптической области (а)
и поверхностного электросопротивления от количества нанесенных слоев (б).
В качестве стабилизатора суспензий использовались ФПАВ (■) и холат натрия (○)

В качестве одного из перспективных материалов прозрачных покрытий отмечают сверхтонкие пленки наностержней серебра (silver nanowires – AgNW), подобно графену

отличающиеся высокой химической стойкостью и гибкостью. Пленки, полученные на основе суспензий AgNW с использованием собственной адаптации описанного полиольного способа [10], отличались пониженным электросопротивлением (табл.), однако имели выраженную полосу поглощения в районе 600–650 нм. Возможным компромиссным вариантом является получение гибридных МГЧ/серебряных пленок, для которых селективное и общее поглощение снижаются, а достигнутое электросопротивление находится в требуемых промышленностью границах (менее 100 Ом/кв.) [1–4].

Таблица

Сравнительная характеристика исследованных пленок (усредненные данные)

№ п/п	Материал покрытия	Количество слоев	Электросопротивление, Ом/кв.	Коэффициент пропускания, %
1	ОГ	5	600	16,9
2	ОГ:МГЧ 1:2 (масс.)	5	275	38,0
3	МГЧ	4	208	>90
4	МГЧ	8	142	88,2
5	Графен прямой эксфолиации без центрифугирования	5	133	8,3
6	МГЧ + AgNW (4:1 масс.)	8	91	86
7	AgNW	8	34	~75

Работа выполнена в рамках проекта ФИОП (Соглашение № 223/4997-Д от 26.11.2015 г.).

ЛИТЕРАТУРА

1. **Kulkarni G.U., Kiruthika S., Gupta R. et al.** Current Opinion in Chemical Engineering. 2015. V. 8. P. 60–68.
2. **López-Naranjo E.J., González-Ortiz L.J., Apátiga L.M. et al.** Journal of Nanomaterials. 2016. V. 2016. Article ID 4928365. 12 p.
3. **Kumar A., Zhou C.** ACS Nano. 2010. V. 4. N 1. P. 11–14.
4. **Ferrari A.C., Bonaccorso F., Fal'ko V. et al.** Nanoscale. 2015. V. 7. N 11. P. 4598–4810.
5. **Zheng Q., Ip W.H., Lin X. et al.** ACS Nano. 2011. V. 5. N 7. P. 6039–6051.
6. **Samoilov V.M., Danilov E.A., Nikolaeva A.V. et al.** Carbon. 2015. V. 84. P. 38–46.
7. **Николаева А.В., Самойлов В.М., Данилов Е.А. и др.** Перспективные материалы. 2015. Т. 2. С. 44–56.
8. **Данилов Е.А., Самойлов В.М., Дмитриева В.С. и др.** Перспективные материалы. 2018. Т. 1. С. 17–28.
9. **Cai W., Zhu Y., Li X. et al.** Appl. Phys. Lett. 2009. V. 95. P. 123115.
10. **Zhu J.J., Kan C.X., Wan J.G. et al.** Journal of Nanomaterials. 2011. V. 2011. Article ID 982547. 7 p.

ТЕОРЕТИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ НАНОСЕТОК НА ОСНОВЕ БИГРАФЕНА С УГЛОМ МУАРА Θ = 30°

Демин В.А., Чернозатонский Л.А.

Институт биохимической физики им. Н.М. Эмануэля РАН, Москва

victordemin88@gmail.com

Исследования многослойных графеновых наноструктур является актуальной задачей в настоящее время. Они обладают набором уникальных механических и электронных свойств, являющихся важными при возможном применении в наноэлектронике, фотовольтаике и сенсорных устройствах. Различные модификации многослойных графеновых структур приводят к изменению свойств. К примеру, монослойный графен с определенным числом дефектов-моновакансий становится прочнее, графеновые ленты являются полупроводниками, как и бислойный графен в электрическом и магнитном полях.

Ранее в работах [1–3] было обращено внимание на возможность создания нового класса бислойных графеновых структур с отверстиями (BGNM – bilayer graphene nanomesh), края которых замкнуты. BGNM не имеют на краях отверстий атомов с оборванными связями, которые химически активны и взаимодействуют с окружающей средой, а также отсутствует рассеяние электронов на краях отверстий, которое значительно снижает подвижность носителей заряда в однослойных графеновых наносетках (GNM). Важно отметить, что недавно было получено экспериментальное подтверждение формирования в биграфене подобных «замкнутых» отверстий [4, 5].

Данная работа посвящена наносеткам на основе бислойного графена при угле поворота слоев одного относительно другого Θ = 30°, поскольку ранее было предсказано [6] и экспериментально показано существование устойчивых биграфенов с углами Муара вблизи 30° [7]. Однако в любых по упаковке биграфенах ширина запрещенной зоны мала $E_g < 100$ мэВ. Поэтому мы исследуем особенности перфорированных с «замкнутыми» отверстиями структур на основе такого биграфена, предполагая обнаружить среди них полупроводники с большей щелью ($E_g > 100$ мэВ).

Аналитическое исследование существующих идеальных и соразмерных по атомной структуре ($d_{C\text{-}C} = 1.42$ Å) бислоев [8] показало, что для угла $\Theta \approx 30°$ не существует суперячеек Муара, содержащих менее $\sim 10^5$ атомов. Для суперячейки с N = 140452 атомов существует соразмерный бислой с углом Муара Θ = 30 ± 0.0008°. В реальных биграфенах длины связей между атомами чуть варьируются в пределах ±0.001 Å. Учитывая эти результаты, основой для рассматриваемых в данной работе структур был выбран Муар Θ = 30° с периодом решетки $a_M = 8.85$ Å и количеством атомов углерода в ячейке N = 52, а также $d_{C\text{-}C} = 1.419 \pm 0.001$ Å.

Расчеты атомной структуры, электронных спектров, намагниченности рассматриваемых ниже наносеток осуществлялись методом DFT в программном пакете SIESTA [9] в приближении LDA с учетом спинового распределения.

Наиболее симметричные отверстия, в которых граничные атомы из одного слоя стоят практически под атомами другого, имеют приблизительно круглую форму. Наименьшее из них образуется при удалении 12 атомов углерода (двух шестичленных атомных циклов) из каждого слоя и последующим соединением краевых парных атомов (рис. 1а). Они в рассматриваемом случае образуют внутреннюю торообразную область r1 отверстия из 12 примыкающих друг к другу гексагонов. При периодическом расположении таких отверстий в биграфене с параметром Муара, равным $2a_M = 17.70$ Å, образуется наносетка 30°BGNMr1, элементарная ячейка, которой содержит N = 184 атома углерода (рис. 1а). Электронные спектры показывают наличие двух пересечений ветвей спектра на уровне Ферми. Отметим, что при разделении слоев бислойной наносетки получаются монослойные GNM с индексами (6,2; −2,8) и (−2,8;6,2) (обозначения [10]), которые являются полуметаллами с пересечением ветвей на уровне Ферми в точке K. Спектр 30°BGNMr1 имеет два пересечения на уровне Ферми. Смещение пересечений связано с различной

ориентацией слоев, которое приводит к понижению симметрии монослойной GNM. Важно отметить, что в такой сетке 30°BGNMr1 остаются достаточно большие области плоского графена, благодаря которым сохраняются пересечения в двух точках уровня Ферми. Но выше его в зоне проводимости существует щель $E_g = 0.39$ эВ. При дальнейшем увеличении отверстий при удалении еще по 12 атомов из каждого слоя увеличивается количество связей между слоями по сравнению с прежней ячейкой 30°BGNMr1, что приводит к формированию более «вздутой» структуры из Y-соединений фрагментов своеобразных нанотруб и уменьшению параметра решетки до $l = 17.59$ Å. В такой наносетке доля квазиплоских графеновых участков минимальна. Симметрия структуры 30°BGNMr2 остается прежней, поэтому в электронном спектре сохраняются два пересечения уровня Ферми. Однако спектр значительно отличается от спектра сетки 30°BGNMr1 с наименьшими отверстиями (рис. 1b) – в нем происходит увеличение количества ветвей в зоне проводимости, а в валентной зоне возникает щель $E_g = 0.50$ эВ.

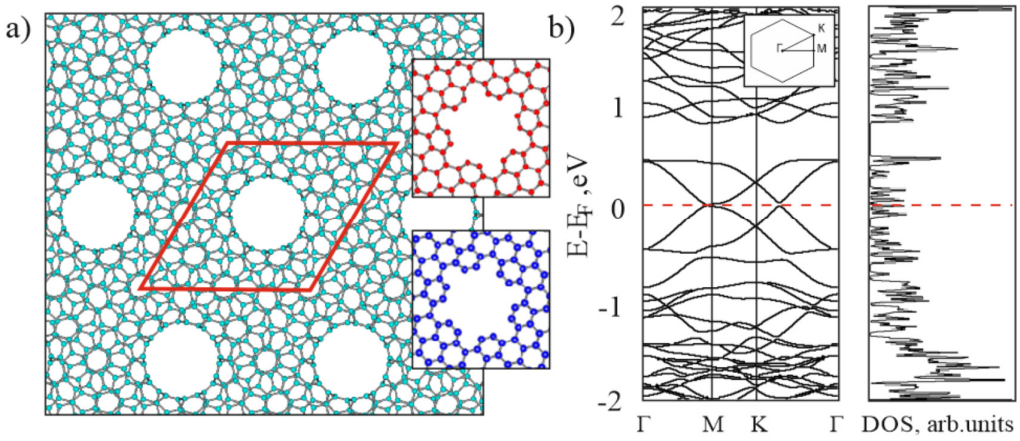


Рис. 1. Перфорированные муаровые Θ = 30° биграфены с круглыми отверстиями r1,
их электронные спектры для главных направлений зоны Бриллюэна и плотности электронных состояний (DOS).
На вставках показаны фрагменты верхнего и нижнего слоев, параллелограмм обозначает расчетную ячейку,
штриховая линия – уровень Ферми

Далее была рассмотрена наносетка с треугольными отверстиями 30°BGNMt1 (рис. 2a). Суперячейка структуры из 164 атомов углерода была получена путем вырезания 44 атомов из суперячейки бислойного графена с параметром $l = 17.71$ Å. После оптимизации ее параметр стал 17.49 Å за счет «вспухания» графеновых областей между отверстиями при замыкании их краевых атомов. Электронный спектр наносетки 30°BGNMt1 содержит запрещенную зону $E_g = 0.15$ эВ (рис. 2b), как и следовало ожидать из-за понижения в ней симметрии относительно симметрии графена. Отметим, что монослойные сетки с треугольными отверстиями являются магнитными, поскольку согласно теории Либа [11], полный магнитный момент структуры $M = N_A - N_B$ не равен нулю из-за неравенства атомных спинов $N_{A(B)}$ в графеновых подрешетках A и B [12]. В структуре 30°BGNMt1 суммарный магнитный момент оказался равен нулю: полное число спинов $N_A = N_B$ – в наносетке произошла перестройка магнитных подсистем «треугольно-дырочных» моносеток GNMt1 (см. вставки на рис. 2) при их повороте на угол муара 30° и соединении атомов по краям отверстий. Расчет несвязанной двуслойной наносетки с атомами водорода на краях треугольных отверстий также показал, что полный магнитный момент равен нулю.

Таким образом, мы рассмотрели примеры нового класса муаровых 30°-ных биграфеновых наноструктур с различными формами и размерами отверстий с замкнутыми границами. Эти структуры являются многосвязанными системами из полностью sp^2-гибридизованных углеродных атомов с присущими им особенностями в электронных спектрах. Плотности электронных состояний 30°BGNM сеток имеют пики в широком диапазоне энергий, что является важным для их эффективного использования в фотовольтаике и оптоэлектронике. Было показано, что понижение симметрии структуры приводит к появлению щели в электронном спектре. В частности, сетка 30°BGNMt1 обладает запрещенной зоной $E_g = 0.15$ эВ. Наносетки с

треугольными «замкнутыми» отверстиями оказались немагнитными в отличие от магнитных GNMt1 с той же формой отверстий.

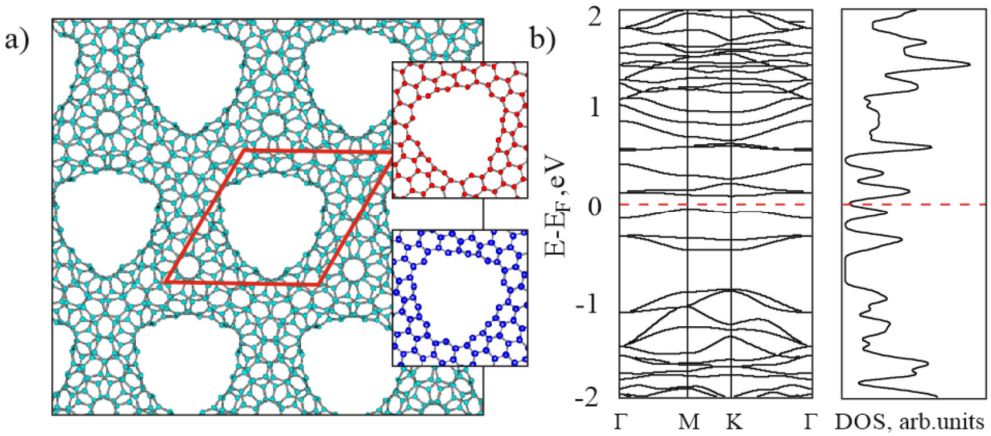


Рис. 2. Наносетка с треугольными отверстиями 30°BNMt1 (a),
ее электронный спектр и плотность состояний (b).
Параллелограмм обозначает расчетную ячейку, штриховая линия – уровень Ферми.
На вставке – атомные структуры разделенных слоев

*Работа выполнена в рамках проекта РФФИ № 17-02-01095 с использованием ресурсов суперкомпьютерного комплекса МГУ имени М.В. Ломоносова [13**Ошибка! Источник ссылки не найден.**] и межведомственного суперкомпьютерного центра РАН.*

ЛИТЕРАТУРА

1. **Chernozatonskii L., Demin V., Artyukh A.** JETP Lett. 2014. V. 99. N 5. P. 309–314.
2. **Kvashnin D.G.**, **Vancsó P., Antipina L.Y. et al.** Nano Res. 2015. V. 8. N 4. P. 1250–1258.
3. **Chernozatonskii L., Demin V., Lambin P.** Phys. Chem. Chem. Phys. 2016. V. 18. N 39. P. 27432–27441.
4. **He K., Robertson A.W., Gong C. et al.** Nanoscale. 2015. V. 7. N 27. P. 11602–11610.
5. **Chernozatonskii L.A., Demin V.A., Kano E. et al.** Graphene Week-2017. Abstract book. Athens, Greece. 2017. P. 444–469.
6. **Campanera J.M., Savini G., Suarez-Martinez I. et al.** Phys. Rev. B. 2007. V. 75. P. 235449.
7. **Hass J., Varchon F., Millán-Otoya J.E. et al.** Phys. Rev. Lett. 2008. V. 100. P. 125504.
8. **Shallcross S., Sharma S., Pankratov O.A.** Phys. Rev. Lett. 2008. V. 101. N 5. P. 056803.
9. **Soler J.M., Artacho E., Gale J.D. et al.** J. Physics: Cond. Mat. 2002. V. 14. P. 2745–2779.
10. **Dvorak M., Oswald W., Wu Z.** Sci. Rep. 2013. V. 3. Article number: 2289.
11. **Lieb H.** Phys. Rev. Lett. 1989. V. 62. P. 1927.
12. **Sorokin P.B., Chernozatonskii L.A.** Physics-Uspekhi. 2013. V. 56. N 2. P. 105–122.
13. **Воеводин Вл.В., Жуматий С.А., Соболев С.И. и др.** Открытые системы. СУБД. 2012. № 7. С. 36–39.

ХАРАКТЕРИЗАЦИЯ ЛЕГИРОВАННЫХ БОРОМ АЛМАЗОВ КОМБИНАЦИОННЫМ РАССЕЯНИЕМ СВЕТА НА КОЛЕБАТЕЛЬНЫХ И ЭЛЕКТРОННЫХ СОСТОЯНИЯХ

Денисов В.Н.[1–3], Маврин Б.Н.[2], Кириченко А.Н.[1], Денисов В.В.[1, 3], Поляков С.Н.[1], Кузнецов М.С.[1], Терентьев С.А.[1], Бланк В.Д.[1, 3]

[1]Технологический институт сверхтвердых и новых углеродных материалов, Москва, Троицк
[2]Институт спектроскопии РАН, Москва, Троицк
[3]Московский физико-технический институт (государственный университет), Долгопрудный

denisovvn@tisnum.ru

Алмаз принадлежит к пространственной группе O_h^7 с двумя атомами в примитивной ячейке, что приводит к трем акустическим (F_{1u}) и трем оптическим (F_{2g}) фононным дисперсионным ветвям в зоне Бриллюэна (рис. 1E). Трижды вырожденная мода F_{2g} с частотой 1332 см$^{-1}$ в центре зоны (Г) активна в комбинационном рассеянии света (КРС). При легировании алмаза бором до концентраций ~10^{18} см$^{-3}$ один атом бора замещает атом углерода, нарушая правила отбора по волновому вектору $q = 0$. Таким образом, точечные дефекты вызывают активность в КРС особенностей фононной плотности состояний вблизи границы зоны (рис. 1D и E). Как видно из рис. 1, полосы КРС 588 и 1042 см$^{-1}$ симметрии F_{2g} соответствуют поперечным (TA) и продольным (LA) акустическим фононным ветвям и отражают особенности фононной плотности состояний кристаллической решетки алмаза. Полоса КРС 890 см$^{-1}$ симметрии A_{1g} относится к квазилокальному колебанию бора в решетке алмаза и называется резонансной модой (RM). В отличие от мод TA и LA она изменяет свою частоту в зависимости от степени легирования бором алмазов. Поляризованные спектры КРС алмазов, легированных бором до концентраций ~10^{18} см$^{-3}$, соответствуют правилам отбора точечной группы O_h.

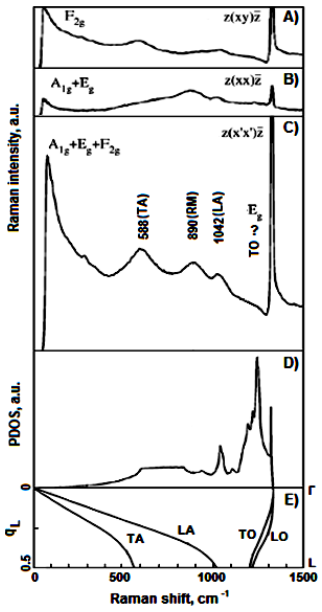


Рис. 1. Поляризованные спектры КРС алмаза с концентрацией бора 4×10^{18} см$^{-3}$ (A–C).
Плотность фононных состояний алмаза (D).
Фононные дисперсионные кривые алмаза вдоль Λ направления зоны Бриллюэна $q_L = (2\pi/a)$ (½, ½, ½),
где q – волновой вектор фонона; a – постоянная кристаллической решётки алмаза (E)

Отношения коэффициентов поглощения α в легированных бором алмазах для лазерных длин волн 514 и 257 нм составляют $\alpha_{514}/\alpha_{257} \approx 2\div3$ для слаболегированных алмазов, $\alpha_{514}/\alpha_{257} \approx 5\div8$ для

среднелегированных алмазов и $\alpha_{514}/\alpha_{257} \approx 20 \div 25$ для сильнолегированных алмазов. Вследствие различия коэффициентов поглощения КРС является резонансным на длине волны 514 нм и нерезонансным на 257 нм, что позволяет отделить спектры КРС, полученные от поверхности борных алмазов от спектров из их объема. Эволюция колебательных спектров КРС (001) пластин легированных бором алмазов с ростом уровня легирования показана на рис. 2A и 2B.

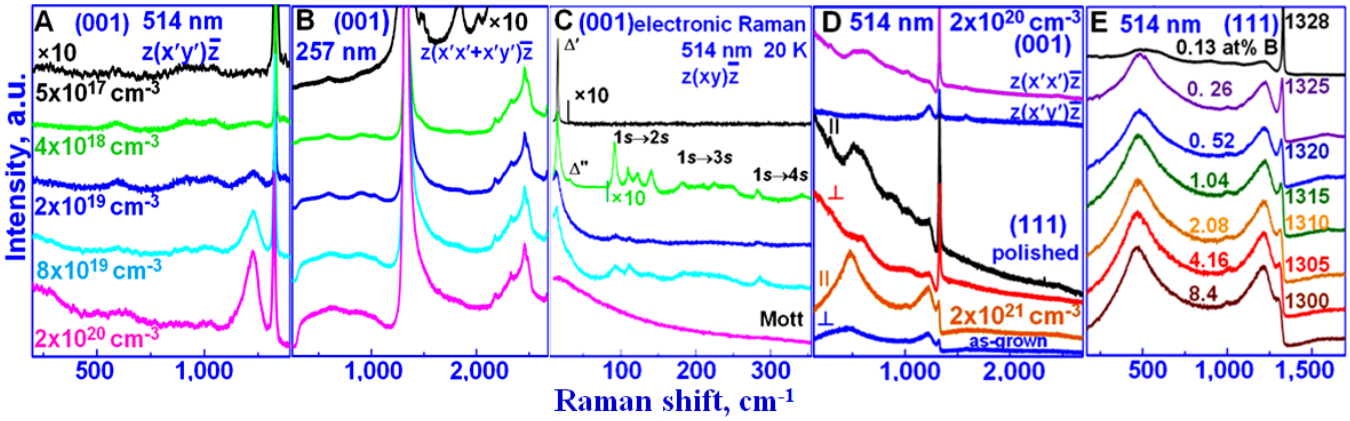


Рис. 2. Колебательные (A, B, D, E) и электронные (C) спектры КРС легированных бором алмазов.
A) Эволюция колебательных спектров КРС (001) пластин борных алмазов с ростом уровня легирования в геометрии рассеяния назад вдоль z||[001]. Падающее лазерное излучение с длиной волны 514 нм поляризовано вдоль x′||[110] и рассеянный свет анализируется вдоль y′||[1$\bar{1}$ 0].
Спектры КРС нормированы по интегральной интенсивности линии 1332 см$^{-1}$.
B) Эволюция колебательных деполяризованных спектров КРС, возбуждаемых лазером с длиной волны 257 нм, тех же (001) пластин. Спектры КРС нормированы по интенсивности второго порядка алмаза, чтобы учесть уменьшение рассеивающего объема с ростом уровня легирования.
C) Эволюция электронных спектров КРС тех же (001) пластин при температуре ~20 K.
D) Спектры КРС (001) пластин в геометриях рассеяния $z(x'x')\bar{z}$, $z(x'y')\bar{z}$ и (111) пластин с ростовой и полированной поверхностями.
E) Зависимость спектров резонансного КРС (111) ростовых поверхностей борных алмазов от концентрации бора

Как видно из этих спектров, интегральные интенсивности наведенных дефектами полос 588, 890 и 1042 см$^{-1}$ растут линейно с ростом концентрации бора от 5×10^{17} см$^{-3}$ до 4×10^{18} см$^{-3}$ и практически не меняются в диапазоне концентраций бора от 4×10^{18} см$^{-3}$ до 2×10^{20} см$^{-3}$. Это означает, что одиночные атомы бора не входят в решётку алмаза из-за её сильного упругого напряжения, препятствуя росту кристалла алмаза. С ростом концентраций от ~10^{18} см$^{-3}$, уже два атома бора замещают два атом углерода в элементарной ячейке, смещаясь навстречу друг другу вдоль [111] направления (рис. 3) и обеспечивая релаксацию упругого напряжения кристаллической решётки. При этом кубическая ABCABC последовательность упаковки атомов углерода в решетке алмаза изменяется на гексагональную CACA последовательность с изменением симметрии одиночного дефекта O_h на симметрию D_{6h} в случае замещения углеродов двумя атомами бора, формируя шестиугольники с двойным атомным слоем, названные B-C нанолистами [1]. Действительно, новая широкая КРС полоса 1230 см$^{-1}$ появляется в $z(x'y')\bar{z}$ геометрии рассеяния назад и её интегральная интенсивность линейно возрастает с ростом концентрации бора от 4×10^{18} см$^{-3}$ до 2×10^{20} см$^{-3}$ (рис. 2A). Другая новая КРС полоса 480 см$^{-1}$ появляется одновременно с полосой 1230 см$^{-1}$ в $z(x'x')\bar{z}$ геометрии рассеяния назад (рис. 2D). Поляризационные свойства этих полос однозначно соответствуют правилам отбора точечной группы D_{6h}. Мы относим полосы 480 и 1230 см$^{-1}$ к поперечной акустической и оптической ветвям плотности состояний B-C нанолистов. Эти полосы наблюдались только в спектрах резонансного КРС, обусловленного поглощением B-C нанолистами возбуждающего излучения с длиной волны 514 нм.

Эволюция электронных спектров КРС борных алмазов на чётных акцепторных состояниях с ростом уровня легирования показана на рис. 2C. Электронные переходы $1s \rightarrow ns$ между основным

1*s* и возбужденными ns акцепторными состояниями возникают после образования B-C нанолистов при концентрации бора от ~4×10^{18} см$^{-3}$ одновременно с появлением полос 480 и 1230 см$^{-1}$. Вследствие спин-орбитальных расщеплений 1*s* и n*s* акцепторных состояний, величина которых растет линейно с ростом главного квантового числа *n* от 2 до 8 мэВ [2], в спектрах наблюдаются по четыре полосы в 1*s* → 2*s* и 1*s* → 3*s*, только две полосы в 1*s* → 4*s* и отсутствие полос в 1*s* → 5*s* электронных переходах. Схема энергетических уровней акцепторных состояний бора в легированных бором алмазах, где Δ, Δ′–Δ′′′′ спин-орбитальные расщепления валентной зоны и n*s* акцепторных состояний и 1*s* → n*s* электронные переходы, представлена на рис. 4. Отсутствие электронного перехода $1s(p_{3/2}) \rightarrow 4s(p_{3/2})$, вызванное слиянием уровня валентной зоны $p_{3/2}$ с акцепторным состоянием бора $4s(p_{3/2})$, однозначно указывает на формирование нового неглубокого акцепторного уровня ~37 мэВ, связанного с B-C нанолистами. По аналогии, отсутствие $1s(p_{3/2}) \rightarrow 4s(p_{1/2})$ электронного перехода определяет энергию уровня валентной зоны $p_{1/2}$ ~43 мэВ, и спин-орбитальное расщепление валентной зоны алмаза $\Delta \approx 6$ мэВ. С ростом концентраций бора от ~4×10^{18} см$^{-3}$, полосы электронных переходов уширяются из-за делокализации акцепторных состояний и их интенсивности растут. Наконец, в B-C нанолистах, переходящие в B-C бислои при концентрации бора 2×10^{20} см$^{-3}$, происходит переход Мотта (полупроводник-металл), когда акцепторные состояния бора сливаются с валентной зоной и электронные переходы 1*s* → n*s* больше не наблюдаются.

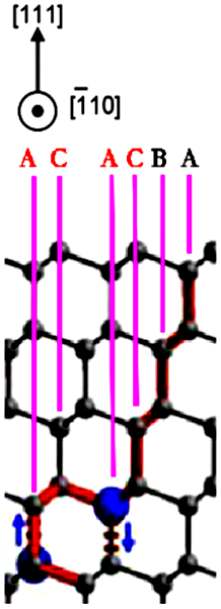


Рис. 3. Кубическая и гексагональная последовательности упаковки в структуре борного алмаза

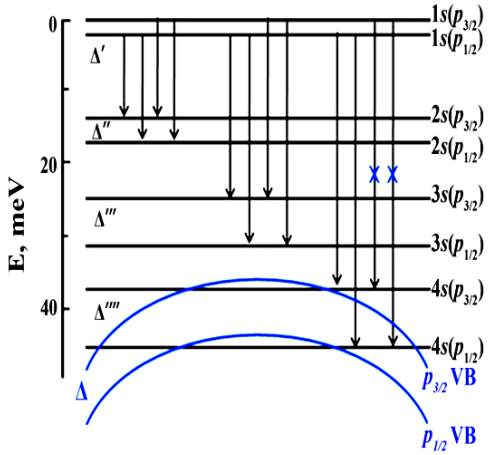


Рис. 4. Схема энергетических уровней акцепторных состояний бора в легированных бором алмазах

Спектры резонансного КРС (111) ростовых и полированных поверхностей борных алмазов сильно отличаются из-за значительно большей концентрации бора (~ в 10÷50 раз) в ростовых поверхностях по сравнению с концентрацией бора в полированных поверхностях, отражающих объёмные свойства алмаза (рис. 2D). Рис. 2E показывает зависимость спектров резонансного КРС (111) ростовых поверхностей борных алмазов от концентрации бора в них. С ростом концентрации бора от 0.13 атомных % (2×10^{20} $см^{-3}$) до ~8 атомных % в основном наблюдаются спектры КРС B-C бислоёв, а вклад спектров борных алмазов уменьшается. Сдвиги алмазной линии от 1328 до 1300 $см^{-1}$ с шагом ~5 $см^{-1}$ и уменьшение её интенсивности, наблюдаемые в этих спектрах, объясняются уменьшением расстояния между B-C бислоями от 43 Å до 6,18 Å [1]. Положение алмазной линии 1310 и 1305 $см^{-1}$ может служить индикатором сверхпроводящих переходов с температурами T_c ~2 и T_c ~4 K, соответственно, происходящих только в (111) ростовых поверхностях борных алмазов.

ЛИТЕРАТУРА

1. **Polyakov S.N., Denisov V.N., Mavrin B.N. et al.** Nanoscale Research Letters. 2016. V. 11. P. 11–19.
2. **Denisov V.N., Mavrin B.N., Polyakov S.N. et al.** Physics Letters A. 2012. V. 376. P. 2812–2815.

ВЛИЯНИЕ РАЗМЕРНОГО ИЗНОСА ШЛИФОВАЛЬНОГО КРУГА НА ПЛОСКОСТНОСТЬ АЛМАЗНЫХ ПЛАСТИН

Дигуров Р.В., Доронин М.А., Тереньтев С.А.

Технологический институт сверхтвердых и новых углеродных материалов, Москва, Троицк

roman.digurov@yandex.ru

В силу своих уникальных свойств алмаз активно используется в элементах оптики для мощных источников рентгеновского, синхротронного и лазерного излучения [1]. При этом повышенные требования предъявляются не только к их структурному совершенству, но и к отсутствию искажений поверхности.

Эффективным способом обработки алмаза является механическое шлифование. Однако в процессе работы шлифовальный круг претерпевает неравномерный размерный износ, приводящий к появлению волнистости на рабочей поверхности [2]. Это отклонение снижает точность обработки и вызывает волнистость на шлифованном образце, что приводит к нарушению плоскостности поверхности алмазной пластины. Кроме этого, повышается вероятность появления трещин из-за локального перегрева при неравномерном контакте пластины с обрабатывающей поверхностью шлифовального круга.

Исходя из вышесказанного, целью нашей работы является: определение влияния размерного износа шлифовального круга на рельеф алмазных пластин, влияния направления механического шлифования на формирование поверхностного рельефа, определение критерия стойкости круга.

Исследование проведено на алмазных пластинах, выращенных путем химического осаждения из газовой фазы (CVD). Образцы были обработаны методом механического абразивного шлифования. С этой целью использовался круг с зернистостью микропорошка АСМ 10/7. Шлифование было проведено с помощью автоматической системы Dialit ProTable. Вся область обработки круга разделена на три зоны: верхнюю – А, нижнюю – В и среднюю – С, представленных на рис. 1. Каждый из образцов был обработан в одной из трех зон.

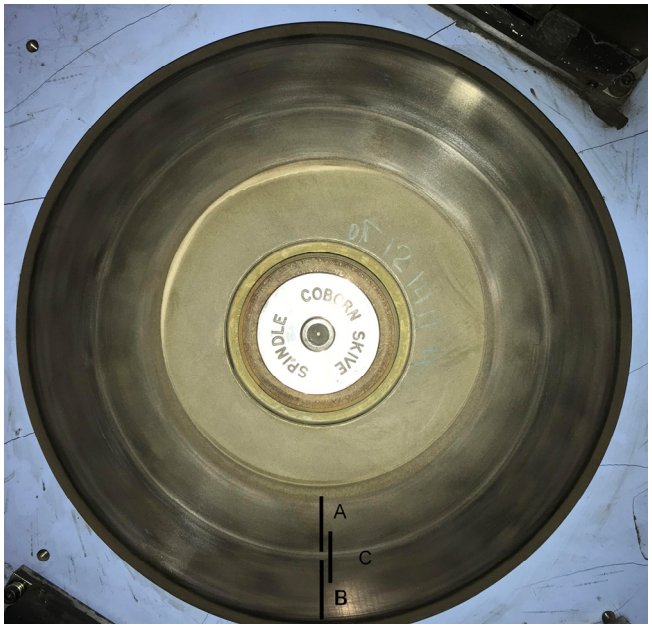


Рис. 1. Шлифовальный круг с указанными зонами обработки

После шлифования была проведена оценка поверхности абразивного круга с помощью профилометра. Для сравнения на рис. 2 представлены профили нового, ранее не используемого в работе, и изношенного кругов.

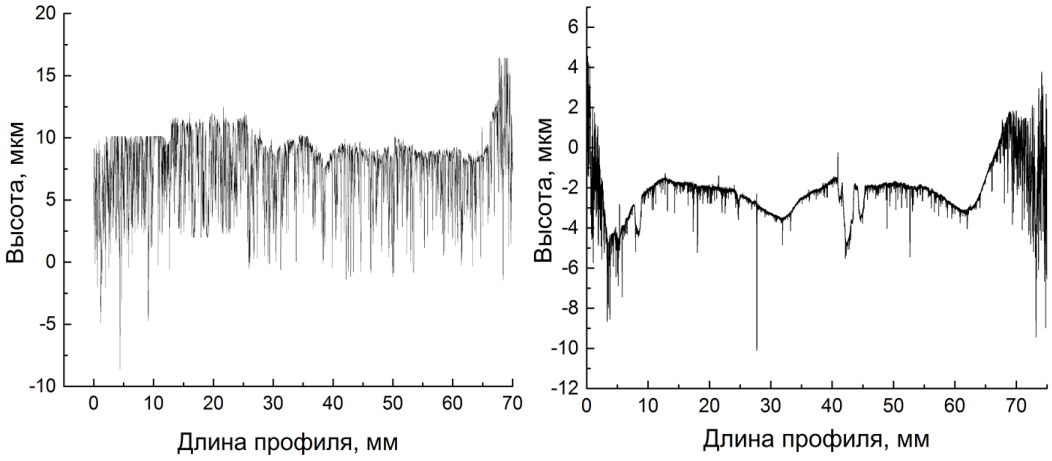


Рис. 2. Профили шлифовальных кругов.
Слева – профиль нового круга, справа – профиль круга с размерным износом

Исследование поверхности алмазных пластин было проведено с помощью интерференционного микроскопа Zygo NewView 5000. Результаты приведены на рис. 3.

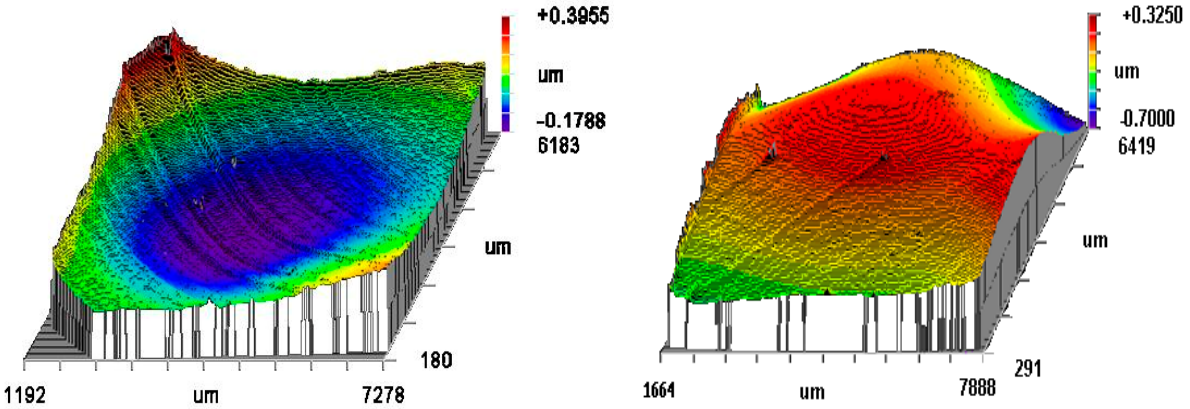


Рис. 3. Трехмерное представление рельефа поверхности алмазных пластин.
Слева – образец, обработанный на зоне С; справа – образец, обработанный на зоне А

Таким образом, в результате проведенного исследования установлено, что существует влияние размерного износа шлифовального круга на плоскостность алмазных пластин. Это демонстрирует рельеф обработанных на разных зонах алмазных образцов.

ЛИТЕРАТУРА

1. **Polyakov S.N., Denisov V.N., Kuzmin N.V. et al.** Diamond Relat. Mater. 2011. V. 20. N 5–6. P. 726–728.
2. **Резников А.Н.** Абразивная и алмазная обработка материалов: справочник. М.: Машиностроение. 1997. С. 152.
3. **Leach R.** Optical Measurement of Surface Topography. Berlin: Springer-Verlag. 2011. P. 90.

ОКИСЛИТЕЛЬНОЕ НАНОСТРУКТУРИРОВАНИЕ ТОНКИХ ПЛЕНОК КАМЕННОУГОЛЬНОГО ПЕКА

Дмитриев А.В., Кульницкий Б.А.

Челябинский государственный университет, Челябинск
Технологический институт сверхтвердых и новых углеродных материалов, Москва, Троицк

avdm@yandex.ru

Среднетемпературный каменноугольный пек окисляют для укрупнения молекул и увеличения температуры размягчения. В коксохимической промышленности используют барботаж расплава пека, для изготовления функциональных материалов используют диспергирование с получением после окисления волокон или тонких порошков микронных размеров. Еще более тонкое диспергирование достигается при распределении расплава пека по поверхности пенографита при получении самоспекающегося материала, по плотности и механическим свойствам подобного конструкционному графиту [1].

При подготовке шихты для получения самоспекающегося материала расплавленный каменноугольный пек смешивают с пенографитом. Расплавленный пек под действием сил поверхностного натяжения самопроизвольно тонкими слоями равной толщины покрывает поверхность стенок пузырьков пенографита. Толщина пленок пека с каждой из сторон стенки пузырьков обратно пропорциональна общей поверхности пенографита и при 8 % весовых пенографита составляет ~40 нм. Окисление при низких температурах приводит к полимеризации и отверждению пека в пленках. После сжатия при прессовании заготовок утолщенные окисленным пеком стенки пузырьков пенографита слипаются, и в результате обжига спекаются с образованием прочного слоистого неграфитируемого материала заготовок. Из спрессованных и термообработанных заготовок отбирали образцы для исследований.

По виду дифрактограммы материал спрессованных заготовок двухфазный, линия 002 имеет четкий пик фазы пенографита и сливающийся с фоном максимум от окисленного пека (рис. 1).

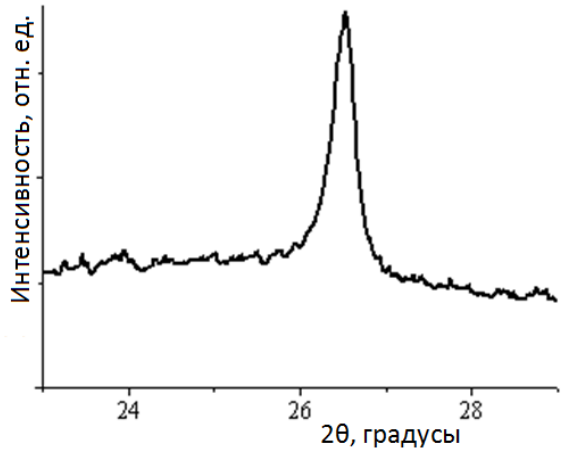


Рис. 1. Линия 002 материала спрессованных заготовок

Размеры ОКР определены по обычной методике и с использованием поправки на влияние пластинчатой формы частиц. При расчетах использовали формулу $ОКР = \frac{A\lambda_{Cu}}{H_{FWHM}\cos\theta}$, где H_{FWHM} – ширина линии на половине высоты максимума; θ – угол дифракции; A – постоянная, зависящая от формы частиц; λ_{Cu} – длина волны рентгеновского излучения при использовании медного анода. По условиям съемки λ_{Cu} длина волны составляла 0.1539 нм, $\cos\theta$ равен 0.974. Полуширину линии определяли на выделенном, на дифрактограмме после аппроксимации пике

линии 002. Величина *A* считается равной 0,89 для поликристаллического графита, эта величина приводится в справочниках. Для графитированного материала величина ОКР пенографита, определенная по уширению линии 002, составляет 17.3 нм. Толщина стенок пузырьков пенографита, определенная интегральным методом, составляет 5.3 нм [2], и поправка относительно *A* составляет 3.26. По стандартной методике размер ОКР составляет 0.9 нм, с поправкой на форму частиц 0.2 нм. Без поправки в окисленном пеке есть кристаллически упорядоченная трехслойная слоистость, с учетом поправки она отсутствует.

При исследовании на просвет установлено наноструктурирование пека (рис. 2а, б). Объем слоев окисленного пека заполнен плотно упакованными онионоподобными многослойными частицами, на поверхности выделена слоистость, отнесенная к результату отложения из газовой фазы. Можно полагать, что при окислительной подготовке шихтового материала происходит отложение на поверхности выделенных из объема слоев летучих. В результате на поверхности образуется сплошное тонкое слоистое покрытие, поверх которого выделяются отдельные наночастицы. Наночастицы имеют вид отдельных онионов, вытянутых вдоль поверхности, а также достаточно длинных нанотрубок. Размер онионоподобных образований составляет до 20 нм в поперечнике, длина нанотрубки достигает 50 нм. Поверхностная слоистость имеет толщину до 10 слоев, что составляет до 10 % от объема пека. Процесс роста наночастиц остановлен при окончании времени окислительной обработки при подготовке шихтового материала. Онионоподобные образования в объеме слоев пека свидетельствуют, что окислительная полимеризация летучих с образованием поверхностных отложений не препятствует процессу окисления и полимеризации многокольчатых макромолекул внутри слоев пека.

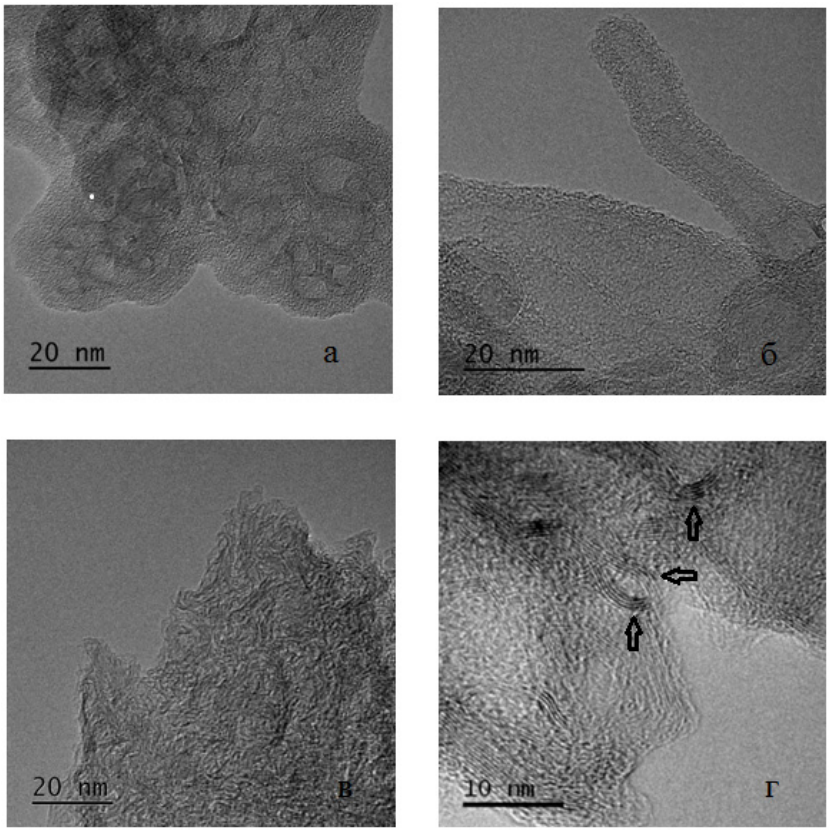


Рис. 2. Наноструктурирование в слоях окисленного пека (а), прослойке переотложения (б), в материале после обжига (в) и графитации (г).
Стрелками показаны онионоподобные структуры в графитированном материале

Поверхностная слоистость состоит из двух слоев, различных по характеру упаковки многокольчатых молекул, эти слои приблизительно равной толщины. Внешний слой состоит из разупорядоченных молекул, внутренний имеет параллельную слоистую структуру. Наночастицы

на поверхности также имеют внутреннюю и внешнюю слоистость, включая внешний слой с неупорядоченной структурой. Внутренняя слоистость наночастиц имеет отдельные однослойные оболочки. У более крупных частиц структура более сложная, что указывает на процесс роста наночастиц. Выделяются расширенное основание с разомкнутой слоистостью и фуллереноподобным заполнением. Отходящая от основания конусная часть переходит в цилиндрическую, от нее отходит через небольшое второе конусное утоньшение растущая нанотрубка с шапочкой на конце. Внутри широкой конусной части и примыкающей к ней цилиндрической части выделены внутренние однослойные оболочки. Можно полагать, рост обеспечивается притоком многокольчатых молекул через неупорядоченную структуру в основании нанотрубки. Расстояния между слоями молекул практически одинаковы в наноструктурах окисленного пека и в отложениях (табл.).

Таблица

Межслоевое расстояние в элементах наноструктурированности

Элемент структуры	Число слоев	Межслоевое расстояние, нм
Онионоподобные структуры пека	9–18	0.359
Внутренние слои прослойки на пеке	5	0.358
Внутренние слои стенки нанотрубки	6	0.358
Стенка пузырька пенографита	10–13	0.3354

После обжига онионоподобные структуры в составе пекового кокса практически отсутствуют (см. рис. 2в). Их замещают глобулярные образования, в них слоистость, характерная для онионоподобных структур замкнутого типа, отсутствует [3]. Такая структура подобна фуллереноподобной структуре стеклоуглерода. Возможно, это связано с индивидуальной дефектностью образованных при коксовании графитоподобных слоев, что соответствует локальному характеру процессов деструкции. После графитации, стабилизирующей структуру материала, в нем выделены многослойные плавно изогнутые упаковки, соответствующие фрагментам овальных по форме онионоподоных структур (см. рис. 2г).

В ископаемых смолах онионоподобные структуры не выявлены, в шунгите они выявлены в виде фрагментов онионоподобных структур и включают до 10 плавно искривленных слоев [4]. По размерам наночастиц структуры в шунгите соответствуют графитированному материалу на основе каменноугольного пека, окисленного в тонких слоях на поверхности пенографита. Графитация в промышленных условиях приводит к стабилизации структуры углеродных материалов, и шунгит во многом подобен коксу из окисленного пека со стабилизированной в результате графитации структурой. Явно онионоподобные структуры окисленного пека после коксования не наследуются, так как при обжиге пек размягчается, о чем свидетельствует спекание с образованием прочного материала обожженных заготовок. Также деструкция при обжиге протекает с локальными разрывами химических связей и образованием на месте областей со слоистой упаковкой многокольчатых молекул искаженных графитоподобных слоев в составе глобулярных структур. В ходе последующей графитации из глобулярных структур пекового кокса, можно полагать, образуются многослойные фрагментированные онионоподобные структуры. Также при обжиге в коксе образуются участки с фуллереноподобной структурой, и она сохраняется после графитации.

ЛИТЕРАТУРА

1. **Дмитриев А.В.** Патент РФ № 2134656. 1999.
2. **Дмитриев А.В.** Химия Твердого Топлива. 2013. № 6. С. 54–58.
3. **Дмитриев А.В., Кульницкий Б.А.** Вестник ЮУрГУ. Серия «Металлургия». 2016. Т. 16. № 1. С. 149–156.
4. **Kovalevski V.V., Buseck P.R., Cowley J.M.** Carbon. 2001. V. 39. N 2. P. 243–256.

ГРАФЕНОВЫЙ МАТЕРИАЛ И ЕГО СВОЙСТВА

Драчев А.И.[1], Поташев С.И.[2], Попова Н.А.[1], Степанов Г.В.[1], Стороженко П.А.[1]

[1]АО «Государственный научно-исследовательский институт химии и технологии элементоорганических соединений», Москва
[2]Институт ядерных исследований РАН, Москва

nano-tech@mail.ru

Синтезирован графеновый материал, состоящий из переплетенных между собой графеновых микротрубок [1–3]. Графеновые замкнутые микротрубки (рис. 1 и 2), имеют диаметр от 1 до 3 мкм, а длину более 1000 мкм.

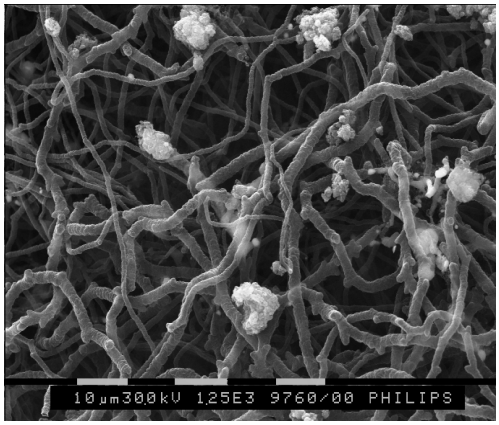


Рис. 1. Электронная микрофотография волокнистых графеновых структур

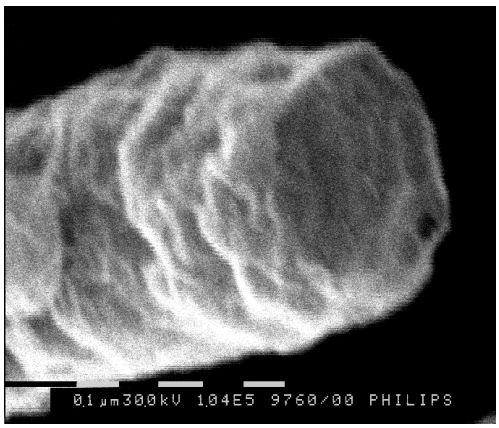


Рис. 2. Электронная микрофотография графеновой микротрубки

Прекурсором высокотемпературного синтеза графена служил полиакрилонитрил (ПАН), полученный методом суспензионной полимеризации, представляющий собой сополимер нитрила акриловой кислоты и метилового эфира акриловой кислоты в соотношении 97,5 : 2,5. Предварительно порошок ПАН подвергали термической циклизации нагреванием в окислительной атмосфере при температуре 200–250 °С. Синтез графеновых структур происходил в процессе карбонизации циклизованного ПАН в течение 10 минут при 1500 °С в атмосфере инертного газа.

Синтезированный графеновый материал обладает высокой поглощательной способностью от 0,86 до 0,97 по отношению к электромагнитному излучению в широком интервале частот: от УФ до ИК излучения теплового диапазона (до 25 мкм) (рис. 3 и 4).

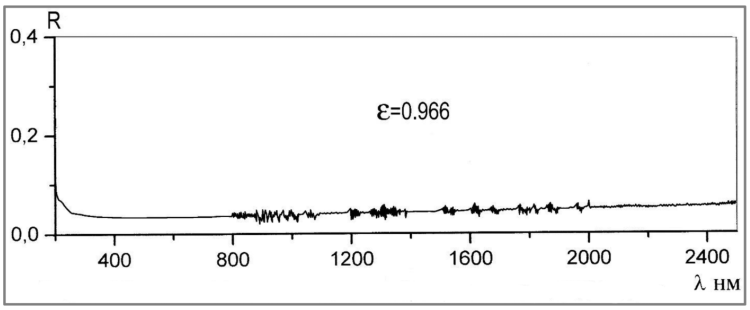


Рис. 3. Спектр коэффициента отражения образца графенового материала в диапазоне 200–2500 нм

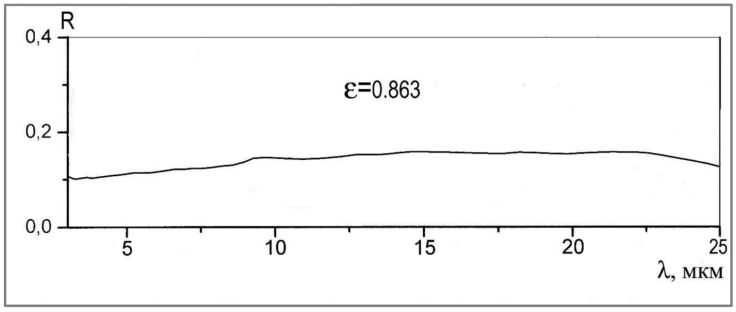


Рис. 4. Спектр коэффициента отражения образца графенового материала в диапазоне 3–25 мкм

Электропроводность графенового материала характеризуется заметной чувствительностью к составу и давлению газа (рис. 5).

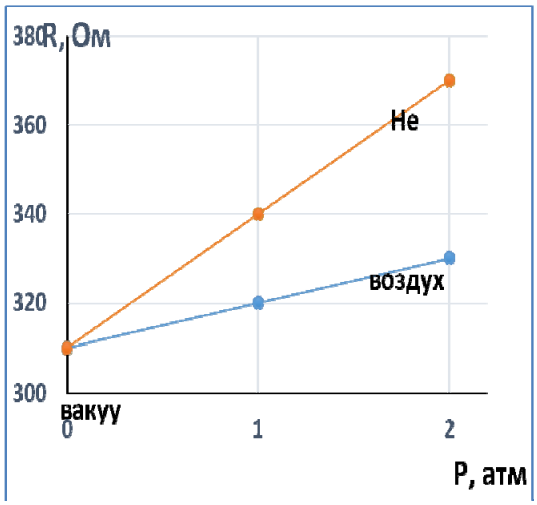


Рис. 5. Зависимость электропроводности графенового материала от давления газа в среде гелия и воздуха

ЛИТЕРАТУРА

1. **Попова Н.А., Степанов Г.В., Драчев А.И.** Патент РФ № 2611509. 2017.
2. **Попова Н.А., Драчев А.И, Степанов Г.В., Сидоров Р.А.** Композиты и наноструктуры. 2015. Т. 7. № 2. С. 115–120.
3. **Драчев А.И., Попова Н.А., Степанов Г.В.** Получение графеновых микротрубок при карбонизации полиакрилонитрила // Сб. тез. докл. 10-ой Междунар. конф. «Углерод: фундаментальные проблемы науки, материаловедение, технология». Москва, Троицк. 2016. С. 145–146.

СОРБЦИОННЫЕ СВОЙСТВА УГЛЕРОДНЫХ АДСОРБЕНТОВ ПО ОТНОШЕНИЮ К ИОНАМ ЖЕЛЕЗА (II)

Дударев В.И., Тимошенко Ю.С., Дударева Г.Н.

Иркутский национальный исследовательский технический университет, Иркутск

vdudarev@mail.ru

Повышение требований к качеству питьевой и технической воды, переход к использованию очищенных сточных вод в системах оборотного водоснабжения предприятий требует широкого применения различных физико-химических методов, обеспечивающих более полное удаление загрязнений, чем используемые традиционные методы. Среди методов глубокой очистки природных и сточных вод большое распространение получил сорбционный метод. Практика работы систем очистки воды показывает, что сорбционная обработка целесообразна именно как «финишная» операция после механической и других, более простых и дешевых видов очистки от грубодисперсных и коллоидных примесей. Сорбционный метод позволяет удалять разнообразные загрязнения практически до любой концентрации, в том числе до ПДК. При этом исключаются вторичные загрязнения, как это имеет место, например, при реагентных методах. Разнообразие состава различных СВ и условий их очистки, большое число факторов, влияющих на адсорбцию, отсутствие единого мнения о принципах выбора наилучших адсорбентов и правилах подготовки воды к адсорбционной очистке порождает большое разнообразие в организации процесса, в его технологическом оформлении [1].

Изучение адсорбционной способности углеродных адсорбентов по отношению к ионам железа (II) проводили по классической методике, основанной на получении и анализе изотерм адсорбции. В работе использовали углеродные адсорбенты на основе длиннопламенного угля АД 05-2, фракция −2+0,5 мм [2]. При подготовке модельных растворов учитывали, что количество ионов железа (II) в реальных сточных вод составляет от 5,0 до 120 мг/л. Предварительно провели опыты по определению оптимального значения pH в статических условиях. Навеску адсорбента 1 г помещали в раствор определенной концентрации соли Мора объемом 200 мл. Значение pH варьировали от 2 до 11, концентрацию металла – от 10 до 50 мг/л. Раствор перемешивали на механическом встряхивателе до установления адсорбционного равновесия. Время установления адсорбционного равновесия составило от 30 до 60 мин. Максимальная адсорбция железа (II) происходит в слабощелочной области pH (от 6,5 до 7,5), что имеет полезное практическое значение для производственных процессов, использующих методы нейтрализации сточных вод [3].

При оптимальных значениях pH методами переменных навесок и переменных концентраций были получены изотермы адсорбции ионов металла. Концентрацию ионов изменяли от 10 до 120 мг/л. Время контактирования адсорбента с растворами сульфата железа составляло до 24 ч. Значения величины статической адсорбционной емкости адсорбентов по железу (II) – 26,7 мг/г. Полученные изотермы адсорбции принадлежат к изотермам мономолекулярной адсорбции с высоким сродством извлекаемых ионов к углеродному адсорбенту. В области малых концентраций изотермы адсорбции удовлетворительно описываются уравнением Фрейндлиха $A = K \cdot C^{1/n}$. Результаты расчета: $K = 15{,}5$ и $n = 1{,}2$. Были вычислены значения констант Фрейндлиха при температурах 40 °С ($K = 9{,}32$; $n = 1{,}19$) и 60 °С ($K = 5{,}32$; $n = 1{,}07$). Данные свидетельствуют о том, что с ростом температуры K и n уменьшаются, и это может быть следствием экзотермичности процесса. С повышением температуры адсорбция металла на углеродных адсорбентах снижается. С увеличением емкости заполнения поверхности снижается и теплота адсорбции, что говорит об энергетической неоднородности поверхности углеродных адсорбентов. Вначале заполняются участки, имеющие большой адсорбционный потенциал, поэтому первые порции адсорбата поглощаются прочнее. Следует отметить, что адсорбционное выделение ионов металла из раствора идет предпочтительно по ионообменному типу с обменом

ионов металла из раствора на протоны в твердой фазе адсорбента, о чем свидетельствует понижение равновесного значения pH от 7,5 до 7,1.

Кинетические исследования показали, что адсорбционное взаимодействие в системе металлосодержащий раствор – углеродный адсорбент протекает достаточно интенсивно. Так, при исходной концентрации металл 10–15 мг/л за 30–45 мин достигается 80–90%-ная степень насыщения адсорбента. Лимитирующей стадией кинетики процесса адсорбции в изученных условиях, вероятно, является диффузия внутри гранул адсорбента, то есть процесс адсорбции реализуется в условиях «гелевой» кинетики и скорость адсорбции тормозится внутридиффузионными процессами.

Для повторного использования углеродного адсорбента на операции адсорбции желательно обеспечить глубокую десорбцию металлов – более чем 99,5 %. Свойства углеродных адсорбентов позволяют десорбировать металл разбавленными растворами минеральных кислот. В качестве элюентов использовали растворы соляной и серной кислот с разбавлением 1:10. С увеличением температуры с 20 до 50 и 95 °С степень десорбции значительно возрастает. Ионы железа (II) десорбируются почти полностью при 50 °С и 12-кратном колоночном объеме элюента. При 95 °С металл десорбируются полностью и соляной, и серной кислотами. Установлено, что десорбцию ионов железа (II) эффективнее проводить растворами соляной кислоты, нежели серной. Использование растворов 7%-ной соляной кислоты в процессе десорбции металла приводит к восстановлению адсорбционных свойств углеродных адсорбентов. Проведение 6 циклов адсорбция-десорбция в условиях, приближенных к промышленным, показало снижение адсорбционной активности адсорбентов на 3–5 %.

ЛИТЕРАТУРА

1. **Дударев В.И. и др.** Аналитический обзор методов очистки природных и технологических вод от марганца. Иркутск : изд-во ИрГТУ. 2013. 124 с.
2. **Дударев В.И.** Ископаемые угли в качестве сырья для производства углеродных материалов. Вестник ИрГТУ. 2002. № 12. С. 160–170.
3. **Леонов С.Б. и др.** Углеродные сорбенты на основе ископаемых углей. Иркутск : изд-во ИрГТУ. 2000. 268 с.

СИНТЕЗ И ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА N-О-ЗАМЕЩЁННЫХ МАЛОСЛОЙНЫХ ГРАФИТОВЫХ ФРАГМЕНТОВ

Екимов М.С., Тамбовцева Ю.А., Строкова Н.Е.

Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, Москва

ypa123net@mail.ru

Углеродные наноматериалы (УНМ) обладают уникальными физическими и химическими свойствами. Сочетание устойчивости, высокой удельной площади поверхности, электропроводности, возможности контроля пористой структуры делает их перспективными для использования в химической промышленности, в составе композиционных материалов, электронных устройствах, суперконденсаторных сборках [1]. Среди разнообразия УНМ выделяют малослойные графитовые фрагменты (МГФ), нанотрубки, волокна, наноалмазы, фуллерены и т. д. Основными физико-химическими параметрами, характеризующими данные материалы, являются теплоты сгорания ($\Delta_c H^0_{298}$) и энтальпии образования ($\Delta_f H^0_{298}$). Их величины чувствительны к структуре, морфологии, дефектности и к гетерозамещению [2]. Основными методами модификации свойств материала являются гетерозамещение и поверхностная функционализация кислотами-окислителями. Введение в структуру атомов азота изменяет электронные свойства материала, в то время как обработка азотной кислотой способствует формированию различных поверхностных кислородсодержащих групп.

Синтез азотзамещённых МГФ (N-МГФ) осуществлен пиролитическим разложением ацетонитрила на темплате – оксиде магния – при 900 °C при продолжительности синтеза 30 минут. Полученные N-МГФ были функционализированы в течение 0,5–5 часов путем кипячения в концентрированном растворе азотной кислоты с почасовым отбором проб. Методом ПЭМ установлено, что в процессе окисления морфология графитовых фрагментов претерпевает значительные изменения: ранее структурированные слои углерода разрушаются и деформируются (рис. 1).

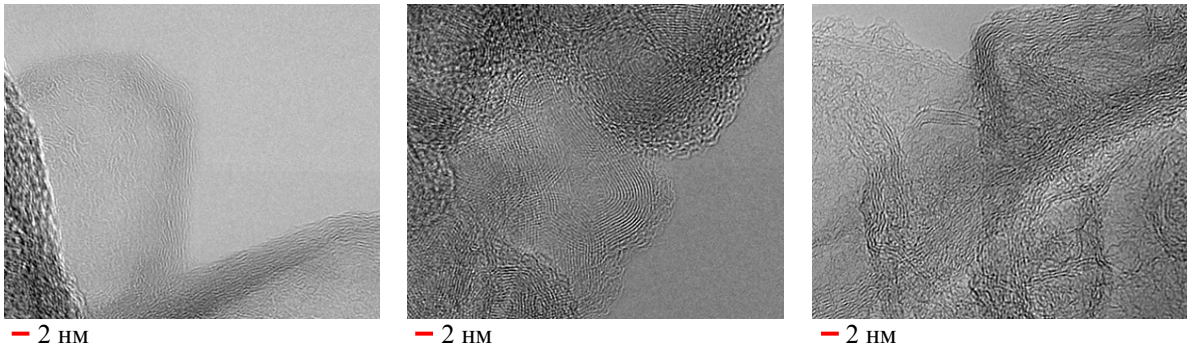


Рис. 1. Микрофотографии ПЭМ малослойных графитовых фрагментов:
а) до окисления; б) 1 час окисления; в) 5 часов окисления

Методом РФЭС установлено, что общее содержание кислорода резко растет и достигает постоянного значения 21 ат.% при 1 ч окисления, в то время как общее содержание азота падает, при этом наблюдается рост окисленных форм азота и уменьшение доли замещающего, пиррольного и пиридинового азота (рис. 2).

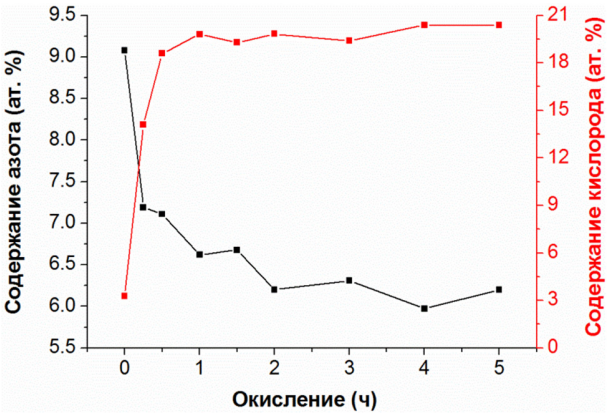


Рис. 2. Изменение содержания кислорода и азота при окислении N-МГФ по данным РФЭС

Энтальпии сгорания материалов определяли методом синхронного термического анализа по площади под пиком теплового эффекта на ДСК-кривой. Массу образца для расчёта брали за вычетом аморфного углерода и несгораемого остатка Показано, что при окислении N-МГФ энтальпия сгорания падает от 21,7 ± 0,5 кДж/г до 13,4 ± 0,7 кДж/г, что, по-видимому, обусловлено меньшей энергией связи C-O по сравнению с C-C. Так как содержание кислорода в структуре УНМ выходит на максимум при 1–1,5 часах окисления в случае теплоты сгорания наблюдается похожая закономерность с резким изменением в начале окисления и отсутствием значимой разницы между образцами 1,5–5 часов окисления (рис. 3).

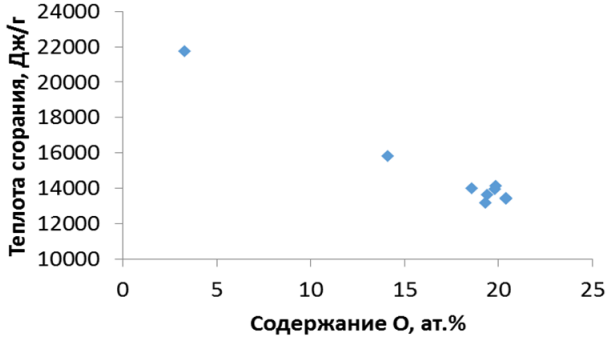


Рис. 3. Изменение теплоты сгорания при окислении N-МГФ

Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта № 18-33-00322.

ЛИТЕРАТУРА

1. **Savilov S.V., Strokova N.E., Ivanov A.S. et al.** Materials Research Bulletin. 2015. V. 69. P. 13–19.
2. **Suslova E.V., Maslakov K.I., Savilov S.V. et al.** Carbon. 2016. V. 102. P. 506–512.

ПОВЕРХНОСТНОЕ МОДИФИЦИРОВАНИЕ МЕТАЛЛОВ В РЕЗУЛЬТАТЕ ПОКРЫТИЯ НАНОУГЛЕРОДНЫМ МАТЕРИАЛОМ С ПОСЛЕДУЮЩИМ ВЫСОКОИНТЕНСИВНЫМ ОБЛУЧЕНИЕМ

Елецкий А.В., Абусаиф Н., Бочаров Г.С., Уваров А.В., Федорович С.Д.

Московский энергетический институт (национальный исследовательский университет), Москва

eletskii@mail.ru

Результаты выполненных в последние годы исследований [1–4] указывают на возможность существенного повышения механических характеристик металлов в результате покрытия наноуглеродным материалом с последующим облучением высокоинтенсивными источниками энергии. Так, обнаружено многократное (до 8 раз) возрастание микротвердости и существенное (до 50 %) увеличение износостойкости стальной поверхности в результате такой обработки. При этом в качестве наноуглеродного покрытия использовались такие материалы, как сажа, полученная в результате плазмотермического распыления графитовых электродов в установках по синтезу фуллеренов с последующей экстракцией фуллеренов, фуллерен C_{60}, а также оксид графена с различной степенью термического восстановления, а в качестве источника облучения использовались лазерный луч и электронный пучок. В данном докладе представлено сравнительное описание экспериментов по модифицированию металлических поверхностей и изучения характера изменения их механических и структурных свойств.

В экспериментах по поверхностному упрочнению использовали пластины из малоуглеродистой стали размером 1,5×3,5 см^2 и толщиной около 2 мм. Элементный состав материала, определенный стандартным оптико-эмиссионным методом, приведен в табл. 1. В качестве источника лазерного облучения использовался коммерческий импульсный лазер ЛТА4-1 с длиной волны излучения 1,064 мкм, длительностью импульса около 2 мс и энергией импульса до 12 Дж. Лазерный луч фокусировался в пятно диаметром от 2,2 до 2,8 мм, так что удельная энергия лазерного излучения, воздействующего на образец, могла достигать значений на уровне 320 Дж/см^2. В качестве источника электронного пучка использовалась установка для электронной сварки ЭЛА-40И мощностью до 40 кВт, обеспечивающая ток электронов от 3 до 15 мА в непрерывном режиме при энергии электронов около 60 кВ, скорости перемещения пучка 50 мм/с и сканировании его в поперечном направлении с частотой 1000 Гц, и амплитудой 2,5 мм. При эффективном диаметре пучка 0,5 мм это позволяло получать обработанные «дорожки» шириной до 2,5 мм. В таких условиях длительность воздействия на поверхность металла составляла около 10 мс.

Таблица 1

Результаты измерений элементного состава пластины малоуглеродистой стали оптико-эмиссионным методом

Содержание элементов, %							
Fe	C	Si	Mn	Cr	Mo	Ni	Cu
99,10±0,10	0,020±0,010	0,170±0,020	0,424±0,021	0,026±0,003	0,050±0,005	0,045±0,005	0,037±0,004

Измерение твердости упрочненной поверхности проводили методом Виккерса на твердомере Emco-Test при нагрузке 100 г. Для сравнения измерения микротвердости проводились также для образцов, не подверженных обработке и для образцов, облученных лазерным импульсом, но не содержащих наноуглеродного покрытия. С целью определения износостойкости поверхности и коэффициента трения проводили трибологические испытания на трибометре TRB S CE 0000 (CSM Instruments SA), и механическом профилометре Dektak 150 (Veeco Instruments Inc.). при температуре 22 ± 2 °C в условиях сухого трения по методу «шар-плоскость»: линейное возвратно-поступательное перемещение образца относительно неподвижного контртела с заданной

амплитудой перемещения. Скорость перемещения составляла 10 см/с; прикладываемая нагрузка – 2 Н; длина хода (амплитуда перемещений) – 8 мм; длина пробега (путь трения) – 300 м. В качестве контртела использовался шар диаметром 6 мм, материал – WC. Износ образца (коэффициент изнашивания) определялся в $мм^3/(Н·м)$ с использованием среднего значения площади сечения дорожки износа, которое оценивалось по результатам измерения 5 поперечных профилей дорожки износа на профилометре Dektak 150.

На рис. 1 представлены результаты измерений микротвердости образцов, покрытых слоем наноуглеродной сажи, полученной в результате плазмотермичесского распыления графитового электрода (после экстракции фуллеренов) и обработанных лазерным лучом и электронным пучком при различных значениях удельной мощности облучения. Как видно, использование наноуглеродного покрытия с последующей лазерной обработкой приводит примерно к шестикратному увеличению микротвердости поверхности. Использование электроннолучевой обработки приводит в оптимальных условиях к трехкратному повышению микротвердости.

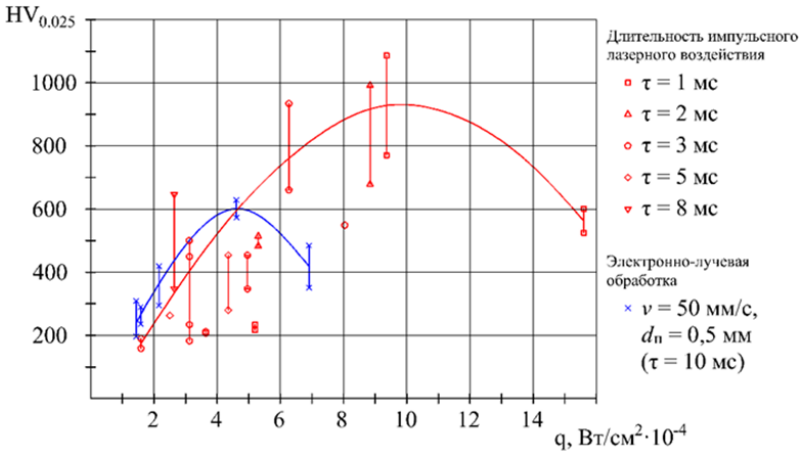
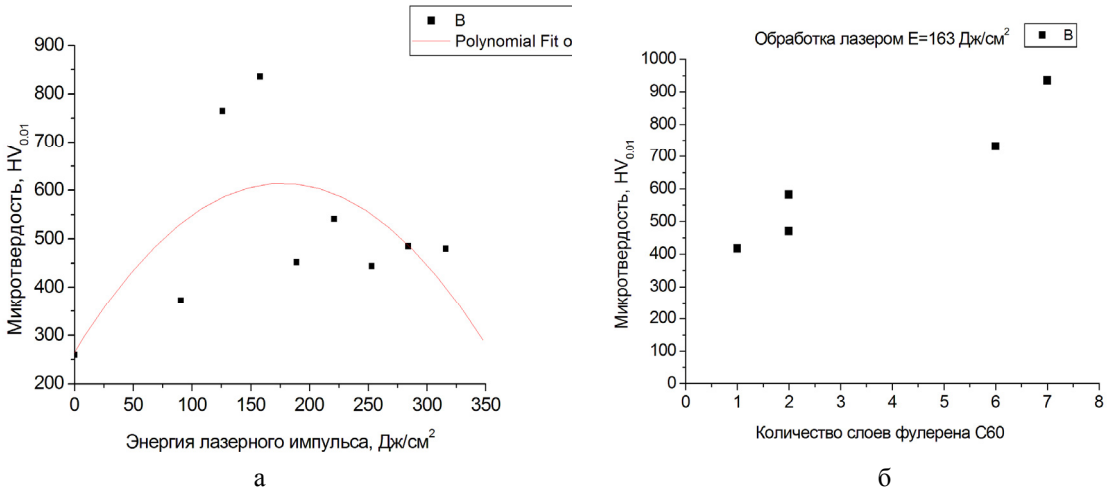


Рис. 1. Зависимость микротвердости поверхности малоуглеродистой стали, модифицированной аморфным наноструктурированным углеродом, от плотности мощности лазерного (красные точки) и электронного (синие точки) луча

На рис. 2 приведены результаты измерений зависимости микротвердости образцов стальной поверхности, покрытых фуллереном C_{60}, от энергии лазерного импульса (рис. 2а) и числа слоев фуллеренового покрытия (рис. 2б). Немонотонный характер зависимостей микротвердости от мощности (энергии) облучения указывает на возможность оптимизации процедуры упрочнения.



а б

Рис. 2. Зависимость микротвердости стальной поверхности, покрытой 7 слоями фуллерена, от энергии лазерного импульса (а). Зависимость микротвердости стальной поверхности, обработанной лазерным излучением с энергией 163 $Дж/см^3$, от числа слоев фуллерена C_{60} (б)

Результаты трибологических испытаний образцов с наноуглеродным покрытием и последующей лазерной обработкой приведены в табл. 2. Как видно, в результате описанной выше поверхностной обработки образцов происходит заметное (до 50 %) снижение коэффициента трения обработанной поверхности.

Таблица 2

Результаты определения коэффициента трения

Образцы	Коэффициент трения			Коэффициент изнашивания образца k_s, мм^3/(Н·м)
	начальный $\mu_{нач}$	средний $\mu_{ср}$	конечный $\mu_{кон}$	
С обработкой лазером	0,14	0,32	0,54	~$2{,}4\cdot10^{-6}$
Без обработки	0,2	0,4	0,66	–

Наряду с наноструктурированной сажей и фуллереном, в качестве упрочняющего покрытия использовались образцы частично восстановленного оксида графена. Термическая обработка образцов оксида графена, синтезированных с использованием стандартного метода Хамменрса, проводилась в высокотемпературной печи установки planarGROW-2S производства компании PlanarTech, предназначенной для выращивания наноструктур методом химического осаждения паров (CVD). Режим обработки задается с помощью компьютера, который управляет всеми параметрами нагрева. Камера, где проводилась термообработка, представляла собой цилиндрическую трубку диаметром 40 мм. Образцы помещались в кварцевую емкость длиной 20 см, шириной 3 см и глубиной 2,5 см, которая вводилась в камеру. Нагрев печи и термообработка образцов проводились в условиях медленной прокачки аргона со скоростью 50 см^3/мин (объем газа приведен к нормальным условиям). Измерения показывают, что использование покрытия из частично восстановленного оксида графена приводит к повышению механических характеристик металлической поверхности подобно тому, как это имеет место в случае использования фуллеренов и наноструктурированной углеродной сажи.

Работа выполнена в рамках проекта № 16-19-10027, поддержанного Российским Научным Фондом.

ЛИТЕРАТУРА

1. **Чудина О.В., Елецкий А.В., Федорович С.Д. и др.** Технология машиностроения. 2017. Вып. 9. С. 5–9.
2. **Бочаров Г.С., Елецкий А.В., Захаренков А.В. и др.** Оптимизация упрочнения стальной поверхности углеродными наноструктурами с последующей обработкой высокоинтенсивными источниками // Сб. тез. докл. XIV Междунар. науч.-технич. конф. «Быстрозакаленные материалы и покрытия». М.: МАИ. 2016. 344 с.
3. **Бочаров Г.С., Елецкий А.В., Захаренков А.В. и др.** Поверхность. Рентгеновские, синхротронные и нейтронные исследования. 2018. № 1. С. 33–39.
4. **Бочаров Г.С., Елецкий А.В., Зилова О.С. и др.** Физика металлов и металловедение. 2018. Т. 119 (2). С. 211–216.

СИНТЕЗ ТВЕРДОЙ КЕРАМИКИ НА ОСНОВЕ НИТРИДА И БОРИДА АЛЮМИНИЯ ПРИ ВЫСОКОМ ДАВЛЕНИИ И ВЫСОКОЙ ТЕМПЕРАТУРЕ

Елисеев Н.Н.[1, 2], **Серебряная Н.Р.**[1, 2], **Кульницкий Б.А.**[1, 2], **Буга С.Г.**[1, 2], **Бланк В.Д.**[2]

[1]Московский физико-технический институт (государственный университет), Долгопрудный
[2]Технологический институт сверхтвердых и новых углеродных материалов, Москва, Троицк

nelisey@yandex.ru

Одним из способов создания легких высокопрочных алюмоматричных композиционных материалов является использование наноструктур BN в качестве упрочняющей добавки. Наноструктуры BN обладают набором уникальных характеристик, таких как высокая химическая инертность, стойкость к высокотемпературному окислению, высокие значения модуля Юнга и механической прочности, что позволяет их использовать для создания высокопрочных композиционных материалов. Механические испытания алюминиевых композитов, полученных методом искрового плазменного спекания, с содержанием наночастиц BN – 4,5 вес. % показал в 3 раза большую прочности на разрыв, чем чистый алюминий [1]. Столь значительное увеличение прочности связывают с тем, что в результате механической активации исходной смеси в шаровой мельнице было достигнуто однородное распределение упрочняющих частиц в алюминиевой матрице. Также механическая активация могла способствовать протеканию реакции между Al и BN с образованием твердых керамических частиц борида и нитрида Al:

$$3Al + 2BN = 2AlN + AlB_2.$$

Как видно из реакции, если подобрать оптимальное соотношение Al и BN, то можно получить твердую керамику на основе нитрида и борида Al, который может быть использован в дальнейшем. Нитрид и борид Al кристаллизуются в гексагональных структурах с пространственными группами $P6_3mc$ и P6/mmm, соответственно. Данная реакция протекает со значительным дефицитом объема $\Delta V \approx 60$ %, поэтому проведение её при высоком давлении и высокой температуре наиболее эффективно. Для проведения синтеза в качестве исходных материалов были выбраны алюминий 99,999 % чистоты и коммерчески доступный гексагональный нитрид бора 99.5 % чистоты фирмы Aldrich. Алюминий в виде мелкой стружки вместе с порошком нитрида бора, в соотношении 1:1, помещалась в планетарную шаровую мельницу модели АГО-2У, где подвергались механической активации в течение 5–60 мин. Время размола 10–15 мин было выбрано оптимальным для данной смеси, поскольку более длительное воздействие приводило к увеличению дисперсности порошка, сопровождаемого заметным снижением его уплотняемости при прессовании, и к уменьшению размера частиц. Для синтеза использовались аппараты высокого давления типа «тороид», которые подвергались резистивному нагреву электрическим током. Образцы спекалась при высоком давлении $P = 7.7$ ГПа и температуре $T = 1350$ °C. Такие параметры обеспечили наиболее полный выход продуктов реакции, практически без свободного металлического алюминия в конечном продукте, а сам метод позволяет получить твердые, мелкозернистые образцы твердостью до 30 ГПа по Виккерсу. Следует добавить, что реакция проходит и при более низких параметрах давления и температуры, однако остается больше свободного Al, что приводит к значительному снижению твердости.

Структура и фазовый состав полученных керамических образцов контролировались методом рентгеноструктурного анализа (метод порошка) на дифрактометре PANalitycal Empyrean series 2 с Cu-излучением и попупроводниковым детектором. Полученные дифрактограммы анализировались методом полнопрофильного анализа (метод Ритвельда) в программе FullProf. На рис. 1 представлены результаты анализа дифрактограммы керамического образца, полученного при $P = 7.7$ ГПа и $T = 1350$ °C. Данный расчет произведен с хорошей точностью – фактор достоверности определения структуры $R_{Брэгг} = 7$ %. Так же, вычислены массовые концентрации фаз: AlN – 60 %, AlB_2 – 38 %, Al – 2 %.

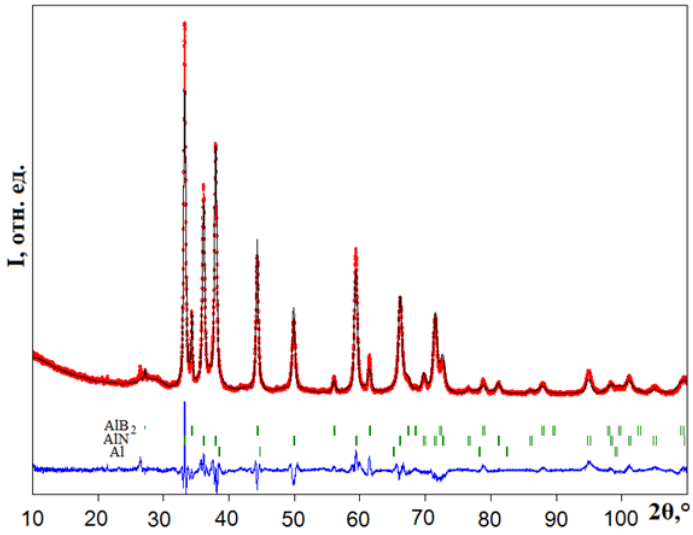


Рис. 1. Результаты анализа по Ритвельду дифрактограммы керамическоко образца, полученной при P = 7.7 ГПа и T = 1350 °C, в составе которого AlN, AlB_2 и Al: красная – экспериментальная дифрактограмма; черная – вычисленная интенсивность; синяя – разница между экспериментальной и вычисленной интенсивностями; зеленая – позиции дифракционных рефлексов

В ходе исследования, был замечен сдвиг дифракционных пиков AlB2 в сторону больших углов $2\theta \geq 0.2°$ (рис. 2). Соответственно, увеличение параметров *a* и *c*, и увеличение объема элементарной ячейки AlB_2 на 1,5 % от эталона, что выходит за пределы ошибки измерения. При этом дифракционные пики AlN и Al имеют табличные значения 2θ. Отсюда было сделано предположение, что в кристаллическую структуру AlB_2 входят атомы других элементов, заменяющие собой Al. С наибольшей вероятностью это могут быть близкие по радиусу атомы: Fe^{+3}, Mg^{+2}. Чтобы проверить эту гипотезу, был получен и исследован AlB_2 из исходного Al (99,999 % чистоты) и кристаллического бора тем же методом и при тех же условиях синтеза. Как оказалось, увеличение объема кристаллической структуры происходит за счет внедрения атомов Fe в кристаллическую решетку AlB_2, которые образуются при соударении стальных шаров во время размола. Это приводит к тому, что в конечном продукте образуется FeB_2, который кристаллизуется в той же структуре, что и AlB_2. Поскольку предположение подтвердилось, то в конечном продукте AlB_2 можно заменить на $(Al, Fe)B_2$, с содержанием Fe 0,04 вес. %.

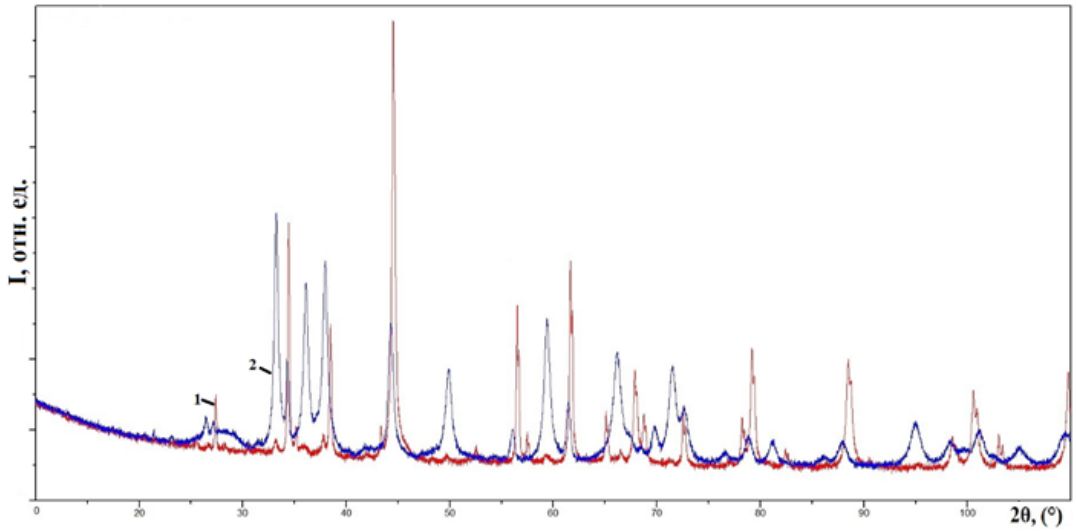


Рис. 2. Сдвиг дифракционных пиков AlB_2 в конечном продукте:
1 – дифрактограмма AlB_2 (Aldrich); 2 – дифракторгамма образца, полученного при P = 7.7 ГПа и T = 1350 °C

FeB_2 имеет твердость [2] в три раза большую, чем AlB_2, чем вносит свой вклад в общую твердость образца. Кроме этого, значительное уменьшение объема ($\Delta V \approx 60$ %) неизбежно ведет к

образованию трещин и пор в межфазовом пространстве, которое охотно занимает оставшийся BN, образуя межфазовые границы, которые плотно связывают между собой отдельные фазы (рис. 3).

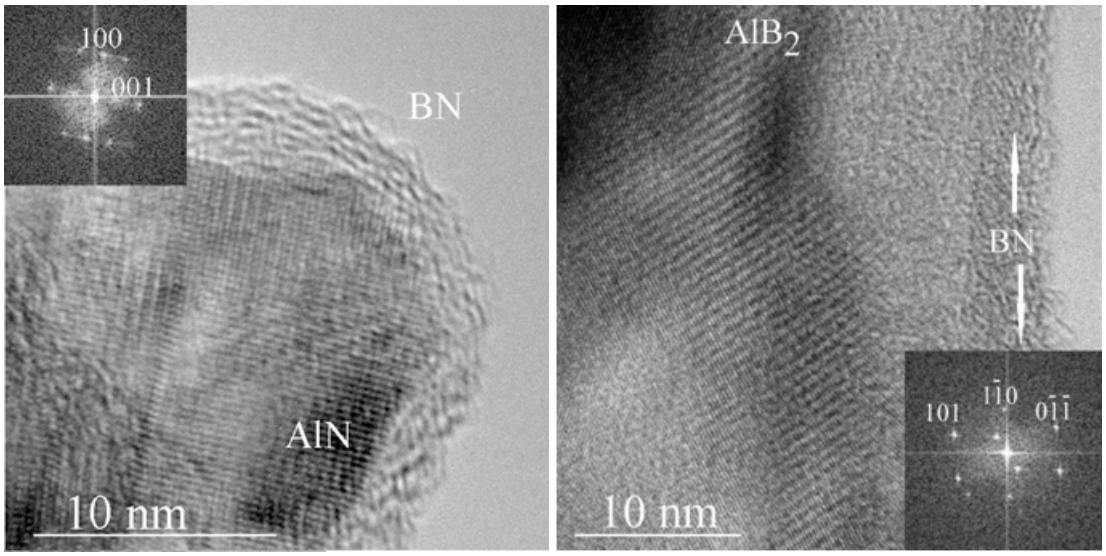


Рис. 3. ПЭМ-фотографии отдельных фаз AlN (слева) и AlB_2 (справа).
На вставках представлена дифракция от монокристаллов обеих фаз

Твердость AlN и AlB_2 по отдельности составляет 10–12 ГПа, согласно литературным данным [3]. На рис. 4 представлены фотографии поверхности конечного керамического продукта, сделанные с помощью оптического микроскопа. Образец представляет собой очень твердую, мелкозернистую композицию, твердость которой составляет 28 ГПа по Виккерсу, усредненная по пяти уколам, что почти в 3 раза превышает твердости отдельно взятых фаз. Размер зерен из рентгеновских данных: для AlN составляет 16 нм, для AlB_2 – 28 нм, что подтверждается данными электронной микроскопии (рис. 3).

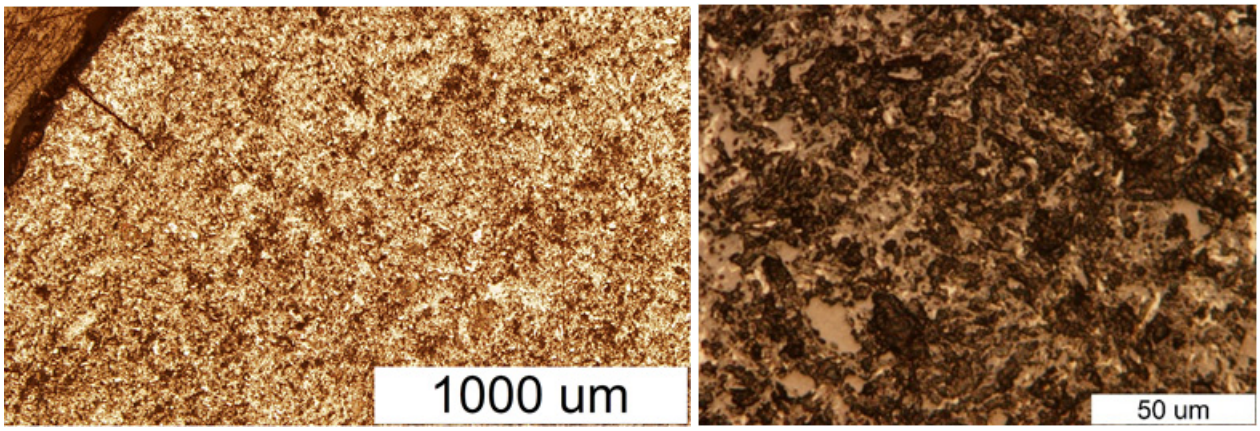


Рис. 4. Фотографии поверхности образца, полученного при P = 7.7 ГПа и T = 1350 °C

ЛИТЕРАТУРА

1. **Firestein K.L., Corthay S., Steinman A.E. et al.** Materials Science & Engineering: A. 2017. V. 681 P. 1–9 (https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S092150931631365X).
2. **Ворошнин Л.Г., Ляхович Л.С., Панич Г.Г., Протасевич Г.Ф.** Материаловедение и термическая обработка металлов. № 9. 1970. С. 16 (https://drive.google.com/file/d/18TTTfRQpbijAKU4B3_Tgk1jGG3zX3Sfu/view?usp=sharing).
3. **Самсонов Г.В.** Неметаллические нитриды. М.: 1969. С. 134-66 (http://www.xumuk.ru/encyklopedia/180.html).

ПОЛИКРИСТАЛЛИЧЕСКИЕ АЛМАЗНЫЕ ПЛЕНКИ, ЛЕГИРОВАННЫЕ АЗОТОМ И ФОСФОРОМ ДЛЯ ТЕРМОЭМИССИОННОГО ПРЕОБРАЗОВАТЕЛЯ

Елфимчев С., Беккерман А., Кравчук Т., Хоффман А.

Технион – Израильский технологический институт, Хайфа, Израиль

sergeyel@tx.technion.ac.il

Термоэмиссионные преобразователи, по сравнению с другими методами преобразования тепловой и химической энергии в электрическую, имеют следующие преимущества: самые низкие весовые характеристики на единицу выходной мощности, отсутствие в них движущихся частей, высокая надёжность, компактность, возможность эксплуатации без систематического обслуживания. Данные преимущества могут быть использованы для создания автономных энергетических генераторов космических летательных аппаратов с использованием ядерных реакторов, а также успешно сочетаться, в качестве надставок, с тепловыми электростанциями, солнечными батареями, термоэлектронными устройствами, повышая их коэффициент полезного действия. Первый в мире термоэмиссионный реактор-преобразователь был создан в СССР в 1970 году, но из-за высоких рабочих температур данная технология не была коммерциализирована [1]. В данный момент ведутся поиски материалов для получения большей удельной мощности. Алмаз, благодаря отрицательному сродству к электрону на гидрированных поверхностях, является перспективным материалом для производства термоэмиссионного [2], а также фото-термоэмиссионного [3] преобразователей. Такой преобразователь может состоять из алмаза, легированного азотом, в качестве эмиттера, и алмаза, легированного фосфором, в качестве коллектора.

Теоретические расчеты термоэмиссионного преобразователя на основе теории Ричардсона – Дешмана показывают высокий коэффициент полезного действия при относительно низких температурах (рис. 1). Отрицательное сродство с электроном поверхности алмаза позволяет уменьшить эффект пространственного заряда между электродами, и тем самым увеличить рабочее расстояние до нескольких десятков микрон [4].

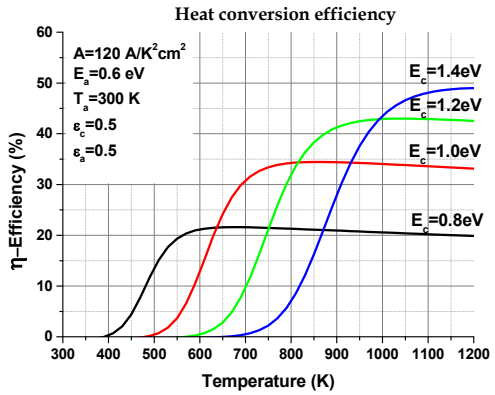


Рис. 1. Теоретическая эффективность преобразования тепла для термоэмиссионного преобразователя на основе поликристаллических алмазных пленок, рассчитанная по температуре катода с различными работами выхода и фиксированными анодной работой выхода на 0,6 эВ и температуре на 300 К

В данной работе исследованы методы легирования алмаза азотом и фосфором в установке химического осаждения с горячим филаментом (HFCVD). Для получения эмиттера, поликристаллические алмазные пленки, легированные азотом, осаждались на подложках молибдена. Были исследованы алмазные пленки с различной морфологией и содержанием азота,

полученные путем изменения соотношения газовой смеси NH_3 / CH_4 / H_2, температуры подложки, а также давления газа. Было обнаружено, что условия осаждения оказывают сильное влияние на эффективную работу выхода и термоэмиссию. В ходе работ были получены электроды с эффективной работой выхода порядка 2 эВ. Также была показана целесообразность использования азотосодержащего сверхнанокристаллического алмаза (UNCD), в качестве подложки между молибденом и алмазной пленкой, для улучшения электрического контакта и улучшения переноса электронов (рис. 2). В этой работе были изучены оптимальные условия осаждения промежуточного слоя. Полученные алмазные электроды были исследованы методами растровой электронной микроскопии и спектроскопии комбинационного рассеяния. Вольт-амперные характеристики термоэмиссии измерялись в условиях сверхвысокого вакуума при температуре 300–600 °C.

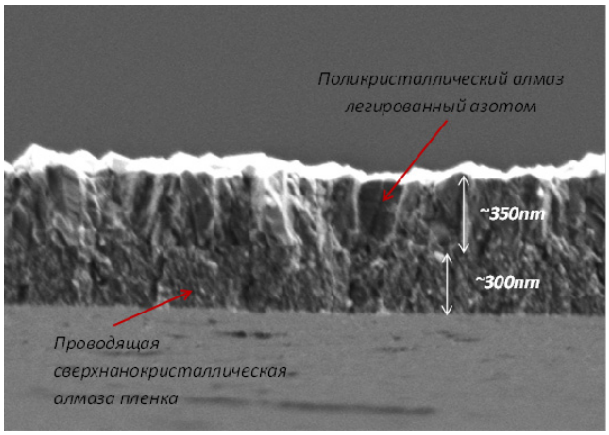


Рис. 2. Фотография растровой электронной микроскопии структуры эмиттера
с проводящим сверхнанокристаллическим алмазом
и поликристаллической алмазной пленкой легированной азотом

Новый простой метод осаждения алмазных пленок, легированных фосфором, методом горячего филамента (HFCVD), представлен в данной работе. Красный фосфор термически выпаривали и переносили в камеру роста алмаза потоком водорода. Количество фосфора контролировалось температурой источника и дополнительным предварительным нагревом газовой смеси. Создание газа фосфина было обнаружено с помощью масс-спектрометра, соединенного напрямую с камерой HFCVD. Высокие концентрации фосфора, включенные в поликристаллические и монокристаллические алмазы, были обнаружены с помощью измерений масс-спектрометрии вторичных ионов (МСВИ). Метод, описанный в этой работе для осаждения алмаза, легированного фосфором, является контролируемым, безопасным и дешевым.

ЛИТЕРАТУРА

1. **Hatsopoulos G.N., Gyftopoulos E.P.** Thermionic Energy Conversion, Vol. I. Cambridge, MA: MIT Press. 1973.
2. **Koeck F.A.M., Nemanich R.J.** J. Appl. Phys. 2012. V. 112. P. 113707 (doi: 10.1063/1.4766442).
3. **Schwede J.W., Bargatin I., Riley D.C. et al.** Nat. Mater. 2010. V. 9. P. 762 (doi: 10.1038/nmat2814).
4. **Smith J.R., Bilbro G.L., Nemanich R.J.** Phys. Rev. B. 2007. V. 76. P. 245327 (DOI: 10.1103/PhysRevB.76.245327).

МЕХАНИЗМ ОБРАЗОВАНИЯ 2D И 3D УГЛЕРОДНЫХ МАТЕРИАЛОВ В МЕТАЛЛИЧЕСКИХ МАТРИЦАХ

Елшина Л.А., Мурадымов Р.В., Елшина В.А., Вовкотруб Э.Г.

Институт высокотемпературной электрохимии УрО РАН, Екатеринбург

yolshina@ihte.uran.ru

Целью настоящего исследования является изучение процесса образования кубического алмаза, графена, лонсдейлита при химическом взаимодействии неорганических или твердых органических углеродсодержащих прекурсоров при температурах ниже 1073 К «in situ» в расплавленном металле (алюминий, магний, цинк, олово) под слоем галогенидного флюса при атмосферном давлении на воздухе.

Синтез искусственных алмазов является важнейшей практической задачей. Успешный промышленный синтез искусственных алмазов, осуществленный методом, получившим название HTHP-метод («высокая температура – высокое давление»), базировалось на ставшей фундаментальной статье советского ученого О.И. Лейпунского.

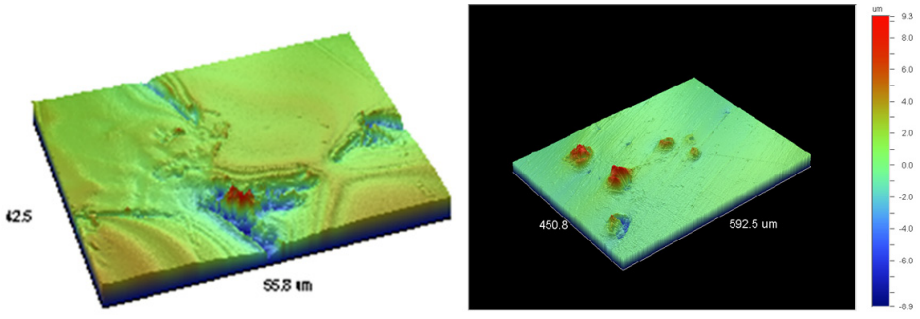
О.И. Лейпунский пришел к важному выводу о том, что выгоднее кристаллизовать алмаз из раствора в расплавленных металлах, а не путем прямого перехода графита в алмаз. И основная причина этого – большая подвижность атомов углерода в растворе, нежели в кристаллической решетке графита.

Не только атомы углерода, растворенного в металле, но и различные соединения с углеродом, например, карбиды, в том числе и метастабильные, являются переносчиками углерода к растущему алмазу. Традиционно считается, что металл или сплав, применяемый при синтезе алмаза, должен хорошо смачивать алмаз и графит, растворять углерод, а также обладать достаточно низкой температурой плавления (иначе температура синтеза, а, следовательно, и прилагаемое давление будут очень высоки).

Известный исследователь углеграфитовых материалов В.И. Косаточкин показал, что на переход в алмаз влияет способность углеродных материалов графитироваться, т. е. образовывать характерную для графита структуру.

В настоящей работе исследуется способ синтеза графена, алмазов и лонсдейлитов в расплавленной металлической матрице из твердых органических и неорганических углеродсодержащих прекурсоров в среде расплавленных галогенидов щелочных металлов при атмосферном давлении. В качестве металла-катализатора процесса использовали алюминий, магний, цинк и олово.

Электронно-микроскопическими исследованиями полированного поперечного шлифа алюминия после взаимодействия с углеродсодержащим галогенидным расплавом показано, что внутри металлической матрицы содержатся пленки графена и многочисленные хорошо ограненные кристаллы (рис. 1). Химический анализ этих кристаллов и пленок показал, что они представляют собой чистый углерод.



а б

Рис. 1. 3D-изображения поверхности графенового (а) и алмазного (б) включения в алюминии

Микротвердость алмазных включений соответствует величине природного алмаза. Очевидно, что кристаллы алмаза формируются в массе расплавленного металла, причем, происходит обеднение по углероду прилегающих к зоне роста кристалла алмаза областей, следствием чего является образование углублений в непосредственной близости от кристалла алмаза, так называемых «двориков кристаллизации». Наличие таких зон позволяет предположить осуществление диффузионного режима роста алмазных кристаллов. Вероятно, именно ограниченная диффузия углерода не позволяет выращивать по-настоящему крупные кристаллы алмазов.

Углеродные включения, как в виде графеновых пленок, так и в виде крупных алмазных кристаллов, которые наблюдались внутри матрицы, прекрасно смачивались металлическим расплавом, были хорошо сцеплены с матрицей, не выкрашивались при полировании.

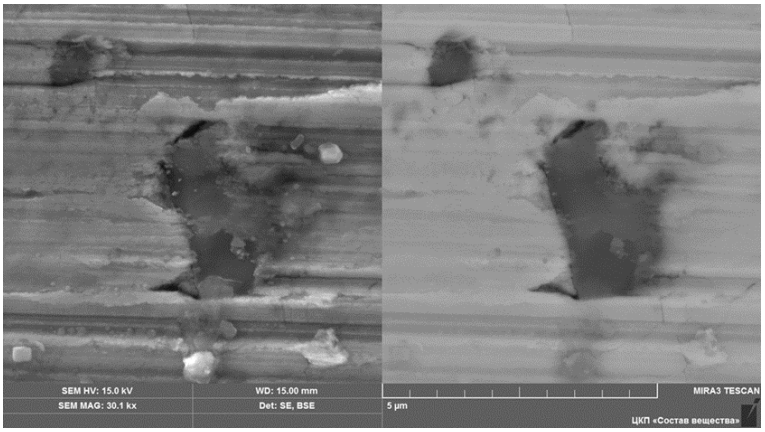


Рис. 2. SEM-изображение алмазных и графенового включений в цинковую матрицу

Дальнейшее исследование углеродных пленок и кристаллов в алюминиевой матрице было проведено методом Рамановской спектроскопии. Рамановский спектр графеновой пленки и кубического алмаза, образованных внутри алюминия, представлен на рис. 3 и 4. Очевидно, что на спектре алмаза имеется единственная крайне интенсивная линии на 1332 см$^{-1}$, которая является критерием чистоты и качества кубического алмаза. Это частота собственных колебаний алмазной решетки.

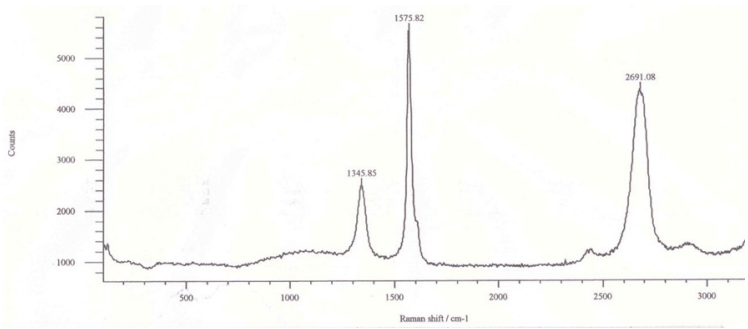


Рис. 3. Рамановский спектр графенового включения в алюминии

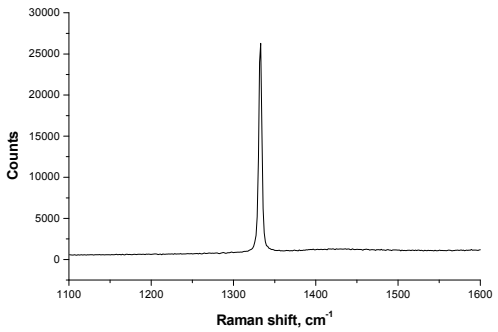
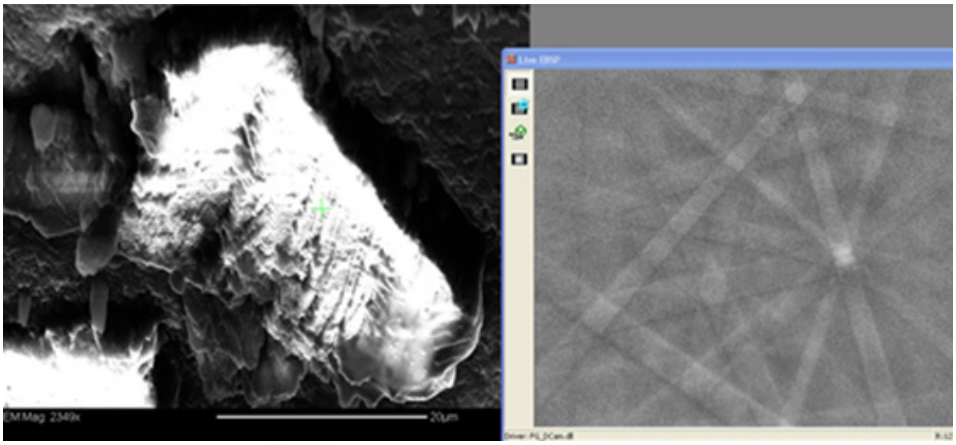


Рис. 4. Рамановский спектр алмазного включения в алюминиевую матрицу

Таким образом, можно считать установленным, что при взаимодействии углерода в ионной форме с восстановителем (это может быть алюминий, цинк, олово или магний) в среде расплавленных солей может происходить самозарождение зародыша алмаза в расплавленной металлической матрице. По всей видимости, имеет место следующий механизм.

Известно, что взаимодействие алюминия и углерода на макроуровне не происходит до температуры 1200 °C. Поэтому введение углерода в алюминий в количествах, превышающих растворимость (0.03 ат.%) возможно только на атомарном уровне. Углерод выделяется в виде атомов на алюминиевой поверхности и диффундирует внутри алюминия. Так как температура, при которой проводится взаимодействие – 700–750 °C – много ниже температуры образования карбида алюминия, то его образования не происходит, что было подтверждено различными методами. Поэтому весь углерод, который не может встроиться в алюминий в виде растворов внедрения, образует в алюминии многочисленные слои графена. Можно предположить, что для преобразования графена в алмаз требуются гораздо меньшие температуры и давления, т. е. для образования алмаза внутри алюминиевой матрицы вполне достаточно давления, которое возникает внутри капли при застывании.



Phase:

Name:	Diamond
Data source:	[Diamond.cry]
Database name:	HKL phases
Laue group:	11, m3m
Unit cell lengths:	3.10, 3.10, 3.10 E
Unit cell angles:	90.0, 90.0, 90.0 °
Composition:	C(100 at%)

Рис. 5. Изображение во вторичных электронах и линии Киккучи кубического алмаза, синтезированного в алюминиевой матрице

Вероятно, превращение графита в алмаз происходит путем полиморфного перехода «твердое-твердое» с изменением типа связи sp^2-sp^3. Под действием высокого давления графит сжимается по оси, перпендикулярной слоям. Наблюдается их сдвижка и уменьшение расстояния между слоями. После этого плоские слои атомов углерода гофрируются, превращаясь в структуру алмаза с образованием связей между слоями. Размеры получающихся кристаллов, как правило, существенно меньше, чем природных. Очевидно, что для «сминания» монослоя графена с образованием гофрированной структуры необходимо приложить гораздо меньшее давление, чем в случае графита, имеющего крепкие межплоскостные связи.

Таким образом, вероятно, графен и является необходимым переходным звеном между графитом и алмазом, позволяющим проводить синтез алмаза при нормальном атмосферном давлении. Условия выращивания алмазов размером от 2 до 20 мкм из графена легко регулируются режимами охлаждения и/или термообработки алюминия.

ИССЛЕДОВАНИЕ ЭФФЕКТИВНОСТИ ПРИМЕНЕНИЯ ВЫСОКОЭНЕРГЕТИЧЕСКИХ ВОЗДЕЙСТВИЙ ПРИ СИНТЕЗЕ ВОДОУГОЛЬНЫХ СУСПЕНЗИЙ

Емельянова Т.Ю.[1], Валиуллин Т.Р.[4], Кашкина Л.В.[1], Стебелева О.П.[1], Петраковская Э.А.[2], Чичикова Т.О.[3]

[1]Сибирский федеральный университет, Красноярск
[2]ФИЦ «Красноярский научный центр СО РАН» Институт физики им. Л.В. Киренского СО РАН, Красноярск
[3]Красноярский государственный аграрный университет, Красноярск
[4]Национальный исследовательский Томский политехнический университет, Томск

opstebeleva@mail.ru, sfugeo@mail.ru

В настоящей работе приведены результаты исследования теплофизических и экологических свойств высококонцентрированных (50 % масс.) суспензий (водоугольное топливо, ВУТ) на основе Канско-Ачинского бурого угля и дистиллированной воды при кавитационной и СВЧ-обработке. Использована порошковая технология (добавка в водоугольную суспензию малых концентраций наноуглерода Т-900). Для приготовления ВУТ применено дробление исходного угля в лабораторной мельнице МБЛ-100 и мокрый помол в лабораторном блендере на базе прибора Waring 8010D. Полученная дисперсная фаза ВУТ – тонкий полидисперсный угольный порошок с бимодальным распределением частиц по размерам. Для ВУТ1 – 50–3,5 мкм, для ВУТ2 – 50–3,8 мкм (метод сухого фракционирования на ситах, прибор CPS Disc Centrifuge DC 2400). Активация воды (кавитационно-активированная вода) проводилась в гидродинамическом генераторе роторного типа. Обрабатывали дистиллированную воду ГОСТ 6709-72 при 20 °С в течение 5 мин при скорости вращения ротора 10000 об/мин (описание исследуемых образцов приведено в табл.).

Таблица

Состав и режимы получения ВУТ

Образец	Дисперсионная фаза	V, мл	M, г	Δm, г	ω, об/мин	Кавитация	$\tau_к$, с	$\tau_{свч}$, с
ВУТ1	ДВ	75	75	–	10000	+	3	–
ВУТ2	КВ	75	75	–	10000	+	3	–
ВУТ3	ДВ	75	73,5	1,5	10000	+	3	–
ВУТ4	ДВ	75	73,5	1,5	5000	–	3	–
ВУТ5	ДВ	75	75	–	5000	–	3	1
ВУТ6	ДВ	75	75	–	10000	+	3	1
ВУТ7	ДВ	75	75	–	5000	–	3	2
ВУТ8	ДВ	75	75	–	10000	+	3	2

Примечания: ДВ – дистиллированная вода; КВ – кавитационно-активированная вода; V – объем дисперсионной фазы; M – масса дисперсной фазы (угольный порошок); Δm – масса добавки наноуглерода Т-900; ω – частота вращения ротора; $\tau_к$ – время вращения ротора; $\tau_{свч}$ – время СВЧ-сушка угольного порошка

Время задержки зажигания (τ_d), время полного сгорания (τ_c) и характер горения (температурный профиль) топлива изучались методом скоростной видеорегистрации инициирования горения капли ВУТ, стационарно подвешенной на спае малоинерционной термопаре (систематическая погрешность $\Delta T \sim 0{,}004T$, инерционность не более 0,5 с, $d_{спая} = 0{,}3$ мм) в муфельной печи при фиксированных температурах окислителя (воздуха) T_g, °С. Систематические погрешности измерений ≈2 % [1]. Концентрации антропогенных выбросов при сжигании ВУТ (CO_2, CO, SO_2, NO_x) измерены на многокомпонентном газоанализаторе «ТЕСТ».

Зонд газоанализатора подводился к навеске ВУТ (1,5–2,0 г), расположенной на металлической сетке в центре муфельной печи, разогретой до 800 °С.

Основная органическая масса угля (ОМУ) – сложная смесь органических соединений, в состав которых входят алифатические и ароматические структуры, расположенные в виде трехмерного полимера нерегулярного строения. Сверхтонкое измельчение в блендере сопровождается изменением физической (размер пор, площадь поверхности) и структурно-химической (уменьшение длины молекулярных цепей ОМУ, увеличение доли низкомолекулярных фракций, деструкция кислородосодержащих и карбоксильных полярных функциональных групп COOH, OH, C=H) структуры угля. На спектрах РФА угольных частиц наблюдается уменьшение ширины аморфного гало, отнесенного к ОМУ (рис. 1а).

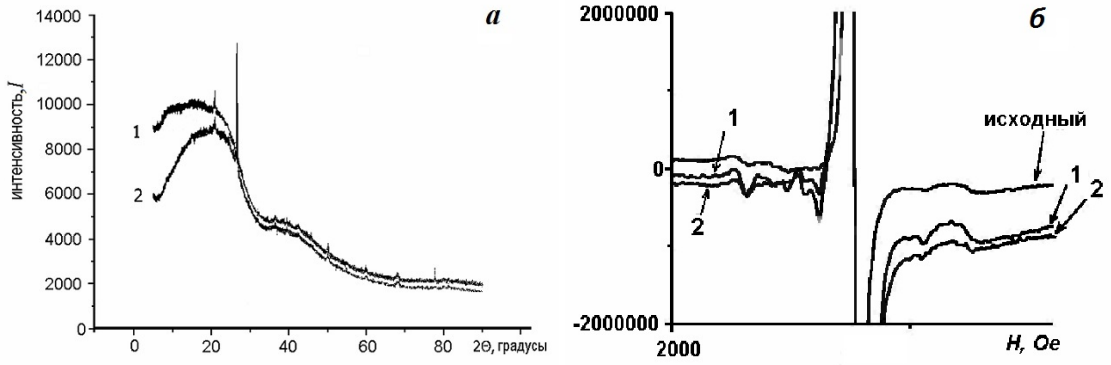


Рис. 1. Спектр РФА дисперсной фазы: 1 – ВУТ7; 2 – ВУТ8 (*а*).
ЭПР-спектры дисперсной фазы исходной смеси вода-уголь; 1 – ВУТ1; 2 – ВУТ2 (*б*)

Влага в углях разделяется на свободную и связанную. Свободная вода локализуется на поверхности, в капиллярах, порах, трещинах угольных частиц (физико-механическая связь). Ее свойства определяются силами поверхностного натяжения и адгезией, она легко удаляется. Связанная вода – это адсорбированные и хемосорбированные на угольной поверхности молекулы воды, кристаллогидратная вода в минеральной части угля. При деструкции ОМУ формируется поверхность с повышенной реакционной способностью, образуются первичные адсорбционные (гидрофильные) центры (ПАЦ), активно взаимодействующие с молекулами воды. По данными ЭМ (растровый электронный микроскоп Hitachi TM-30000, микрозондовый анализатор Bruker Quantax 70) поверхность частиц дисперсной фазы ВУТ химически неоднородна, обнаружено присутствие хемосорбированных атомов кислорода. Вокруг ПАЦ за счет водородных связей формируются кластеры молекул воды и сплошные мономолекулярные пленки H_2O. Дополнительными источниками ПАЦ могут быть атомы кислорода, входящие в состав ионов H^+ и OH^-, радикалов H^* и OH^*, продуктов разложения пероксида водорода H_2O_2, активных молекулы воды, которые присутствуют в кавитационно-активированной воде [2, 3]. В результате в ВУТ2 растет количество связанной воды. Электронное состояние угольной поверхности исследовано методом ЭПР (спектрометр SE/X-2544, Брукер) при температуре 85 К. Спектр ЭПР (рис. 1б) состоит из центральной интенсивной линии и боковых узких пиков (сверхтонкая структура), центральный пик образован радикальным центром, характерным для углеродных систем, а сверхтонкая структура спектра дает информацию о поверхности. Для ВУТ1 и ВУТ2 сверхтонкая структура различна. В спектре ЭПР для ВУТ2 по сравнению с ВУТ1 изменяется количество и интенсивность линий, вызванное повышением окисления угольной поверхности.

Кавитационная обработка воды снижает поверхностное натяжение ВУТ σ на 30 % [2], что способствует глубокому проникновению воды в поровое пространство угля и более полному наполнению влагой мезо- и макропор. Из-за гидрофобности значительная часть микро- и мезопор угля водой не заполнена. При температуре 160 °С завершается процесс удаления свободной и связанной воды (первый эндотермический пик на кривой ДТА, прибор STA 449 C Netzsch). По данным термогравиметрии в области температур до 160 °С изменение массы образцов ВУТ2 на 10 % меньше, чем у ВУТ1. Препятствовать максимальному выходу воды из заполненного

порового пространства в ВУТ2 может усадка пор, нарушение связности пористой структуры. Т. е. остаточное влагосодержание ВУТ2 больше, чем у ВУТ1. По-видимому, этим объясняется тот факт, что при определение характеристик процессов зажигания и горения исследуемых образцов значения времени задержки зажигания τ_d капли и времени полного сгорания τ_c капли для ВУТ2 выше, чем для ВУТ1 (рис. 2а, б)

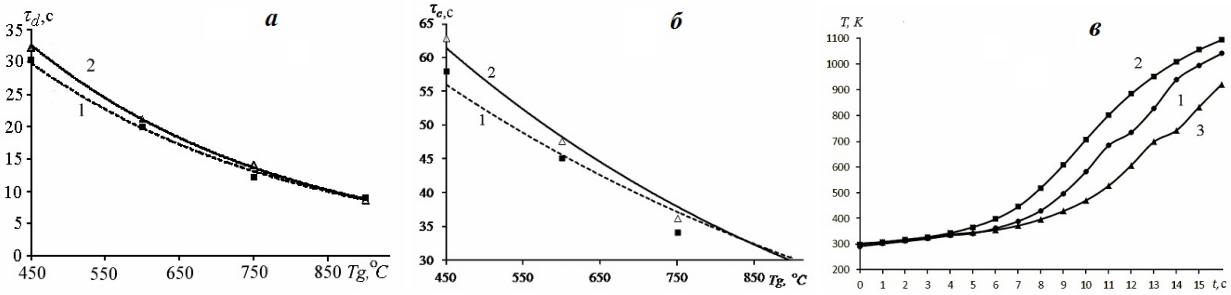


Рис. 2. Время задержки зажигания τ_d капли (*а*). Время полного сгорания τ_c капли (*б*). Зависимость температуры в центре капли от времени на начальном участке горения для: 1 – ВУТ1; 2 – ВУТ2 и 3 – ВУТ8 (*в*)

Радикалы H^*, OH^*, активные молекулы воды H_2O, продукты распада H_2O_2, присутствующие в кавитационно-активированной воде, могут быть инициаторами возникновения цепей в окислительных реакциях и участвовать в их развитии, т. е. влиять на радиально-цепной характер процесса горения ВУТ. В результате наблюдается различие в температурных трендах горения ВУТ2 и остальных образцов (рис. 2в).

Кавитационная активация дисперсионной фазы и СВЧ-обработка дисперсной фазы ВУТ способствуют снижению содержания оксидов азота и серы при горении. В данной работе величина выбросов NO_x для ВУТ2 по сравнению с ВУТ1 уменьшилась в 1,8 раза. При горении ВУТ8 выбросы SO_2 меньше в 3 раза, чем для ВУТ3.

Ввиду сложности строения природного угольного вещества, резкого различия физических и физико-химических свойств углей разных марок даже в пределах одного месторождения, полученные экспериментальные данные позволяют, в основном, выявить характерные особенности поведения ВУТ в различных технологических схемах его получения.

Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта № 16-38-00477.

ЛИТЕРАТУРА

1. **Vershinina K.Yu., Iegorov R.I., Strizhak P.A.** Applied Thermal Engineering. 2016. V. 107. P. 10–20.
2. **Кулагин В.А., Сапожникова Е.С., Стебелева О.П. и др.** Журнал СФУ. Техника и технологии. 2014. Т. 7. № 5. С. 605–614.
3. **Кашкина Л.В., Емельянова Т.Ю., Стебелева О.П., Петраковская Э.А.** Известия вузов. Физика. 2015. Т. 58. № 7/2. С. 88–95.

ОЦЕНКА ДВИЖЕНИЯ ТРЕЩИН ТЕМПЕРАТУРНОГО РАСТРЕСКИВАНИЯ В ИСКУССТВЕННОМ ГРАФИТЕ НА ОСНОВЕ МАТЕМАТИЧЕСКОГО МОДЕЛИРОВАНИЯ

Ершов А.А., Дмитриев А.В.

Институт математики и механики им. Н.Н. Красовского УрО РАН, Екатеринбург
Челябинский государственный университет, Челябинск

ale10919@yandex.ru

Методом математического моделирования протекания электрического тока проведен анализ температурного растрескивания для композиции ГР30, изготовленной на основе узкой фракции, высеянной из порошка природного чешуйчатого явнокристаллического графита ГТ1. В качестве связующего при изготовлении композиции использовали среднетемпературный каменноугольный пек в количестве 30 % от массы смеси. Для унимодальности использовали узкую фракцию порошка природного чешуйчатого графита с диаметром чешуек от 50 до 160 микрон. Спрессованные методом продавливания через калибр лабораторные заготовки обожгли и прографитировали в промышленных условиях. Для изменения площади контактов между чешуйками, вырезанные из заготовок в направлении экструзии образцы уплотняли пропиткой среднетемпературным каменноугольным пеком и последующим обжигом. В результате уплотнения удельное электрическое сопротивление (УЭС) снижается, также смещается положение минимума на температурной зависимости УЭС в область низких температур [1]. Такое изменение электрофизических свойств модельной композиции было качественно объяснено изменением конфигурации линий токов и напряжений за счет увеличения сечения пятен контактов при уплотнении, а также снижением сечения пятен контактов при образовании трещин Мрозовского, т. е. из-за растрескивания за счет усадки кристалликов при охлаждении. Для численного анализа УЭС искусственного графита и его температурной зависимости используется математическое моделирование, при расчетах сечение пятен контактов является отдельным параметром [2]. За счет увеличения сечения пятен контактов происходит значительное, на два порядка, снижение удельного электрического сопротивления материала при обжиге спрессованных образцов композиции на основе природного чешуйчатого графита и пека связующего. При этом удельное электрическое сопротивление фазы связующего снижается от практически не проводящего у исходного каменноугольного пека до величины у кокса связующего после обжига, т. е. меньшей, чем удельное сопротивление чешуек поперек слоев. Это соответствует увеличению сечения пятен электрических контактов между чешуйками от прижимных контактов до спеченных, что подтверждается результатами математического моделирования [3]. При уплотнении пропиткой пеком и последующим обжигом увеличение проводящего сечения коксовых мостиков между чешуйками графита в составе композиционного материала на его основе увеличивает сечения пятен контактов, что использовали при математическом моделировании протекания электрического тока в материале для оценки влияния трещин температурного растрескивания.

Для математического моделирования с использованием цепочечной модели принимали, что все чешуйки в сечении материала являются звеньями отдельных цепочек, и электрически подключены с двухмерным приближением распределения электрических токов и напряжений в отдельных чешуйках. Рост трещин описывается через уменьшение расчётного среднего размера электрических контактов по температурной зависимости УЭС. Используемая композиция на основе чешуйчатого графита по размерам кристалликов для этого подходит, так как усадочные трещины проявляются в снижении КТЛР при увеличении размеров кристалликов графита, начиная с 1 мкм [4, 5]. Для нее в ходе последовательного трехкратного уплотнения пропиткой пеком и обжигом кажущаяся плотность возросла от 1.39 г/см^3 до 1.73 г/см^3, УЭС снизилось в два раза, а температурная зависимость УЭС по мере уплотнения становится менее пологой при максимальном перемещении минимума в область низких температур на 200 градусов (рис. 1).

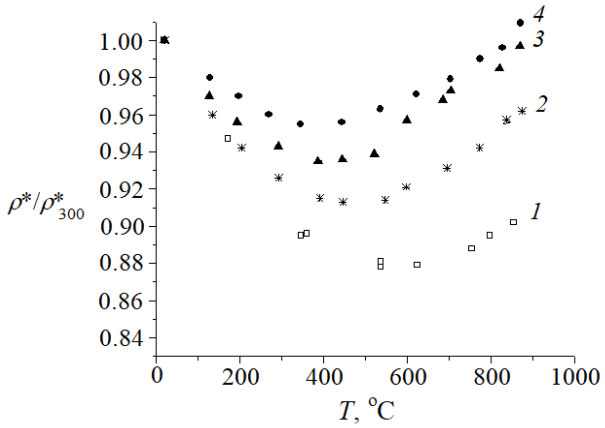


Рис. 1. График температурной зависимости УЭС:
1 – исходная композиция ГР30; *2* – после первой пропитки; *3* – после второй пропитки; 4 – после третьей пропитки

В результате математического моделирования протекания электрического тока в пластинчатом поликристалле графита была получена следующая формула для вычисления УЭС:

$$\rho^* = K \cdot \rho_a \left(\tilde{\chi}\left(\nu^{-1}\eta^{0,5}\right) + \nu^{-1}\eta^{-0,5} \ln\left(\frac{D}{\varepsilon}\right) + \nu^{-2}\eta^{1} \cdot P_3 \right), \qquad (1)$$

где $\tilde{\chi}(x) = \frac{1}{2}\left(1 + \text{th}\left(\frac{1}{2.6x} - 1.1x^2\right)\right)$ – срезающая функция; K – коэффициент на текстуру и плотность; $\nu = D/H$ – анизометрия; D – эффективный диаметр чешуек; H – эффективная толщина чешуек; ε – эффективный линейный размер электрических контактов между чешуйками; $\eta = \rho_c/\rho_a$ – анизотропия; ρ_a и ρ_c – удельное сопротивление вдоль и поперёк чешуек графита; P_3 – доля чешуек, имеющих электрические контакты по противоположным сторонам основания. В качестве значений ρ_a и ρ_c использовались значения удельного электрического сопротивления отожжённого пирографита (квазимонокристалла) УПВ-1Т, приведенные в [6]. Отметим, что в формуле (1) величины $\eta = \eta(T)$, $\varepsilon = \varepsilon(T)$ и $\rho^* = \rho^*(T)$ зависят от температуры T.

Изменение длины трещин оценивалось как изменение линейного размера контактов, т. е. как $\Delta l = -\Delta\varepsilon = \varepsilon(T_0) - \varepsilon(T)$. Данные по размерам чешуек природного графита в модельной композиции использованы для вычислений температурной зависимости УЭС. Опираясь на формулу, по температурной зависимости $\rho^*(T)$ была восстановлена зависимость роста трещин от температуры. Данная зависимость может варьироваться от принятых значений параметров $\nu = D/H$ и P_3. Однако было показано, что длина трещин растрескивания линейно растет при снижении температуры от 900 °С до 400 °С и практически прекращается при температурах ниже 300 °С, уплотнение не влияет на общий характер изменения длины трещин. Увеличение длины трещин в нашей модели рассчитывалось как уменьшение сечения контактов ε между чешуйками. Максимальный возможный размер пятен контакта ε_0 ограничен долей площади при контакте с двумя соседними при среднем диаметре чешуек графита в композиции 0.1 мм. Тогда относительная длина трещины растрескивания определится как $-\Delta\varepsilon/D = (\varepsilon_0 - \varepsilon)/D$, результаты вычислений определяли при заданном максимальном значении $\varepsilon_0 = 0{,}5D$, соответствующем максимальному уплотнению. В исходном материале сечения пятен контактов пересчитывали по величине снижения УЭС при уплотнении. Изменения расчетов относительного размера трещин температурного растрескивания для температурных зависимостей УЭС при уплотнении (см. рис. 1) приведены на рис. 2.

Монотонное увеличение длины трещин температурного растрескивания пропорционально снижению температуры, оно прекращается в области температур ниже 300 °С. Проведенные расчеты показали, что конечная длина трещин значительно снижается после каждого уплотнения, а соответствующее относительное удлинение, согласно графикам рис. 2, возрастает на 20 %. Также при уплотнении материала возрастает наклон прямолинейного участка удлинения трещин

при снижении температуры. Это соответствует накоплению внутренних упругих напряжений при уплотнении, что снижает предельные деформации, приводящие к росту трещин.

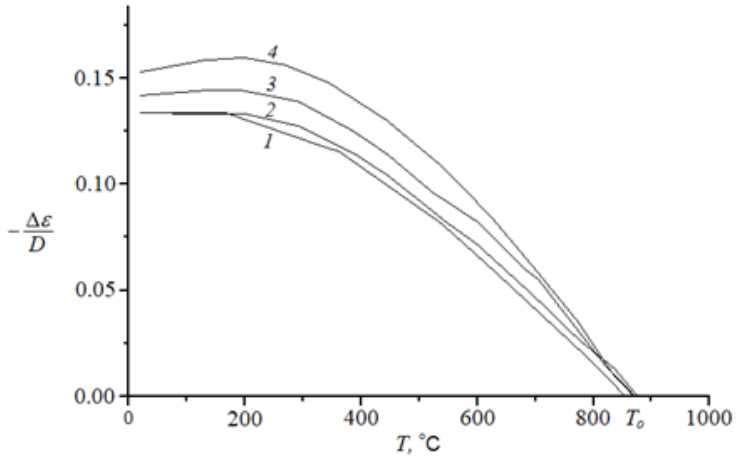


Рис. 2. Зависимость относительного размера трещин температурного растрескивания от температуры:
1 – исходная композиция ГР30; *2* – после первой пропитки; *3* – после второй пропитки; *4* – после третьей пропитки

Низкая плотность исходного графитированного материала свидетельствует об образовании жесткого пространственного каркаса из разориентированных чешуек графита. В результате усадки при охлаждении изменяются размеры чешуек, что приводит к локальным механическим напряжениям внутри каркаса, и напряжения выше предельных вызывает растрескивание. При низких температурах отсутствие подвижности атомов препятствует движению трещин температурного растрескивания. Прекращение удлинения температурных трещин приводят к упругим деформациям чешуек, они искривляются с образованием непредельных для данной температуры упругих напряжений. В результате уплотнения пропиткой пеком и последующим обжигом после охлаждения размеры трещин температурного растрескивания снижаются. При этом упругие деформации чешуек увеличиваются, и в них возрастают упругие механические напряжения. Данный эффект приводит к снижению прочности при охлаждении искусственных графитов.

Исследование выполнено при поддержке РФФИ (проект № 18-01-00221).

ЛИТЕРАТУРА

1. **Дмитриев А.В., Шулепов С.В.** ХТТ. 1980. № 6. С. 147.
2. **Дмитриев А.В., Ершов А.А.** Мат. Мод. 2016. Т. 28. № 10. С. 125.
3. **Дмитриев А.В., Ершов А.А.** ХТТ. 2011. № 6. С. 47.
4. **Островский В.С. и др.** Искусственный графит. М.: Металлургия. 1986. 272 с.
5. **Костиков В.И., Самойлов В.М., Бейлина Н.Ю. и др.** ХиХТ. 2004. Т. 48. Вып. 5. С. 64.
6. Свойства конструкционных материалов на основе углерода: Справочник / Ред. Соседов В.П. М.: Металлургия. 1975. 334 с.

ВЛИЯНИЕ УГЛЕРОДА НА МЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА СПЛАВОВ ВОЛЬФРАМА С МАРТЕНСИТНО-СТАРЕЮЩЕЙ СВЯЗКОЙ

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

Технологический институт сверхтвердых и новых углеродных материалов, Москва, Троицк

zharchenkova@phystech.edu

Широкое применение в современном машиностроении получили сплавы на основе вольфрама. Они обладают высокими значениями прочности, твердости, износостойкости, низким коэффициентом линейного расширения и др. Однако главным недостатком таких сплавов является их хрупкость. Основные способы решения данной проблемы – это уменьшение размера зерна в сплаве (наноструктурирование) и изменение состава связки [1–3].

В данной работе был получен сплав вольфрама, в котором использована связка на основе мартенситно-стареющей стали (МСС). МСС получили широкую область применения благодаря сочетанию высоких значений прочности и пластичности. 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 [4].

Целью данной работы являлось исследование влияния углерода на механические свойства сплавов вольфрама с мартенситно-стареющей связкой, полученных методом электроискрового спекания (SPS).

Состав образцов в весовых процентах: 85 % W–15 % МСС–0,1 % С и 85 % W–15 % МСС–0,3 % С. Исходные порошки вольфрама, железа, никеля, кобальта, молибдена, титана и углерода (алмаз с фракцией 3/2) были подвергнуты механоактивации (30 мин, 30 Гц) в планетарной мельнице «АГО-2». Полученную смесь спрессовывали в заготовку цилиндрической формы (диаметр 19 мм, высота 6–7 мм), которую помещали в пресс-форму для спекания в установке SPS «FUJI 632Lx». Время выдержки 3 минуты, температура спекания 1300 °С, 1320 °С и 1350 °С при давлении в 27 МПа. Готовые образцы были исследованы до и после старения. Старение проводилось в трубчатой печи в атмосфере аргона при 500 °С в течение 2 часов.

Методом гидростатического взвешивания была установлена плотность образцов. Метод Роквелла использовался для получения значения твердости. Величины прочности и пластичности были получены методом трехточечного изгиба на разрывной машине «Instron 5982». Методом рентгенофазового анализа установлены выделившиеся после старения карбидные и интерметаллидные структуры.

Для образцов после старения получены следующие экспериментальные данные. Повышение температуры спекания от 1300 °С до 1320 °С привело к возрастанию прочности и пластичности образцов, но при температуре 1350 °С происходит существенное снижение этих величин. Повышение концентрации углерода до 0,1 вес.% привело к улучшению прочностных характеристик, дальнейшее увеличение концентрации до 0,3 вес.% — к росту прочности, но понижению пластичности материала.

ЛИТЕРАТУРА

1. **Muresan R., Riti-Minoc E., Prica C.V., Bodea M.** Archives of Metallurgy and Materials. 2012. V. 57. N 1. P. 87–92.
2. **Ding L., Xiang D.P., Li Y.Y. et al.** International Journal of Refractory Metals and Hard Materials. 2012. V. 33. P. 65–69.
3. **Ravi Kiran U., Sambasiva Rao A., Samkaranarayana M., Nandy T.K.** International Journal of Refractory Metals and Hard Materials. 2012. V. 33. P. 113–121.
4. **Гольдштейн М.И., Грачев С.В., Векслер Ю.Г.** Специальные стали. Учебник для вузов. М.: Металлургия 1985. 408 с.

ДЛИННЫЕ УНТ С НИЗКИМ СОДЕРЖАНИЕМ ПРИМЕСЕЙ

Жукова Е.А.[1], Урванов С.А.[1], Караева А.Р.[1], Казеннов Н.В.[1], Мордкович В.З.[1, 2]

[1]Технологический институт сверхтвердых и новых углеродных материалов, Москва, Троицк
[2]ООО «ИНФРА Технологии», Москва

katyazhu@tisnum.ru

Одним из перспективных направлений использования углеродных нанотрубок (УНТ) является применение их в качестве материала для электрохимических конденсаторов. Накопление энергии в таких конденсаторах происходит посредством образования двойного электрического слоя на границе раздела фаз электрод-электролит, поэтому материал электрода должен обладать высокой площадью поверхности. Традиционным материалом электрода является активированный уголь, электрохимическая ёмкость которого составляет около 30 Ф/г [1].

УНТ, благодаря высокой удельной поверхности, электропроводности, прочности, химической устойчивости являются перспективной альтернативой для создания более эффективных электродов. Одной из проблем, связанных с эффективным использованием УНТ, является наличие примесей [2, 3]. В настоящей работе исследовали электрохимические свойства УНТ, полученных аэрозольным методом. Были исследованы два вида образцов: исходных УНТ и очищенных.

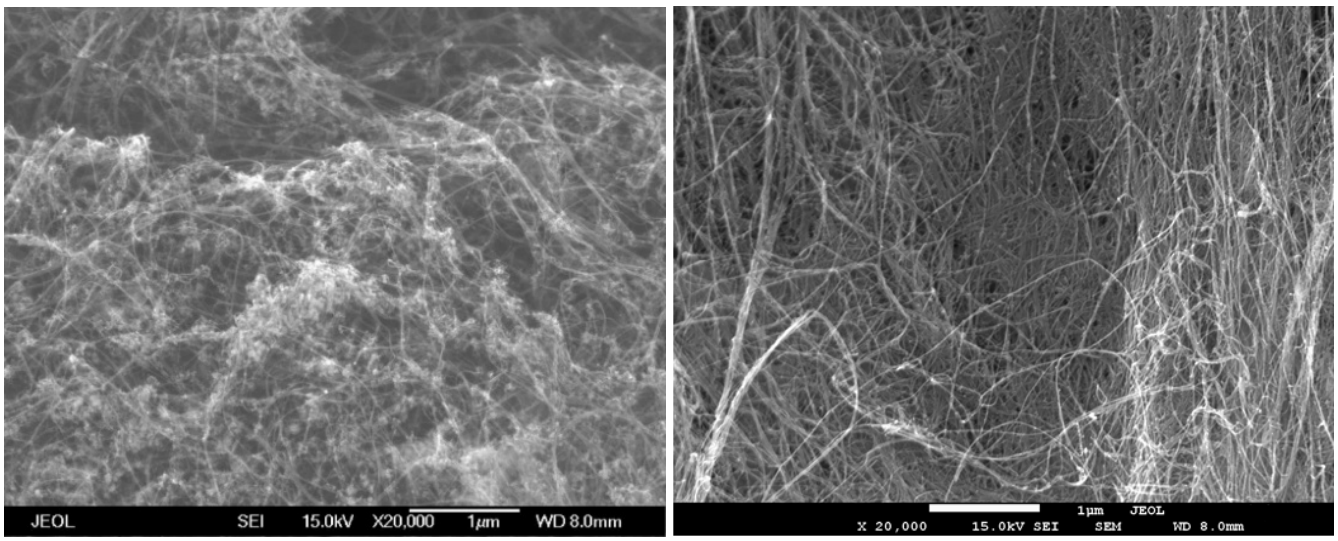
УНТ были получены аэрозольным способом из трехкомпонентной смеси при температуре 1150 °С в потоке водорода. В качестве реакционной смеси использовали смесь этанола и тиофена (промоутер), в качестве катализатора – ферроцен. Газом-носителем являлся водород.

Очистку УНТ от примесей проводили в две стадии:

- предварительная термообработка при 400 °С в течение 5 ч;
- химическая очистка в 37-% соляной кислоте в течение 72 ч.

Образцы исходных и очищенных УНТ исследовали методами растровой электронной микроскопии (РЭМ), термогравиметрического анализа (ТГА).

Исследования методом РЭМ (рис. 1) показали, что исходные УНТ представляют собой пучки из длинных углеродных нанотрубок с диаметром 8–20 нм. Помимо пучков УНТ в образце присутствовали примеси нетрубочного углеродного депозита и железного катализатора (рис. 1а). В образце очищенных УНТ (рис. 1б), заметно уменьшилось количество примесей нетрубочного углерода и примесей железа (табл.).



а б

Рис. РЭМ фотографии образцов УНТ: исходных (а), очищенных (б)

Таблица

Результаты исследования образцов УНТ

№	Маркировка образца	Расшифровка	Содержание примесей железного катализатора, % вес.	Удельная емкость, Ф/г
1	УНТ	УНТ исходные	29,8	13
2	УНТочищ.	УНТ очищенные	3,0	27,3

Проведены электрохимические исследования полученных УНТ до и после очистки от примесей. Были сняты циклические вольтамперограммы, измерены удельные емкости исходных и очищенных образцов УНТ.

Электрохимические исследования образцов УНТ показали, что исходные и очищенные образцы УНТ обладают хорошей стойкостью к окислению в щелочном растворе. Очищенные УНТ обладают более высокими показателями емкости в сравнении с исходными образцами УНТ и сопоставимы по своим значениям с классическим материалом электродов – активированным углем, и в то же время обладают таким преимуществом, как большая прочность.

Увеличение емкости очищенных УНТ, очевидно, объясняется изменением структурно-адсорбционных свойств УНТ после стадии очистки.

ЛИТЕРАТУРА

1. **Федоровская Е.О.** Электродные материалы на основе углеродных наноструктур и полианилина для суперконденсаторов. Автореферат дис. … к.х.н. Новосибирск: ИНХ СО РАН. 2014. 23 с.
2. **Chng E.L.K., Poh H.L., Sofer Z., Pumera M.** Phys. Chem. Chem. Phys. 2013. V. 15. P. 5615–5619.
3. **Hu Y., Guo Ch.** Carbon Nanotubes and Carbon Nanotubes/Metal Oxide Heterostructures: Synthesis, Characterization and Electrochemical Property// Carbon Nanotubes – Growth and Applications (ed. by Dr. M. Naraghi). InTech. 2011. P. 1–34.

ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ ОКСИДА ГРАФЕНА, ГРАФЕНА НА ИЗМЕНЕНИЕ ФИЗИКО-МЕХАНИЧЕСКИХ СВОЙСТВ ФЕНОЛ-ФОРМАЛЬДЕГИДНЫХ СВЯЗОК АЛМАЗНЫХ ШЛИФОВАЛЬНЫХ КРУГОВ

Журавлёв В.В.[1], **Злочевский Г.Д.**[1], **Плешаков А.С.**[1], **Герасимов В.Ф.**[2]

[1]АО «Научно-исследовательский институт природных, синтетических алмазов и инструмента «ВНИИАЛМАЗ», Москва
[2]ООО Научно-инженерный центр «Вятич», Москва, Троицк

vniialmaz@list.ru

В последние годы интенсивно развиваются исследования в области создания полимерных композитов на основе многих органических соединений: полистирол, полиимид, полиамид, полибутадиен, полиметилметакрилат и др.

Полимерный нанокомпозиционный материал в этих случаях представляет собой двухфазную систему, в которой нанодисперсные фазы равномерно распределены в матрице органического полимера.

Среди углеродных нанонаполнителей, отличающихся уникальными механическими свойствами выделяются оксид графена, графен. Так модуль упругости графена $E = 1$ ТПа, разрывная прочность $\sigma \approx 42–45$ Н/м, теплопроводность до 5000 Вт/м, °К, удельное электрическое сопротивление 3×10^{-6} Ом/см. Такие высокие показатели компонентов наполнителя дают возможность получать при использовании в полимерных, смоляных связках высокоградиентные композиционные материалы.

В настоящее время 40–60 % всего объема алмазных инструментов изготавливаются на органических связках (основа – фенол-формальдегидные смолы, отвержденные уротропином, содержащие наполнители: Cu, Sn, Al, Sb, Ni, Fe и др. металлы, а также неметаллы: Al_2O_3, B_4C, графиты).

Используемые в настоящее время наполнители улучшают износостойкость связок, повышают ее теплопроводность, что особенно важно при обработке материалов, обладающих небольшой теплопроводностью, например керамики, когда теплоотвод из зоны резания через деталь минимален.

Смачиваемость основных компонентов фенол-формальдегидной смолой оценивали адсорбционным способом (по количеству адсорбированной смолы из спиртовых смоленых растворов). Молекулярный вес смолы 400. В пробирку засыпали навеску порошка наполнителя и добавляли заданный объем спиртового раствора смолы заданной концентрации. После взбалтывания (2 ч) и отстаивания раствора в течение 24 ч определяли уменьшение концентрации смолы (С) при помощи интерферометра ИТР-1 (рис. 1).

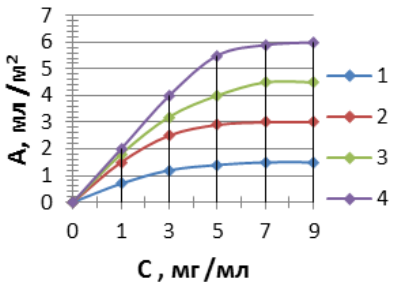


Рис. 1. Влияние концентрации смолы С в растворе на величину адсорбции А на порошках: алмаза (1), АС32 80/63; металл (2), Cu, Al, Fe; графен (3); оксид графена (4)

Из анализа адсорбционных кривых следует, что частицы алмазного порошка плохо смачиваются смолой, которая обладает высоким поверхностным натяжением. Это может служить причиной слабого контакта «смолы с алмазом» и отрицательно влиять на прочность композиции. Для улучшения сцепления алмаза со смолой необходимо снизить поверхностное натяжение смолы за счет металлических наполнителей, углеродных наполнителей: графена, оксида графена.

Влияние наполнителей на изменение ударной вязкости исследовали на прямоугольных образцах 15×15×120, изготовленных горячим прессованием при температуре 180^{+5} °С, давление Р = 600 кг/см^2 (рис. 2).

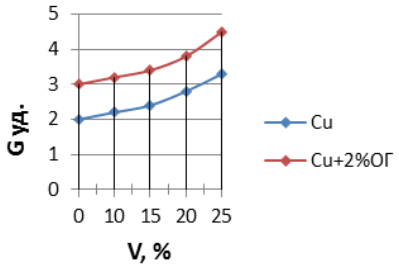


Рис. 2. Влияние концентрации наполнителя на ударную вязкость:
наполнитель медь (1), наполнитель медь + 2 % оксида графена (2)

Ориентируясь на относительно высокую пластичность связки с ОГ и ее твердость (рис. 3), принято решение на изготовление и испытание кругов на связках, содержащих ОГ.

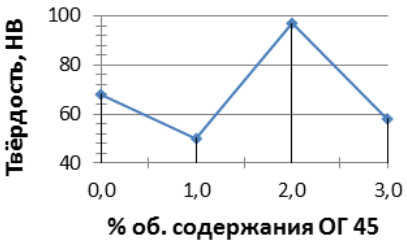


Рис. 3. Влияние содержания ОГ на изменение твердости связки СФП-B_4C+Cu+Sn+Bi+ОГ

Изготовлены круги на связках широкого потребления: СФП-B_4C; СФП-Cu-Sn-Bi-B_4C по три круга на связку. Круги формы 12А2 · 45 были испытаны на станке при шлифовании твердого сплава ВК6 на режимах V = 26 м/с, $S_{прод}$ = 1 м/мин, $S_{поп}$ = 0,03 мм/дв. ход, без охлаждения. Полученные результаты представлены на рис. 4.

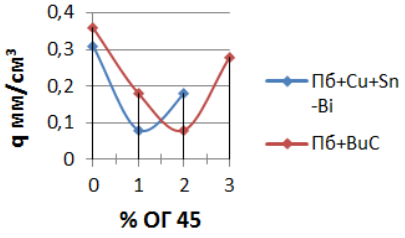


Рис. 4. Удельный расход алмазов при использовании алмазных кругов на органических связках

В настоящее время для потребителей изготавливаются круги, содержащие оксид графена в количестве 1–2 % вес. Во ВНИИАЛМАЗе для получения композиций, содержащих графен, разработана технологическая схема нанесения графена на порошки металлических наполнителей и введение таких порошков в объеме 10–30 % от общего количества использующегося компонента в

связке. Разработанная методика нанесения покрытия графена на металлические порошки апробирована на порошках: Cu, Ni, Fe, Al при использовании электролитов различных составов.

Выводы

1. Введение в органические связки алмазных инструментов ОГ, ГРФ позволяет улучшить прочность, твердость, износостойкость инструмента.

2. Форма введения ОГ, ГРФ в композицию влияет на конечные показатели прочности.

3. Разработан метод нанесения и оптимизирована концентрация ОГ, ГРФ в композициях на основе фенол-формальдегидных смол, отверждаемых уротропином.

4. Композиционные материалы, полученные с использованием компонентов, покрытых графеном, в разы дешевле, чем при использовании оксида графена, нанотрубок.

ЭМИССИОННЫЕ СВОЙСТВА АВТОЭЛЕКТРОННОГО КАТОДА НА ОСНОВЕ УГЛЕРОДНЫХ ВОЛОКОН

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

Московский физико-технический институт (государственный университет), Долгопрудный

minmin.mipt@gmail.com

Были изготовлены автоэмиссионные катоды на основе углеродных материалов [1]. В работе [1] получились хорошие результаты по автоэмиссионным свойствам автокатодов. Для получения автокатода из углеродных материалов требуется операция формовки катода. Такая операция способна давать ступенчатое увеличение отбираемого с катода эмиссионного тока. Потому что формовка автокатода из углеродных материалов влияет на автоэмиссионные свойства автокатода, и она представляет собой создание на поверхности автокатода максимального количества равномерно распределенных по его поверхности эмиссионных центров. Формирование является одним из основных механизмов подготовки устойчивых полевых эмиссионных углеродных катодов. Целью формирования катодов углерода является создание на поверхности катодов максимального числа равномерно распределенных по поверхности эмиссионных центров, что дает тот же вклад в общий ток эмиссии, то есть установление сломанной излучающей поверхности.

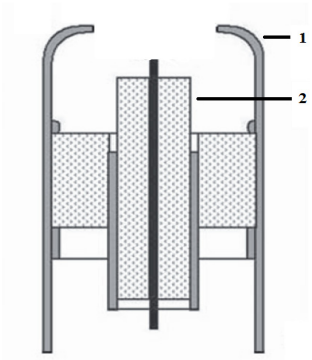


Рис. Катодно-модуляторный узел: (1) модулятор; (2) катод

На рисунке показана конструкция катодно-модуляторного узла. В работе [2] проводился анализ флуктуационной нестабильности эмиссионного тока автокатода из углеродных волокон. Было показано, что во время роста среднего значения эмиссионного тока автокатода стабильности тока увеличивается с изменением структуры работающего центра автокатода. В то же время нестабильность эмиссионного тока уменьшается до 1–2 % и достигает равномерной конфигурации поверхности. При этом получается эмиссионный ток, который обладает более равномерными распределениями по эмитирующей поверхности. В результате автоэмиссионные свойства автокатода позволяют связать изменение структуры эмитирующей поверхности катода. Структуры поверхности в основном зависят от технологии получения углеродных волокон и, главным образом, от процесса формовки. Улучшение стабильности и долговечности люминесцентных ламп было результатом технического изобретения.

ЛИТЕРАТУРА

1. **Шешин Е.П.** Эмиссионные характеристики углеродных волокон. В кн.: физические процессы в приборах электронной техники М.: МФТИ. 1980. С. 6–10.
2. **Бондаренко Б.В., Рыбаков Ю.Л., Шаховской А.Г., Шешин Е.П.** Некоторые особенности процесса стабилизации автоэмиссионных характеристик углеродных волокон // Тезисы докладов XIX всесоюзной конференции по эмиссионной электронике. Ташкент. 1984. С. 31.

НОВЫЕ КОМПОЗИЦИОННЫЕ МАТЕРИАЛЫ НА ОСНОВЕ АУВ СО СПЕЦИФИЧЕСКИМИ АДСОРБЦИОННО-КАТАЛИТИЧЕСКИМИ СВОЙСТВАМИ

Земскова Л.А.[1], Артемьянов А.П.[2], Войт А.В.[1], Шлык Д.Х.[1]

[1]Институт химии ДВО РАН, Владивосток
[2]Дальневосточный федеральный университет, Владивосток

zemskova@ich.dvo.ru, artemyanov.ap@dvfu.ru, avoit@ich.dvo.ru

Активированные углеродные волокна (АУВ) являются частью обширного семейства углеродных материалов и занимают промежуточное положение между активированными углями (АУ) и углеродными волокнами (УВ). АУВ отличаются от УВ исключительной адсорбционной емкостью и кинетикой, вследствие высокой удельной поверхности, достигающей по разным данным 2000–3000 $м^2$/г, и большим объемом микропор до 1,6 $см^3$/г. Напротив, УВ характеризуются жесткостью, высокой прочностью на растяжение, химической стойкостью, термической устойчивостью и низким температурным расширением [1, 2]. УВ благодаря их физико-механическим характеристикам используются в качестве армирующего компонента композиционных материалов различного назначения.

Активированные углеродные волокна, ткани и войлоки в коммерческих объемах производят из вискозного волокна, ПАН, фенолформальдегидных смол, нефтяного и угольного пеков и др. В зависимости от типа исходного волокна, сырье подвергается окислению, карбонизации и графитизации, которые например, для ПАН, обычно выполняют при 200–300 °С на воздухе, при 1000–1500 °С в инертной атмосфере и 2500–3000 °С в инертной атмосфере, соответственно. АУВ получают из УВ путем активации с помощью диоксида углерода или пара при 800–1200 °С, чтобы развить пористую структуру [1].

Области использования АУВ (в виде нитей, тканей, войлоков) весьма обширны. Они могут быть использованы как промышленные фильтры/адсорбенты для обработки газовых сред и очистки сточных вод и других жидких сред [3], благодаря высокой удельной поверхности, уникальной пористой структуре с контролируемым распределением пор по размерам и специфическим поверхностным функциональным группам. Поэтому волокна обладают значительными сорбционными емкостями, высокой скоростью адсорбции и легкостью к регенерации. АУВ могут быть изготовлены в различных формах – в виде пряжи, нитей, тканей, войлока, листов бумаги, что позволяет оптимизировать конструкции изделий для инженерных целей. Таким образом, АУВ успешно используются при рекуперации растворителей, в охране окружающей среды, воздухо- и водоочистке [3], в качестве гетерогенных катализаторов и носителей для катализаторов, в качестве электродов для батарей и суперконденсаторов, защитных шлемов для лица и глаз, товаров медицинского назначения и др. [3, 4].

Для чего необходимо модифицировать промышленные активированные углеродные волокнистые материалы? Предполагается, что требования к продукции на основе УВ будут возрастать, наряду с расширением круга их возможных приложений, где одних только преимуществ собственно углеродных волокон будет недостаточно.

Улучшение характеристик углеродных материалов, используемых в качестве электродов для источников энергии, связывают с получением композитов путем модификации УВ. Суперконденсаторы на основе модифицированных УВ обладают высокой двойнослойной емкостью за счет псевдоемкостных эффектов, возникающих в результате фарадеевских реакций переноса заряда, а не только электростатического заряжения углеродного волокна. Увеличение емкости происходит в результате следующих модификаций УВ: 1) окислительной обработке с увеличением на поверхности УВ новых поверхностных функциональных групп; 2) формированием композитов углерод/проводящий полимер; 3) включением в углеродный материал оксидов переходных металлов RuO_2, TiO_2, Cr_2O_3, MnO_2, Co_2O_3 [4].

Модификация АУВ в виде ткани высокодисперсными частицами оксида титана позволяет улучшить характеристики процесса емкостной деионизации воды (CDI-процесс обессоливания воды), в котором модифицированная ткань используется как электрод. Модификация оксидом титана позволяет увеличить электросорбционную емкость NaCl, улучшить обратимость цикла адсорбция-десорбция, ускорить десорбцию NaCl с разрядом электрода [5].

Функционализация АУВ может быть связана не только с улучшением эксплуатационных характеристик модифицированных электродов в процессах, осуществляемых с их применением, но и с устойчивостью электродных материалов в процессе эксплуатации. Нанесение барьерных покрытий из карбидов металлов, карбида и диоксида кремния на поверхность волокон, способствует получению современных композитных материалов, устойчивых к окислению при высоких температурах и предназначенных для работы при повышенных температурах [6]. Углеродные волокна, модифицированные металлами, и в составе различных композитов используются в качестве радиопоглощающих материалов для экранирования электромагнитного излучения.

Сорбенты на основе АУВ найдут широкое применение в гидрометаллургии благородных, редких и цветных металлов. К модификации коммерческих сорбентов на основе АУВ оксидами металлов прибегают для придания селективных свойств сорбционным материалам. Например, модификация оксидами Fe, Mn, Ti, Mo, имеющими сродство к извлекаемому компоненту, позволяет получить эффективные сорбенты для извлечения мышьяка [7, 8].

Особую группу представляют собой «магнитные» углеродные материалы на основе УВ, поскольку они перспективны как сорбенты для широкого круга извлекаемых неорганических и органических загрязнителей, так и как материалы, предназначенные для использования в качестве гетерогенных катализаторов в Фентон- и электро-Фентон процессах [9].

В данной работе рассмотрены композитные материалы на основе АУВ (марки Актилен Б), модифицированные оксидами Mn и Mo: АУВ/оксид марганца, АУВ/оксид молибдена, полученные осаждением на поверхность АУВ оксидов металлов, в том числе в присутствии хитозана. Модификация волокна выполнена оксидами металлов, обладающими сорбционно-селективными свойствами по отношению к мышьяку (V). Селективные свойства полученных материалов обусловлены способностью оксида Mn в форме бернессита сорбировать мышьяк и оксидов Mo образовывать арсено-молибдатные комплексы, которые удерживаются углеродным волокном и хитозаном. Материалы испытаны в качестве сорбентов для извлечения As(V) из растворов на уровне низких концентраций [10, 11].

Перспективными являются направления использования получения УВ, модифицированных каталитически активными металлами и их соединениями в Фентон-процессах различных видов для окислительной деградации органических загрязнителей воды. Авторами данной работы получены композитные сорбенты-катализаторы на основе углеродного волокна, модифицированного железом/оксидами железа, которые могут быть использованы в системе Фентона с пероксидом водорода для жидкофазной деструкции фенола и эффективной очистки воды, загрязненной фенолом [12]. Авторами показано, что при оптимальном сочетании pH и мольного соотношения фенол:пероксид водорода с помощью полученных композитов удается достичь 88 % удаления загрязнителя из воды.

Таким образом, модификация промышленных углеродных волокон оксидами металлов позволяет создавать новые композиционные материалы, которые обладают специфическими адсорбционно-каталитическими свойствами.

Вероятнее всего, АУВ будут наиболее востребованы в процессах охраны окружающей среды. Это связано с новыми стандартами к выбросам электростанций и других индустриальных объектов, к загрязнениям питьевой воды и воздуха. Для расширения применения АУВ следует решить ряд проблем – снижение цены на АУВ, создание новых изделий и процессов, модификация существующих АУВ и расширение круга процессов с их применением.

ЛИТЕРАТУРА

1. Activated carbon fiber and textiles / Ed. by J. Chen. Elsivier. Amsterdam. 2016. 362 p.
2. **Marsh H., Rodrigue-Reinoso F.** Activated carbon. Elsivier. Amsterdam. 2006. 536 p.
3. **Фридман Л.И.** Химические волокна. 2008. № 3. С. 86–88.
4. **Frackowiak E., Béguin F.** Carbon. 2001. V. 39. N 6. P. 937–950.
5. **Ryoo M.-W., Kim J.-H., Seo G.** J. Colloid and Interface Science. 2003. V. 264. N 2. P. 414–419.
6. **Бакланова Н.И., Зима Т.М., Титов А.Т. и др.** Неорган. матер. 2008. Т. 44. № 2. С. 162–170.
7. **Zang S., Li X., Chen J.P.** Carbon. 2010. V. 48. P. 60–67.
8. **Chen H., Du Y., Lu Q. et al.** Chem. Eng. Res. and Design. 2017. V. 121. P. 431–437.
9. **Wang C., Liu H., Sun Z.** Intern. J. Photoenergy. 2012. V. 2012. Atricle ID 801694. 10 p. (DOI: 10.1155/2012/801694).
10. **Земскова Л.А., Шлык Д.Х., Войт А.В.** Вода: химия и экология. 2015. № 11. С. 60–66.
11. **Земскова Л.А., Войт А.В., Шлык Д.Х., Баринов Н.Н.** Журн. прикладной химии. 2016. Т. 89. Вып. 5. С. 592–596.
12. **Артемьянов А.П., Земскова Л.А., Иванов В.В.** Известия ВУЗов. Сер. Химия и химическая технология. 2017. Т. 60. № 8. С. 88–95.

СТРОЕНИЕ И СВОЙСТВА ПЛЕНОЧНЫХ СТРУКТУР ОКСИДА ГРАФЕНА И ОСОБЕННОСТИ ИХ ИЗМЕНЕНИЙ ПРИ ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНОМ ВОССТАНОВЛЕНИИ В ИНЕРТНОЙ СРЕДЕ

Зиатдинов А.М.

Институт химии ДВО РАН, Владивосток

ziatdinov@ich.dvo.ru

На кремниевой подложке выращены и набором физических методов изучены морфология, строение, электронная структура, магнитные и транспортные характеристики пленочных структур оксида графена (ОГ) и восстановленного оксида графена (ВОГ). Малая длина когерентности вдоль слоев ВОГ позволяет рассматривать их как состоящие из электрически связанных нанографенов. Магнитные методы исследований свидетельствуют о наличии в ВОГ π-электронных состояний с нулевой энергией (нулевых мод), предположительно локализованных на зигзагообразных краях нанографенов. Сделан вывод о потенциальной пригодности перколяционных сеток нанографенов в ВОГ для переноса их особых квантовых свойств на макроуровень.

ВВЕДЕНИЕ

Бездефектный графен обладает уникальными физическими характеристиками [1], но из-за слабой химической активности малоперспективен для синтеза новых соединений, в том числе обладающих полезными свойствами. Действительно, из четырех известных на сегодняшний день соединений графена (графан, фторографен, хлорографен и оксид графена) только оксид графена нашел применение в практике и производится в промышленных масштабах [2]. В последнее время, осознание этого факта привело к смещению интереса исследователей от бездефектного графена к различным его производным с наноразмерными когерентными областями, в том числе к графеновым квантовым точкам (нанографенам), нанографеновым лентам, графену с искусственно созданной упорядоченной сеткой квантовых антиточек и т. д. Все эти структуры, из-за их малых размеров и большой доли краевых атомов, проявляют новые свойства [3, 4] и демонстрируют существенно большую, чем графен, химическую активность [5].

Согласно данным теоретических и экспериментальных исследований [6–8], вблизи зигзагообразных краев нанографена стабилизируется специфическая краевая π-электронная зона с нулевой энергией (топологическая нулевая мода), у которой плотность электронных состояний $D(E)$ на уровне Ферми E_F в десятки раз превосходит значение соответствующего параметра в макроскопическом упорядоченном графите. Указанная краевая зона устойчива к функционализации σ-связей краевых атомов углерода [8, 9] и присутствует в нескольколслойных нанографенах (нанографитах) с турбостратной упаковкой слоев [8]. Недавно было установлено [10], что зигзагообразные края, благодаря множеству бесщелевых состояний краевой зоны, являются идеальными одномерными проводниками, топологически защищенными от обратного рассеяния, и демонстрируют в атомной ширине квантовую электрическую проводимость, реализуемую посредством спин-поляризованных состояний. Эти удивительные свойства нанографенов инициировали у исследователей объяснимое желание найти способы их трансляции на макроуровень, с целью последующего использования в функциональных материалах. Одним из перспективных направлений работ по решению указанной проблемы является создание в различных матрицах перколяционной сетки наноразмерных сотовидных sp^2-углеродных структур, имеющих зигзагообразные края. В данной работе мы сообщаем о получении таких сеток нанографенов путем восстановления пленок ОГ на кремниевой подложке при определенной температуре и давлении инертной среды и о некоторых результатах их исследований.

ЭКСПЕРИМЕНТ

Хлопья ОГ были получены путем окисления частиц синтетического графита модифицированным методом Хаммерса [11, 12] с последующим растворением их в воде.

Пленочные структуры ОГ были выращены путем осаждения на кремниевые подложки водных суспензий, содержащих различные концентрации ОГ, и последующего их высушивания на воздухе в определенном температурном режиме. Восстановление пленок ОГ проводилось при различных температурах в атмосфере аргона, без и с механическим отщеплением их от подложки.

СЭМ изображения пленок ОГ и ВОГ были получены на приборе JEOL JSM-6700F FE-SEM. Профили широкоуглового рентгеновского рассеяния ОГ и ВОГ регистрировали на дифрактометре D8 («Bruker», ФРГ) в установке Брэгга–Брентано с источником CuK_α-излучения ($\lambda = 0{,}15417$ нм) в угловом диапазоне $2\theta = 5–90°$ с шагом 0,1°. Спектры комбинационного рассеяния (КР) регистрировали на конфокальном приборе «Alpha 500» («Witec», ФРГ) с длиной волны лазера $\lambda = 531{,}8$ нм при температуре детектора ≈210 K. Сравнение спектров, измеренных при 100 и 1000 кратном сканировании, позволяет пренебречь влиянием облучения на изучаемый объект. Формы спектров от различных участков образцов были схожие. Намагниченности M исходного и восстановленного образцов были измерены на приборе «MPMS-5S SQUID» («Quantum Design», США). Зависимость $M(T)$ изучали при значениях внешнего магнитного поля $B = 0{,}5$ и 1 Тл, зависимость $M(B)$ – при $T = 2$, 150 и 300 K. В соответствии с требованиями к подготовке образцов, пробирку с пленкой откачивали до давления $\approx 10^{-7}$ торр и затем заполняли газообразным гелием. Спектры ЭПР регистрировали на спектрометрах EMX-6.1 («Bruker», ФРГ) и РЭ108 (ЭЗНП Академии наук, Россия) соответственно в X- и Q-диапазонах рабочих частот. Интегральные интенсивности и значения g-факторов сигналов ЭПР калибровали соответственно по интегральной интенсивности и значению $g = 2.002293 \pm 0.000003$ сигнала спинового резонанса на электронах проводимости наночастиц Li в эталонном образце LiF:Li, которые неизменны вплоть до ~400 K. Экспериментальный спектр ЭПР раскладывался на компоненты с помощью приложения Bruker SimFonia (версия 1.25). Исследования методом рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (РФЭС) были выполнены на приборе KRATOS ES 3000 (KRATOS, U.K.) снабженной источником рентгеновского излучения AlK_α. В процессе измерений вакуум в камере энергоанализатора прибора поддерживался на уровне $\approx 10^{-10}$ торр. Шкала энергий прибора калибровалась с помощью линии Ag 3d с энергией связи $E_b = 368{,}3$ эВ. Экспериментальный спектр РФЭС после коррекции на нулевую линию раскладывался на компоненты с помощью приложения XPSPEAK 4.1. При установке образца в спектрометр во избежание его контакта с атмосферой использовался сухой бокс.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

На СЭМ-изображении поперечного среза пленки ОГ (рис. 1, врезка) хорошо видна её рыхлая слоистая структура. Из данных рентгеновской дифракции ОГ (рис. 1а) следует, что её «листы» состоят в среднем из 5–6 слоев, расстояние между которыми ~0,88 нм. По данным этого же метода (рис. 1б), в восстановленных образцах «листы» содержат в среднем 3–4 слоя, расстояние между которыми ~0,37 нм, т. е. они утончаются вследствие уменьшения как числа слоев, так и расстояний между ними. Ширина рефлекса (100) в восстановленной пленке в ~3 раза меньше, чем в исходном образце (рис. 1а) и отвечает длине когерентности вдоль слоев $L_a \approx 4{,}3$ нм.

В рамановских спектрах ОГ и ВОГ (рис. 2) интенсивность полосы D (I_D) соответственно порядка и больше интенсивности полосы G+D` ($I_{G+D`}$), что свидетельствует о высокой дефектности слоев в обоих образцах [13]. Оценка L_a с помощью выражения [13]:

$$L_a \approx (2{,}4\times10^{-10})\times\lambda^4\times (I_D/I_{G+D})^{-1}$$

приводит к значениям ≈20 и ≈8,7 нм, соответственно в ОГ и ВОГ. Из вышеприведенных данных следует, что углеродные слои в ВОГ сильно фрагментированы и их только условно можно считать графенами. Очевидно, правильней рассматривать их как квазидвумерные сетки нанографенов, связанных друг с другом небольшим числом общих атомов углерода.

Спектр РФЭС C1s-электронов ОГ (рис. 3а), можно разложить на 4 гауссиана, отвечающих sp^2-углероду (C–C, 284,5 эВ), sp^3-углероду (C–C/C–OH, 284,8 эВ), углероду в эпоксидных (C–O–C, 286,8 эВ) и карбоксильных (O=C–OH, 288,6 эВ) группах. В спектре C1s-электронов пленки ОГ, восстановленного при ~700 °C, полосы sp^3-углерода и углерода в эпоксидных и карбоксильных группах отсутствуют (рис. 3б), но присутствуют заметный пик углерода в гидроксильных группах (C–OH, 285,6 эВ) и слабые пики в области энергий 288–290 эВ, принадлежащие к $\pi\rightarrow\pi^*$

возбуждениям. Интенсивность пика С–ОН углерода тем меньше, чем выше температура восстановления ОГ, и в образцах, восстановленных при ~1000 °С, он уже не фиксируется. Присутствие в спектре ВОГ $\pi \rightarrow \pi^*$ возбуждений указывает на наличие в нем проводящей сетки sp^2-углеродов.

Спектр ЭПР ОГ содержит узкий сигнал с лоренцевой формой линии, шириной ~2,1 Гс и значением *g*-фактора, равным ~2,0030. Его интенсивность изменяется с температурой приблизительно по закону Кюри. В спектре ЭПР ВОГ (рис. 4) присутствуют два сигнала различной ширины, значения *g*-факторов которых совпадают (в пределах точности измерений) и равны ~2,0028. Интенсивность широкой компоненты спектра остается неизменной, а узкой компоненты изменяется приблизительно по закону Кюри. На этом основании узкий сигнал в спектре ЭПР ОГ и ВОГ можно рассматривать как резонанс на локализованных магнитных моментах, широкий сигнал в ВОГ – как спиновый резонанс на электронах проводимости. Увеличение в ~1,4 раза концентрации локализованных спинов в образцах, восстановленных при при ~900 °С, качественно согласуется с уменьшением в них средних размеров когерентных областей углеродной сетки. Действительно, фрагментация (нанографенизация) углеродной сетки ведет к увеличению доли краевых атомов углерода, одним из следствий которого является увеличение локализованных на них неспаренных электронов [8].

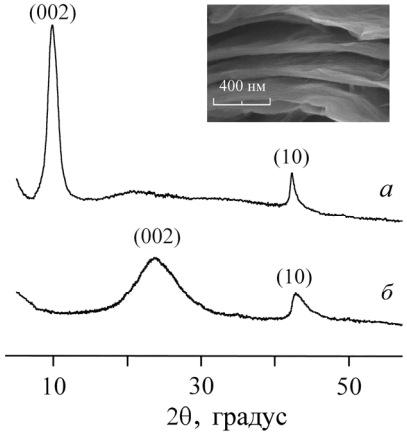


Рис. 1. Спектры рентгеновской дифракции пленок ОГ (*а*) и ВОГ (*б*). На врезке – СЭМ-изображение поперечного среза пленки ВОГ

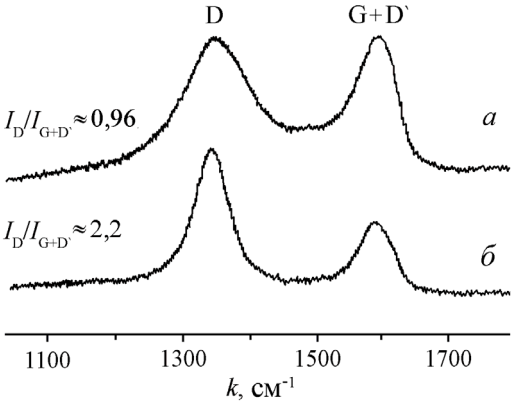


Рис. 2. Спектры комбинационного рассеяния ОГ (*а*) и ВОГ (*б*)

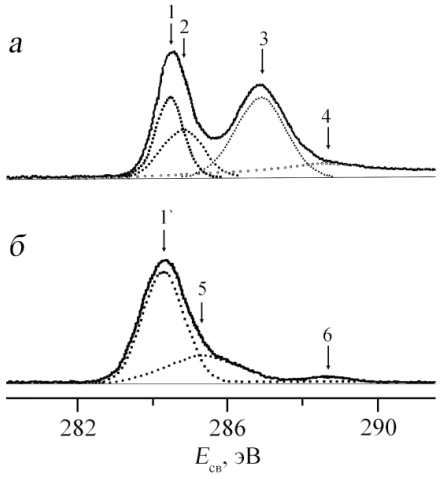


Рис. 3. Спектры C1s-фотоэлектронов исходного (*а*) и восстановленного при 500 °С ОГ (*б*) и их разложение на компоненты: 1 и 1′ – sp^2-углерод; 2 – sp^3-углерод; 3 – С–О–С; 4 – О=С–ОН; 5 – С–ОН; 6 – $\pi \rightarrow \pi^*$ возбуждения

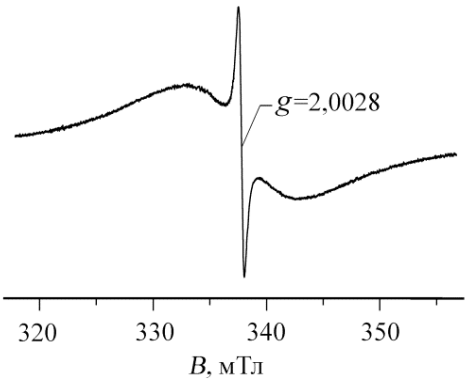


Рис. 4. Спектр ЭПР ВОГ

Интенсивность сигнала СРЭП пропорциональна $D(E_F)$ [14]. В случае, когда в образце наряду с подвижными спинами присутствуют и локализованные магнитные моменты, концентрация которых N_s известна, $D(E_F)$ можно оценить путем сравнения интегральных интенсивностей компонент спектра ЭПР. Такого рода вычисления для спектра ЭПР ВОГ, используя значение N_s, определенное из измерений магнитной восприимчивости при низких температурах, показывают, что в них $D(E_F)$ превосходит значение соответствующего параметра в макроскопическом упорядоченном графите в десятки раз. Результат указанной оценки хорошо согласуется с данными теоретических [6, 7] и экспериментальных [8] исследований электронного строения графена и нанографеновых лент вблизи их зигзагообразных краев и указывает на присутствие в ВОГ значительного количества sp^2-углеродных структур с зигзагообразными участками краев, около которых могут стабилизироваться π-электронные состояния с нулевой энергией (топологические нулевые моды).

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В рамках работ, нацеленных на поиск структур, в которых особые квантовые свойства графенов и нескольколойных нанографенов (нанографитов) могут транслироваться на макроуровень, мы вырастили и набором взаимодополняющих физических методов изучили пленочные структуры ВОГ на кремниевой подложке. Согласно результатам этих исследований, при определенных режимах восстановления, указанные пленки содержат квазидвумерные слои нанографенов, которые образуют электрически-связанную перколяционную сетку. Данные магнитных методов исследований указывает на наличие у элементов сетки значительной доли зигзагообразных краев со стабилизированными около них π-электронными состояниями с нулевой энергией (топологических нулевых мод). Совокупность полученных результатов указывает на перспективность дальнейшего развития методов выращивания и исследований пленочных структур ВОГ на различных подложках с целью решения проблемы переноса особых квантовых свойств наноразмерных sp^2-углеродных структур на макроуровень.

ЛИТЕРАТУРА

1. **Schaffel F., Bachmatink A., Rummeli M.H.** Graphene: fundamentals and emergent applications. U.K.: Elsevier. 2013. 470 p.
2. **Dimeev A.M., Eigler S.** Graphite oxide: fundamentals and applications. U.K.: J. Wiley and Sons. 2017. 438 p.
3. **Sun Z., Wu J.** Top. Curr. Chem. 2014. V. 349. P. 197–248.
4. **Choi S.-H.** J. Phys. D: Appl. Phys. 2017. V. 50. N 103002 (10 p.).
5. **Narita A., Wang X.-Y., Feng X., Müllen K.** Chem. Soc. Rev. 2015. V. 44. P. 6616–6643.
6. **Nakada K., Fujita M., Dresselhaus G., Dresselhaus M.S.** Phys. Rev. B. 1996.V. 54. P. 17954–17961.
7. **Kobayashi Y., Fukui K., Enoki T. et al.** Phys. Rev. B. 2005. V. 71. N 193406 (4 p.).
8. **Ziatdinov A.M., Skrylnik P.G., Saenko N.S.** PhysChemChemPhys. 2017. V. 19. P. 26957–26968.
9. **Taira R., Yamanaka A., Okada S.** Jpn. J. Appl. Phys. 2017. V. 56. N 085103 (8 p.).
10. **Kinikar A., Sai T.P., Bhattacharyya S. et al.** Nat. Nanotechnol. 2017. V. 12. P. 564–568.
11. **Hummers Jr.W.S., Offeman R.E.** J. Amer. Chem. Soc. 1958. V. 80. P. 1339.
12. **Hirata M., Gotou T., Horiuchi S. et al.** Carbon. 2004. V. 42. P. 2929−2937.
13. **Cancado L.G., Takai K., Enoki T. et al.** Appl. Phys. Lett. 2006. V. 88. N 163106 (3 p.).
14. **Weil J., Bolton J.R.** Electron paramagnetic resonance: Elementary theory and practical applications. New Jersey: Wiley-Interscience. 2007. 664 p.

ЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ И УПРУГИЕ СВОЙСТВА НОВЫХ МАТЕРИАЛОВ В СИСТЕМЕ БОР-УГЛЕРОД ПОЛУЧЕННЫХ ПРИ ВЫСОКИХ И НИЗКИХ ДАВЛЕНИЯХ

Зинин П.В.[1], Филоненко В.П.[2], Ножкина А.В.[3], Романов Р.И.[4], Ломоносов А.М.[5], Булатов К.М.[1], Быков А.А.[1], Анохин А.С.[6], Кутуза И.Б.[1], Троян И.А.[7], Фоминский В.Ю.[4], Титов С.А.[1]

[1]Научно-технологический центр уникального приборостроения РАН, Москва
[2]Институт физики высоких давлений им. Л.Ф. Верещагина РАН, Москва, Троицк
[3]Национальный исследовательский технологический университет «МИСиС», Москва
[4]Национальный исследовательский ядерный университет «МИФИ», Москва
[5]Институт общей физики им. А.М. Прохорова РАН, Москва
[6]Институт металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова РАН, Москва
[7]Федеральный научно-исследовательский центр «Кристаллография и фотоника» РАН, Москва

zosimpvz@mail.ru

В настоящее время большое внимание уделяется изучению возможностей синтеза новых алмазоподобных соединений, в которых бор замещает углерод в кубической решетке. Известно, что при относительно небольшом содержании бора (1–3 %) алмазы из диэлектриков становятся проводниками и сверхпроводниками при температурах ниже 4 К [1]. Теоретические исследования показывают, что алмазы могут иметь температуру перехода в сверхпроводящее состояние около 60 К, если содержание бора в решетке составит 20–30 % (*c*-BC_3, *c*-BC_4) [2]. Синтез наногетероалмаза (*c*-BC_3) в условиях сверхвысоких давлений и температур [3] подтвердил теоретические расчеты о том, что введение атомов бора в структуру алмаза не должно приводить к значительному искажению кубической ячейки. В работе [4] показано, что химическое осаждение газовой B-C-фазы с высоким содержанием бора при низких давлениях и температуре 950 К также приводит к формированию алмазоподобных фаз, в которых доля sp^3-связей. Сочетание физико-химических свойств сильнолегированного бором алмаза может расширить область его применения в качестве материала электродов, способных работать в агрессивных средах. Преимущество алмазоподобных материалов в электронных устройствах заключается также и в том, что они должны увеличить продолжительность жизни изделий, так как они химически инертны и устойчивы к механическим повреждениям. Возможность напыления алмазоподобных BC_x-пленок микронной и нанометровой толщины с высоким содержанием бора открывает путь применения таких материалов в промышленных масштабах.

Цель данной работы – показать возможность получения высокотвердых алмазоподобных BC_x-соединений с помощью специализированных прессов высокого давления и методом импульсного лазерного осаждения.

Для получения алмазных композитов методом спекания применяли шихту, содержащую смесь алмазных микропорошков с порошком бора. Спекание проводили в камере высокого давления типа «тороид», аналогичной применяемому для синтеза карбонадо, но с меньшим объемом реакционной ячейки. Для спекания использовали порошки синтетических и природных алмазов с размерами частиц в диапазоне 5–10 микрометров. Спекание проводили при давлениях 11–12 ГПа и температуре около 1900 К. Импульсное лазерное осаждение (ИЛО) пленок BC_x проводили с использованием лазера, работающего в режиме модулированной добротности. Лазерному облучению подвергали мишени из графита и мишени образцов с композицией BC_3.

В результате проведенных исследований при высоких давлениях и температурах синтезированы новые BC_x-гетероалмазы и алмазные поликристаллы, легированные бором. Гетероалмазы с большим содержанием бора имеют высокие упругие модули, а легированные бором алмазные поликристаллы обладают металлической проводимостью. Алмазоподобные BC_x-пленки получены также методом импульсного лазерного осаждения из композитных

мишеней B-C. Представленные результаты могут стать основой для разработки технологий получения BC_x-гетероалмазов и их практического использования.

Исследование профинансировано грантом Российского научного фонда (РНФ № 17-12-01535).

ЛИТЕРАТУРА

1. **Ekimov E.A., Sidorov V.A., Bauer E.D. et al.** Nature. 2004. V. 428. P. 542–545.
2. **Moussa J.E., Cohen M.L.** Phys. Rev. B. 2008. V. 77. P. 064518.
3. **Zinin P.V., Ming L.C., Ishii H.A. et al.** J. Appl. Phys. 2012. V. 111. P. 114905.
4. **Zinin P.V., Liu Y.S., Burgess K. et al.** J. Appl. Phys. 2014. V. 116. P. 133519.

ПОЛУЧЕНИЕ МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ ТЕРМОРАСШИРЕННОГО ГРАФИТА, ОБЛАДАЮЩИХ ЗАДАННЫМ УРОВНЕМ ГАЗОПРОНИЦАЕМОСТИ

Иванов А.В., Максимова Н.В., Малахо А.П.

Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, Москва

key700@mail.ru

В современных условиях стремительного развития промышленности требуются уплотнительные материалы, которые обладают такими качествами, как механическая прочность, пластичность и упругость, стабильность в жестких температурных условиях и высокая химическая стойкость, которые обеспечивают надежность герметизации и предотвращают риск утечек и, таким образом, обеспечивают безопасность для человеческого здоровья и окружающей среды. Уникальным уплотнительным материалом, обладающим всеми перечисленными свойствами, является графитовая фольга, широко применяемая в тепловой и ядерной энергетике, химической, нефтехимической, авиационной, космической и других отраслях. Графитовая фольга (ГФ) представляет собой материал, который получают путем прессования терморасширенного графита (ТРГ) без связующего [1, 2]. В свою очередь промышленное получение ТРГ происходит в несколько стадий [3, 4]. На первой стадии синтезируются интеркалированные соединения графита (ИСГ), путем взаимодействия природного чешуйчатого графита с HNO_3 или H_2SO_4 в присутствии окислителя. Для удаления большей части кислоты из графитовой матрицы проводится гидролиз ИСГ, при этом образуется нестехиометрический аддукт, называемый окисленным графитом (ОГ). ОГ содержит некоторое количество остаточной кислоты и воды в межкристаллитном пространстве и значительное количество кислородосодержащих групп на своей поверхности. Следующей стадией является терморасширение ОГ с разложением кислородосодержащих групп, остаточной кислоты и испарением воды. Выделяющиеся газообразные продукты приводят к возникновению диспергирующего давления внутри графитовой матрицы и ее значительному расширению с образованием ТРГ. Расширение сфер применения уплотнительных материалов на основе ГФ требует и увеличения диапазона ее герметичности. Герметичность ГФ можно оценить, измерив уровень утечки газа через материал. Газопроницаемость графитовой фольги, поток газа, который движется через материал под действием градиента давления, может служить мерой эффективности ГФ в качестве уплотнительного материала [5]. При этом структуру полученной ГФ и, соответственно, ее газопроницаемость в большей степени определяют условия ее получения. Таким образом, целью настоящей работы является изучение влияния исходных условий получения ГФ на ее газопроницаемость и получение материала, обладающего максимальным уровнем герметичности.

На первом этапе работы был проведен синтез различных ступеней нитрата графита (НГ) путем взаимодействия азотной кислоты различной концентрации 98, 85 и 80 мас.% с графитом с образованием, соответственно, II, III и IV ступеней НГ. Азотная кислота выступает также и в качестве окислителя графитовой матрицы в процессе формирования ИСГ. В данном случае образование той или иной ступени варьировалось путем изменения окислительной способности раствора HNO_3 при уменьшении его концентрации. При этом окислительной способности дымящей (98 %) азотной кислоты недостаточно для образования I ступени НГ и минимально возможной ступенью НГ, которую можно получить прямым взаимодействием графита с HNO_3, является II ступень. Образование той или иной ступени фиксировалось методом РФА (рис. 1а): рассчитанные периоды идентичности НГ II, III и IV ступеней составили, соответственно, 11,17 Å, 14,51 Å и 17,90 Å. После синтеза полученные образцы НГ подвергались гидролизу с образованием ОГ. Согласно данным РФА, полученные образцы ОГ имеют планарную графитовую структуру, аналогичную структуре исходного графита (рис. 1б). При этом наблюдается заметное увеличение полуширины на полувысоте пиков (002) и (004) для образцов ОГ по сравнению с исходным графитом, что говорит об увеличение размеров их кристаллитов вдоль оси *c*.

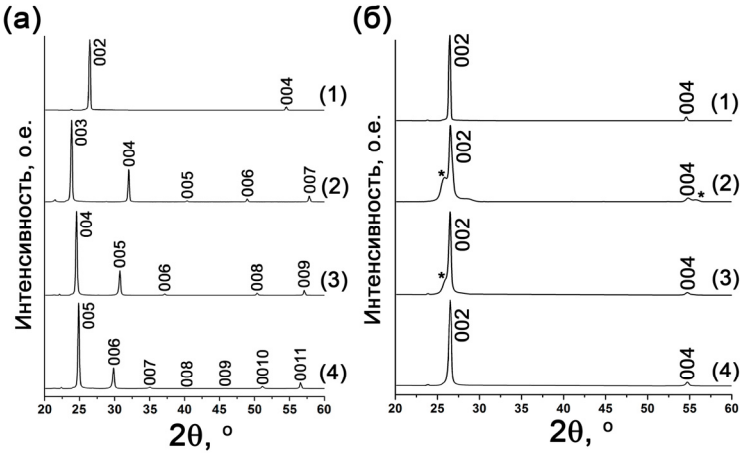


Рис. 1. Рентгенограммы образцов нитрата графита (а) II (2), III (3) и IV (4) ступеней;
образцов окисленного графита (б) на основе НГ II (2), III (3) и IV (4) ступеней (* – фаза высших ступеней НГ)
и исходного графита (1)

Последующее терморасширение образцов ОГ проводилось при 800 °С. Уменьшение номера ступени исходного НГ от IV до II приводит к уменьшению насыпной плотности полученного ТРГ от 6,1 г/л до 3,1 г/л. В то же время размер кристаллитов вдоль оси с также уменьшается от 22 до 19 нм с уменьшением номера ступени в сравнении с исходным графитом (L_c = 60 нм). Таким образом, увеличение степени окисления исходной графитовой матрицы приводит к увеличению степени диспергирования графитовой матрицы при терморасширении. Полученные образцы ТРГ были спрессованы в ГФ с плотностью 1 г/см^3, и исследовалась их газопроницаемость.

Измерение проницаемости азота проводилось на диффузионной ячейке. Поток исследуемого газа подавался над поверхностью графитовой фольги, газ, прошедший через ГФ, смешивался с газом-носителем (Не). Концентрация прошедшего газа в смеси с газом-носителем определялась с помощью газового хроматографа. Проницаемость [л/м^2·ч·атм] рассчитывалась следующим образом:

$$Q = \frac{J \cdot c_i}{A \cdot \Delta p},$$

где J – поток смеси исследуемого газа и газа-носителя; A – площадь ГФ; Δp – перепад парциального давления; c_i – концентрация исследуемого газа в смеси с газом-носителем.

Наблюдалось заметное уменьшение проницаемости по азоту через графитовую фольгу с уменьшением номера НГ. Проницаемость ГФ уменьшалась в 3 раза до 5,5 л/(м^2·ч·атм) с уменьшением номера ступени нитрата графита от IV до II (рис. 2).



Рис. 2. Зависимость проницаемости по азоту графитовой фольги от номера ступени нитрата графита

В ходе получения терморасширенного графита и графитовой фольги на его основе исходная графитовая матрица претерпевает ряд изменений. По сути, процесс образования ТРГ сопровождается значительным диспергированием графитовых пачек исходной графитовой частицы, степень которого увеличивается с уменьшением номера ступени ИСГ. Диспергирование графитовой матрицы приводит к увеличению адгезионного взаимодействия между графитовыми пачками при дальнейшем прессовании ГФ. Данные углеродные пачки образуют своего рода взаимосвязанный каркас, который является основным препятствием на пути прохождения газа через ГФ при ее использовании в качестве уплотнительного материала. В свою очередь, при прочих равных условиях, структура и толщина графитовых пачек, и их ориентация в пространстве определяется структурой исходного ИСГ.

Окислительной способности HNO_3 достаточно только для получения II ступени ИСГ, дальнейшее окисление графитовой матрицы возможно электрохимическим способом. Электрохимическим методом был получен ОГ в статических условиях на барабанном электролизере (анод-Pt-Ti, электролит – 58 % HNO_3, Q = 500 мА/ч·г) и также был получен ТРГ на его основе при 800 °С. Полученный ТРГ обладал максимальной степенью расширения в сравнении с ТРГ на основе НГ II-IV ступеней: его насыпная плотность составляла 1,0 г/л. Также исследовалась проницаемость по азоту ГФ на основе электрохимического ОГ. Ее проницаемость уменьшалась в 27 раз по сравнению с ГФ на основе НГ II ступени и составляла 0,2 л/($м^2$·ч·атм) (рис. 2, ЭХ).

Таким образом, варьируя степень окисления исходной графитовой матрицы на стадии получения интеркалированных соединений, т. е. варьируя номер ступени ИСГ можно получать материал графитовой фольги с широким диапазоном проницаемостей. При этом эффективность ГФ как уплотнительного материала увеличивается с уменьшением номера ступени исходного ИСГ.

Работа выполнена в организации Головного исполнителя НИОКТР МГУ им. М.В. Ломоносова при финансовой поддержке Министерства образования и науки Российской Федерации по Договору № 03.G25.31.0220 от 03 марта 2017 г. в рамках Постановления №218 «О мерах государственной поддержки развития кооперации российских высших учебных заведений и организаций, реализующих комплексные проекты по созданию высокотехнологичного производства».

ЛИТЕРАТУРА

1. **Sorokina N.E., Redchitz A.V., Ionov S.G., Avdeev V.V.** Journal of Physics and Chemistry of Solids. 2006. V. 67. P. 1202–1204.
2. **Celzard A., Schneider S., Mareche J.F.** Carbon. 2002. V. 40. P. 2185–2191.
3. **Afanasov I.M., Shornikova O.N., Kirilenko D.A. et al.** Carbon. 2010. V. 48. P. 1858–1865.
4. **Saidaminov M.I., Maksimova N.V., Zatonskih P.V. et al.** Carbon. 2013. V. 59. P. 337–343.
5. **Celzard A., Mareche J.F., Perrin A.** Fuel Processing Technology. 2002. V. 77–78. P. 467–473.

ПРИМЕНЕНИЕ ШЕСТИПУАНСОННОГО ПРЕССОВОГО ОБОРУДОВАНИЯ ДЛЯ ВЫРАЩИВАНИЯ СТРУКТУРНО СОВЕРШЕННЫХ МОНОКРИСТАЛЛОВ АЛМАЗА

Ивахненко С.А., Лысаковский В.В., Заневский О.А., Каленчук В.А.

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

sioz@ismv13.kiev.ua

Использование шестипуансонной техники высоких давлений большого объема позволило создать базу для выращивания монокристаллов алмаза с высокой эффективностью производства. Ранее аппараты этого типа показали, что по производительности они оставляют вне конкуренции другие известные типы камер высокого давления; использование их в Китае позволило достичь величины годового выпуска сверхтвердых материалов до уровня ~ 20 млрд. карат.

В последнее время шестипуансонные прессы все шире используются для разработки методов выращивания структурно совершенных монокристаллов алмаза большого размера – до 15 мм и более. Заводы-изготовители такого оборудования расположены в Китае и предоставляют выбор установок широкого диапазона усилий нагружения – от 28 до 80 МН на каждый плунжер с диаметром 560–950 мм; высокие квазигидростатические давления создаются в кубических контейнерах из пирофиллита со стороной 58–120 мм. Такие размеры контейнеров позволяют разместить в них ростовые ячейки, имеющие диаметр до 80 мм и более, в которых возможно обеспечивать рост монокристаллов алмаза массой до нескольких десятков карат методом температурного градиента на затравке.

Для обеспечения ростовых условий HTHP-кристаллизации алмаза в области термодинамической стабильности при работе с шестипуансонными прессами большого объема потребовалась разработка новых методов контроля давления и температуры. Особенности измерения давления при этом для обеспечения процесса выращивания заключаются в том, что принятые в качестве стандартных процедуры построения нагрузочных характеристик

$$p = f(Q),$$

где p и Q – давление в ростовой ячейке и усилие нагружения, соответственно, по фиксированным точкам в металлах и полупроводниках (Bi, Tl, Ba, PbSe, PbTe), невозможно использовать по причине совмещения во времени процесса нагружения контейнера и нагрева ростовой ячейки, расположенной в нем. Поэтому для определения соотношения между p и Q был применен дифференциальный метод измерения давления по разнице температур фазовых превращений в датчиках железо-кобальт и серебро-медь с использованием резистометрии. С использованием этого метода были определены нагрузочные характеристики ячеек высокого давления при изменении условий их нагрева.

Измерение температуры проводили с использованием термопары платина-платинородий (10 %), ПП1, выводы которой из ростовой ячейки осуществляли через твердосплавные пуансоны. Разработаны методы учета величин паразитных термо-э.д.с., возникающих за счет соединения термопарных проводов с пуансонами, и поправок влияния давления до 6,5 ГПа на показания термопарных датчиков.

Полученные данные позволили определять нагрузочные характеристики и оптимизировать размеры контейнеров, ростовых ячеек, конфигурацию нажимных элементов твердосплавных пуансонов, варьировать эффективность создания давления в зависимости от длины и толщины сжимаемых прокладок, а также от свойств материалов, используемых для их изготовления. Эти результаты имеют также важное значение для разработки алгоритмов управления температурой выращивания монокристаллов алмаза с использованием непрерывного контроля показаний термопарных датчиков.

УГЛЕРОДНЫЕ МАТЕРИАЛЫ В КАЧЕСТВЕ КАТОДА АЛЮМИНИЙ-ИОННОГО АККУМУЛЯТОРА

Илюхин А.С.[1], Школьников Е.И.[1], Новаев Е.М.[1], Кочанова С.А.[1], Вервикишко Д.Е.[1], Юдина Т.Ф.[2], Братков И.В.[2]

[1]Объединенный институт высоких температур РАН, Москва
[2]Ивановский государственный химико-технологический университет, Иваново

ilyukhin@ihed.ras.ru

Алюминий-ионный аккумулятор (АИА) – химический источник тока, принцип работы которого основан на обратимом окислении-восстановлении алюминия, а в качестве электролита используется ионная жидкость. Разработке этого устройства в последнее время посвящено много исследований [1]. Алюминий в качестве анода ХИТ привлекает исследователей сравнительно высокой энергоёмкостью, низкой стоимостью и безопасностью по сравнению с литием. Одним из направлений в АИА является вариант, в котором в качестве катода используется графит, в качестве электролита – ионная жидкость 1-этил-3-метилимидазолий хлорид/$AlCl_3$. В этом случае ёмкость катода обеспечивается обратимой интеркаляцией ионов электролита в кристаллическую решётку графита. В работе [2] предложен и обоснован следующий механизм реакций при разряде (рис. 1):

$$\text{на катоде:} \quad C_n[AlCl_4] + \bar{e} \rightarrow C_n + AlCl_4^-$$

$$\text{на аноде:} \quad Al + 7AlCl_4^- \rightarrow 4Al_2Cl_7^- + 3\bar{e}$$

Рис. 1. Схема реакций при разряде АИА

В нашей работе были изготовлены ячейки АИА с различными углеродными материалами. Сферический и чешуйчатый графит были произведены в ИГХТУ, г. Иваново. Активированный уголь различной степени активации (соотношение уголь : активатор = 1:2 или 1:4) был произведён в ОИВТ РАН, г. Москва. Катоды изготавливались путём смешивания углеродного материала с водной суспензией фторопласта Ф4Д (из расчёта 10 % массовой доли сухого фторопласта), которая затем прокатывалась, высушивалась и прикреплялась к токосъёму из молибденовой фольги с помощью адгезива на основе поливинилового спирта. В качестве электролита использовалась ионная жидкость 1-этил-3-метилимидазолий хлорид/$AlCl_3$. В качестве анода – Al фольга. Сепаратор – стекловолокно Whatman WHA1823055. Измерялись циклические вольтамперограммы катодов в потенциодинамическом режиме (скорость развертки 10 мВ/с) (рис. 2), а также заряд-разрядные кривые в гальваностатическом режиме (удельный ток в расчёте на массу углеродного материала подбирался на уровне 75 мА/г, 150 мА/г и т. д.).

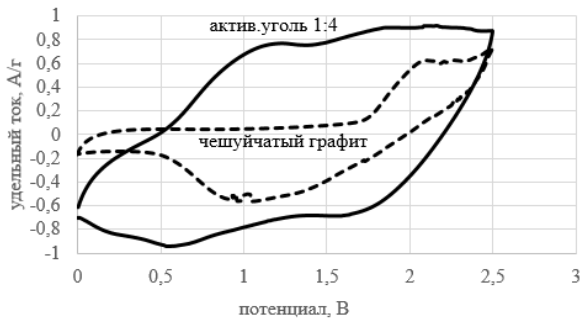


Рис. 2. Циклические вольтамперограммы катодов на основе активированного угля и чешуйчатого графита. Скорость развертки 10 мВ/с

Удельные ёмкость и К.П.Д., рассчитанные по заряд-разрядным кривым, при удельном токе 75 мА/г и диапазоне напряжения от 0 до 2,5 В, приведены в таблице.

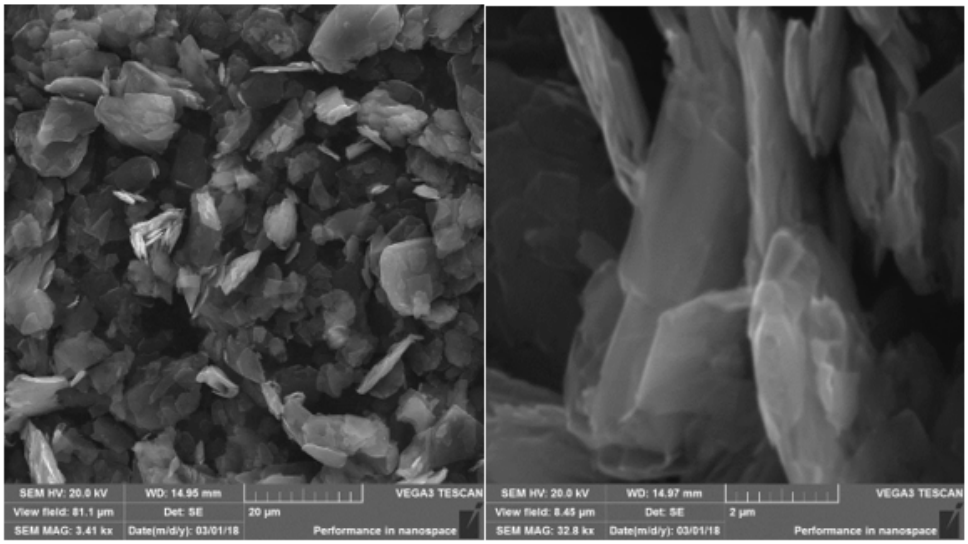
Таблица

Удельные ёмкость и К.П.Д., рассчитанные по заряд-разрядным кривым

Углеродный материал	Удельная ёмкость, мАч/г (при токе разряда 75мА/г)	К.П.Д. по ёмкости, %
Активированный уголь 1:4	117	60
Чешуйчатый графит	64	90
Активированный уголь 1:2	49	71
Сферический графит	39	95

Циклическая вольтамперограмма активированного угля имеет «конденсаторную» форму, ток заряда практически постоянен большую часть времени заряда (от 1 до 2,5 В). Это позволяет предположить, что на активированном угле происходит в основном заряжение двойного электрического слоя. На циклической вольтамперограмме графита и на прямом, и на обратном ходе присутствуют явные пики, которые соответствуют процессам интеркаляции и деинтеркаляции ионов электролита в графит.

Микрофотографии графита представлены на рис. 3.



а) увеличение 3410х б) увеличение 32800х

Рис. 3. Микрофотографии графита, произведённого в ИГХТУ (г. Иваново)

Выводы: полученные результаты по ёмкости для графита соответствуют уровню, известному из литературы [1,2]. Ёмкость активированного угля в алюминий-ионном аккумуляторе измерена впервые и превышает ёмкость графита, хотя механизм другой. Поиск путей повышения К.П.Д. активированного угля должен быть одним из направлений дальнейших исследований.

ЛИТЕРАТУРА

1. **Das S.K., Mahapatra S, Lahan H.** Journal of Materials Chemistry A. 2017. V. 5. P. 6347.
2. **Lin M.-Ch., Gong M., Lu B. and et al.** Nature. 2015. V. 520. P. 324–328.

РЕЦИКЛИНГ УГЛЕРОДНЫХ ВОЛОКОН ПУТЕМ ТЕРМИЧЕСКОГО СОЛЬВОЛИЗА ПОЛИМЕРНЫХ КОМПОЗИЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ В СРЕДЕ КАМЕННОУГОЛЬНОГО ПЕКА

Кабак А.С.[1, 2], **Андрейков Е.И.**[1, 2]

[1]Институт органического синтеза им. И.Я. Постовского УрО РАН, Екатеринбург
[2]АО Восточный научно-исследовательский углехимический институт, Екатеринбург

kas@ios.uran.ru

Углеродные волокна применяются в качестве армирующих наполнителей при производстве полимерных композиционных материалов (ПКМ), которые используются в аэрокосмической, военной, автомобильной и спортивной отраслях. Армированные углеродными волокнами ПКМ обладают высокой прочностью, жесткостью, коррозионной стойкостью и малой массой [1, 2]. В последние годы происходит увеличение производства, а, следовательно, и увеличение отходов ПКМ. Ввиду специфичности свойств ПКМ утилизация подобных изделий либо трудоемка (измельчение), либо экологически вредна (захоронение, сжигание). Поэтому разработка эффективных методов утилизации ПКМ и изделий на их основе является актуальным вопросом [3]. Разработка метода утилизации ПКМ с извлечением углеродного волокна позволит решить экологические проблемы и улучшить экономические показатели производства ПКМ за счет повторного использования выделенных наполнителей.

На сегодняшний день наибольший интерес представляют химические методы утилизации, в частности сольволиз, химическая обработка ПКМ с использованием растворителя с целью разложения полимерного связующего. Преимущество сольволиза заключается в сохранении или незначительном снижении прочностных свойств наполнителя ПКМ и возможности извлечения непрерывных волокон, представляющих высокую ценность. Наиболее распространенными растворителями, используемыми при сольволизе, являются сверхкритические жидкости (вода, спирты) и водороддонорные растворители (тетралин, дигидроантрацен) [4–6]. Однако использование данных растворителей требует применения аппаратуры, работающей под давлением и выполненной из дорогостоящих материалов. Кроме того, органические растворители имеют высокую стоимость. Эти факторы накладывают определенные трудности для реализации химических методов утилизации.

Нами использовался среднетемпературный каменноугольный пек в качестве активного растворителя с целью деструкции полимерного связующего ПКМ и выделения углеродных волокон путем термического сольволиза [7]. Каменноугольный пек представляет собой остаток дистилляции каменноугольной смолы после достижения температуры в паровой фазе 360 °С и является дешевым доступным промышленным продуктом. Отсутствие в каменноугольном пеке соединений с низкой температурой кипения позволяет проводить процесс при атмосферном давлении с выделением из реактора органических продуктов деструкции полимерного связующего ПКМ.

Результаты экспериментов по термическому сольволизу армированных углеродными волокнами образцов ПКМ на основе эпоксидного связующего в среде каменноугольного пека приведены в таблице. Исходные образцы ПКМ содержат 40–65 % углеродных волокон. Из таблицы видно, что выход углеродных волокон, представляющий собой отношение массы выделенных волокон к исходной массе образца, при температуре процесса 320 °С не попадает в интервал значений содержания углеродных волокон в исходном образце и составляет 82 %. Это можно объяснить неполной деструкцией полимерного связующего, которое остается на наполнителе. Повышение температуры приводит к увеличению степени деструкции эпоксидной матрицы, и выход углеродных волокон снижается до значений, соответствующих содержанию углеродных волокон в исходном образце ПКМ. Увеличение времени изотермической выдержки с 60 до 120 минут не привело к существенным изменениям.

Таблица

Условия термической обработки образцов и выхода углеродных волокон в результате термического сольволиза ПКМ в каменноугольном пеке

№ образца ПКМ	Условия процесса		Выход углеродных волокон, %
	Температура, °С	Время выдержки, мин	
1	320	60	82
2	340	60	71
3	360	60	62
4	360	120	58
5	400	60	52

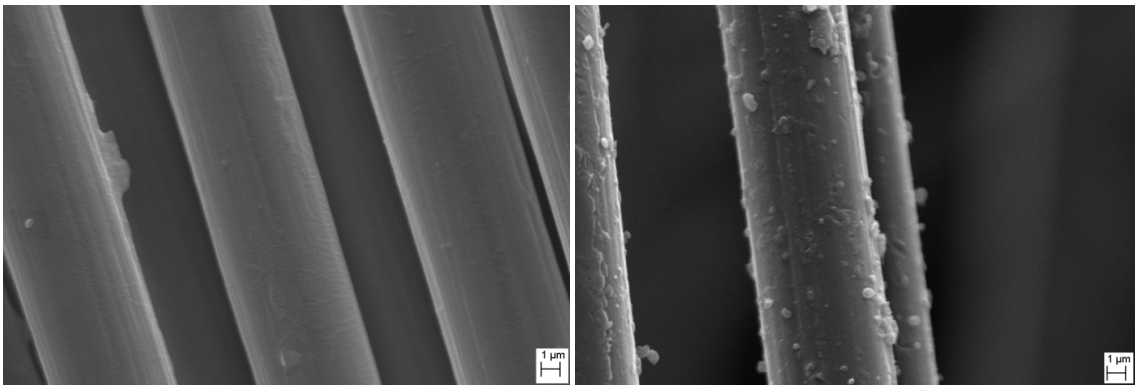
Фотографии исходных образцов ПКМ и выделенных в результате термического сольволиза углеродных волокон приведены на рис. 1.



а б

Рис. 1. Исходный образец ПКМ 1 (а) и выделенные из него углеродные волокна (б)

Выделенные в результате термического сольволиза углеродные волокна исследовали с использованием растровой электронной микроскопии. Были получены микрофотографии углеродных волокон при увеличении ×10000, которые приведены на рис. 2. Признаков повреждения поверхности волокон после термического сольволиза не выявлено.



а б

Рис. 2. РЭМ-изображения поверхности исходных (а) и выделенных (б) углеродных волокон образца 5

Проведение процесса рециклинга углеродных волокон возможно по схеме, представленной на рис. 3. Кроме углеродных волокон, как целевого продукта, может быть получен высокотемпературный каменноугольный пек, который представляет большую ценность, чем исходный среднетемпературный каменноугольный пек. Фенольные продукты деструкции

полимерного связующего ПКМ могут быть использованы в качестве химического сырья при производстве полимерных смол.



СТП – среднетемпературный каменноугольный пек
ВТП – высокотемпературный каменноугольный пек
УВ – углеродные волокна

Рис. 3. Общая схема утилизации ПКМ

Таким образом, показана возможность рециклинга углеродных волокон путем термического сольволиза ПКМ в среде каменноугольного пека. Выделенные углеродные волокна могут быть использованы при изготовлении нетканых материалов, композитных пластин, теплоизоляционных материалов. Кроме того, из выделенных углеродных волокон могут быть получены сорбенты [8–9].

ЛИТЕРАТУРА

1. **Yang Y., Boom R., Irion Br. et. al.** Chemical Engineering and Processing. 2012. V. 51. P. 53–68.
2. **Oliveux G., Dandy L., Leeke G.** Progress in Materials Science. 2015. V. 72. P. 61–99.
3. **Петров А.В., Дориомедов М.С., Скрипачев С.Ю.** Труды ВИАМ. 2015. № 8(9). 21 с.
4. **Braun D., Gentzkow W., Rudolf A.** Polymer Degradation and Stability. 2001. V. 74. N 1. P. 25–32.
5. **Sato Y., Tsujita K., Kawai N. et al.** Polymer Degradation and Stability. 2005. V. 89. N 2. P. 317–326.
6. **Liu Y., Gong X., Wu S. et al.** Decomposition of epoxy resin E-44/METHPA by tetrahydronaphthalene // 2012 International Conference on Biomedical Engineering and Biotechnology. Macao. 2012. P. 1304–1306.
7. **Андрейков Е.И., Кабак А.С., Амосова И.С. и др.** Патент РФ № 2600637. 2016.
8. **Петров А.В., Дориомедов М.С., Скрипачев С.Ю.** Труды ВИАМ. 2015. № 12 (12). С. 100–106.
9. **Nahil M., Williams P.** Journal of Analytical and Applied Pyrolysis. 2011. V. 91. N 1. P. 67–75.

ПОЛУЧЕНИЕ МАГНИТНОГО СОРБЕНТА НА ОСНОВЕ ТЕРМОРАСШИРЕННОГО ГРАФИТА, МОДИФИЦИРОВАННОГО ФЕРРИТНЫМИ ФАЗАМИ

Калачев И.Л., Павлова Ю.А., Иванов А.В.

Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, Москва

key700@mail.ru

Загрязнение окружающей среды является одной из основных проблем современного общества. В течение XX века существенно увеличилось количество жидких выбросов, в частности нефти и нефтепродуктов, в мировой океан. Нефтяные загрязнения приводят к значительным негативным последствиям для морской экологии, как в ближайшей, так и в долгосрочной перспективе [1]. Одним из эффективных методов удаления нефти и нефтепродуктов с водной поверхности является сорбционная очистка с использованием пористых гидрофобных сорбентов. Таким образом, важной задачей является разработка новых эффективных сорбентов жидких углеводородов. Еще одной проблемой является сбор используемого сорбента с сорбированной нефтью с водной поверхности в изменяющихся погодных условиях морских и океанических пространств: наличии морских волн, течений, ветра и т. д. В настоящее время в решении данной проблемы наиболее эффективными показали себя так называемые магнитные сорбенты, состоящие из пористой матрицы, участвующей непосредственно в сорбции, которая модифицирована ферри- или ферромагнитным соединением. Наличие магнитной фазы обеспечивает возможность сбора сорбента с сорбированной нефтью прямо с места разлива с помощью магнитного поля. Терморасширенный графит (ТРГ), являющийся макропористым графитовым материалом, хорошо подходит на роль сорбента для жидких углеводородов, а возможность введения магнитных железосодержащих фаз, значительно облегчает его сбор с водной поверхности [2].

Получение терморасширенного графита включает синтез интеркалированных соединений графита (ИСГ) путем взаимодействия графита с сильными кислотами Бренстеда (чаще всего с HNO_3 или H_2SO_4), их гидролиз с образованием окисленного графита (ОГ) и терморасширение ОГ [3]. Введение железосодержащей фазы в ТРГ возможно на каждой из стадий получения: осаждение соли железа непосредственно на поверхность ТРГ золь-гель методом [4]; пропитка ОГ на основе ИСГ с HNO_3 или H_2SO_4 в растворе соли железа с последующим терморасшриением и образованием ТРГ, содержащего α-Fe_2O_3 [2]; получение ИСГ акцепторного типа с $FeCl_3$ путем газофазного внедрения, его последующее терморасширение с образованием ТРГ с α-Fe_2O_3 [5]. Во всех трех случаях необходима дополнительная стадия восстановления антиферромагнитной железосодержащей фазы на поверхности ТРГ до α-Fe. Процесс восстановления занимает продолжительное время до нескольких часов термообработки в присутствии H_2. Таким образом, длительное время восстановления и использование восстановительной атмосферы не позволяет получать большие количества ТРГ с магнитными фазами в промышленном масштабе, который включает терморасширение ОГ в динамических условиях за короткое время (менее минуты) в воздушной атмосфере. Одним из возможных способов модифицирования ТРГ является введение ферримагнитных ферритов. Преимуществом данных типов соединений является возможность их образования в воздушной атмосфере при термообработке смеси солей железа 3+ и металла 2+, и высокая устойчивость в сравнении с α-Fe, который в присутствии влаги подвергается коррозии. Одним из ферритов обладающих наибольшей намагниченностью насыщения является феррит кобальта.

Таким образом, *целью настоящей работы* стало получение терморасширенного графита модифицированного ферритом кобальта и исследование влияния условий модификации ТРГ на его состав и сорбционные свойства.

Получение ТРГ, модифицированного ферритной фазой происходит в две стадии: пропитка окисленного графита в растворе $FeCl_3$ и $Co(NO_3)_2$ с последующей сушкой при 60 °С и терморасширение пропитанного ОГ при температуре 1000 °С. Предполагалось, что соосаждение солей Fe^{3+} и Co^{2+} приведет к образованию равномерной и дисперсной фазы на поверхности ОГ, которая разложится с образованием феррита $CoFe_2O_4$ при дальнейшем терморасширении.

Была осуществлена пропитка окисленного графита на основе бисульфата графита I и II ступени. Окисленный графит представляет собой нестехиометрический аддукт, содержащий большое количество кислородосодержащих групп на своей поверхности, молекулы воды в межкристаллитном пространстве и остаточные молекулы интеркалята. Кислородосодержащие группы располагаются преимущественно на дефектах поверхности ОГ и являются центрами сорбции солей различных металлов. ОГ на основе бисульфата графита I ступни характеризуется наибольшей дефектностью поверхности (рис. 1а и 1б). Дефектная структура данного ОГ обеспечивает осаждение солей в многочисленных полостях в структуре графитовой частицы (рис.1в и 1г).

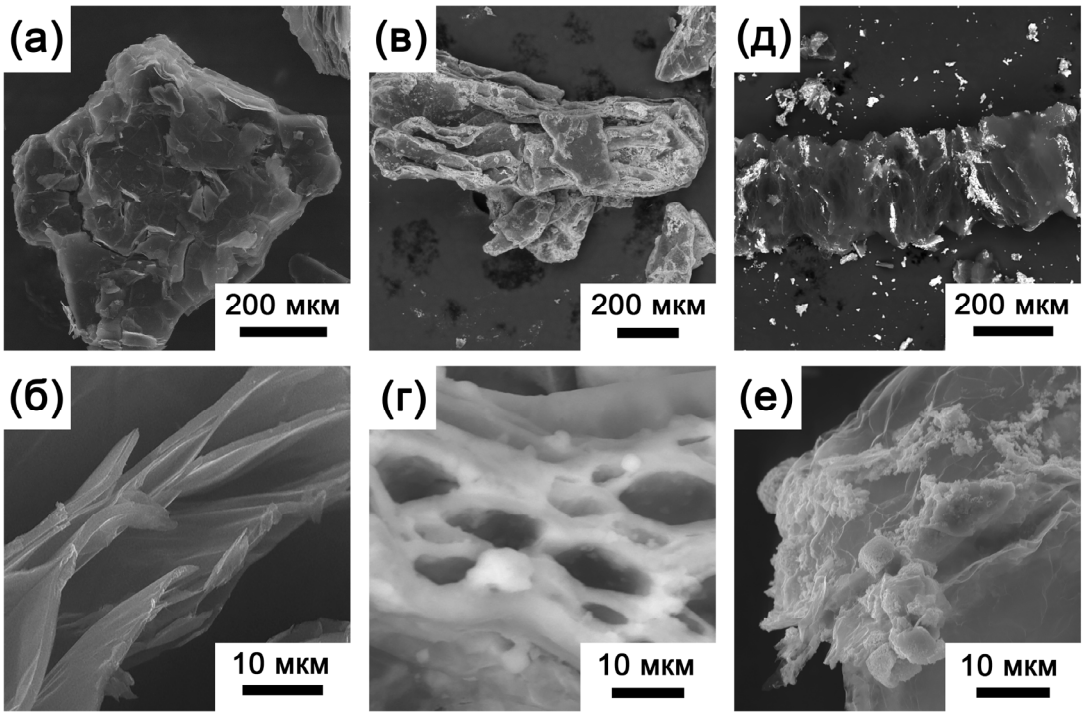


Рис. 1. Изображения СЭМ исходного ОГ на основе I ступени бисульфата графита (а, б), ОГ, пропитанного в растворе $FeCl_3$ и $Co(NO_3)_2$ (в, г) и ТРГ, содержащего $CoFe_2O_4$ (д, е)

Второй стадией получения магнитного ТРГ является терморасширение пропитанного ОГ при температуре 1000 °С за время 10 с. При резком нагреве происходит разложение кислородосодержащих групп и остаточной кислоты, а также испарение воды, находящейся в межкристаллитных областях графитовой матрицы. Образование смеси газообразных продуктов приводит к значительному расширению графитовой матрицы с формированием макропористой структуры ТРГ. Одновременно с этим смесь солей Fe^{3+} и Co^{2+} разлагается с образованием оксида железа (III) и оксида кобальта (II), которые в свою очередь взаимодействуют с формированием структуры обращенной шпинели феррита кобальта: $Fe_2O_3 + CoO \rightarrow CoFe_2O_4$.

Согласно данным РФА фазовый состав модифицированного ТРГ практически полностью представлен графитом и ферритом кобальта, что подтверждает взаимодействие соответствующих оксидов с образованием феррита (рис. 2а). Частицы феррита располагаются на дефектах и в щелевидных порах полученных частиц ТРГ (рис. 1д и 1е). Для сравнения магнитных свойств также при 1000 °С был получен образец ТРГ на основе ОГ, пропитанного только в растворе $FeCl_3$.

Методом РФА было показано, что фазовый состав данного образца представлен преимущественно α-Fe_2O_3, но на рентгенограмме также присутствуют рефлексы с низкой интенсивностью, соответствующие ферримагнитному γ-Fe_2O_3 (рис. 2б).

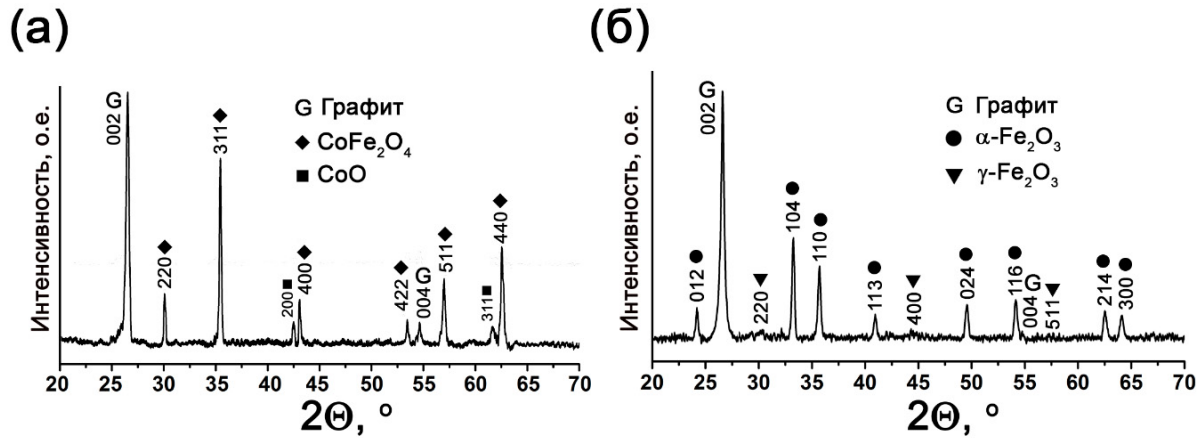


Рис. 2. Рентгенограмма образца ТРГ, содержащего феррит кобальта, полученного на основе ОГ, пропитанного в смеси солей Fe^{3+} и Co^{2+} (а). Рентгенограмма образца ТРГ, содержащего α-Fe_2O_3, полученного на основе ОГ, пропитанного только в растворе соли Fe^{3+} (б)

Намагниченность насыщения образца, содержащего феррит кобальта, полученного на основе ОГ, пропитанного в смеси солей Fe^{3+} и Co^{2+}, достигала 40 эме/г. При этом значение намагниченности насыщения образца ТРГ, содержащего α-Fe_2O_3 и γ-Fe_2O_3, полученного на основе ОГ, пропитанного только в растворе соли Fe^{3+}, существенно уступает намагниченности образца феррит-содержащего ТРГ и составляет 5 эме/г. Также была возможна селективная сорбция нефти с поверхности воды компактом ТРГ плотностью 0,03 г/см^3. Сорбционная емкость компакта феррит-содержащего ТРГ по отношению к нефти составляла 24 г/г, в то время как водопоглощение составляло только 3 г/г.

Таким образом, терморасширенный графит, модифицированный магнитными ферритами, может рассматриваться как перспективный сорбент углеводородов для их селективной сорбции с водной поверхности. Присутствие магнитной фазы в данном сорбенте позволяет осуществлять сбор ТРГ с сорбированной нефтью с поверхности воды с помощью магнитного поля для ее последующей переработки и утилизации.

Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта № 18-33-00711.

ЛИТЕРАТУРА

1. **Brown K.E., King C.K., Kotzakoulakis K. et al.** Marine Pollution Bulletin. 2016. V. 110. P. 343–353.
2. **Lutfullin M.A., Shornikova O.N., Vasiliev A.V. et al.** Carbon. 2014. V. 66. P. 417–425.
3. **Afanasov I.M., Shornikova O.N., Kirilenko D.A. et al.** Carbon. 2010. V. 48. N 6. P. 1862–1865.
4. **Takeuchi K., Fujishige M., Kitazawa H. et al.** Journal of Water Process Engineering. 2015. V. 8. P. 91–98.
5. **Lutfullin M.A., Shornikova O.N., Sorokina N.E., Avdeev V.V.** Inorganic Materials. 2014. V. 50. N 1. P. 29–34.

МЕХАНИЧЕСКИЕ И ТЕПЛОФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА НИЗКОПЛОТНЫХ УГЛЕРОДНЫХ МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ ТЕРМОРАСШИРЕННОГО ГРАФИТА

Калашник А.В., Басов А.Н., Малахо А.П., Ионов С.Г.

Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, Москва

alexander.kalashnik@gmail.com

Исследованы механические свойства низкоплотных углеродных материалов, полученных термической деструкцией при $t \sim 1100$ K гидролизованных интеркалированных соединений графита с азотной кислотой. Предложена модифицированная методика измерения прочностных свойств низкоплотных углеродных материалов (НУМ), которая позволила впервые определить их прочностные характеристики в интервале плотностей 0,2–0,6 г/см^3.

Установлено, что зависимость прочности на разрыв (σ) от плотности (ρ) имеет линейный характер в исследованном интервале плотностей (рис. 1а) и хорошо описывается уравнением: $\sigma = k_1 \cdot \rho + b_1$, где $k_1 = 1{,}44$ МПа·см^3/г, $b_1 = -0{,}21$ МПа.

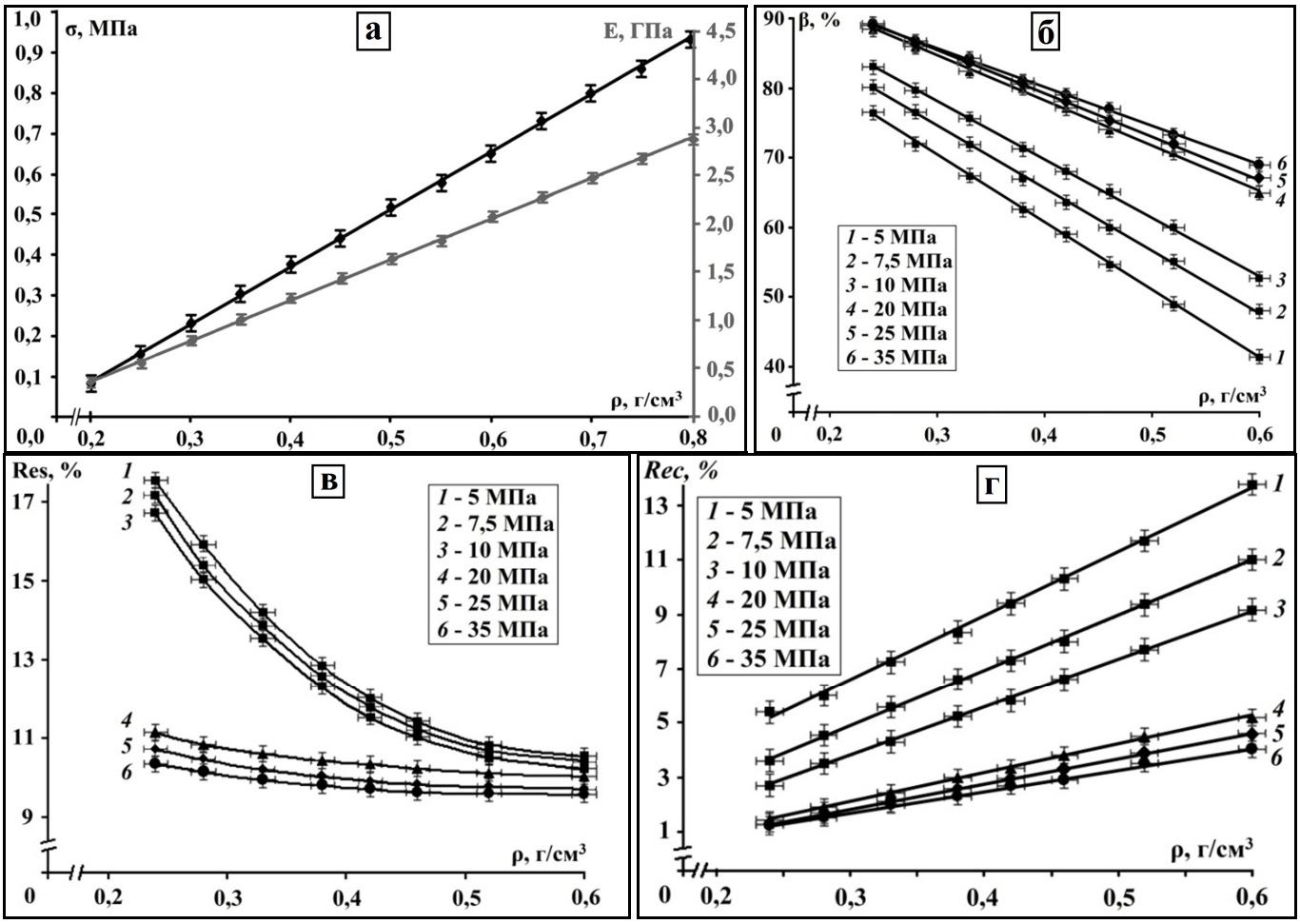


Рис. 1. Зависимость прочности на разрыв σ и модуля упругости E графитовой фольги вдоль оси прокатки от плотности ρ (а). Зависимости сжимаемости β (б), восстанавливаемости Res (в) и упругости Rec НУМ от плотности при различных нагрузках (г)

По начальным линейным участкам кривых растяжения были рассчитаны значения модуля упругости (E). Модуль Юнга в данном интервале плотностей линейно возрастает с увеличением плотности (рис. 1а), уравнение прямой имеет вид: $E = k_2 \cdot \rho + b_2$, где $k_2 = 4{,}42$ ГПа·см^3/г,

$b_2 = -0{,}58$ ГПа. Прессование увеличивает объёмную плотность материала и количество вандерваальсовых контактов между графеновыми пачками, что приводит к возрастанию прочности и модуля упругости НУМ.

Исследованы упругие свойства НУМ при давлениях 5; 7,5; 10; 20; 25 и 35 МПа от плотности образцов (0,24–0,6 г/см^3) (рис. 1б, в, г). Сжимаемость НУМ падает с увеличением плотности материала, что связано с уменьшением его пористости, то есть доступного объема, куда могут уплотниться частицы терморасширенного графита. Восстанавливаемость НУМ возрастает, что объясняется сближением частиц терморасширенного графита и постепенным уменьшением свободного объема между ними. При низких плотностях происходит сначала уплотнение материала, после чего он начинает работать как упругий элемент. Об этом свидетельствуют низкие значения восстанавливаемости (~2–14 %). При увеличении нагрузки от 5 до 35 МПа сжимаемость образцов одной и той же исходной плотности увеличивается, а восстанавливаемость уменьшается. Упругость характеризует способность материала восстанавливать свою исходную форму после снятия нагрузки. С увеличением плотности упругость падает, так как уменьшается пористость материала.

Для образцов термохимически прессованного графита была получена зависимость теплопроводности (λ) от плотности (ρ) в интервале плотностей 0,05–0,3 г/см^3 (рис. 2, кривая 1). Как известно, механизм теплопроводности графитовых материалов является преимущественно фононным, так как вкладом электронной составляющей в теплопроводность можно пренебречь в связи с низкой концентрацией свободных носителей заряда.

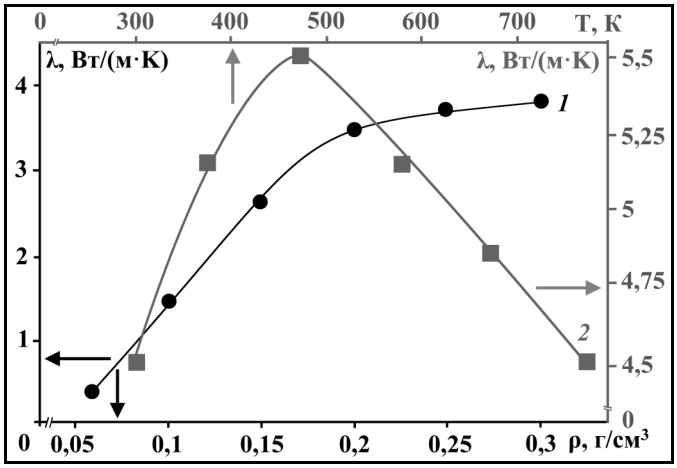


Рис. 2. Зависимости коэффициента теплопроводности λ ТРГ, полученного методом термохимического прессования: 1) от плотности ρ; 2) от температуры Т для образца плотностью 0,2 г/см^3

Для образцов термохимически прессованного графита плотностью 0,2 г/см^3 получены зависимости теплопроводности (λ) от температуры (Т) (рис. 2, кривая 2). Воспользуемся выражением для коэффициента теплопроводности λ:

$$\lambda = 1/3C_v \cdot \langle v \rangle \cdot \langle l \rangle = 1/3C_v \cdot \langle v \rangle^2 \cdot \tau,$$

где C_v – теплоёмкость единицы объёма кристалла, связанная с колебаниями решётки; $\langle v \rangle$ – средняя скорость фононов, приблизительно равная скорости звука в кристалле, которую можно считать слабо зависящей от температуры; $\langle l \rangle$ – средняя длина свободного пробега фононов, равная среднему расстоянию, которое они проходят между двумя последовательными актами рассеяния; τ – эффективное время релаксации, обратная величина которого (τ^{-1}) соответствует частоте столкновения фононов. C_v и $\langle l \rangle$ являются величинами, которые, в основном, определяют зависимость теплопроводности от температуры. До 470 К рост теплоемкости с температурой вносит более весомый вклад, чем уменьшение длины свободного пробега фононов вследствие фонон-фононных столкновений, поэтому λ растет, а после 470 К основным фактором становится уменьшение длины свободного пробега фононов, поэтому λ уменьшается.

ЭЛЕКТРОФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА КОМПОЗИЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ НИЗКОПЛОТНЫХ НЕОРГАНИЧЕСКИХ МАТРИЦ

Калашник Н.А., Корчун О.В., Корчун А.В., Малахо А.П., Ионов С.Г.

Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, Москва

natali.koshina@gmail.com

Исследованы электрофизические свойства низкоплотного терморасширенного графита (ТРГ) и композиционных материалов в системах пеновермикулит-терморасширенный графит. Пеновермикулит (ПВ) получали на основе модифицированного 37 %-ной перекисью водорода (H_2O_2) природного вермикулита Ковдорского месторождения с последующей термообработкой при температуре T ~ 1000 K [1]. Терморасширенный графит получали различными способами: 1) термолизом (T ~ 1200 K) гидролизованных интеркалированных соединений графита с серной кислотой ($ТРГ_1$) [2]; 2) термолизом дробленной графитовой фольги, пропитанной водными растворами мочевины ($ТРГ_2$) или нитрата аммония ($ТРГ_3$) [3].

Для измерения электропроводности двухзондовым методом ТРГ или смеси порошков ТРГ и ПВ была изготовлена специальная ячейка, представляющая собой диэлектрический цилиндр, в котором происходило сжатие низкоплотных материалов между двумя медными поршнями (рис. 1г). С целью исключения термоэлектродвижущей силы, все измерения проводились при двух противоположных направлениях тока.

Удельную электропроводность σ вычисляли по формуле:

$$\sigma = 4h \cdot I/(\pi d^2 \cdot U), \qquad (1)$$

где U – измеряемое напряжение; I – сила тока; d – диаметр ячейки; h – высота образца.

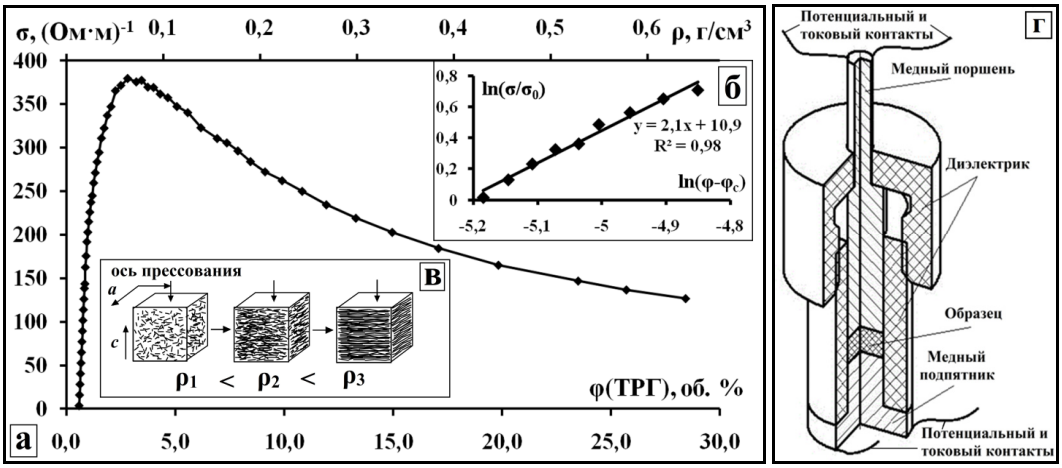


Рис. 1. Зависимость удельной электропроводности σ $ТРГ_1$ от плотности ρ и объемной доли проводящего наполнителя φ вдоль оси прессования (а). Расчет критической экспоненты t системы воздух-$ТРГ_1$ вдоль оси прессования (б). Иллюстрация преимущественной ориентации частиц ТРГ перпендикулярно оси прессования (в). Схема ячейки для измерения электропроводности порошковых образцов двухзондовым методом на постоянном токе (г)

Исследованы зависимости удельной электропроводности σ от плотности ρ и объемной доли проводящего наполнителя φ для терморасширенных графитов, полученных различными способами, а также для систем 20 % $ТРГ_1$-80 % ПВ, 10 % $ТРГ_1$-90 % ПВ, 5 % $ТРГ_1$-95 % ПВ, 10 % $ТРГ_2$-90 % ПВ, 10 % $ТРГ_3$-90 % ПВ. Все зависимости имели схожий вид (рис. 1а, рис. 2а). При плотностях до 0,1 г/см^3 в системах воздух-ТРГ и 0,2 г/см3 системах ПВ-ТРГ наблюдался значительный рост удельной электропроводности, который связан с увеличением числа контактов частиц проводящей фазы при прессовании. При дальнейшем увеличении плотности наблюдалось

постепенное уменьшение удельной электропроводности, которое связано с преимущественной ориентацией (текстурированием) частиц ТРГ перпендикулярно оси прессования (рис. 1в).

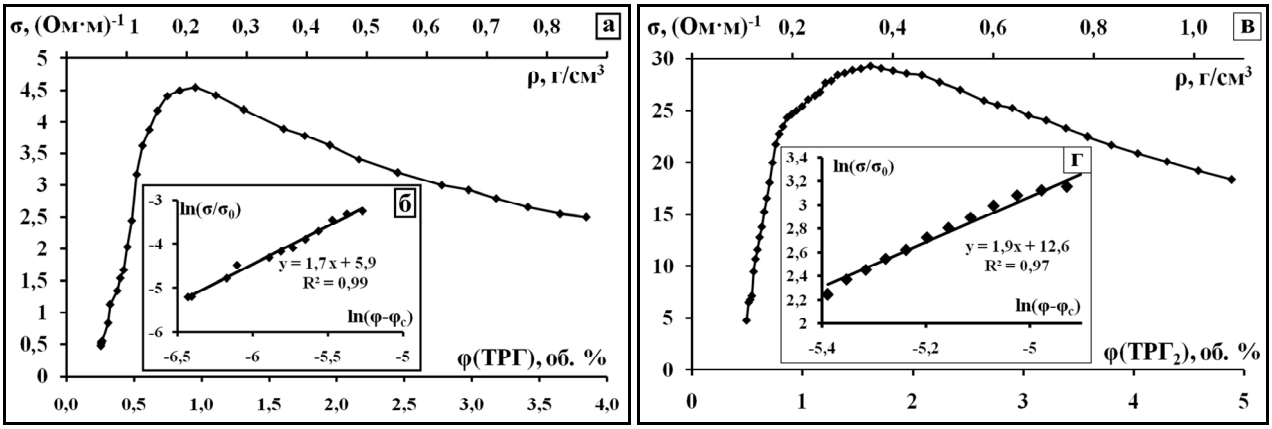


Рис. 2. Зависимость удельной электропроводности σ систем: а) 10 % $ТРГ_1$-90 % ПВ и в) 10 % $ТРГ_2$-90 % ПВ от плотности ρ и объемной доли проводящего наполнителя φ вдоль оси прессования; расчет критической экспоненты t систем: б) 10 % $ТРГ_1$-90 % ПВ и г) 10 % $ТРГ_2$-90 % ПВ вдоль оси прессования

Вблизи порога протекания значения электропроводности материала от объемной доли наполнителя подчиняются скейлинговому закону [4]:

$$\sigma = \sigma_0 \cdot (\varphi - \varphi_c)^t, \qquad (2)$$

где σ – электропроводность образца; σ_0 – электропроводность проводящего наполнителя; φ – объемная доля проводящего наполнителя; φ_c – значение порога перколяции; t – критический индекс (критическая экспонента).

Для определения критических экспонент были построены графики зависимости $\ln(\sigma/\sigma_0)$ от $\ln(\varphi - \varphi_c)$ для исследованных систем (рис. 1б, 2б, г). Критические экспоненты определялись по тангенсу угла наклона прямых. Значения порогов перколяции φ_c и критических экспонент исследованных систем представлены в таблице.

Таблица

Значения порогов перколяции φ_c, критических экспонент t и коэффициентов детерминации R^2 исследованных систем

Исследуемая система	Порог перколяции φ_c, об.%	Критическая экспонента t	Коэффициент детерминации R^2
$ТРГ_1$	0,1	2,1	0,98
$ТРГ_2$	0,15	1,8	0,97
$ТРГ_3$	0,15	1,9	0,98
10 % $ТРГ_1$-90 % ПВ	0,1	1,7	0,99
10 % $ТРГ_2$-90 % ПВ	0,1	1,9	0,97
10 % $ТРГ_3$-90 % ПВ	0,1	1,7	0,98
20 % $ТРГ_1$-80 % ПВ	0,2	1,9	0,97
5 % $ТРГ_1$-95 % ПВ	0,1	2,0	0,98

Значения критических экспонент лежат в интервале 1,7–2,1, что соответствует континуальной задаче теории перколяции в случае образования трехмерного проводящего кластера в диэлектрической матрице [4].

ЛИТЕРАТУРА

1. **Калашник А.В., Сердан А.А., Кошина Н.А., Ионов С.Г.** Изв. вузов. Химия и хим. технология. 2013. Т. 56. Вып. 7. С. 12–16.

2. **Sorokina N.E., Redchitz A.V., Ionov S.G., Avdeev V.V.** J. of Physics and Chemistry of Solids. 2006. V. 67. N 5–6. P. 1202–1204.
3. **Калашник Н.А., Калашник А.В., Архангельский И.В. и др.** Изв. вузов. Химия и хим. технология. 2015. Т. 58. Вып. 5. С. 41–45.
4. **Шкловский Б.И., Эфрос А.Л.** Электронные свойства легированных полупроводников. М.: Наука 1979. 416 с.

ПОЛУЧЕНИЕ УГЛЕРОДНЫХ НАНОТРУБОК В БОЛЬШИХ КАТУШКАХ ПУТЕМ НЕПРЕРЫВНОГО РОСТА И ВЫТЯГИВАНИЯ

Караева А.Р.[1], Казённов Н.В.[1], Мордкович В.З.[1, 2]

[1]Технологический институт сверхтвердых и новых углеродных материалов, Москва, Троицк
[2]ООО «ИНФРА Технологии», Москва

karaevaar@tisnum.ru

Различные типы однослойных и многослойных углеродных нанотрубок (УНТ), а также их смесей уже производятся промышленным способом и представлены на мировом рынке. Среди крупных производителей нанотрубок можно найти как зарубежные компании Азии, США и Европы, так и российские. Как у мировых, так и у российских производителей углеродных нанотрубок существует ряд производственных проблем: периодичность процесса, энергоемкость, отличие характеристик нанотрубок разных производителей и др.

Непрерывность получения углеродных нанотрубок остается одной из основных трудностей, особенно для длинных нанотрубок. Среди известных способов получения УНТ, только аэрозольный метод достаточно прост и применим для работы в непрерывном режиме. Кроме того, он позволяет получать относительно чистые и качественные УНТ.

Технология получения углеродных нанотрубок аэрозольным способом из трехкомпонентной парогазовой смеси этанол-ферроцен-тиофен, нагреваемый до 1100–1200 °С в потоке водорода, была ранее разработана на лабораторной установке [1]. Образующийся «гибкий дым» из сплетенных длинных УНТ собирали вращением стержня, установленного в крышку реактора, непосредственно в процессе синтеза. Данная технология была масштабирована и успешно апробирована на пилотной установке ООО «ИНФРА Технологии» [2].

Пилотная установка (рис. 1), разработанная для получения УНТ в непрерывном режиме роста и вытягивания, состояла из реакторного блока с приемником продукта, электронной системы подачи углеродсодержащей парогазовой смеси, блока отходящих газов и блока регенерации водорода. На установке была реализована возможность контроля технологическими параметрами процесса – температура, расход, давление и др. Нагрев реактора осуществлялся с помощью внешней электрической печи с карбидокремниевыми нагревателями.

Приемник продукта, оснащенный автоматизированным устройством с компьютерной системой управления для намотки углеродного продукта на вращающийся барабан, имел специальные скребки для извлечения углеродного депозита в случае скапливания его на выходе из реактора. Конструкция реактора позволяла использовать также дополнительные направляющие потока газов и продуктов синтеза, за счет чего осуществлялся непрерывный режим намотки углеродных нанотрубок из растущего полого «углеродного стебля» в большие катушки (рис. 2). Линейная скорость непрерывного вытягивания «углеродного стебля» 0,5 км/час. Производительность установки до 3,0 г/час.

В ходе проведения экспериментальных испытаний выявлено, что разбавление сырья диметилкетоном (Этанол:Диметилкетон = 1:1) приводит к образованию более плотного и эластичного «углеродного стебля», который стабильно вытягивается и наматывается на катушку.

Исследование образцов углеродных нанотрубок методом электронной микроскопии показало, что в структуре основного продукта доминируют двух-, трех- и многостенные нанотрубки с характерным диаметром 2–40 нм. В углеродном продукте есть как одиночные нанотрубки, так и в пучках (рис. 3). Содержание железа в полученном углеродном продукте по данным термогравиметрического анализа варьирует в диапазоне 0,5–20 % масс.

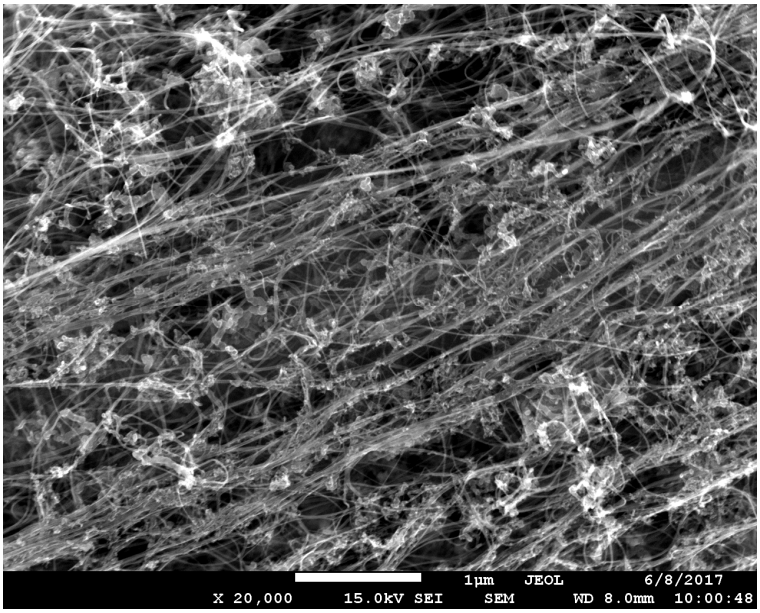
В настоящее время на основании проведенных пилотных испытаний разрабатываются основные подходы к моделированию и созданию полупромышленной установки непрерывного роста УНТ, позволяющей существенно повысить эффективность и производительность процесса получения нанотрубок одновременно в нескольких катушках.



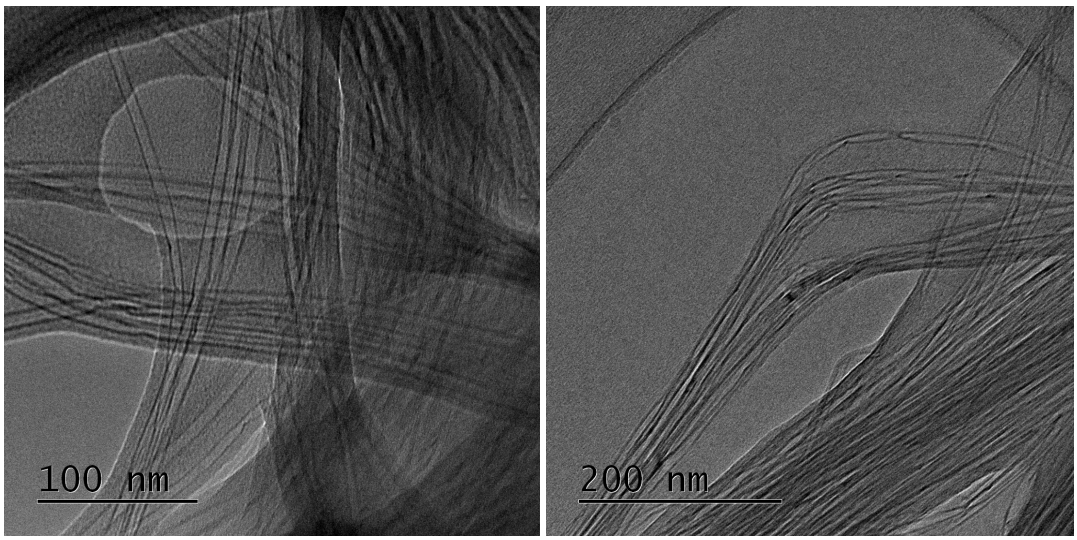
Рис. 1. Пилотная установка для получения УНТ в непрерывном режиме роста и вытягивания нанотрубок



Рис. 2. Катушки с углеродными нанотрубками



а



б в

Рис. 3. Микрографии углеродных нанотрубок, полученные с помощью сканирующей (а) и просвечивающей (б, в) электронной микроскопии

Успешное масштабирование технологии получения УНТ открывает путь для интенсификации развития макроскопических волокон на основе нанотрубок и композиционных материалов.

ЛИТЕРАТУРА

1. **Мордкович В.З., Караева А.Р., Хасков М.А., Митберг Э.Б.** Патент РФ №2497752. 2013.
2. http://en.infrafibre.com.

ИССЛЕДОВАНИЕ ЗАВИСИМОСТИ ТЕРМИЧЕСКОЙ УСТОЙЧИВОСТИ И КИНЕТИКИ ОКИСЛЕНИЯ ГРАФИТОВОЙ ФОЛЬГИ ОТ СПОСОБА ЕЕ ПОЛУЧЕНИЯ

Карзов И.М., Калачев И.Л.

Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, Москва

ilya.k.inumit@gmail.com

Уплотнительные материалы на основе графитовой фольги нашили широкое применение в таких отраслях промышленности как атомная энергетика, нефтехимия, металлургия, машиностроение и т. д. В то же время область применения графитовой фольги ограничена температурой начала ее окисления [1]. При этом даже работа в допустимом интервале повышенных температур в присутствии агрессивных сред и механических воздействий может привести к разрушению графитовой матрицы уплотнения и образованию утечек. Сами по себе уплотнительные изделия относительно недороги, но их выход из строя часто приводит к большим издержкам, заключающимся как в ущербе оборудованию, в котором они установлены, так и во времени простоя оборудования для ремонта. В связи с этим существует задача повышения устойчивости графитовой фольги к воздействию повышенных температур.

Получение графитовой фольги (ГФ) включает стадии интеркалирования графита, гидролиза интеркалированного соединения графита (ИСГ) с образованием окисленного графита (ОГ), вспенивание ОГ в режиме термоудара с образованием терморасширенного графита (ТРГ) и прессование ТРГ до необходимой плотности в графитовую фольгу [1, 2]. При получении ТРГ происходит значительное диспергирование графитовой матрицы с уменьшением размеров кристаллитов, которое зависит как от структуры исходного ИСГ, так и от температуры терморасширения [3]. Таким образом, структура ГФ является одним из факторов, определяющих ее устойчивость к окислению кислородом воздуха. Введение фосфорсодержащих антиокислительных добавок приводит к образованию химических связей P-O-C фосфора с активными центрами графитовой структуры [1, 4, 5]. Данные соединения выполняют функцию защитного покрытия, ограничивающего доступ кислорода к графитовой матрице. В результате значительно повышается устойчивость ГФ к окислению кислородом воздуха.

Целью настоящей работы являлось изучение влияния условий получения графитовой фольги на ее термические свойства и модификация ГФ фосфорсодержащими антиокислительными добавками для повышения устойчивости к окислению.

На первой стадии был получен бисульфат графита (БГ) I, II, III и IV ступеней взаимодействием графита с концентрированной серной кислотой в присутствии стехиометрического количества бихромата калия и проведен гидролиз ИСГ с образованием окисленного графита. Вспениванием ОГ при 1000 °C был получен терморасширенный графит. Насыпная плотность образцов ТРГ на основе БГ I, II, III и IV ступеней составляла, соответственно, 1,1; 2,1; 3,2 и 4,3 г/л. При этом размер кристаллитов ТРГ вдоль оси c уменьшался от 23 до 12 нм с понижением номера ступени исходного БГ от IV к I. Полученные образцы ТРГ были спрессованы в графитовую фольгу плотностью 1 г/см^3.

Исследовалась термическая устойчивость ГФ, полученных на основе различных ступеней БГ, согласно EN 14772:2005. Для этого образец ГФ выдерживался в муфельной печи в течение 1 часа при температуре 670 °C. Потеря массы ГФ уменьшилась в 2 раза от 22,9 % до 11,4 % с ростом номера ступени от I до IV (рис.).

Окисление графита сопровождается двумя процессами: диссоциативная хемосорбция кислорода на активных центрах и десорбция продуктов реакции окисления – CO и CO_2. Изменение скорости реакции в зависимости от температуры описывается уравнением:

$$-\frac{d\alpha}{dt} = Ae^{-E/RT} \cdot f(\alpha),$$

где A и E – аррениусовские параметры; T – температура; f(α) – функция степени превращения, протекающего процесса, характеризующая его механизм.

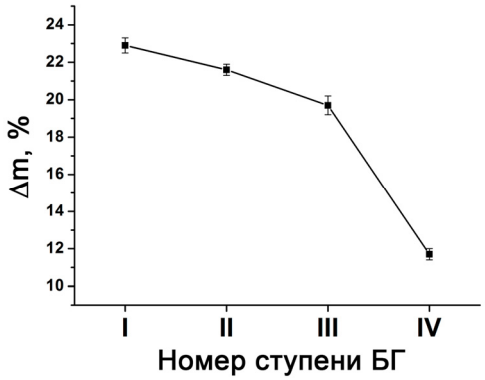


Рис. Зависимость потери массы графитовой фольги при 670 °C за 1 час
от номера ступени исходного бисульфата графита

При исследовании кинетики окисления ГФ было установлено, что процесс окисления образцов ГФ на основе БГ I ступени описывается уравнением n-ого порядка. Вероятно, характер окисления связан с большей дефектностью данных образцов, которая обуславливает более высокую концентрацию активных центров окисления на поверхности. Процесс окисления ГФ на основе БГ IV ступени описывается уравнением Праута-Томпкинсона. Данные образцы характеризуются меньшей дефектностью поверхности, а, следовательно, меньшим числом активных центров; энергии активации процесса окисления на 25 % выше, чем для ГФ на основе БГ I ступени.

Таким образом, ГФ на основе БГ I ступени проявляет меньшую устойчивость к окислению по сравнению с образцами на основе более высоких ступеней. При этом наилучшими уплотнительными характеристиками (высокой механической прочностью, упругостью и герметичностью) обладает именно ГФ на основе I ступени БГ. Поэтому антиокислительная модификация указанной ГФ с целью повышения термической устойчивости являлась перспективной задачей. В качестве наиболее эффективных антиокислительных добавок были выбраны фосфорсодержащие соединения. ГФ на основе I ступени БГ была пропитана в 5 % водных растворах $Zn(H_2PO_4)_2$ и $NH_4H_2PO_4$. Модифицирование ГФ дигидрофосфатами цинка и аммония позволило уменьшить потерю массы при прокаливании в течение 1 часа при 670 °C с 22,9 % до 6,8 % и 9,6 % соответственно.

Таким образом, увеличение термической устойчивости материалов на основе терморасширенного графита возможно как путем подбора оптимальных условий получения, так и путем введения антиокислительных добавок.

Работа выполнена в организации Головного исполнителя НИОКТР МГУ им. М.В. Ломоносова при финансовой поддержке Министерства образования и науки Российской Федерации по Договору № 03.G25.31.0220 от 03 марта 2017 г. в рамках Постановления № 218 «О мерах государственной поддержки развития кооперации российских высших учебных заведений и организаций, реализующих комплексные проекты по созданию высокотехнологичного производства».

ЛИТЕРАТУРА

1. **Savchenko D.V., Serdan A.A., Morozov V.A. et al.** New carbon materials. 2012. V. 27. N 1. P. 12–18.
2. **Sorokina N.E., Redchitz A.V., Ionov S.G., Avdeev V.V.** Journal of Physics and Chemistry of Solids. 2006. V. 67. P. 1202–1204.
3. **Afanasov I.M., Shornikova O.N., Kirilenko D.A. et al.** Carbon. 2010. V. 48. N 6. P. 1862–1865.
4. **Lu W., Chung D.D.L.** Carbon. 2002. V. 40. P. 1249–1254.
5. **Yoshida K., Hyuga H., Kondo N., Kita H.** Advanced Powder Technology. 2015. V. 26. P. 901–906.

ЭЛЕКТРОННЫЕ И ТРАНСПОРТНЫЕ СВОЙСТВА НОВЫХ ПОЛУПРОВОДНИКОВЫХ НАНОСТРУКТУР НА ОСНОВЕ ДВУХСЛОЙНЫХ НАНОЛЕНТ ГРАФЕНА

Квашнин Д.Г.[1, 2], **Vancso P.**[3], **Квашнина О.П.**[2], **Доброхотов С.Ю.**[4], **Чернозатонский Л.А.**[1]

[1]Институт биохимической физики им. Н.М. Эмануэля РАН, Москва
[2]Российский национальный исследовательский медицинский университет им. Н.И. Пирогова, Москва
[3]Институт технической физики и материаловедения ВАН, Будапешт, Венгрия
[4]Институт проблем механики им. А.Ю. Ишлинского РАН, Москва

dgkvashnin@gmail.com

Успешный синтез и дальнейшее исследование графена [1, 2] открыло множество новых областей практического применения данного материала в науки и технике [3]. Наравне с монослоем графена, двухслойный графен также привлекает особое внимание исследователей. В двухслойном графене закон дисперсии носителей заряда преобразуется из линейного в квадратичный. При этом может наблюдаться открытие небольшое запрещенной зоны (около 10 мэВ) посредством приложения внешних электрических полей [4], а также посредством допирования сторонними атомами и атомными группами [5, 6].

Одним из наиболее перспективных путей получения запрещенной зоны в монослое графена является метод формирования периодически упорядоченного массива отверстий [7]. В отличие от монослоя графена, в котором отверстия имеют незамкнутые химически активные края, на которых происходит значительное рассеяние носителей заряда [8], границы отверстий в двухслойном графене являются замкнутыми, что не приводит к рассеянию [9–11]. Более того, теоретическими метода было предсказано, что соединение границ отверстий между собой является спонтанным процессом и не требует затраты дополнительной энергии [10], в результате чего формируется полая sp^2-гибридизованная углеродная структура. Важно, что недавно было получено экспериментальное подтверждение формирования подобных нанообъектов [12].

Также, стоит отметить, что наряду с двухслойным графеном с периодически расположенными отверстиями, крайне интересным и перспективным объектом для применения в области полупроводниковой электроники являются двухслойные наноленты с периодически расположенными отверстиями.

В данной работе было проведено теоретическое исследование новых нанообъектов на основе двухслойной наноленты с периодически расположенными отверстиями (рис. 1).

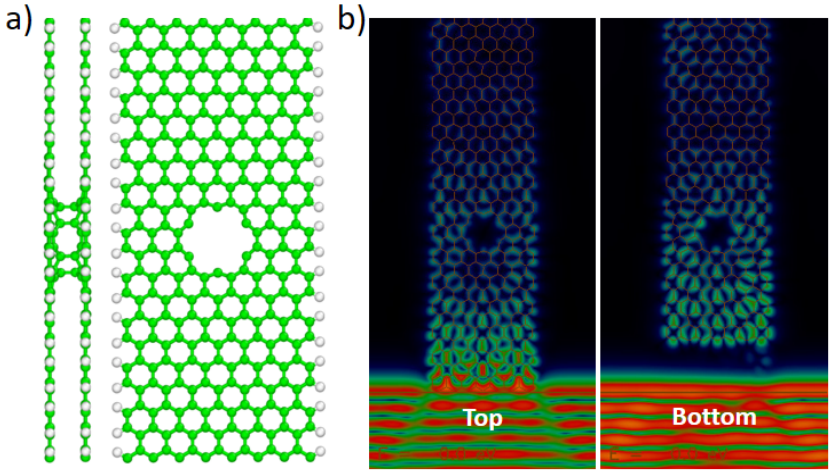


Рис. Элементарная ячейка двухслойной наноленты с периодически расположенными отверстиями (a) (период между отверстиями составляет 4.2 нм); распределение волнового фронта на верхнем (Top) и нижнем (Bottom) слоях двухслойной ленты с отверстиями (b)

С помощью методов на основе теории функционала электронной плотности было проведено исследование электронных и проводящих свойств наноструктур на основе двухслойных наноленты с периодически расположенными отверстиями.

Были изучены их электронные свойства в зависимости от геометрических параметров отверстий, их количества и относительного расположения, а также от взаимной ориентации слоев друг относительно друга.

Было получено, что наличие замкнутых краем приводит к формированию дополнительных стационарных уровней энергии вблизи энергии Ферми. Кроме того, было показано, что соединение слоев двухслойной наноленты в упаковке AB приводит к появлению запрещенной зоны в таком материале. Было проведено детальное исследования полученного эффекта.

Более того, с помощью метода в рамках приближения сильной связи было проведено исследование процесса распространения волнового фронта электронов через рассматриваемые двухслойные наноструктуры с отверстиями. Были изучены различные случаи расположения электродов: соединение с двумя слоями, соединение только с верхним слоем (рис. 1b). Были построены зависимости распределения электронной плотности от времени и от энергии электронов. На основе полученных данных были рассчитаны спектральные функции, демонстрирующие вероятность прохождения электронного фронта через рассматриваемые структуры.

Результаты данного исследования отправлены в журнал Journal of Physical Chemistry C.

Данные исследования выполнены при финансовой поддержке грантов РФФИ № 17-51-150006 и № 17-02-01095, а также при поддержке гранта Президента Российской Федерации для государственной поддержки молодых российских ученых и по государственной поддержке ведущих научных школ № МК-3326.2017.2.

ЛИТЕРАТУРА

1. **Novoselov K.S. et al.** Science. 2004. V. 306. N 5696. P. 666–669.
2. **Novoselov K.S. et al.** Proc. Natl. Acad. Sci. U. S. A. 2005. V. 102. N 30. P. 10451–10453.
3. **Novoselov K.S.** Rev Mod Phys. 2011. V. 83. N 3. P. 837–849.
4. **Zhang Y. et al.** Nature. 2009. V. 459. N 7248. P. 820–823.
5. **Ohta T. et al.** Science. 2006. V. 313. N 5789. P. 951–954.
6. **Zhang W. et al.** ACS Nano. 2011. V. 5. N 9. P. 7517–7524.
7. **Oswald W., Wu Z.** Phys. Rev. B. 2012. V. 85. N 11. P. 115431(5).
8. **Zan R. et al.** Nano Lett. 2012. V. 12. N 8. P. 3936–3940.
9. **Chernozatonskii L.A., Demin V.A., Artyukh A.A.** JETP Lett. 2014. V. 99. N 5. P. 309–314.
10. **Kvashnin D.G. et al.** Nano Res. 2015. V. 8. N 4. P. 1250–1258.
11. **Chernozatonskii L.A., Demin V.A., Lambin P.** Phys Chem Chem Phys. 2016. V. 18. N 39. P. 27432–27441.
12. **He K. et al.** Nanoscale. 2015. V. 7. N 27. P. 11602–11610.

ПОИСК НОВЫХ АЛЛОТРОПНЫХ ФОРМ УГЛЕРОДА НА ОСНОВЕ ФУЛЛЕРЕНОВ C_{60} И C_{20}

Квашнина Ю.А.[1, 2], **Квашнин Д.Г.**[3, 4], **Квашнин А.Г.**[2, 5], **Сорокин П.Б.**[1, 3, 4]

[1]Технологический институт сверхтвердых и новых углеродных материалов, Москва, Троицк
[2]Московский физико-технический институт (государственный университет), Долгопрудный
[3]Национальный исследовательский технологический университет «МИСиС», Москва
[4]Институт биохимической физики им. Н.М. Эмануэля РАН, Москва
[5]Сколковский институт науки и технологий, Москва

jakvashnina@tisnum.ru

Среди монокристаллических материалов самым твёрдым материалом при нормальных условиях является кубическая фаза алмаза, в то время как графит – другой предельный случай углеродных аллотропных форм – является наименее твёрдым материалом в силу своей слоистой природы и наличия слабых межслоевых ван-дер-ваальсовых сил между слоями. Изучение механизма превращения одной формы углерода в другую, поиск углеродных структур с уникальными электронными, механическими и упругими свойствами, является предметом исследования экспериментальных и теоретических работ. Особый интерес уделяется поиску новых сверхтвердых материалов с высокими значениями твердости и объемного модуля, сопоставимыми с алмазом.

В работе был проведен компьютерный поиск новых аллотропных форм углерода с помощью эволюционного алгоритма предсказания кристаллических структур [1, 2]. Были предсказаны новые стабильные углеродные фазы, изучены их атомная структура, электронные и механические свойства. Исходными структурами при поиске новых фаз являлись модели полимеризованного фуллерита C_{60} [3, 4] и C_{20}. Атомные структуры энергетически стабильных соединений представлены на рис. 1а–г.

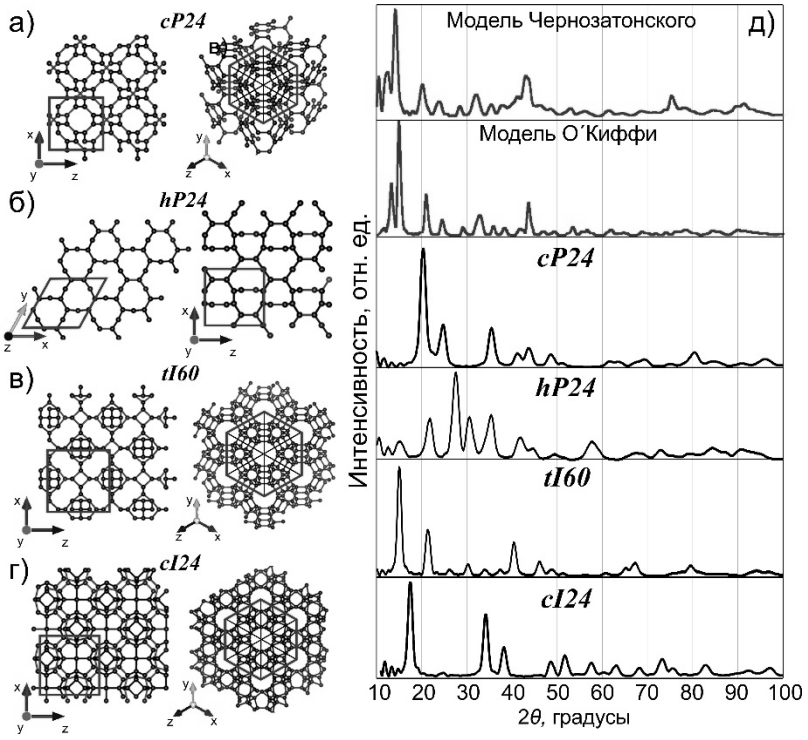


Рис. 1. Атомные структуры предсказанных новых аллотропных форм углерода:
а) *cP*24; б) *hP*25; в) *tI*60; г) *cI*24; д) спектры рентгеновской дифракции для предсказанных аллотропных форм углерода и для ранее изученных структур (модели Чернозатонского [4] и О'Киффи [3])

Для исследуемых в работе углеродных фаз были смоделированы спектры рентгеновской дифракции (СРД) в сравнении с ранее изученными моделями фуллеритов, предложенных ранее [3, 4] при длине волны 1.54 Å (см. рис. 1д).

Получено, что СРД структуры *tI*60 в большей степени повторяет спектры фуллеритов (см. рис. 1д). Схожесть спектров объясняется тем, что структура *tI*60 состоит из отдельных молекул кубана, полимеризованных в кристалл посредством шестичленных углеродных колец.

Для каждой фазы рассчитывались основные механические характеристики. Анализируя полученные данные, было показано, что среди всех предсказанных структур наибольшее значение объёмного модуля упругости имеет структура *tI*60 (B_0 = 345.4 ГПа), которая также имеет наибольшее значение упругой константы C_{11} (867.5 ГПа). Близкие значения упругих модулей фазы *tI*60 к алмазу, напрямую связаны с высокой плотностью (3.28 г/см^3) данной структуры. Кроме того, сдвиговый модуль структуры *tI*60, равный 404.5 ГПа превышает ее объёмный модуль упругости (345.4 ГПа), а коэффициент Пуассона практически равен алмазному (0.105). Остальные структуры демонстрируют сравнительно одинаковые механические характеристики.

Помимо объёмного модуля упругости, важнейшей механической характеристикой материала является его твёрдость. В работе были использованы две модели расчета твердости по Виккерсу, предложенные Гао и др. [5], Ченом и др. [6] (H_G и H_C). Было получено, что структура *tI*60 демонстрирует наибольшую твёрдость (H_G = 81.2 и H_C = 77.6 ГПа), в то время как остальные фазы имеют твердость, не превышающую 65 ГПа.

Для всех фаз были изучены электронные свойства (зонная структура, ширина запрещённой зоны). Получено, что ширина запрещённой зоны предсказанных структур не превышает 2.5 эВ, за исключением структуры *cI*24 (0.53 эВ, принимая во внимание систематическое занижение запрещённой зоны с помощью метода DFT-PBE). Только фаза *tI*60 имеет прямую запрещённую зону, равную 2.42 эВ, в то время как остальные рассмотренные структуры – непрямую. Прямая запрещённая зона относительно небольшой ширины позволяет говорить о потенциальном применении углеродной фазы *tI*60 в электронике.

ЛИТЕРАТУРА

1. **Glass C.W., Oganov A.R., Hansen N.** Comput. Phys. Commun. 2006. V. 175. P. 713–720.
2. **Lyakhov A.O., Oganov A.R., Stokes H.T., Zhu Q.** Comput. Phys. Commun. 2013. V. 184. P. 1172–1182.
3. **O'Keeffe M.** Nature. 1991. V. 352. P. 674.
4. **Chernozatonskii L., Serebryanaya N., Mavrin B.** Chem. Phys. Lett. 1999. V. 316. P. 199–204.
5. **Gao F., He J., Wu E. et al.** Phys Rev Lett. 2003. V. 91. P. 015502–015506.
6. **Chen X.-Q., Niu H., Li D., Li Y.** Intermetallics. 2011. V. 19. P. 1275–1281.

ПЕРСПЕКТИВЫ ИСПОЛЬЗОВАНИЯ АВТОЭМИССИОННЫХ ИСТОЧНИКОВ СВЕТА ДЛЯ ТЕПЛИЧНЫХ ХОЗЯЙСТВ

Киреев В.Б., Шешин Е.П.

Московский физико-технический институт (государственный университет), Долгопрудный

kireevvikt@yandex.ru

Одной из приоритетных задач является разработка и широкое применение эффективных энергосберегающих и экологически чистых источников света. В работе [1] нами был успешно использован адекватный критерий оценки эффективности источников света различного типа, основанный на применении физического ресурсно-энергетического подхода (концепция биосферной цены) для анализа вопросов безопасного устойчивого социально-экономического развития, и определения перспектив и приоритетов в инновационной деятельности и фундаментальных исследованиях [2–4].

В качестве такого критерия предлагается отношение общего полезного эффекта, (для источников света – общий световой поток в заданном спектральном диапазоне, произведённый за всё время эксплуатации, если необходимо, скорректированный на спектр действия, например, в соответствии с кривой видности для источников общего назначения) к общим энергетическим затратам за весь жизненный цикл изделия, включая полный производственный цикл, период эксплуатации, учитывая внешние экологические издержки и затраты на утилизацию.

Модифицированный критерий экономической эффективности – *Ef* (размерность лм час на денежную единицу для источников света общего назначения и размерность энергетические единицы на денежную единицу для источников ультрафиолетового излучения), представляющий собой отношению полезного эффекта к денежным затратам с учётом дисконтирования уже был нами успешно использован для сравнительного анализа перспектив использования и создания новых автокатодных источников видимого света заданного спектрального диапазона на основе катодолюминесценции [1]:

$$Ef = \left(\frac{P}{S \times T} + \frac{P_{el}}{E \times D} \right)^{-1}. \qquad (1)$$

Данный критерий учитывает физико-технические параметры самого источника света:

- световой поток (суммарная мощность световой энергии, излучаемой источником света в заданном (эффективном) спектральном диапазоне) – *S* в лм для источников света общего назначения в видимом спектральном диапазоне и в Вт для источника ультрафиолетового или видимого излучения в заданном спектральном диапазоне (например, на участке спектра действия дезинфицирующего эффекта для бактерицидных ламп);

- энергетическая эффективность или световая отдача (отношение светового потока к мощности подводимой к источнику света электрической энергии) – *E* измеряемая в лм/Вт для ламп общего назначения или безразмерный коэффициент для данного спектрального диапазона, например, ультрафиолетовых ламп (КПД преобразования подводимой электроэнергии в световую энергию в спектральном диапазоне эффективного действия источника света (например, для бактерицидной лампы в диапазоне 230–280 нм, а для УФ ламп для фото каталитической очистки на основе TiO_2 в диапазоне 300–360 нм));

- ресурс работы – *T* в час;

производственные и экологические характеристики:

- затраты на производство и последующую утилизацию – *P* в денежных единицах (установочная стоимость источника света с учётом экологических издержек на его производство и экологических издержек на его эксплуатацию и утилизацию, приведённых к периоду начала эксплуатации, например, учитывающие залоговую стоимость экологически опасной лампы);

характеристики эксплуатации источника света и изменения экономической конъюнктуры, а также ожиданий потребителя во времени:

- цена электроэнергии – P_{el} в денежных единицах на Вт·час на момент установки;

- динамика изменения цены электроэнергии, динамика её потребления (режимы работы источника света во времени в период его использования), с учётом динамики изменения интегральных экономических характеристик и психологических аспектов ожиданий потребителя по распределению платежей во времени, объединённые в единый показатель – коэффициент дисконтирования – $1/D$, характеризующий приведение эксплуатационных затрат, распределённых во времени с учётом ожиданий потребителя и рисков, к моменту установки источника света. Заметим, что фактор D зависит от ресурса работы источника света T и от режима его эксплуатации (от периода времени, в течение которого вырабатывается ресурс – причём при прочих равных условиях, чем реже источник света используется, тем больше период выработки его ресурса) и растёт с их увеличением.

При различных предположениях относительно экономической конъюнктуры, психологии потребителя, динамики распределения и общего периода платежей и времени эксплуатации источника света параметр D может варьироваться в широких пределах (ориентировочно наиболее вероятный диапазон значений от 2 до 10).

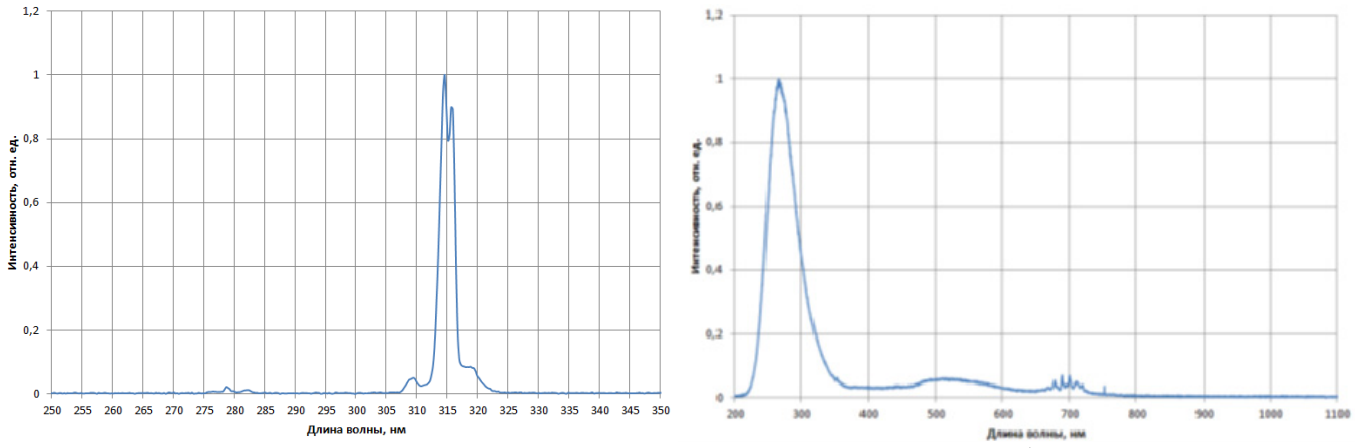
Проведённый в работе сравнительный анализ существующих и перспективных источников света общего назначения показал, что в настоящее время вполне конкурентоспособными с существующими являются источники света видимого диапазона с величиной эффективности в диапазоне 20–30 клм час/руб. или 1200–1800 клм час/$.

В работе также проведено сравнение характеристик УФ-источников света, различного типа, исходя из ориентировочных оценок себестоимости при их массовом производстве, используя выражение (1) при следующих допущениях:

- S – световой поток (суммарная мощность световой энергии, излучаемой источником света в заданном (эффективном) спектральном диапазоне);

- E – КПД преобразования электрической энергии, подводимой к лампе, в световую энергию в используемом спектральном диапазоне.

Так, например, в спектральном диапазоне 300–380 нм для светодиодных (LED) источников света эффективность составила величину до $6{\cdot}10^{-3}$ кВт час/руб., для ртуть содержащих газоразрядных ламп эффективность составляет величину до $5{\cdot}10^{-2}$ кВт час/руб. Предварительные данные для опытных образцов автокатодных люминесцентных ламп (АКЛЛ), разработанных в лаборатории кафедры вакуумной электроники МФТИ, представлены на рисунке.



а б

Рис. Спектральные характеристики экспериментальных ультрафиолетовых автокатодных люминесцентных ламп (АКЛЛ), разработанных в МФТИ:
а – АКЛЛ на основе люминофора ПЛАТАН КЛ-УФ 752 с катодом из нано структурированного углеродного волокна. Полный поток излучения в диапазоне 10–22 мВт (КПД преобразования энергии до 5 %, эффективность преобразования до $8{\cdot}10^{-3}$ кВт час/руб.);
б – АКЛЛ на основе люминофора $ZnAl_2O_4$ с катодом из нано структурированного углеродного волокна. Полный поток излучения в диапазоне 0,1–1,5 мВт (КПД преобразования энергии до 0,25 %, эффективность преобразования до $1{,}5{\cdot}10^{-4}$ кВт час/руб.)

Как видно из представленных данных при реализации КПД около 10 % для АКЛЛ мощностью 1 Вт при их стоимости порядка 50 руб. вполне достижимы значения эффективности свыше 10^{-2} кВт час/руб.

Обсуждаются перспективные направления улучшения физико-технических характеристик автокатодных люминесцентных источников света для различных спектральных диапазонов.

В работе с использованием данного метода обсуждаются перспективы применения источников света различного типа в теплицах для выращивания растений.

При анализе эффективности использования источников света в теплицах должны быть учтены следующие особенности:

- на различных этапах вегетации и для различных растений оптимальным является использование освещения светом различного спектрального диапазона;
- для источников света, используемых в теплицах, не столь критичны требования к энергетической эффективности (световой отдаче), так как источники света в теплице могут и реально используются не только как источники излучения, обеспечивающие фотосинтетическую активность растений, но и как дополнительные источники тепла;
- в теплицах остро стоит проблема борьбы с биологическим загрязнением (плесень, вредные микроорганизмы, насекомые-вредители и т. п.), а одним из способов борьбы с ними является использование очистки воздуха и поверхности растений с использованием как непосредственно УФ-излучения, так и генерации в очищаемой среде и вблизи очищаемых поверхностей активных химических частиц, например, перекисей, активных форм кислорода и их производных, которые могут генерироваться также с использованием УФ-излучения [5, 6];
- источники света в теплицах должны устойчиво работать в условиях достаточно агрессивной среды (высокая влажность и др.).

В этой связи при проектировании современных теплиц необходимо использование набора источников света с различными спектральными характеристиками, или источников, обладающих возможностями простой перестройки спектров излучения.

В работе рассмотрены возможности использования источников различного типа с учётом указанных особенностей. Рассмотрены возможности создания источников света с перестраиваемым спектром излучения или комбинации источников света с различными спектрами излучения в видимом диапазоне. Обсуждаются перспективные направления улучшения физико-технических характеристик автокатодных люминесцентных источников света для различных спектральных диапазонов.

Показано, что, исходя из приведённых данных, с учётом возможности унификации многих узлов для ламп, работающих в различных спектральных диапазонах, разработка линейки автокатодных люминесцентных источников света для использования их в теплицах представляется достаточно перспективной.

ЛИТЕРАТУРА

1. **Bugaev A.S., Kireev V.B., Sheshin E.P., Kolodyazhnyj A.Yu.** Physics Uspekhi. 2015. V. 58 (8). P. 792–818.
2. **Kireev V.B.** Can ecological safety and sustainable development be treated as a physical concept. CEES Working Paper. Princeton, NJ: The Center for Energy and Environment Studies, Princeton Univ. 1996. N 134. 11 p.
3. **Киреев В.Б.** Устойчивое развитие, приоритеты в инновационной деятельности и фундаментальные исследования // Сб. тр. Всероссийс. молодеж. конф. «Перспективы развития фундаментальных наук», проводимой в рамках Второй Междунар. науч. шк. для молодёжи «Прикладные математики и физика: от фундаментальных исследований к инновациям». Долгопрудный: МФТИ. 2011. С. 99–102.
4. **Киреев В.Б.** Физика живых систем, технологии и социально-экономическое развитие // Сб. тез. II Междунар. конф. «Физтех-Мед 2015: физика живых систем. Прошлое, настоящее, будущее». Долгопрудный: МФТИ. 2015. С. 1.
5. **Пилипенко П.Н., Попов Л.Л.** Патент РФ на полезную модель № 150197. 2015.
6. **Пилипенко П.Н., Попов Л.Л., Шинов А.А.** Патент РФ на полезную модель № 162866. 2016.

ВЛИЯНИЕ ТЕХНОЛОГИЧЕСКИХ ПАРАМЕТРОВ ПРОЦЕССА НА ПРОЧНОСТЬ УГЛЕРОДНЫХ МОЛЕКУЛЯРНЫХ СИТ, ПРИМЕНЯЕМЫХ В УСТАНОВКАХ КОРОТКОЦИКЛОВОЙ АДСОРБЦИИ

Кириллова А.А.[1], Стариченко Н.С.[2], Петров А.В.[2], Бейлина Н.Ю.[2], Насибулин А.В.[2]

[1]Московский технологический университет, Москва
[2]АО «Научно-исследовательский институт конструкционных материалов на основе графита «НИИграфит», Москва

Anastasiakirillova26@gmail.com

Углеродные молекулярные сита (УМС) вследствие уникальности своей пористой структуры широко применяются для разделения и очистки газов. При работе УМС в установках короткоцикловой безнагревной адсорбции (КБА) они подвергаются жестким режимам периодической смены давления (от 1 ати до 7 ати) за короткие промежутки времени.

При таких условиях эксплуатации помимо сорбционной активности, размера и объема микропор, очень важной характеристикой УМС является его прочность при истирании и ударе, от которой зависит срок их использования в установках КБА.

В данной работе УМС оценивались по их структурной прочности, которая характеризуется работой, затраченной на образование новой поверхности вследствие разрушения частиц материала от удара в лабораторном копре при многократном сбрасывании на навеску (масса навески 1 г) исследуемого образца груза массой 0,25 кг с высоты 0,25 м.

Определение структурной прочности проводят по формуле:

$$\sigma_{\text{стр.}} = \frac{A}{S_{\text{к}} - S_0},$$

где $\sigma_{\text{стр.}}$ – структурная прочность материала, кгм/м^2; А – работа разрушения материала, кгм; $S_{\text{к}}$ – расчетная площадь поверхности частиц углеродного материала после разрушения, м^2; S_0 – расчетная площадь поверхности частиц исходного углеродного материала, м^2.

Этим методом оценивали прочность УМС в зависимости от различного содержания в их рецептуре пластификаторов, состава угольно-пековой массы и продолжительности размола исходного сырья. Также было рассмотрено влияние режимов термообработки и конечной температуры обработки УМС на величину структурной прочности. Изменение различных технологических параметров процесса изготовления УМС позволило увеличить прочность гранул на 25 % с 58 кгм/м^2 до 72 кгм/м^2.

Определены оптимальные соотношения угля, пека-связующего, пластификаторов и температурные режимы для создания прочного материала с сохранением необходимой пористой структуры, обеспечивающей получение технического азота высокой чистоты.

БРОМИРОВАННЫЕ ПЕКОВЫЕ УГЛЕРОДНЫЕ ВОЛОКНА

Клименко И.В., Журавлева Т.С.

Институт биохимической физики им. Н.М. Эмануэля РАН, Москва

inna@deom.chph.ras.ru

В последние годы, в связи с увеличением потребностей современной промышленности в новых материалах с контролируемо изменяемыми свойствами, возобновлен интерес к исследованию фундаментальных свойств углеродных волокон (УВ), в том числе пековых углеродных волокон. Графитированные пековые УВ относятся к классу электропроводящих химических волокон и обладают уникальным сочетанием механических и тепловых свойств. Они отличаются стойкостью при высоких температурах и в агрессивных средах, возможностью получения различных текстильных форм, имеют высокую тепло- и электропроводность, большие значения удельных прочностных и упругих форм. В связи с использованием УВ в проводящих композиционных материалах большое внимание уделяется снижению электрического сопротивления УВ. Одним из таких способов является бромирование УВ в газовой фазе. Исследование механизма бромирования важно для полного понимания процесса бромирования на микроуровне.

В данной работе приведены данные по исследованию отечественных УВ марки ВПР-19 (133 300 текс) на основе пека, бромированных в течение широкого временного интервала (от 2 до 144 часов), с использованием различных методов: измерения темновой проводимости в диапазоне температур 10–300 К, рентгенографического анализа и спектроскопии комбинационного рассеяния (КРС) в спектральной области 100–3200 см−1.

Бромирование УВ проводилось при комнатной температуре. Моноволокна (диаметр исходных волокон составлял ≈10 мкм) помещали в небольшой стеклянный сосуд, наполненный газообразным бромом. Время, в течение которого УВ удерживали в сосуде с газообразным бромом, составляло, соответственно, 2, 24, 48, 72, 96, 120, 144 часа. Затем УВ помещали в вытяжной шкаф, где при комнатной температуре в течение 3 суток происходила десорбция избыточного брома. Образцы бромированных УВ перед проведением электрических измерений и определением веса выдерживали под вакуумом 0.00133 ПА в течение 3 суток. Все электрические измерения были проведены двухзондовым методом в криостате марки ROK-300 фирмы «Leybold» с использованием моста постоянного тока З3009 в температурном диапазоне 100–300 К под вакуумом 1.01 ПА. Измерение электропроводности проводилось на моноволокнах, которые укрепляли на подложке из ситала с напыленными электродами из Cu. Электрические контакты были сделаны с использованием серебряной пасты SILVER DAG. Диаметр волокон измерялся с использованием поляризационного микроскопа ПОЛАМ П-11. Для каждого образца измерение диаметра проводилось 10 раз. Вес исходных и бромированных моноволокон определялся с использованием весов марки AD-4 фирмы «PerkinElmer». Спектры КРС моноволокон регистрировались с использованием спектрометра T640000 фирмы «Jobin Yvon» с двойным монохроматором и охлаждаемым приемником. Источником излучения служил аргоновый лазер с $\lambda = 458$ нм, размер пятна был менее 2 мкм. Все спектры КРС были записаны при мощности лазера 1.5 мВт. Из-за плохого разрешения анализ спектров КРС исходных и бромированных волокон выполнен с помощью разложения формы линий на лоренцевы и гауссовы составляющие. Структурные исследования исходных и бромированных углеродных волокон выполнялись на рентгеновском дифрактометре «ДРОН-1,5» с модифицированной коллимацией на CuK_L-излучении. Излучение CuK_L отфильтровывалось никелевой пластиной толщиной 3 мм. Напряжение на трубке составляло 33 кВ, анодный ток – 27 мА. Использовался сцинтилляционный счетчик с амплитудным дискриминатором. Разрешающая способность дифрактометра повышалась с использованием четырехщелевой системы 0,5 · 1,0 · 0,5 · 2,0 мм.

Исходные волокна имели величину удельного электрического сопротивления 1.19 мОм·см. Для бромированных волокон пека со временем выдержки в парах брома от 2 до 144 часов были выполнены измерения веса (Р) при комнатной температуре и удельного электрического сопротивления (ρ) в диапазоне температур 10–300 К. Было выявлено, что в течение первых ≈30 часов происходит увеличение веса УВ. Дальнейшая обработка бромом до 96 часов почти не влияет на изменение веса УВ. Максимальное увеличение веса на этом временном участке составило 22 %. При увеличении времени бромирования свыше 96 часов происходит возрастание веса волокна на 55 % по сравнению с исходным значением. В результате бромирования в течение 96 часов диаметр УВ увеличивался от 10 мкм до 12 мкм, что учитывалось при расчете значений удельного электрического сопротивления. В течение первых ≈30 часов бромирования отмечается резкое изменение удельного электрического сопротивления с последующим выходом на плато при времени бромирования 30–96 часов. Значение удельного электрического сопротивления в результате бромирования уменьшилось в 7 раз (от 1.19 до 0.17 мОм·см). При обработке в атмосфере брома свыше 96 часов происходит увеличение сопротивления волокна (значение удельного электрического сопротивления при 144 часах бромирования составляет 0.35 мОм·см).

Из температурных зависимостей (10–300 К) удельного электрического сопротивления исходного волокна и волокон, выдержанных в парах брома в течение разного времени выявлено, что для всех образцов в интервале температур 10–270 К характерно увеличение удельного электрического сопротивления с уменьшением температуры. Для образцов с 24–96 часовой обработкой это увеличение сопротивления мало, а для образцов с 120–144 часовой обработкой наблюдается значительный рост сопротивления с понижением температуры.

Спектры микро-КРС для исходных и бромированных в течение 48 часов волокон приведены на рис. 1 и 2, соответственно. В спектре исходного волокна наблюдаются две интенсивные линии – вблизи 1582 $см^{-1}$ (связанная с активной КР-модой E_{2g2}) и 2740 $см^{-1}$ с плечом в области 2480 $см^{-1}$ (соответствующая пику 2730 $см^{-1}$ в спектре второго порядка чистого графита), а также малоинтенсивная линия в области 1360–1400 $см^{-1}$ (по аналогии с графитом обычно приписываемая мелкокристаллической фазе). Введение брома в пековое волокно вызывает значительные изменения в спектре КР (рис. 2): происходит уширение основных линий 1582 $см^{-1}$ и 2740 $см^{-1}$, возрастают интенсивности линий 1360–1400 $см^{-1}$ и 2480 $см^{-1}$, появляются новые линии в областях около ~242, 500, 700, 1600–2000 и 3000 $см^{-1}$.

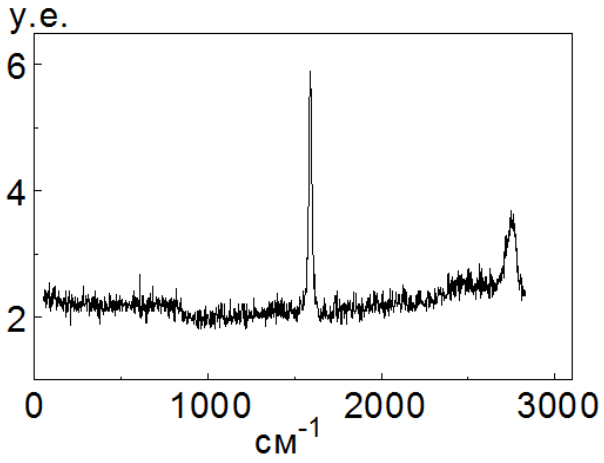


Рис. 1. Спектр КРС исходного УВ на основе пека

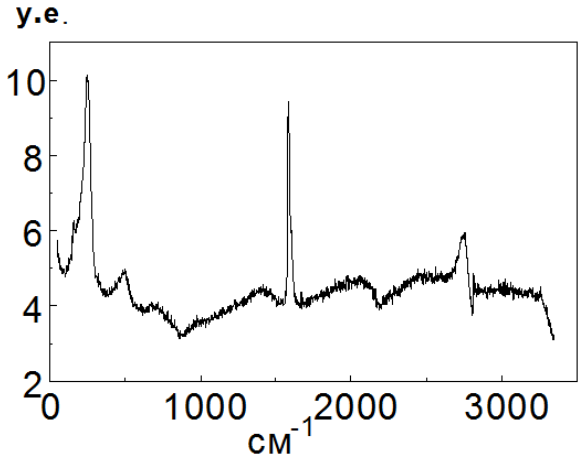


Рис. 2. Спектр КРС бромированного в течение 48 ч УВ на основе пека

Таким образом, были установлены три области бромирования, границы которых обозначены характерными временами 30 и 96 часов. В первой области, до 30 часов, происходит сильное, в 7 раз, уменьшение удельного электрического сопротивления до величины, равной $1{,}7\cdot10^{-4}$ Ом·см. Это уменьшение сопротивления обусловлено процессами окисления углеродного материала в ходе реакции $2C + 3Br_2 = 2Br_3^- + 2C^+$, в результате которой на микрокристаллах графитовой сетки (С в формуле), расположенных рядом с парой анионов брома, обнаруживается недостаток двух электронов, или появляются две «дырки». При большом количестве Br_3^- в углеродном материале появляется квазиметаллическая область, в которой много «дырок» находятся в кулоновском поле большого числа анионов Br_3^-. С ростом объема квазиметаллической фазы и связано уменьшение сопротивления при увеличении времени бромирования УВ. Замедление процесса металлизации УВ и выход сопротивления на плато обусловлен тем, что диффузия брома через окисленную поверхность становится затруднительной, и бром перестает проникать в УВ. При длительном бромировании происходят структурные изменения в волокне: бром в виде Br2, Br_3^-, Br_5^- может проникать в кристаллиты графитовой сетки, раздвигать графитоподобные слои и нарушать связь между этими слоями. Это проявляется в уменьшении термостабильности УВ к концу временного интервала выдержки 30–96 часов. После 96 часов бромирования из-за нарушений структуры волокно опять становится способным принимать бром. Однако структурные нарушения оказывают большое воздействие на сопротивление, и оно теперь только растет на третьем временном участке бромирования: от 96 до 120 часов.

Согласно данным рентгенографического анализа, возрастание значений d_{002} по мере увеличения времени бромирования отражает некоторое разуплотнение графитовой структуры волокна и уменьшение степени графитации. На дифрактограммах фиксируется усиление фона некогерентного рассеяния и появление диффузных областей с $d \approx 3.4$ Å, которые, вероятно, соответствуют комплексу с переносом заряда, то есть интеркалированному углероду. В дальнейшем, при увеличении времени бромирования, интенсивность данной фазы уменьшается, но появляются рефлексы с $d = 4.23$ и 2.75 Å, которые, вероятно, соответствуют появлению и интенсивному образованию химической связи C–Br.

Появление уже при 2-часовом бромировании высокочастотной, неразрешенной линии 1600 $см^{-1}$ в спектре КРС обусловлено колебаниями связи C=C в приграничном к брому слою волокон. Появление колебаний в области 242 $см^{-1}$ являются характерным признаком интеркалированного в графит брома. Их приписывают валентным колебаниям анионов брома Br_3^- и Br_5^-. Наличие аналогичных линий в спектре бромированного волокна указывает на возникновение анионов брома, которые могли появиться в графитовой структуре только из-за переноса заряда (электрона) с графитовых слоев, граничащих с бромом.

Данные свойства бромированного углеродного волокна на основе пека и самого процесса бромирования носят общий характер и будут полезны при решении проблемы получения неметаллических волокон, обладающих высокой проводимостью.

СИНТЕЗ БОРДОПИРОВАННЫХ МАЛОСЛОЙНЫХ ГРАФИТОВЫХ ФРАГМЕНТОВ

Ковалёв Д.О., Архипова Е.А., Иванов А.С.

Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, Москва

Daniil.o.kovalev@gmail.com

Наноструктурированные углеродные наноматериалы (УНМ) широко используются в катализе, в составе композитных материалов, находят применение в устройствах хранения и преобразования энергии. Введение гетероатомов (бор, азот, кислород, фосфор, кремний и др.) в структуру УНМ позволяет модифицировать их химические и электронные свойства. Так, в результате гетерозамещения УНМ приобретают проводимость p- или n-типа, которая определяется типом используемого допанта. Более того, такая модификация повышает смачиваемость поверхности УНМ раствором электролита, что особенно важно при электрохимическом использовании материала.

В настоящее время синтез УНМ осуществляют с использованием широкого ряда методов. В отличие от электродугового метода, лазерной абляции, пиролиз углеводородов позволяет получать УНМ с заданной морфологией, дефектностью, свойствами благодаря разнообразию используемых прекурсоров, возможности варьирования условий синтеза. Введение бора в структуру УНМ проводят как пиролитическим разложением B-углеводородов, так и спеканием с борсодержащими прекурсорами, в качестве которых активно используют борную кислоту и бор [1].

Малослойные графитовые фрагменты (МГФ) получены пиролизом гексана при температуре 800 °C над металл-оксидным мезопористым темплатом MgO в течение 0,5 ч, очистку от которого проводили путём кипячения МГФ в растворе соляной кислоты с последующим фильтрованием дистиллированной водой до нейтрального значения pH промывных вод. Как известно, прямой синтез бордопированных структур путём разложения B-прекурсоров (различных боратов, борановых комплексов) затруднён вследствие их высокой токсичности. В данной работе введение бора в структуру МГФ проводили постсинтетическим допированием углеродного материала с использованием метода искрового плазменного спекания (ИПС). С этой целью приготовлены смеси МГФ с различным содержанием аморфного бора. Спекание проводили при температурах 600 и 1200 °C в течение 5 мин при давлении 4,7 кН.

Согласно данным просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ), допированные бором МГФ (B-МГФ) представляют собой пластинчатые слоистые структуры, форма которых задана структурой темплата (рис.).

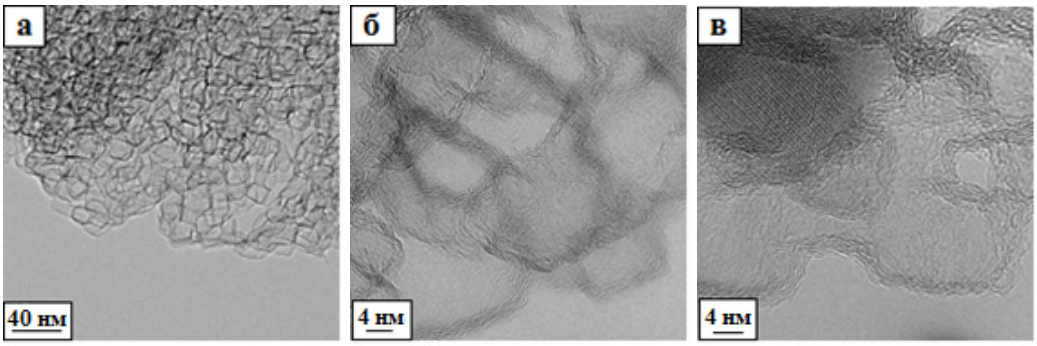


Рис. Микрофотографии ПЭМ МГФ, допированных бором

Метод рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (РФЭС) использован для анализа поверхностных функциональных групп. Установлено, что бор присутствует в МГФ в виде B-B, B-C, B_2O_3. Содержание бора в структуре МГФ растёт с 0,2 до 2,0 ат.% с увеличением его доли с

1 масс.% до 10 масс.% в спекаемом материале. Показано, что введение бора в МГФ существенно повышает термическую стабильность данного материала.

Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта № 16-29-06439 офи_м.

ЛИТЕРАТУРА

1. **Rao C.N.R., Gopalakrishnan K., Govindaraj A.** Nano Today. 2014. V. 9. P. 324.

РАЗРАБОТКА И ИССЛЕДОВАНИЕ АРМИРОВАННЫХ УГЛЕРОДНЫХ МАТЕРИАЛОВ С КЕРАМИЧЕСКОЙ ЗАЩИТОЙ ОТ ОКИСЛЕНИЯ В ВОЗДУШНЫХ ПОТОКАХ

Колесников С.А., Бубненков И.А., Кошелев Ю.И., Меламед А.Л., Проценко А.К., Корчинский Н.А.

АО «Научно-исследовательский институт конструкционных материалов на основе графита «НИИграфит», Москва

Skolesnikov02@mail.ru

Армированные углеродные материалы характеризуются высокой жаростойкостью до температуры сублимации углеродного вещества и достаточной долговечностью в окисляющих газах. Повышение окислительной стойкости углеродных материалов достигают за счёт уменьшения пористости и повышением совершенства кристаллической решётки высокотемпературной обработкой [1–3]. Однако во всех случаях продуктами окисления углеродных поверхностей являются подхватываемые и уносимые потоком газообразные окислы. Окислительная стойкость изделий при длительной эксплуатации может быть обеспечена формированием на рабочей поверхности оксидных покрытий, имеющих на несколько порядков величины меньшую скорость испарения. Так покрытие из двуокиси кремния только при температуре поверхности более 2300–2400 °С испаряется в поток с такой же массовой скоростью, как и окисляемая углеродная поверхность. Оксидные покрытия формируются в процессе окситермосинтеза керамического внешнего слоя композиционного материала [4]. Предприятием АО «НИИграфит» в последнее время проведены работы по исследованию возможности повышения окислительной стойкости рабочих поверхностей изделий из армированных углеродных материалов применением керамической защиты (материалы УККМ). Целью настоящей работы является исследование способов формирования керамической защиты от окисления в воздушных потоках углеродных армированных материалов. Исходные углеродные материалы получали уплотнением углеродной матрицей по изостатической технологии (Изст.Крб.). Керамическую компоненту материала получали методом жидкофазного силицирования (Ждф.Si). Формирование интерфазного слоя на армирующих углеродных элементах выполняли осаждением пиролитического углерода (ПУ). Интерфазный слой в композитах с керамической матрицей необходим для эффективной реализации свойств арматуры [7].

В итоге углерод-карбидокремниевый композиционный материал [6] имеет объемно-армированную структуру на основе многонаправленных стержневых каркасов (n = 3, 4, …, где n – число направлений армирования) из углеродного волокна и комплексную углерод-карбидокремниевую матрицу, получаемую из углеводородов в процессе их карбонизации при атмосферном давлении или изостатически под давлением, насыщения заготовок пироуглеродом, высокотемпературной обработки, предварительного силицирования и последующего повторного силицирования после механической обработки. Силицирование (предварительное и повторное) углерод-углеродной заготовки проводится предпочтительно жидкофазным способом, в том числе смесью кремния и бора или смесью кремния с другими тугоплавкими компонентами, или соединениями на основе кремния при плотности заготовок под силицирование в пределах от 1,60 до 1,95 г/см^3 в зависимости от конечного использования материала. Получаемый углерод-карбидокремниевый композиционный материал обладает высокой термоэрозионной и окислительной стойкостью, а также достаточными физико-механическими характеристиками, которые повышаются с ростом температуры.

В табл. 1 приведены сравнительные данные по окислительной стойкости ряда материалов при относительно невысоких температурах. Эталонным материалом выбраны Гравимол и Карбосил [7], которые обеспечили работоспособность эрозионностойких конструкций изделия Буран. Как видно из табл. 1 повышение окислительной стойкости за счёт повышения плотности и

понижения проницаемости на примере способов получения [2, 3], может быть существенно превзойдено. Характерной особенностью новых материалов является меньший уровень энергии активации зависимости скорости окисления от температуры. Это приводит к уменьшению абсолютной скорости окисления и в диффузионной области.

Таблица 1

Результаты определения убыли массы во времени в кинетической области режимов окисления

№	Характеристика материала	Скорость реакции окисления при 700 °С, 10^{-6}, г/г.с	Энергия активации, кДж/моль процесса в температурном интервале ~700 °С
1	Серийный материал Десна-4 зав. № заготовки 158	30,4	161
2	Десна-4 зав. № 159	32,6	159
3	Десна-4 зав. № 160	24,2	152
4	Десна-4 зав. № 161	31,3	160
5	Десна-4 зав. № 162	34,7	159
6	Десна-4 зав. № 163	24,7	160
7	Десна-4 зав. № 164	26,3	142
	Среднее значение	**29,2**	**156**
8	Опытный УУКМ – 2,0 [2]	23,6	130
9	Десна Т-1 – 1,97	22,3	152
10	КМС-3М – 1,96	25,0	170
	Среднее значение	**23,6**	**151**
11	УККМ-3Д на основе углеродного волокна УКН-5000 и Si [6]	9,2	97
12	УККМ-3Д на основе углеродного волокна ВМН-4 и Si [6]	18,8	94
13	То же структуры 4Д и Si [6]	11,0	102
	Среднее значение	**13,0**	**98**
14	Гравимол-Т [5]	3,9	86
15	Карбосил [5]	10,5	117
	Среднее значение	**7,2**	**101**

Испытания в дозвуковом потоке воздушной среды проведены на установках ВГУ-4 и ВГУ-3 ИПМех РАН. Температура поверхности 1400 °С. Время испытания 600 с. Все образцы не изменили заданную аэродинамическую форму. В тоже время для углерод-углеродных образцов установлено как объёмное окисление, так и уменьшение длины в точке торможения потока. Результаты испытаний приведены в табл. 2. После проведенных испытаний при окислении из объёма деталей вырезали контрольные образцы и определили предел прочности при сжатии. В результате установили высокую степень сохранения прочности. Материалы структуры 3Д и 4Д и Si [6] имели минимальный унос массы и полное отсутствие «линейного» уноса.

Известно, что при повышенных температурах керамические материалы склонны к проявлению пластических деформаций, сопровождающими снижение прочностных показателей. В совокупности рассматриваемых материалов технологически выполняется полученное нами ранее директивное условие существенного превышения удельной жёсткости углеродной компоненты, по сравнению с керамической, а именно, $(V_{cf} \times E_{cf} + V_{c,m} \times E_{c,m}) > V_{SiC} \times E_{SiC}$ и поэтому жаростойкость деталей из них будет определяться жаростойкостью углеродного вещества. Здесь V_{cf}, $V_{c,m}$ и V_{SiC} – объёмное содержание углеродных компонент волокна, матрицы и

керамической компоненты. E_{cf}, $E_{c,m}$ и E_{SiC} модули упругости углеродных компонент волокна, матрицы и керамической компоненты.

Таблица 2

Результаты определения убыли массы и изменения прочности материала по результатам испытаний в диффузионной области режимов окисления

№	Характеристика материала	Изменение в образцах после испытания в потоке:		Прочность при сжатии, Мпа	
		массы*, г	размера**, мм	До испытания	После испытания в потоке
1	Деталь в форме кромки из УУКМ Десна-4	–	–	ср. 120,1 ст. откл. 7,9	–
2	То же	16,7	3,3	–″–	ср. 115,3 ст. откл. 1,5
3	УККМ-3Д на основе углеродного волокна ВМН-4 и Si [6]	–	–	ср. 184,5 ст. откл. 1,9	–
4	То же	2,32	0,0	–	ср. 162,3 ст. откл. 4,9

Примечания: *исходная масса образцов порядка 190 (УУКМ) и 223 г (УККМ); **исходный размер по высоте образцов порядка 75 ± 0,3 мм

В табл. 3 приведены результаты определения физико-механических и теплофизических свойств в зависимости от температуры испытания. Как видно из данных табл. 3, разработанные материалы объёмного армирования деформируются упруго до температуры не менее 2000 °С, имеют практически равномерную скорость роста термического расширения до температуры не менее 2800 °С. После экспозиции при 2800 °С и затем охлаждения до 20 °С сохраняют конструкционные свойства. Снижение прочности после указанного режима термической обработки связано с разрушением керамической компоненты материала.

Таблица 3

Оценка жаростойкости разработанных УККМ с углеродной и керамической матрицей по сохранению прочности высокотемпературной деформативности

Характеристика материала	Прочность при сжатии в МПа при температуре, °С/предельная деформация разрушения, %			Примечания
	20	1000	2000	
УККМ на основе ВМН-4 и Si (первая группа образцов)	109/1,93	122/1,73	198/1,7	Модуль упругости повышается эквидистантно
То же (вторая группа образцов)	119/1,31	134/0,98	224/1,04	

Средний коэффициент термического линейного расширения, 10^{-6} C^{-1}					
Температурный интервал измерения от 20	до 200	до 1000	до 2100	до 2600	до 2800
УККМ на основе УКН-5000 и Si	1,7	1,95	2,2	2,60	2,64

Прочность при трёхточечном изгибе температуре 20 °С исходных образцов/и на образцах после определения на них коэффициента термического линейного расширения до 2800 °С, МПа		
УККМ на основе УКН-5000 и Si	99–123 59–68	

При последующем развитии работ защиту поверхности детали от окисления дополнительно проводили разработанным способом создания на ней сплошного карбид кремниевого слоя силицированием углеродного покрытия из прекурсоров – углеродной ткани [4] или фольги из терморасширенного графита [5]. Такой внешний слой изделия на 100 %, состоящий из SiC, в результате окситермосинтеза с кислородом образует на поверхности пластичный и газонепроницаемый слой SiO_2.

Структура материала после испытаний приведена на рисунке. Керамическая компонента УККМ имеет серый цвет. Как видно, внешняя поверхность обоих материалов в целом сохраняется. В объёме углерод-углеродного образца развивается пористость.

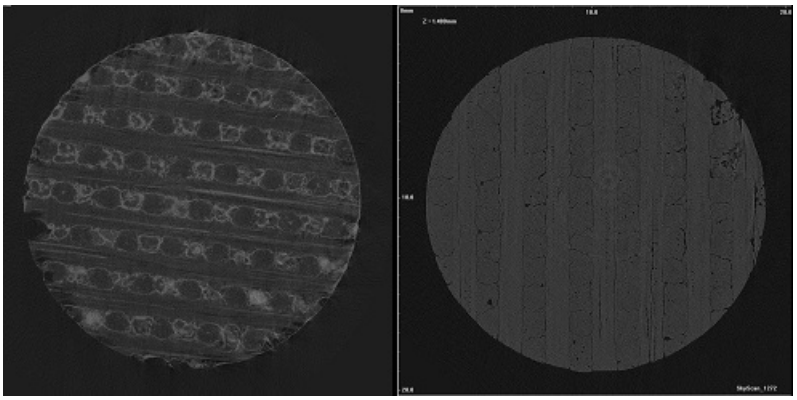


Рис. Структура испытанных образцов, полученная методом компьютерной томографии:
1 – материал согласно [6]; 2 – материал согласно [3].
Толщина стержня в поле структуры материала ~1,2 мм

Разработанные материалы использованы при создании высокотемпературных конструкций. Сборку отдельных деталей из объёмно и двумерно армированных материалов в узлы проводили по разработанной технологии [8].

Выводы

1. Сочетание технологических приёмов изостатической и пиролитической технологий углеродных материалов и жидкофазного силицирования реализовано при разработке объёмно армированных углерод керамических композиционных материалов. При этом в качестве интерфазного слоя использовали эпитаксиальные отложения пиролитического углерода.
2. Разработанные УККМ наряду с высокой окислительной стойкостью не менее 1400 °С показали высокую жаростойкость до 2800 °С.
3. Базовый набор технологических приёмов даёт возможность перспективных конструкторских решений при создании высокотемпературных узлов.

ЛИТЕРАТУРА

1. **Колесников С.А., Петров А.М., Меламед А.Л., Остронов Б.Г.** Патент РФ № 2496714. 2013.
2. **Колесников С.А., Бамборин М.Ю**. Патент РФ № 2534878. 2014.
3. **Ярцев Д.В., Колесников С.А., Бамборин М.Ю.** Патент РФ № 2568495. 2015.
4. **Емяшев А.В., Костиков В.И., Колесников С.А.** Патент РФ № 2058964. 1996.
5. **Колесников С.А., Ярцев Д.В., Бубненков И.А., Кошелев Ю.И.** Патент РФ № 2613220. 2017.
6. **Колесников С.А., Ярцев Д.В., Меламед А.Л. и др.** Патент РФ № 2626501. 2017.
7. **Костиков В.И., Дёмин А.В., Колесников С.А. и др.** Патент РФ № 2084425. 1997.
8. **Колесников С.А., Титова Н.В., Бамборин М.Ю., Ярцев Д.В.** Патент РФ № 2608711. 2017.

ФОРМИРОВАНИЕ ФИЗИКО-МЕХАНИЧЕСКИХ ХАРАКТЕРИСТИК УГЛЕРОД-УГЛЕРОДНЫХ МАТЕРИАЛОВ ПРИ ИЗОСТАТИЧЕСКОЙ ТЕХНОЛОГИИ ПОЛУЧЕНИЯ УГЛЕРОДНОЙ МАТРИЦЫ

Колесников С.А., Максимова Д.С.

АО «Научно-исследовательский институт конструкционных материалов на основе графита «НИИграфит», Москва

Skolesnikov02@mail.ru

Современные углерод-углеродные композиционные материалы (УУКМ) находят всё большее применение в составе конструкционных огнеупорных конструкций. Уровень механических характеристик, в первую очередь прочность и модуль упругости, могут быть существенно повышены [1] благодаря эффективному способу формирования углеродной матрицы – изостатической карбонизации при давлениях до 100 МПа и температуре при этом до 750 °С. В результате достигается комплекс повышенных эксплуатационных свойств: прочностные и упругие характеристики на уровне алюминиевых сплавов при жаростойкости конструкционных графитов.

Экспериментальной базой настоящего исследования служила совокупность результатов контроля качества многомерно армированных углерод-углеродных высокоплотных материалов [2], а так же опытных заготовок.

В работе [3] исследовали качественные ступени развития механических характеристик и теплофизических свойств УУКМ при формировании в объёме углеродного волокнистого каркаса углеродной матрицы с применением пиролитических технологий.

Углеродная матрица представляла собой отложения пиролитического углерода на первичном слое кокса феноло-формальдегидной смолы. При этом установлено, что прочность при сжатии, растяжении и изгибе, модуль упругости и теплопроводность при уменьшении остаточной открытой пористости растут в соответствии с экспоненциальным законом до характерных значений аргумента. При достижении уровня пористости ~0,21–0,27 (кажущаяся плотность для данного вида УУКМ ~1,35–1,32 г/см^3) модуль упругости достигал расчётной величины по правилу аддитивности. Это означает, что композиция приобрела свойства достаточные для её применения в качестве конструкционного материала. Прочностные характеристики возрастали до уровня пористости материала 0,14–0,07 (кажущаяся плотность 1,43–1,47 г/см^3). Следует отметить, что при пиролитической технологии формирования углеродной матрицы в композите всегда остаётся большой объём «закрытой», не доступной для процессов осаждения пиролитического углерода не менее, чем двукратный величине открытой пористости. Работы этого этапа развития технологии УУКМ завершились тем, что найденные характерные значения плотности были приняты в качестве приёмо-сдаточных характеристик в ряде промышленных изделий из этих композитов.

Попытки ввести в состав углеродной матрицы отложений кокса каменноугольного пека в результате его карбонизации при атмосферном давлении не имели успеха – «закрытая» пористость сохранялась, а прочность таких композиций всегда была заниженной из-за меньшей адгезионной прочности на границе раздела компонент.

Высокотемпературные изостатические технологии формирования углеродной матрицы основаны на пропитке расплавом углеводородного прекурсора пористой структуры из углеродного волокна в объёме будущей детали и затем карбонизации при сверхкритических давлениях для органических продуктов в прекурсоре углеродной матрицы. При этом на каждом этапе пористость сохраняется в открытом виде, доступном для последующего этапа импрегнирования прекурсора углеродной матрицы. В результате технически достигается наиболее эффективное заполнение всех уровней поровой структуры углеродных волокон и многомерных структур с размерами от долей и до тысяч мкм. Кроме того в результате карбонизации достигается практически стехиометрический выход твёрдого углеродного вещества матрицы.

Целью настоящей работы: рассмотрение этапов формирования уровня свойств углерод-углеродных конструкционных материалов (УУКМ) при изостатической технологии получения углеродных матриц.

Механическая прочность УУКМ на основе высокомодульных высокопрочных волокон на порядок превышает прочностные характеристики конструкционных графитов и пропорциональна прочности армирующих углеродных волокон.

Для нахождения прочности при растяжении стандартного материала применяли образцы лопатки, представленные на рис. 1. С двух сторон лопаток длина зоны захвата обеспечивалась – не менее 25 мм. На рис. 1 представлен общий вид различных испытанных образцов.

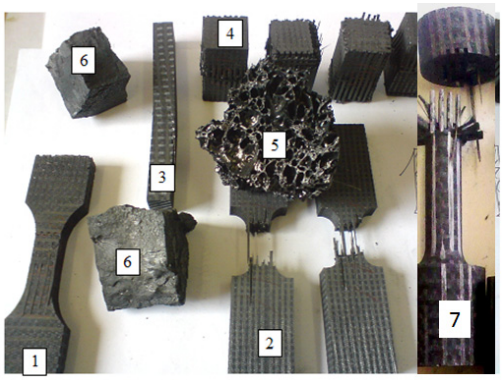


Рис. 1. Общий вид испытанных образцов: 1 – образец «лопатка – галтель»; 2 – то же с увеличенной длиной галтели;
3 – образец после определения предела прочности при изгибе;
4 – образцы после определения предела прочности при сжатии;
5 – углеродное вещество матрицы после карбонизации при атмосферном давлении;
6 – то же после изостатической карбонизации; 7 – образец для определения адгезионной прочности

Как видно при растяжении (позиция 1) можно имеет место поперечный разрыв от нормальных напряжений, а так же проявление когезионного разрушения отдельных верхних жгутов почти по всей длине средней зоны. Общий вид образцов для определения когезионной прочности на границе раздела «стержень армирования – углеродная матрица» приведен на рис. 1 позиция 7. При испытаниях таких образцов наблюдали вытяжку жгутов из зон захватов. Для локализации вытяжки с одной стороны изготовили и испытали образцы с несимметричными формами галтелей. Можно полагать, что когда зона захвата образца меньше критической длины, то жгуты частично или полностью вытягиваются из образца.

Разрушение образцов при изгибе (3) так же сопровождается, как видно, отщеплением слоёв материала по когезионному механизму. Образцы – параллелепипеды после испытаний при сжатии в результате развития поперечных деформаций расслоились на отдельные стержни по высоте до 20 мм. Из общего вида разрушения всех образцов можно заключить об определяющей роли «связности» углеродной матрицей одномерно армированных стержней как базового механизма определяющего прочность УУКМ.

На рис. 1 представлен общий вид углеродного вещества матрицы этих композитных материалов, полученных карбонизацией при атмосферном давлении (см. позицию 5) и изостатической карбонизацией (см. позицию 6). Очевидно, что во втором случае может быть достигнута существенно более эффективная монолитность, «связность» композиционного материала и за значительно меньшее число технологических циклов.

Исследование качественных ступеней развития механических характеристик проводили одновременно с исследованием формирования уровня кажущейся плотности УУКМ методом изостатической карбонизации, которые представлены на рис. 2.



Рис. 2. Зависимость увеличения кажущейся плотности заготовок по завершении отдельных технологических операций: 1 – исходный стержневой каркас; 2 – три цикла «ПП-КРБ»; 3 – ПКД-1; 4 – ВТО-1; 5 – ПКД-2; 6 – ВТО-2; 7 – ПКД-3; 8 – ВТО-3; 9 – ПКД-4; 10 – ВТО-4; 11 – ПКД-5; 12 – ВТО-5; 13 – деталь после механической обработки

Как видно из рис. 2, в общем достигнутом уровне кажущейся плотности композита ~1,9 г/см^3 доля в плотности исходного каркаса армирования ~0,6 г/см^3 (1), доля углеродной матрицы за счёт ряда процессов пропитки пеком и последующей карбонизации при атмосферном давлении ~0,40 г/см^3 (ПП + КРБ). Первые два цикла изостатической карбонизации и последующей высокотемпературной обработки (ПКД + ВТО) приводят на каждом к повышению плотности на ~0,15 г/см^3. Последующие технологические этапы проводятся с меньшим уровнем исходной перед каждым циклом уровнем открытой пористости и поэтому здесь повышение плотности заметно меньше. Плотность детали после механической обработки (13) всё же меньше плотности заготовки (12), что указывает на сохранение градиента плотности по объёму. Разброс плотности на отдельных технологических циклах является следствием возможных отступлений в процессе, причины которых подвергали анализу в работе [4].

На образцах, общий вид которых показан на рис. 1, определяли предел прочности при сжатии, растяжении и изгибе с расчётом по кривым деформирования соответствующих модулей упругости. Результаты приведены на рис. 3. Найденные зависимости представлены как функция уровня пористости на этапах его уплотнения. Прочностные характеристики до уровня пористости ~0,16 растут по экспоненциальному закону. Далее связность армирующих элементов скачкообразно повышается в области остаточной пористости от 0,16 до 0,14. Упругие характеристики практически достигают предела роста. Это свидетельствует о практически полном включении структурных элементов в восприятие и перераспределение в объёме материала внешней нагрузки, как при растяжении, так при изгибе и сжатии. Видимо, уровень пористости ~ 0,14 и соответствующий ему уровень плотности ~1,8 г/см^3 являются рубежными границами для формирований УУКМ с данным типом углеродной матрицы, с качествами конструкционного материала.

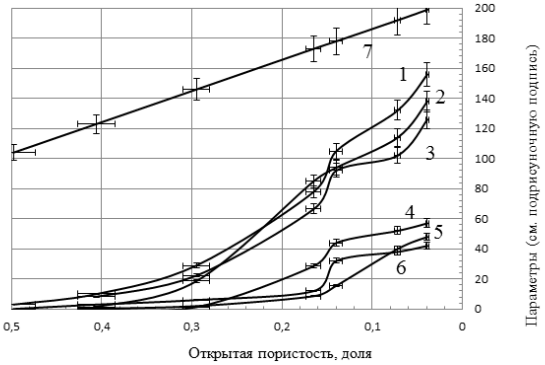


Рис. 3. Формирование уровня физико-механических свойств четырёхмерно армированного УУКМ в процессе формирования углеродной матрицы методом изостатической карбонизации:
1 – прочность при сжатии, МПа; 2 – прочность при растяжении, МПа; 3 – прочность при изгибе, МПа;
4 – модуль упругости при растяжении, ГПа; 5 – модуль упругости при изгибе, ГПа;
6 – модуль упругости при сжатии, ГПа; 7 – кажущаяся плотность, [0,1 × γ] кг/м^3

Показатели прочности продолжают существенно расти и далее при уменьшении пористости. Вероятно, их рост продолжится до исчерпания микропористости при уровне равенства кажущейся и истинной пористости. Однако, как видно из рис. 2, каждый последующий технологический блок операций и технически и, ожидаемо, экономически всё менее эффективен для абсолютного роста плотности. Поэтому завершение технологического цикла в этой области плотности и пористости может быть связано только с условиями нагружения детали в конструкции и требуемым при этом запасе прочности.

На рис. 4 приведена структура УУКМ с достигнутой плотностью ~1,93 г/см^3. При этом открытая пористость не более 0,05. Как видно из рис. 4 на границах жгутов могут сохраняться трещины и при этой плотности. Образование таких трещин обусловлено более чем десятикратной анизотропией термического расширения в продольном и поперечном направлениях для одномерно армированных УУКМ, каковыми являются углеродные стержни армирования. Такие внутренние расслоения снижают «связность» композиционного материала в целом и понижать его прочность.

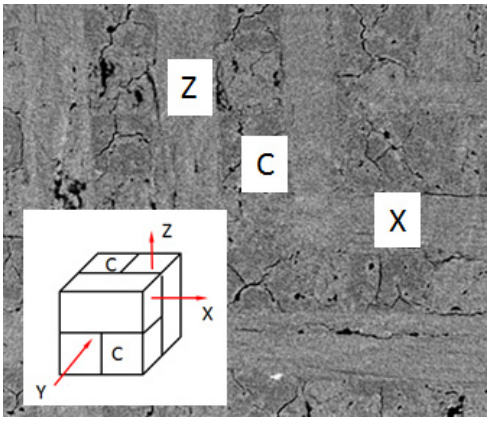


Рис. 4. Структура УУКМ при уровне кажущейся плотности ~1,93 г/см^3. В поле рисунка показаны 3Д схема армирования и области: C – углеродная матрица; X, Y, Z – стержни армирования, толщина стержня ~1,17–1,2 мм

Для заключения о завершённости отработки технологии представляет интерес сравнительная оценка расчётного и фактического уровней прочности при растяжении. Оценка потенциального уровня прочности при растяжении может быть проведена из экспериментальных данных прочности филаментов углеродного волокна как элементов армирования одномерно армированных стержней или из экспериментальных данных по прочности углерод-углеродных стержней, как элементов армирования объёмной структуры.

Типовое экспериментальное статистическое распределение для прочности, модуля упругости и диаметров филаментов исходных углеродных волокон, используемого далее в изготовлении четырёх мерно армированного УУКМ имеет следующие параметры: общее число измерений $N = 128$; $X_{мин.} = 1,8$ ГПа; $X_{макс.} = 6,0$ ГПа; $X_{ср.} = 3,78$ ГПа; стандартное отклонение $\sigma = 0,86$ ГПа и коэффициент вариации $W_\sigma \sim 0,227$. Число интервалов по формуле Стерджеса [5] при построении распределения $n = 7$; ширина интервала $\Delta X = 0,6$ ГПа и начало первого интервала $X_{нач.} = 1,5$ ГПа. Критическое значение меры расхождения между эмпирическим и теоретическим нормальным распределением по Колмогорову для всех интервалов установлено значительно меньшим величины 1,36, которое соответствует уровню значимости заключения об их расхождении менее 0,05 и поэтому эмпирическое распределение признаётся нормальным и может быть использовано для последующих операций. Аналогично получены параметры распределения для модуля упругости углеродного волокна. Для модуля упругости найдено, как правило, среднее – 230 ГПа и $W_E \sim 0,162$.

Расчётная прочность композитов находится между минимальным уровнем, определяемым разрушением «не связанного» пучка волокон и максимальным уровнем, соответствующим пучку «связанному» сплошной матрицей [6]. Возможность использования этой модели расчёта определяется тем, что, как известно [7], прочность при растяжении, модуль упругости конструкционных графитов следуют модели хрупкого деформирования и разрушения до

~2200–2500 °C. При этом их зависимости от величины пористости соответствуют экспоненциальному закону с константами от 3 до 4,7 для разных видов характеристик.

Прочность несвязанного пучка [6], базируясь на расчётной модели по Вейбулу [8], имеет известное выражение (1):

$$X_{несвязанногопучка} = X_{CP.} \frac{\left(\frac{1,2}{W_\sigma} e\right)^{-0,83W_\sigma}}{\Gamma(1+0,83W_\sigma)}, \qquad (1)$$

где W_σ, W_E – коэффициент вариации распределения прочности и модуля упругости филаментов; Г – гамма функция.

Найденная прочность не связанного пучка ~2,477 ГПа. Прочность связанного пучка [6] рассчитывается из выражения (2):

$$\overline{X} = X_{CP.} \left(\frac{l_{эффективная}}{l_{испытания}}\right)^{-\frac{1}{m}}, \qquad (2)$$

где m – параметр распределения, равный отношению $1,2/W_\sigma$; $l_{испытания}$ – базовая длина образца при стандартных испытаниях филамента волокна по принятым методикам ~10000 мкм; $l_{эффективная}$ – эффективная длина филамента углеродного волокна.

Оценка эффективной длины в углеродной матрице согласно [8] со средним уровнем модуля упругости промышленного волокна (~270 ГПа), при модуле сдвига углеродной матрицы ~3,2 ГПа, для диаметра филамента ~7,2 мкм и толщине углеродной матрицы ($\Delta_м$) до 1 мкм даёт величину ~113 мкм. Базовая расчётная длина расчётного участка в выражении (2) с учётом принятых [8] коэффициентов эффективности (x10) составляет ~1030 мкм. Сопоставление согласно (2) с экспериментальным уровнем прочности на базе ~10000 мкм прочности в 3780 МПа даёт ожидаемое максимальное значение прочности однонаправленного «связанного» пучка составит ~5800 МПа.

Прочность реального композита одномерного армирования от уровня идеального «связанного» пучка из-за дефектности структуры снижается пропорционально ряду уровней коэффициентов реализации [6]:

$$[\sigma_{композита}] = k_\sigma \times k_E \times k_П \times k_{V_f} \times V_f \times \overline{X}, \qquad (3)$$

где k_σ – от дисперсии прочности исходного волокна (реализация механизма разрушения по «слабейшему» звену); k_E – от дисперсии модуля упругости (учёт неоднородности напряжения среди параллельных элементов с различными жёсткостями – более жёсткий филамент воспринимает относительно большую долю внешней нагрузки); $k_П$ – от уровня открытой пористости; k_{Vf} – от дисперсии радиальных напряжений в результате сближения волокон между собой и возникновения поля внутренних напряжений (для прозрачных матриц экспериментально наблюдаемым по муаровой картине); k_γ – от объёма и формы пористости, параметра связанности матрицы (выключение объёмов вещества из сопротивления внешней нагрузке и создание дисперсии напряжённого состояния по длине структурного элемента).

Опуская здесь расчёты отдельных коэффициентов, из выражения (3) получаем оценку прочности однонаправленного стержня в УУКМ при $V_f = 0,446$ (упаковка 15000 филаментов в стержне диаметром ~1,17 мм) для волокна диаметром 0,0072 мм:

$$[\sigma_{стержня}] = 0,66 \times 0,82 \times 0,721 \times 0,56 \times 0,446 \times 5800 = 565\ МПа. \qquad (4)$$

Схема размещения стержней армирования в трёхмерно мерно армированном композиционном материале приведена на рис. 4. В направлениях армирования ожидаемая прочность композита, без учёта прочности углеродной матрицы, составит четверть от значения из выражения (4), а именно не менее ~140 МПа. Дополнительный вклад углеродной матрицы может составить дополнительную величину в пределах прочности при растяжении конструкционного графита, а именно ~10 МПа.

Вторым способом оценки ожидаемой прочности композита может быть расчёт из уровня прочности углерод-углеродных жгутов. Для расчётной оценки прочности композиционного материала из исходных данных по прочности стержней армирования объёмной структуры

получили экспериментальные данные по уровню прочности углеродных однонаправленных стержней с углеродной матрицей, являющихся армирующими структурными элементами двух и много мерно армированных УУКМ. При этом получены следующие свойства углерод-углеродных стержней армирования: предел прочности при растяжении $X_{ср.} \sim 687$ МПа при стандартном отклонении 52,0 МПа; модуль упругости $E_{ср.} \sim 176$ ГПа при стандартном отклонении 20,3 ГПа; предельная деформация разрушения 0,25 % при стандартном отклонении 0,02 %.

В направлениях армирования ожидаемый модуль упругости композита в направлении X, без учёта других составляющих композита, составит четверть от значения (~176 ГПа), а именно – не менее 44 ГПа. Вклад углеродной матрицы и модуля упругости в поперечном направлении (Y и Z) может составить дополнительную величину в пределах прочности при растяжении конструкционного графита, а именно ~10 ГПа. Итоговая сумма хорошо соответствует экспериментальным результатам на рис. 2.

Как видно среднее значение прочности стержня заметно больше найденной выше ожидаемой величины из расчёта из прочности филамента. Базовые выражения (3 и 4) содержат относительно больше расчётных составляющих и поэтому должны иметь существенно большую погрешность. В направлениях армирования ожидаемая прочность композита, без учёта прочности углеродной матрицы, составит четверть от значения 687 МПа, а именно не менее ~171 МПа. Вклад углеродной матрицы в предел прочности при растяжении опять может составить дополнительную величину в пределах прочности при растяжении конструкционного графита, а именно ~10 МПа.

Как видно из внешнего вида испытанных образцов (см. рис. 1 позиция 7) при растяжении может иметь место выдёргивание стержней. Можно полагать, что степень адгезионного взаимодействия может оказывать влияние на окончательный результат. Поэтому, исходя из найденной выше прочности адгезионного взаимодействия, следует в третий раз оценить ожидаемый уровень прочности при растяжении.

Величину адгезионной прочности связи «жгут – углеродная матрица» рассчитывали из учёта нагрузка начала вытягивания стержней, боковая поверхность армирующего стержня на длине равной высоте галтели и количество стержней, вытянутых из галтели. В итоге получены величины адгезионной прочности: среднее 8,67 ± 0,67 МПа, критическая длина жгута 23,0 ± 3,2 мм.

Приняв прочность жгута ~687 МПа и найденную адгезионную прочности рассчитываем в направлениях армирования ещё одно значение ожидаемой прочности композита, которое без учёта прочности углеродной матрицы, получается не менее ~148 МПа. Вклад углеродной матрицы может составить дополнительную величину в пределах прочности при растяжении конструкционного графита, а именно ~10 МПа.

Полученная величина в наибольшей степени соответствует эксперименту см. рис. 5. На рис. 5 приведены статистические данные по реализуемой прочности УУКМ трёхмерного армирования за отдельный период изготовления.



Рис. 5. Статистические данные по реализуемой прочности УУКМ трёхмерного армирования за отдельный период изготовления. В поле рисунка приведены среднее значение за период изготовление, требуемый уровень по документации и статистические верхняя и нижняя границы из расчёта ±3σ

Как видно из рис. 2 и 5 реальная прочность при растяжении УУКМ в наибольшей степени соответствует расчётной с учётом вклада от адгезионной прочности на границе раздела «армирующий стержень – углеродная матрица».

Выводы и заключения

1. Последовательное уплотнение углеродной матрицы методом изостатической карбонизации сопровождается качественными изменениями структуры, приводящими к скачкообразным изменениям физико-механических и теплофизических свойств. При плотности ~1,8 г/см^3 достигается полная реализация модуля упругости и композит может быть применён в качестве конструкционного материала, а при плотности ~1,93–2,0 г/см^3 достигается возможность расчётного прогнозирования прочности при растяжении.

2. Анализ структурных факторов, снижающих прочность промышленного композиционного материала от расчётного уровня прочности идеального связанного пучка с учётом коэффициента связности углеродного вещества, даёт рабочую оценку этого параметра, удовлетворительно (в пределах ± одно стандартное отклонение) совпадающую с экспериментальными значениями.

ЛИТЕРАТУРА

1. **Проценко А.К., Колесников С.А.** Научно-исследовательскому институту конструкционных материалов на основе графита – 55 лет. Сборник статей. М.: Научные технологии. 2015. С. 31–59 (http://www.niigrafit.ru/nauka-i-obrazovanie/sbornik.pdf).
2. АО «НИИграфит: [Электронный ресурс]. Многомерно-армированные углерод-углеродные композиционные материалы. URL:http://niigrafit.ru/produktsiya/kompozity.php.
3. **Костиков В.И., Колесников С.А.** Материаловедение. 1997. № 1. С. 14–20.
4. **Антанович А.А., Колесников С.А.** Изостатические технологии при изготовлении углеродных конструкционных материалов // Перспективные материалы и технологии: монография. В 2-х т. Т. 1. Витебск: УО «ВГТУ». 2017. 467 с.
5. **Кремер Н.Ш.** Теория вероятностей и математическая статистика: Учебник для вузов. М.: ЮНИТИ-ДАНА. 2001. 543 с.
6. **Гуняев Г.М.** Структура и свойства полимерных композиционных волокнистых композитов. М.: Химия. 1981. 232 с.
7. **Виргильев Ю.С.** Атомная энергия. 1971. Т. 36. Вып. 6. С. 479–490.
8. **Холистер Г.С., Томас К.** Материалы, упрочнённые волокнами. М.: Металлургия. 1969. 152 с.

ОБРАЗОВАТЕЛЬНАЯ ПРОГРАММА ДОПОЛНИТЕЛЬНОГО ПРОФЕССИОНАЛЬНОГО ОБРАЗОВАНИЯ (ПРОФЕССИОНАЛЬНОЙ ПЕРЕПОДГОТОВКИ) ИНЖЕНЕРОВ-ТЕХНОЛОГОВ В ОБЛАСТИ ПРОИЗВОДСТВА МОНОКРИСТАЛЛОВ АЛМАЗА И АЛМАЗНЫХ ПОРОШКОВ

Колядин А.В.[1], Полушин Н.И.[2], Лаптев А.И.[2], Сорокин Е.Н.[2]

[1]ООО «NEW DIAMOND TECHNOLOGY (NDT)», Санкт-Петербург, Сестрорецк
[2]Национальный исследовательский технологический университет «МИСиС», Москва

laptev@misis.ru

Программа дополнительного профессионального образования (далее – программа) была разработана по заказу ООО «NDT» при финансовой поддержке Фонда инфраструктурных и образовательных программ «РОСНАНО» и предназначена для инженеров-технологов в области производства монокристаллов алмаза и алмазных порошков. Назначением программы является формирование профессиональных компетенций у специалистов с высшим техническим образованием в области синтеза алмазных монокристаллов, алмазных порошков микро-, субмикро- и наноразмерного диапазона и модифицирования природных алмазных монокристаллов в соответствии с требованиями развивающегося рынка.

Целью данной программы является повышение квалификации специалистов для выполнения ими профессиональной деятельности, а именно: разрабатывать, внедрять и контролировать технологические процессы по синтезу монокристаллов алмазов при высоких давлениях и температурах с целью достижения требуемых свойств; разрабатывать, внедрять и контролировать технологические процессы по модифицированию природных монокристаллов алмазов при высоких давлениях и температурах с целью достижения требуемых свойств; разрабатывать технологические процессы производства порошков алмазов микро-, субмикро- и наноразмерного диапазона из природного и синтетического сырья.

Программа состоит из общеобразовательного цикла, включающего 7 Междисциплинарных курсов (МДК) и Профессионального цикла, включающего 5 профессиональных модулей (ПМ). Были разработаны три образовательные траектории для следующих целевых групп:

1. Инженеры-технологи по созданию наноразмерных азотных и других центров необходимой конфигурации и концентрации в структуре синтетических монокристаллов алмазов для получения необходимых цветовых и полупроводниковых характеристик.
2. Инженеры-технологи по созданию наноразмерных азотных и других центров необходимой конфигурации и концентрации в структуре природных монокристаллов алмазов для получения необходимых цветовых и полупроводниковых характеристик.
3. Инженеры-технологи производства микро-, субмикро- и нанопорошков алмазов из синтетического и натурального сырья.

У специалистов этих целевых групп должны быть сформированы 5 профессиональных компетенций:

1. Разрабатывать технологические режимы процесса синтеза монокристаллов алмазов в зависимости от применяемой камеры высокого давления для получения требуемых свойств.
2. Проводить аттестацию свойств синтезированных и модифицированных монокристаллов алмазов различных областей применения.
3. Разрабатывать технологические режимы процесса модифицирования природных монокристаллов алмазов при высоких давлениях и температурах в зависимости от применяемой камеры высокого давления для получения требуемых свойств.
4. Разрабатывать и контролировать технологические процессы синтеза алмазных порошков при высоких давлениях с учетом требований по свойствам алмазных порошков.
5. Проводить аттестацию алмазных порошков микро-, субмикро- и наноразмерных диапазонов зернистости.

Минимальный срок освоения программы составляет 350 часов при смешанной форме подготовки. Программа предусматривает возможность выбора обучающимися модулей для освоения. Максимальный срок обучения – 520 часов.

Для повышения мобильности образовательного процесса был разработан Электронный учебный курс (ЭУК), позволяющий освоить результаты МДК общеобразовательного цикла в дистанционном режиме.

После освоения МДК общепрофессионального цикла слушатели допускались к освоению МДК Профессиональных модулей, затем после прохождения производственной практики слушателями выполнялись индивидуальные выпускные квалификационные работы (ВКР). Темы работ исследовательского или технологического характера были сформулированы специалистами ООО «NDT», в соответствии с требованиями производственных процессов. Защита работ проводилась на комиссии по заранее разработанным в Программе требованиям.

К разработке программы были привлечены иностранные специалисты в области наноматериаловедения: Анвар Захидов, директор института нанотехнологий Университета Далласа в Техасе (University of Texas in Dallas (UTD), Associate Director of UTD-NanoTech Institute, Professor of Physics, Adjunct Professor of Chemistry, H-index = 46), и Александр Синицкий, заведующий лабораторией наноматериалов Университета Небраски, США, (University of Nebraska – Lincoln, Assistant Professor of Chemistry, H-index = 20).

Разработанная Программа прошла экспертную проверку и пилотную реализацию и зарегистрирована в Реестре Фонда инфраструктурных и образовательных программ под номером 219.

ПЛАВЛЕНИЕ АНИЗОТРОПНОГО ГРАФИТА ПРИ ОГРАНИЧЕНИИ ОБЪЕМА

Конюхов С.А.[1], Онуфриев С.А.[2], Савватимский А.И.[2]

[1]Национальный исследовательский ядерный университет «МИФИ», Москва
[2]Объединенный институт высоких температур РАН, Москва

arcticdeer@yandex.ru

На текущий момент графит считается самым тугоплавким материалом. Благодаря этому конструкционные материалы на основе графита широко востребованы в авиационной, космической и ядерной промышленности. Но существуют определенные ограничения на исследование его теплофизических свойств около точки плавления. В частности, графит плавится при давлении выше ≈120 атмосфер [1], поэтому нет возможности наблюдать жидкую фазу при нагреве графита в атмосферных условиях. Стационарные методы исследования имеют ряд проблем, таких как необходимость одновременного поддержания высоких температур и давлений. Поэтому для изучения фазовой диаграммы на высоких температурах используют нестационарные методы, такие как импульсный нагрев лазером или электрическим током. (Импульсные методы позволяют создать избыточное давление в процессе самого эксперимента за счет ограничения объема вокруг образца).

Дополнительные особенности в процесс нагрева вносит и сложная структура графита. Из-за анизотропии и исходной неоднородности образцов графита невысокой плотности процесс плавления может происходить неравномерно, зарождаясь на границах зерен. Поэтому, если стоит задача получения теплофизических свойств графита при высоких температурах (особенно при плавлении и в жидкой фазе), то в импульсном процессе нагрева следует использовать только высокоплотные графиты, в частности, марки УПВ-1Т (аналог HOPG).

Основные результаты исследований свойств графита, как последних лет, так и прежних, начиная с 1911 года, изложены в [2–4]. В импульсных опытах повышение давления достигается за счет роста давления в образце при росте температуры графита в ограниченном объеме между сапфировыми (или кварцевыми) обкладками.

Исследования тепловых и электрических свойств графита проводились методом импульсного нагрева электрическим током (единицы микросекунд). В отличие от импульсного лазерного нагрева, импульсный нагрев током позволяет получить данные об объемных свойствах материалов. Кроме того, данный метод реализует наиболее однородное тепловыделение по всему объему образца. Это позволяет получить объемные теплофизические свойства, такие как теплоемкость, введенная удельная энергия и электросопротивление. Общий вид импульсной установки представлен на рис. 1.

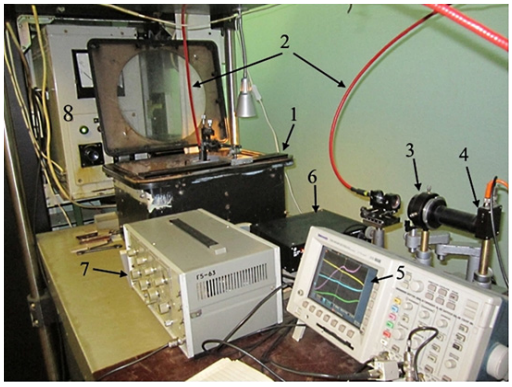


Рис. 1. Общий вид импульсной установки:
1 – взрывная камера; 2 – оптический кабель; 3 – интерференционный фильтр (λ = 856 нм);
4 – скоростной фотодетектор PDA-10A; 5 – цифровой осциллограф Tektronix; 6 – блок управления тиратроном («Импульсные технологии», Рязань); 7 – пусковой генератор Г-5-63; 8 – зарядное устройство ВС-20-10 (до 20 кВ)

Температуру образца измеряли с помощью высокоскоростного пирометра. Узкий спектральный интервал вырезался вблизи длины волны $\lambda = 856$ нм. Пирометр калибровался по температурной лампе СИ-10-300 при 2515 K. Температуру поверхности образца рассчитывалась с использованием уравнения Планка при значении нормальной излучательной способности графита в области плавления $\varepsilon = 0{,}6$ [5]. Предполагалось, что выше 4500 K излучательная способность графита постоянна и не зависит от температуры.

Образцы графита марки HOPG толщиной 34 микрон размещались между толстостенными пластинами стекла ТФ-5 (тяжелый флинт) как указано на рис. 2. Образец: две полоски графита HOPG размером 5×15 мм и толщиной 0,034 мм размещались между двумя пластинами ТФ-5 размером15×15 мм, толщиной 10 мм каждая. Все склеено клеем УФ твердения. Поверхность образца, на которой измеряли температуру, покрыта слоем ~0,01 мм этого клея. Поправку на поглощение в слое клея не вводили. Пирометр визировали на центр одной из полосок. Линейность пирометра проверена примерно до 7000 K.

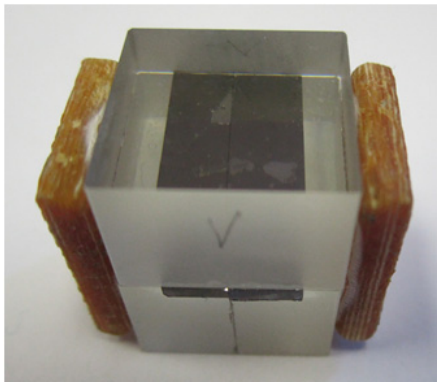


Рис. 2. Ячейка высокого давления

Образец графита был зажат между толстостенными пластинами в камере. С торцов подводящие электроды прижаты к отогнутым торцам графита через мягкие прокладки индия. Последние, при плотном поджатии с торцов, обеспечивают хороший контакт с электродами. На рис. 3 представлены напряжение и температура (от введенной энергии) внешний вид разрушенной ячейки после импульсного нагрева. При столь высоком напряжении на образце приходилось использовать делитель напряжения 1:1000. Начало плавления (E = 11,5 кДж/г), окончание (E = 21 кДж/г).

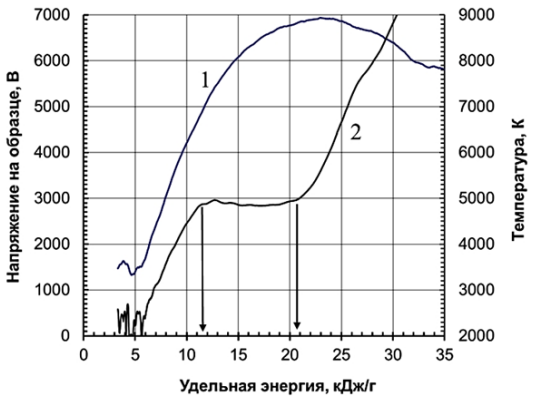


Рис. 3. Напряжение на образце (1) и температура (2) (при ограничении объема) в зависимости от введенной удельной энергии E

На рис. 4 более детально показан основной результат этого эксперимента. Ранее в работе [6] была измерена теплоемкость Ср жидкого углерода, которая составила 4 Дж/г·К; а при импульсном

нагреве в сапфировом капилляре была получена теплоемкость при ограничении объема Cv = 3 Дж/г·К. В данном случае удалось удержать нагретый жидкий углерод до температуры порядка 7000 К (рис. 4, стрелка 3). Причем, вплоть до этой температуры теплоемкость постоянна и очень мала (≈2 Дж/г·К), т. е. действительно эта величина теплоемкости наиболее близка к Cv.

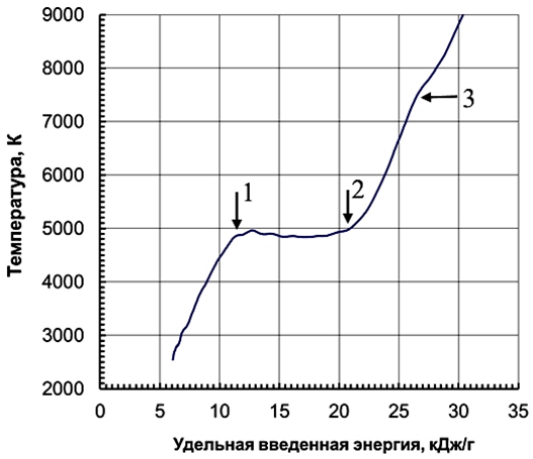


Рис. 4. Зависимость температуры T от удельной введенной энергии E за время нагрева 7 микросекунд:
1 – начало плавления (T = 4900 К, E = 11,5 кДж/г);
температура плавления измеряется по нижнему уровню плато плавления;
2 – окончание плавления (T = 5000 К, E = 20,5 кДж/г);
3 – момент, до которого по данному графику рассчитывалась теплоемкость (близкая к Cv) жидкого углерода

Если произвести формальную обработку кривых рис. 4 во всем диапазоне температур, мы получим рис. 5. В твердой фазе до плавления теплоемкость (в условиях близких к Cp) равна 2 Дж/г·К и круто растет еще до начала плавления.

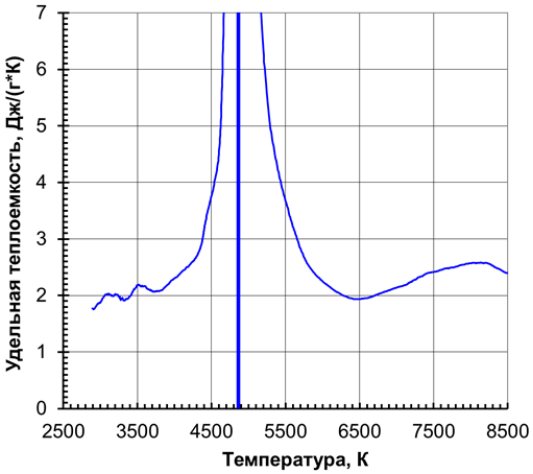


Рис. 5. Теплоемкость графита HOPG в твердой и жидкой фазе вблизи плавления (Tпл ≈ 4900 К)

В жидкой фазе (выше температуры плавления) теплоемкость снижается до величины 2 Дж/г·К.

Резкий рост теплоемкости до точки плавления и резкий спад после плавления – могут быть объяснены появлением в твердой фазе неравновесных парных дефектов Френкеля – для обеспечения потери дальнего порядка и плавления. В жидкой фазе эти дефекты аннигилируют практически с той же скоростью (характерное время – 1 микросекунда).

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (грант РНФ № 17-19-01099).

ЛИТЕРАТУРА

1. **Gokcen N.A., Chang E.T., Poston T.M., Spencer D. I.** High Temp. Sci. 1976. V. 8. P. 81.
2. **Савватимский А.И.** Плавление графита и свойства жидкого углерода. М.: Физматкнига. 2014. 257 с.
3. **Savvatimskiy A.I.** Carbon. 2005. V. 43. P. 1115–1142.
4. **Savvatimskiy A.I.** Carbon at High Temperatures. Series in Materials Science. 2015. V. 134. 246 p.
5. **Baitin A.V., Lebedev A.A., Romanenko S.V. et al.** High Temp.-High Press. 1990. V. 21. P. 157–170.
6. **Korobenko V.N., Savvatimski A.I., Cheret R.** Int. J. Thermophys. 1999. V. 20. N 4. P. 1247–1256.

СПЕКТРАЛЬНЫЕ ИССЛЕДОВАНИЯ ДЕФОРМАЦИЙ И РАЗРУШЕНИЯ МОНОКРИСТАЛЛОВ АЛМАЗА: АНОМАЛЬНОЕ УСИЛЕНИЕ КОЛЕБАТЕЛЬНЫХ ПОЛОС И ВОЗНИКНОВЕНИЕ ПРОСТРАНСТВЕННЫХ НЕОДНОРОДНОСТЕЙ

Корниенко Н.Е.[1], Кириченко А.Н.[2], Корниенко А.Н.[1], Рудь А.Д.[3]

[1]Киевский национальный университет им. Тараса Шевченко, Киев, Украина
[2]Технологический институт сверхтвердых и новых углеродных материалов, Москва, Троицк
[3]Институт металлофизики им. Г.В. Курдюмова НАН Украины, Киев, Украина

nikkorn@univ.kiev.ua

На примере монокристаллов алмаза в докладе сделана попытка поднять классическую феноменологическую теорию упругости и деформации твердых тел (ТТ) на более высокий уровень фундаментальной науки, что должно иметь ключевое значение для современного материаловедения и создания новейших технологий. В этой проблеме важную роль играют два аспекта. 1) Наиболее полную информацию о квантовых свойствах колебательных и электронных состояний конденсированных сред (КС) дают результаты оптической спектроскопии. В условиях сильных деформаций (включая переход от упругих к пластическим), а также в области перед разрушением ТТ (как и в области фазовых переходов (ФП) [1]), важную роль играет нелинейное взаимодействие колебательных мод и сильные колебательно-электронные взаимодействия (КЭВ) [2]. В связи с этим мы развиваем идею включения волновых нелинейностей в фундаментальные теории и создания нелинейно-квантовой физики (НКФ) [3, 4]. Следует отметить, что после создания лазеров и обнаружения огромного количества нелинейно-оптических явлений В. Гейзенберг считал, что «...даже такую линейную по своей сути теорию, как квантовая теория, придется заменить на нелинейную» (1967 г.). Поэтому в НКФ важную роль играют установленные ранее закономерности нелинейного резонансного взаимодействия волн (НРВВ) [5, 6], включая концентрацию энергии [7] и ряд других явлений, не имеющих линейных аналогов. Укажем, что в [5] установлено, что формально линейные модули Юнга **E** и сдвига **G**, по сути, связаны со сложными НРВ колебательных мод и сильным КЭВ. 2) Монокристаллы алмаза идеально подходят для исследования деформации ТТ методом спектроскопии комбинационного рассеяния (КР). Это связано с широкой областью прозрачности, что удобно для спектральных измерений, и наличием в спектре КР алмаза резкой и интенсивной линии 1332 $см^{-1}$. Более того, для исследований в области высоких давлений $P \sim 20–100$ ГПа традиционно используются алмазные наковальни (АН).

Нами проведены систематические исследования изменений формы колебательных полос (КП) алмаза в спектрах КР для множества АН (размеры оснований 3÷3,5 мм, плоскости (001); высоты 2÷2,5 мм) при изменении давления P = 5÷45 ГПа в области их рабочих поверхностей (0,3÷0,6 мм). Спектры КР АН исследовались при комнатной Т с использованием спектрометра TRIAX 552, Jobin Yvon с CCD детектором в геометрии обратного рассеяния (возбуждение 514,5 нм, мощность ~1–5 мВт, фокусировка 2 мкм). Начальные результаты этого цикла исследований были представлены в [8]. Сравнение узких линий D_0 исходных монокристаллов алмаза с уширенными КП D_P при различных одноосных давлениях P показано на рис. 1а. Достигаемые значения P определялись по максимальному смещению высокочастотных спектральных компонент КП с использованием известного барического коэффициента 2,4 $см^{-1}$/ГПа. Из рис. 1а видно, что при повышении давления узкие D_0 линии 1332 $см^{-1}$ трансформируются в сложные широкие полосы D_P и аномально сильно возрастают их интенсивности. Это указывает на значительное возрастание изменений электронных поляризуемостей деформированного алмаза при колебаниях $d\alpha/dq$. Изменение нормированных пиковых I_{max} и интегральных I_S интенсивностей алмазных полос показано на вставке рис. 1а – в максимумах они усиливаются соответственно в 12 и ~80 раз. Существенно, что в области упругих деформаций и начальной области перехода к пластическим деформациям (P <15–20 ГПа) значения

I_{max} и I_S монотонно возрастают, а в области пластичности уменьшаются. При дальнейшем уменьшении давления значения I_S уменьшаются (при $P = 20$ ГПа $I_S/I_{S0} < 20$), что связано с необратимостью пластических деформаций.

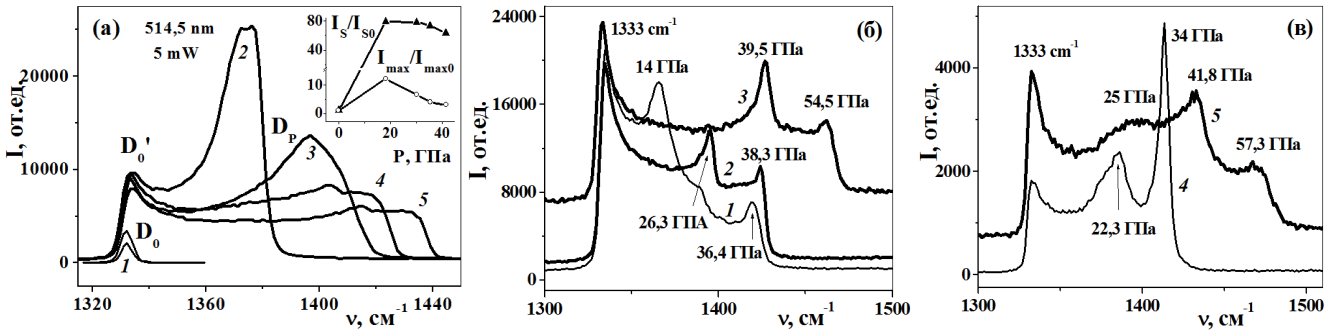


Рис. 1. Сравнение линий D_0 1332 см$^{-1}$ (*1*) исходных АН и КП при давлении 20 (*2*), 33 (*3*), 39 (*4*) и 45 ГПа (*5*) (а); усложнение КП алмаза при комбинации давления 26 ГПа (1, 2), 45 ГПа (3, 4, 5) и деформации сдвига на 180°–200° (б, в)

Вторые производные d^2I/dv^2 от формы наблюдаемых КП хорошо обнаруживают их дискретную структуру, которая очень четко проявляется при использовании деформации сдвига при повороте одной из АН на 180°–200° (см. рис. 1б, в). Уверенное наблюдение 3–4 выраженных максимумов для алмазных полос характеризует возникновение пространственной неоднородности деформированных АН, как по ходу лазерного пучка, так и в поперечном направлении (см. КП *1*, *2* на рис. 1б и *4*, *5* на рис. 1в). Наблюдение близких форм КП в разных местах одного кристалла (спектры *1*, *2*, рис. 1б) и очень похожих КП для разных АН (спектры *2*, *3*, рис. 1б) свидетельствует об универсальности и фундаментальности нарушений однородности структуры монокристаллов при сильных деформациях. Значительное возрастание интенсивностей крайних спектральных компонент не только по сравнению с линиями D_0 исходных АН, но даже с компонентами D_0', которое хорошо видно для полос *3*, *4*, *5* на рис.1б, в, указывает на коллективный характер наблюдаемых эффектов, связанных прежде всего с электронной подсистемой, что подтверждается также усилением широкополосного фона [2] для спектров *3* и *5* на рис. 1б, в. Путем численного разложения КП на отдельные спектральные компоненты установлено возрастание в 3–6 раз полуширин $\delta\nu$ для средних спектральных компонент по сравнению с более узкими крайними компонентами КП. Это указывает на ускорение колебательной релаксации для внутренних частей сильно деформированных АН, которая связана с НРВ колебательных мод. Это доказывает усиление колебательной нелинейности при деформации монокристаллов, что связано с возникновением дефектов и изменением химических связей с усилением ангармонизма колебаний.

Характерной особенностью деформации сдвига есть аномальное возрастание внутреннего давления в АН до 40–60 ГПа при исходном давлении 25–45 ГПа, что ранее наблюдалось при сдвиговой деформации нанотрубок и онионов [9], и до настоящего времени не получило адекватного объяснения. Обнаружение нами пространственной неоднородности монокристаллов алмаза, аномального усиления изменений электронных поляризуемостей, а также спектральных проявлений разрушения кристаллов алмаза позволило внести ясность в эту проблему. При предельных давлениях в АН ~100 ГПа, между которыми находился порошок BN, изучалась динамика изменения формы широких КП D_P в зависимости от расстояния d до места возникновения разрушения АН. Спектральные исследования проводились в области ~50 мкм с шагом 2,2 мкм. В области, вблизи зарождающейся трещины в АН, КП имеют сложную форму, содержащую около 10 спектральных компонент, характеризующих сильную пространственную неоднородность АН по высоте, что иллюстрируется рис. 2а. В высокочастотной (ВЧ) области широких КП D_P вблизи разрушения монокристалла алмаза обнаружена серия квазиэквидистантных спектральных компонент (см. верхний спектр на рис. 2б), что характеризует начальный процесс самодиспергирования кристалла. Это явление есть результатом возникающей колебательной нестабильности кристаллов [10], аналогичной ФП. При предельных давлениях в

АН ~10^2 ГПа частоты ВЧ компонент рассматриваемых КП алмаза приближаются к частоте G полосы графита 1582 $см^{-1}$. Зависимости частот трех ВЧ компонент ν(d) от расстояния d до возникающей трещины показаны на рис. 2в. Здесь же указаны максимальные достигаемые давления, а также точки, соответствующие отдельным спектрам на рис. 2б. Неожиданное уменьшение частот ВЧ компонент вблизи от разрушения мы связываем с графитоподобными состояниями с отрицательной фононной дисперсией, возникающими при ФП алмаз-графит. Это подтверждается наблюдением графитоподобных разупорядоченных состояний на рабочих поверхностях АН, которые необходимо было дополнительно полировать. Возрастание при этом удельного объема вещества как раз и объясняет значительное возрастание внутреннего давления (26 → 38 ГПА, 40–45 → 55–57 ГПа).

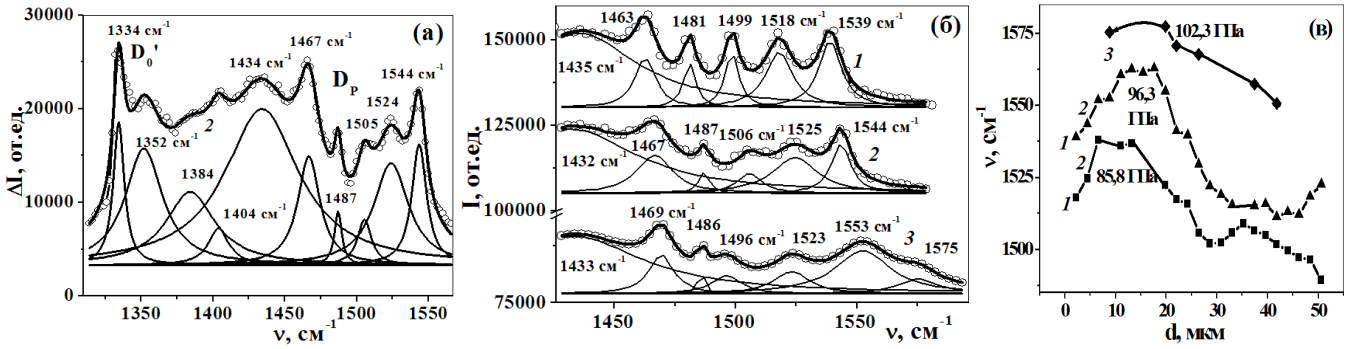


Рис. 2. Результаты численного разложения сложной КП АН (а)
и высокочастотных частей КП (б) при P ~ 10^2 ГПа
в спектрах КР на расстояниях d = 2,2 мкм (*1*), 4,4 мкм (*2*) и 8,8 мкм (*3*) от места разрушения АН (а, б)
и зависимости частот трех наиболее высокочастотных спектральных компонент лоренцевой формы от d (в)

С использованием рентгеновской дифрактометрии (ДРОН-4, излучение МоКα) нами изучено также возникновение пространственной неоднородности металлических проволок при деформации растяжения. При этом наблюдалось изменение интенсивности рентгеновских рефлексов, и их угловое смещение при сканировании по длине проволоки. Установление взаимосвязи деформации твердых тел с НРВВ и сильным КЭВ, обнаружение аномального усиления КП и пространственной неоднородности монокристаллов, а также спектральных проявлений механизмов разрушения ТТ указывает на перспективу дальнейшего развития нелинейно-квантовой концепции прочности, пластичности и разрушения, а также развития НКФ.

ЛИТЕРАТУРА

1. **Корниенко Н.Е.** Вестник Киевского унив., сер. физ.-мат. науки. 2004. № 4. С. 466–476.
2. **Kornienko N.E., Naumenko A.P.** Chapter 5: Collective Nature of Chemical Bonds in Fullerenes and Fullerites C60: Vibrational Resonances, Vibrational-Electronic Interactions, and Anomalous Enhancement of Bands in the Vibrational Spectra of Nanofilms (Results of Vibrational Spectroscopy and Quantum Chemical Calculations) / In «Chemical functionalization of carbon nanomaterials: chemistry and application» / V.K. Thakur, M.K. Thakur (editors). CRC Press, Taylor & Francis Group. 2015. P. 103–145; 1077 p.
3. **Корниенко Н.Е.** Развитие нелинейно-квантовой физики и материаловедения // Сб. труд. Междунар. науч. конф. «Современные проблемы физики конденсированного состояния». Киев. 2012. С. 28–30.
4. **Корниенко Н.Е.** Нелинейно-волновая природа упругих модулей, прочности и пластичности твердых тел // Сб. труд. Междунар. науч. конф. «Современные проблемы физики конденсированного состояния». Киев. 2012. С. 23–25.
5. **Корниенко Н.Е.** Квантовая электроника. 1985. Т. 12. № 8. С. 1595–1601.
6. **Корниенко Н.Е., Михницкий С.И.** Укр. физ. журн. 2002. Т. 47. № 6. С. 545–551; № 8. С. 726–737.

7. **Корниенко Н.Е.** Укр. физ. журн. 2002. Т. 47. № 5. С. 435–440.
8. **Корниенко Н.Е., Корниенко А.Н., Кириченко А.Н.** Колебательная спектроскопия пространственно- неоднородных деформаций монокристаллов алмаза // Сб. тезисов XXV Съезда по спектроскопии. Москва-Троицк. 2016. С. 289–290.
9. **Бланк В.Д., Денисов В.Н., Кириченко А.Н. и др.** Рос. хим. ж. 2006, Т. L. № 1. С. 96–100.
10. **Корниенко Н.Е., Григорук В.И., Корниенко А.Н.** Вестник Тамбовского Университета, сер. Естеств. и технич. науки. 2010. Т. 15. Вып. 3. С. 953–954.

ИЗМЕНЕНИЕ СВОЙСТВ УГЛЕРОДНЫХ НАНОСФЕР, ФУНКЦИОНАЛИЗИРОВАННЫХ КИСЛОРОДОМ И ГАЛОГЕНАМИ

Корниенко Н.Е.[1], Рудь А.Д.[2], Кирпач К.А.[3], Полункин Е.В.[3], Богуславский Л.З.[4]

[1]Киевский национальный университет им. Тараса Шевченко, Киев, Украина
[2]Институт металлофизики им. Г.В. Курдюмова НАН Украины, Киев, Украина
[3]Институт биоорганической химии и нефтехимии НАН Украины, Киев, Украина
[4]Институт импульсных процессов и технологий НАН Украины, Николаев, Украина

nikkorn@univ.kiev.ua

Углеродные наносферы (УНС) состоят из более или менее упорядоченных фуллереноподобных оболочек. Основными методами получения УНС являются дуговой разряд между угольными электродами в воде или бензоле [1] (размер 5–100 нм) и высокотемпературный отжиг детонационных наноалмазов (НА) (2–10 нм с хорошо выраженными оболочками) [2]. Высокая термическая стабильность УНС, их большая удельная поверхность (200–500 $м^2$/г) и высокая электропроводность (1–10 См/см) дают возможность создавать на их основе новые функциональные материалы, которые могут использоваться для хранения газа, электромагнитного экранирования, в трибологии, топливных элементах, в катализе, терапии раковых опухолей и др. На основе УНС получены сверхтвердые материалы, имеющие твердость и термическую стойкость выше, чем у природного алмаза [3]. Модифицирование УНС различными функциональными группами позволяет значительно повысить их растворимость в воде и органических растворителях [4] и эффективно вводить в полимерные, резиновые и смазочные материалы.

Нами использовались УНС, полученные методом высоковольтной высокочастотной электроразрядной обработки газа пропан-бутана [5]. Их окисление азотной кислотой (HNO_3, 120 ± 1 °С, 5 ч) проводилось для очистки материала от легкоокисляемого аморфного углерода и функционализации большим количеством кислородсодержащих групп: -COOH, -C=O, -C-O-C, -C-OH). Хлорсодержащие образцы УНС-Cl получены при взаимодействии с газообразным хлором (130 °С, 2 ч), а бромированные УНС-Br синтезировали взаимодействием УНС с жидким бромом в запаянной ампуле (20–25 °С, 45 сут). Элементный состав исходных и химически функционализированных образцов УНС изучался с помощью энергодисперсионного спектрометра: исходные УНС и образец УНС-О содержат 1,51 и 10,48 ат.% кислорода, а в образцах УНС-Cl и УНС-Br содержание хлора и брома составляет соответственно 1,67 и 2,16 ат.% (содержание кислорода возрастает до 2,1–2,5 ат.%). Содержание атомов С в образце УНС-О равно 89,5 ат.%, а в галогенсодержащих УНС ~96 ат.%.

Получены и детально изучены рентгеновские дифрактограммы (излучение МоКα, λ = 0,709 и 0,714 Å), а также спектры комбинационного рассеяния (КР) (возбуждение лазерным излучением 532 нм) исходных и функционализированных O, Br и Cl УНС, а также изображения электронной микроскопии. Полученные рентгеновские дифрактограммы и обзорные спектры КР исходных и функционализированных O, Br и Cl УНС показаны на рис. 1. Рентгенограммы соответствуют разупорядоченным графитоподобным наноматериалам, что связано с изгибом и деформациями многослойных углеродных оболочек агломератов УНС. Наблюдаемые уширенные асимметричные максимумы около 2θ ≈ 11,6°; 19,7° и 34,3° соответствуют хорошо известным рефлексам (002), (101) и (110) графита. Для сравнения на вставке рис. 1а показана рентгенограмма химически чистого поликристаллического графита. Отметим, что в УНС сильно ослабляются сравнительно интенсивный в графите рефлекс (004) и группа высокоугловых рефлексов. В КР спектрах всех УНС хорошо проявляются известные D и G полосы графитоподобных материалов, а также более слабые обертон 2D и суммарный тон D+G. Из рис. 1 видно, что изменения рентгенограмм УНС при функционализации существенно отличаются от изменений спектров КР. Во всех модифицированных УНС интенсивности рефлексов (002) значительно возрастают, а в спектрах КР УНС-О и УНС-Cl интенсивности колебательных полос заметно уменьшаются.

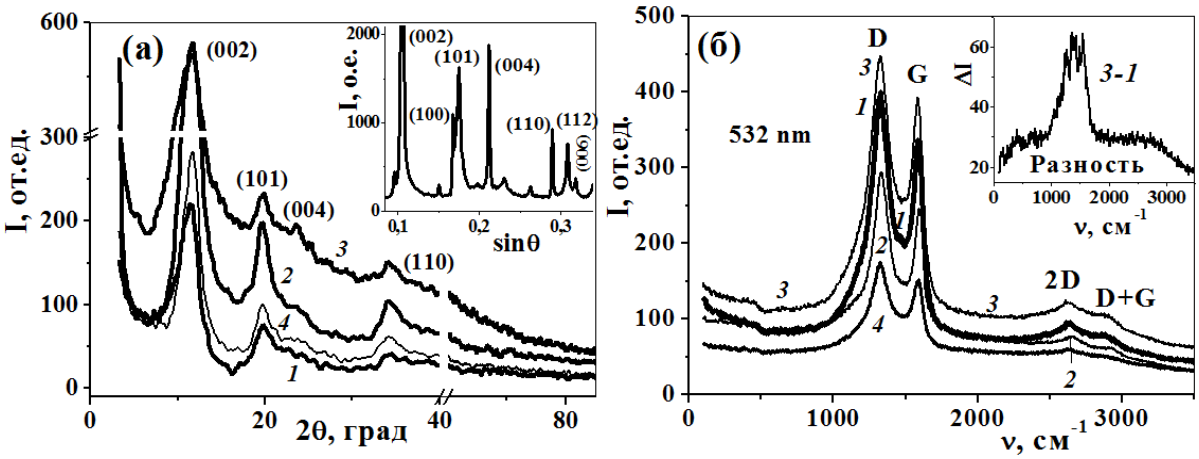


Рис. 1. Сравнение рентгенограмм (а) и спектров КР (б)
исходных УНС (*1*) и функционализированных O (*2*), Br (*3*) и Cl (*4*)

Рентгенограммы указывают на существенное возрастание ЭП на атомах углерода в результате ее перераспределения от электроотрицательных атомов кислорода и галогенов, а спектры КР – на изменение электронных поляризуемостей при колебаниях атомов dα/dq, что связано с изменением химических связей между атомами углерода в УНС. Характерной особенностью рентгенограмм УНС-О и УНС-Br есть наличие широкоуглового фона, который в УНС-Br усиливается при ослаблении всех рефлексов по сравнению с УНС-О (рис. 1а). В спектрах КР на рис. 1б также видно наличие широкополосного фона, который усиливается в УНС-Br и также характеризует изменение электронных состояний (ЭС). Изменение ЭС при функционализации УНС можно характеризовать разностями или отношениями рентгенограмм и спектров КР, что иллюстрируется вставкой на рис. 1а. Здесь показана разность спектров КР УНС-Br и исходных УНС. Видно, что кроме возрастания интенсивности в области D и G полос, в разности 3-1 обнаруживается куполообразное возрастание широкополосного фона КР, связанного с возникновением новых ЭС [6, 7].

Для точного количественного анализа рефлексов наблюдаемых рентгенограмм и колебательных полос в спектрах КР изучаемых УНС, а также широких угловых и спектральных фонов проводилось тщательное численное разложение рентгенограмм и спектров КР на составные структурные компоненты лоренцевой формы. Таким образом, установлено существование низкочастотных сателлитов D(k) ≈ 1150–1225 $см^{-1}$ D полос, что доказывает существование алмазоподобных структур в УНС. Полосы D(k) соответствуют колебательным состояниям алмазной структуры на границе зоны Бриллюэна (ЗБ), что связано с умножением размеров элементарных ячеек. Такой сценарий разупорядочения структуры УНС с последовательным удвоением пространственных периодов подтверждается наблюдением дополнительных полос G(k) ≈ 1350–1440 $см^{-1}$ и G(k’) ≈ 1495–1520 $см^{-1}$, соответствующих колебательным состояниям графита на границе ЗБ и в средней области фононной дисперсии графита (k’ ≈ k/2). Очень четко алмазоподобные состояния УНС проявляются в разности спектров КР 3-1 (см. вставку на рис. 1б). Здесь наблюдаются спектральные компоненты 1270 и 1298 $см^{-1}$ с плечами 1308, 1314 и 1332 $см^{-1}$, соответствующие D полосам лонсдейлита и кубического алмаза, а также компоненты D(k) = 1150 и 1184 $см^{-1}$ и D(k’) ~ 1220 и 1245 $см^{-1}$. Существование алмазоподобных включений в УНС связано с обнаружением громадного внутреннего самосжатия в лукообразном углероде [8], что приводит к изменению гибридизации ЭС $sp^2 \rightarrow sp^3$. В разности 3-1 максимум G полосы 1553 $см^{-1}$ сдвинут в сторону меньших частот от нормального положения графитовой линии 1582 $см^{-1}$ в результате возможных химических связей между соседними слоями УНС из-за влияния внедренных атомов Br. В разности КР спектров 1-2 полоса D с максимумом 1305 $см^{-1}$ также больше соответствует положению колебательной линии НА, а не D полосе разупорядоченного графита. Низкие частоты обертонов 2D ≈ 2630–2660 $см^{-1}$, по сравнению с соответствующими полосами 2700–2730 $см^{-1}$ монокристалла графита и даже одностенных углеродных нанотрубок (2676 $см^{-1}$) связаны с проявлением в спектрах КР всех изучаемых УНС алмазоподобной структуры.

Кроме локализованной на атомах электронной плотности (ЭП) установлено существование делокализованной ЭП, а также распределенной в области ~2,6–8 Å ЭП около атомов С. Последние два типа ЭП связаны с наблюдением постоянных составляющих широкоуглового фона рентгенограмм и широкополосного фона (ШПФ) в спектрах КР, а также более локальных фонов в областях рентгеновских рефлексов (002), (101) и (110) графитовой структуры и колебательных полос в спектрах КР. В рентгенограммах всех изучаемых УНС возле структурных рефлексов (101) и (110) наблюдаются дополнительные более слабые и широкие компоненты (101)а и (110)а. Полуширины локальных фонов спектров КР в области основных D и G полос и обертона 2D $\delta\nu$ ~500–2000 $см^{-1}$ существенно превышают характерные полуширины колебательных полос $\delta\nu \approx 60–160$ $см^{-1}$. Впервые установлена корреляция интенсивностей ШПФ в спектрах КР и широкоугловых фонов в рентгенограммах УНС, что подтверждает электронную природу фонов. Максимальные величины широкоуглового фона и делокализованной ЭП достигаются в УНС-Br.

Изучено изменение параметров составных компонент рентгенограмм и спектров КР (включая фоновые составляющие) в рядах исходных и функциализированных УНС. Основной рефлекс (002) в УНС-О возрастает в 2,67 раза, а при модифицированных Br и Cl – соответственно в 1,92 и 1,28 раз. Упорядочивающее влияние кислорода в УНС-О проявляется в повышении частоты G и D полос на 8–10 $см^{-1}$ (1587 → 1595 $см^{-1}$, 1325 → 1335 $см^{-1}$), что характеризует упрочение С-С связей. При этом частота D(k) полосы уменьшается (1210 → 1150 $см^{-1}$), что характеризует существенное возрастание ширины фононной зоны алмазной структуры ($\Delta\nu_A$ ~185 $см^{-1}$). В этом случае ширина фононной зоны графитовой структуры достигает минимальной величины $\Delta\nu_\Gamma = 158$ $см^{-1}$, что можно интерпретировать как расширение алмазоподобной структуры за счет уменьшения массы графитоподобной части УНС при взаимодействии с кислородом. При взаимодействии УНС с галогенами С-С связи смягчаются, причем с Cl в большей мере, чем с Br. Усиление алмазоподобной структуры в УНС-О подтверждается также минимумами отношений интенсивностей полос D(k)/D, 2D/D и максимумом отношения полос D/G, а также минимальными по абсолютной величине значениями ангармонических сдвигов частот $\Delta\nu_{an} = \nu(2D) - 2\nu(D)$.

Установлена дублетная структура главных рефлексов (002) всех УНС, более чем в 18 раз превышающая расщепления Kα линий рентгеновского излучения Mo. Эти дублеты в УНС-О соответствуют минимальным межплоскостным расстояниям $d_1 \approx 3{,}45$ Å и $d_2 \approx 3{,}7$ Å, что характеризует упорядочивающее влияние кислорода, а также подтверждает возрастание пространственных периодов. Изучены дополнительные компоненты рентгенограмм на далеких высокоугловых крыльях рефлексов (002), соответствующие образованию графеновых бислоев с расстоянием ~2,5–2,7 Å, разделенных промежутками ~5 Å. Показано, что минимальные расстояния в графеновых бислоях 2,43 и 2,55 Å достигаются в УНС-Br и несколько большие (2,6 и 2,69 Å) – в УНС-О.

ЛИТЕРАТУРА

1. **Amer M.S.** Raman Spectroscopy, Fullerenes and Nanotechnology. RSC Published. 2010. 287 p.
2. **Kannari N., Itakura T., Ozaki J.** Carbon. 2015. V. 87. P. 415–417.
3. **Huang Q., Yu D., Xu B. et al.** Nature. 2014. V. 510. P. 250–253.
4. **Bahr J.L., Yang J., Kosynkin D.V. et al.** J. Am. Chem. Soc. 2001. V. 123. N 27. P. 6536–6542.
5. Богуславский Л.З., Назарова Н.С., Винниченко Д.В. и др. Наносистеми, наноматеріали, нанотехнології. 2012. Т. 10. № 1. С. 159–167.
6. **Корнієнко М.Є.** Вісник Київського університету. Сер. фіз.-мат. науки. 2008. № 3. С. 248–256.
7. **Kornienko N.E., Naumenko A.P.** Chapter 5: Collective Nature of Chemical Bonds in Fullerenes and Fullerites C60: Vibrational Resonances, Vibrational-Electronic Interactions, and Anomalous Enhancement of Bands in the Vibrational Spectra of Nanofilms (Results of Vibrational Spectroscopy and Quantum Chemical Calculations) / In «Chemical functionalization of carbon nanomaterials: chemistry and application» / V.K. Thakur, M.K. Thakur (editors). CRC Press, Taylor & Francis Group. 2015. P. 103–145; 1077 p.
8. **Banhart F., Ajayan P.M.** Nature. 1996. V. 382. P. 433–435.

ЛИНЕЙНЫЕ И НЕЛИНЕЙНЫЕ УПРУГИЕ СВОЙСТВА ИЗОСТАТИЧЕСКОГО ГРАФИТА И ГРАФИТА МАРКИ МПГ-7

Коробов А.И.[1], **Прохоров В.М.**[2], **Кокшайский А.И.**[1], **Ширгина Н.В.**[1]

[1]Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, физический факультет, Москва
[2]Технологический институт сверхтвердых и новых углеродных материалов, Москва, Троицк

akor@acs465a.phys.msu.ru

Графит находит применение в атомной энергетике, металлургии, получении композиционных материалов, в электротехнике, машиностроении. Тем не менее, его упругие свойства изучены недостаточно полно. Линейные и нелинейные упругие свойства образцов изостатического графита и графита марки МПГ-7 (производство ЗАО «Технографит», Вязьма) исследованы в работе ультразвуковым импульсным методом. В образцах изотропного конструкционного графита, имеющих форму прямоугольного параллелепипеда, были измерены скорости продольных и сдвиговых упругих волн. По результатам измерения скоростей упругих волн были определены независимые компоненты тензора упругости второго порядка в исследуемых образцах. Был исследован акустоупругий эффект в конструкционном графите: экспериментально измерена зависимость скоростей упругих продольных и сдвиговых волн от величины одноосного сжимающего давления, приложенного к образцу. Методом Терстона-Браггера по результатам проведенных измерений были рассчитаны независимые компоненты тензора упругости третьего порядка в образцах изостатического графита и графита марки МПГ-7.

Исследования выполнены за счет гранта Российского научного фонда (проект № 14-22-00042).

ИСКЛЮЧЕНИЕ ВЛИЯНИЯ ШЕРОХОВАТОСТИ ПОВЕРХНОСТИ НА РЕЗУЛЬТАТЫ ИСПЫТАНИЙ МЕТОДОМ ИНСТРУМЕНТАЛЬНОГО ИНДЕНТИРОВАНИЯ

Косцова А.А., Кравчук К.С., Масленников И.И., Кондрацкий Д.Ю.

Технологический институт сверхтвердых и новых углеродных материалов, Москва, Троицк

anny_kostsova2012@mail.ru

Метод инструментального индентирования [1] применяется для исследования механических свойств материалов в субмикронных масштабах, для исследования гетерогенных структур и тонких покрытий. В рамках данного метода измеряется зависимость приложенной нагрузки от глубины внедрения индентора в поверхность материала, позволяющая вычислить значение контактной площади. Наличие шероховатости поверхности приводит к затруднениям при проведении измерений с небольшими глубинами индентирования, а также к увеличению разброса и смещению средних значений измеряемых величин. Существует критерий, позволяющий с точностью 5 % пренебречь влиянием шероховатости поверхности на результаты испытаний методом инструментального индентирования: глубина внедрения индентора должна превышать среднеарифметическое отклонение точек поверхности от средней линии в 20 раз [2]. Особенности поверхности материала, толщина и размер образца часто не позволяют выполнить критерий при небольших глубинах индентирования.

Возможные подходы к коррекции данных инструментального индентирования рассматривают случай, когда ситуация может быть сведена к модельной [3, 4]. Так, в работе [4] рассматривались два предельных случая, позволяющие корректировать среднее значение в случае очень больших и очень маленьких углублений. Критерием, определяющим каждый предельный случай, являлся размер области отпечатка. В случае малых глубин и малой площади контакта предполагалось, что индентор взаимодействует с частью одного элемента неровности: в таком случае для заданной глубины наклон мультипликативно изменяет площадь контакта; в противоположном случае, при попадании большого числа пиков в область контакта изменять необходимо только глубину, так как все элементы неровности уже были раздавлены в плоскую поверхность. Согласно работе [4], соответствующие поправки были определены в предположении, что поверхность описывается статистическими параметрами: среднеквадратическим отклонением высот σ_z, распределение которых предполагается нормальным, а также автокорреляционной функций вида $C_{dr} \sim \exp(-dr^2/(2\sigma_{xy}^2))$, определяемой параметром σ_{xy}. Поправки глубины и наклона необходимо производить именно для средних значений величин: $\langle h \rangle \rightarrow \langle h \rangle - dz$, $\langle A \rangle \rightarrow m \cdot \langle A \rangle$ и затем производить вычисление скорректированной твердости от данных величин.

Описанная теоретическая модель [4] не была проверена на широком круге материалов, и исследование не включало набор большого количества данных для статистической обработки. В рамках настоящей работы была проведена экспериментальная проверка представленной ранее модели на ряде модельных материалов и нескольких уникальных материалов. Кроме того, как было отмечено в работе [4], в некоторых случаях среднее значение твердости оказывается ближе к значению твердости ровной поверхности, чем твердость, вычисленная от среднего значения скорректированной глубины. Таким образом, открытым оставался вопрос возможности совпадения твердости ровной поверхности с средней твердостью шероховатой поверхности. В данной работе, основываясь на виде коррекций, представленных в работе [4] был определен вид распределения глубин, при котором указанные поправки приводят к такому же результату, как и простое усреднение твердости и таким образом не являются необходимыми.

Экспериментальное исследование рельефа поверхности исследуемых материалов было проведено при помощи сканирующего зондового микроскопа «Интегра Прима» (ЗАО НТ-МДТ, Россия), максимальный размер поля сканирования – 200 мкм, минимальное латеральное разрешение – 10 нм. Для измерения твердости использовался нанотвердомер «НаноСкан-4D»

(ФГБНУ ТИСНУМ, Россия) [5]. Количество измерений твердости методом инструментального индентирования для каждой заданной нагрузки составило не менее 100. В качестве образцов для исследования были выбраны модельные материалы с хорошо изученными механическими свойствами: монокристаллический кремний, плавленый кварц, поликарбонат, сталь (12Х18Н12Т), алюминиевый сплав АМг6. Также исследования были проведены на ряде новых уникальных материалов, синтезированных в ФГБНУ ТИСНУМ. Были исследованы образцы нитрида бора со структурой вюртцита, а также обработанные при высоком давлении и температуре (~7.7 ГПа, 2000 °С). Особенностью данного материала является то, что при обработке происходит образование кубической структуры, что ведет к резкому изменению механических свойств. Еще одним уникальным материалом, используемым в данной работе, является углеродный материал на основе фуллерена C_{60} полученный под давлением [6].

Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта № 18-08-00558.

ЛИТЕРАТУРА

1. **Oliver W.C., Pharr G.M.** J. Mater. Res. 2004. V. 19. N 1. P. 3–20.
2. ГОСТ Р 8.748-2011 (ISO 14577-1:2002). Государственная система обеспечения безопасности единства измерений. Металлы и сплавы. Измерение твердости и других характеристик материалов при инструментальном индентировании.
3. **Kim J.-Y., Lee J.-J., Lee Y.-H. et al.** J. Mater. Res. 2006. V. 21. N 12. P. 2975–2978.
4. **Maslenikov I., Useinov A., Birykov A., Reshetov V.** IOP Conf. Ser.: Mater. Sci. Eng. 2017. V. 256. N 1. P. 012003 (6 p.)
5. **Кравчук К., Усеинов С., Масленников И., Перфилов С.** Наноиндустрия. 2016. Т. 65. № 3. P. 54–58.
6. **Bagramov R., Serebryanaya N., Kulnitskiy B., Blank V.** Fullerenes Nanot. Carbon Nanostruct. 2016. V. 24. P. 20–24.

УПРАВЛЯЕМЫЙ СИНТЕЗ ФУНКЦИОНАЛЬНЫХ УГЛЕРОДНЫХ МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ ПОЛИВИНИЛХЛОРИДА И ДРУГИХ КАРБОЦЕПНЫХ ХЛОРПОЛИМЕРОВ

Кряжев Ю.Г.[1, 2]

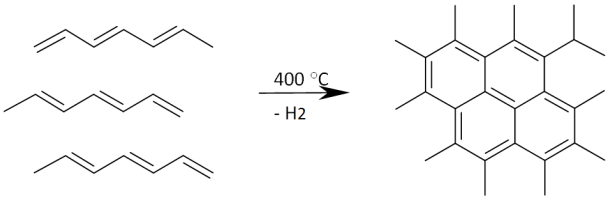
[1]Институт проблем переработки углеводородов СО РАН, Омск
[2]Омский научный центр СО РАН, Омск

carbonfibre@yandex.ru

В качестве перспективных прекурсоров углеродных материалов рассматриваются карбоцепные хлорполимеры, такие как поливинилхлорид (ПВХ), хлорированный ПВХ и полимеры винилиденхлоридов. Эти полимеры доступны, производятся в промышленном масштабе и характеризуются повышенной реакционной способностью благодаря наличию в каждом элементарном звене макромолекулы подвижных атомов Cl.

Развит подход к синтезу углеродных материалов на основе ПВХ и других указанных полимеров, который заключается в формировании в цепях их макромолекул полисопряженных структур (поливиниленов), склонных к межмакромолекулярной конденсации при термических обработках и лучевых воздействиях с образованием sp^2-углеродных структур [1, 2].

Для формирования системы сопряженных двойных связей используется метод дегидрохлорирования хлорполимеров под действием оснований (гидроксидов щелочных металлов, органических аминов) в среде полярных органических растворителей при температурах не превышающих 100 °C. Поливинилены выделяли из реакционной среды осаждением, промывкой водой и сушкой при 100 °C. Было установлено, что полученные поливинилены легко образуют sp^2-углеродные структуры в процессе термообработки при относительно низких температурах (200–400 °C). Процесс термополиконденсации поливиниленовых цепей, полученных из ПВХ, с формированием sp^2-углеродных структур происходит за счет межцепочечного дегидрирования, что может быть представлено следующей схемой:



Для полихлорвиниленов, получаемых при дегидрохлорировании карбоцепных хлорполимеров с повышенным содержанием хлора (хлорированного ПВХ и полимеров винилиденхлорида) межцепочечная конденсация полисопряженных макромолекул включает термическое межмолекулярное дегидрохлорирование за счет атомов остаточного Cl. Необычно низкие температуры образования углеродных структур объясняются повышенной подвижностью атомов H и Cl при цепи сопряжения.

Синтез углеродных материалов по предложенному методу (химическое дегидрохлорирование хлорполимера с последующей термообработкой полученных поливиниленов) подтвержден комплексом физико-химических методов исследования структуры – спектроскопия КРС и ЯМР ^{13}C, электронная микроскопия и элементный анализ. Высокотемпературная (до 900 °C) обработка полученных материалов в присутствии активирующих агентов (H_2O, CO_2) позволила получить пористые углеродные материалы с развитым объемом микро- и мезопор с достижением значения удельной поверхности S_{BET} превышающим 1000 $м^2/г$. При этом параметры пористой структуры получаемых материалов могут регулироваться в широких пределах в зависимости от условий синтеза поливиниленов и их термообработки, используемых дегидрохлорирующих агентов и модифицирующих добавок к исходным хлорполимерам на стадии дегидрохлорирования и характера активирующих агентов.

Используемый подход к синтезу углеродных материалов открывает широкие возможности модификации конечного материала, в частности, получение углеродных нанокомпозитов со встроенными в аморфную углеродную матрицу наночастицами различного типа как углеродными, так и гетероатомными. Это проиллюстрировано различными примерами получения углерод-углеродных и металлуглеродных нанокомпозитов с распределенными в объеме аморфной (в том числе пористой) углеродной матрицы наночастицами технического углерода (наноглобулами), нановолокнами, наноторубками, графеноподобными частицами [3, 4] и частицами переходных металлов (Fe, Co, Ni, Cu) [5].

Дальнейшим развитием в области управляемого синтеза углеродных материалов на основе хлорполимеров явилось использование механоактивации последних для интенсификации процессов дегидрохлорирования макромолекул с образованием реакционноспособных поливиниленов легко образующих углеродные материалы при термообработках [6].

Была также показана возможность безреагентного формирования углеродных структур при воздействии на ПВХ и хлорированный ПВХ двух видов высокоэнергетических излучений – электронно-пучкового излучения (совместно с Институтом сильноточной электроники СО РАН) [7] и протон-углеродного пучкового излучения [8]. Синтез углеродных структур в обоих случаях, по-видимому, обусловлен радиационно-химическим дегидрохлорированием макроцепей исходного полимера с последующей трансформацией образующихся поливиниленов в конечные углеродные материалы.

Рассмотренный цикл исследований может послужить основой для создания способов управляемого синтеза углеродных материалов на основе доступного полимерного сырья, а также для решения актуальной задачи разработки «бездиоксиновых» технологий утилизации отходов промышленных хлорполимеров, так как удаление хлора из исходных полимеров и материалов на их основе может быть достигнуто без использования температур выше 600 °С, при которых возможно выделение диоксиноподобных веществ.

Работа выполнена по государственному заданию ОНЦ СО РАН в соответствии с Программой фундаментальных научных исследований государственных академий наук на 2013-2020 годы по направлению V.45, проект № V.45.3.1 (номер госрегистрации в системе ЕГИСУ НИОКТР АААА-А17-117041210228-5).

ЛИТЕРАТУРА

1. **Кряжев Ю.Г., Букалов С. С., Дроздов В.А., Лихолобов В.А.** Журнал физической химии. 2007. Т. 81. № 3. С. 418–420.
2. **Кряжев Ю.Г., Солодовниченко В.С., Мартыненко Е.С. и др.** Известия академии наук. Серия химическая. 2015. № 12. С. 2919–2921.
3. **Аникеева И.В., Кряжев Ю.Г., Солодовниченко В.С., Дроздов В.А.** Химия твердого топлива. 2012. № 4. С. 70–73.
4. **Кряжев Ю.Г., Вольфкович Ю.М., Мельников В.П. и др.** Физикохимия поверхности и защита материалов. 2017. Т. 53. № 3. С. 266–269.
5. **Кряжев Ю.Г., Запевалова Е.С., Семенова О.Н. и др.** Физикохимия поверхности и защита материалов. 2017. Т. 53. № 2. С. 181–185.
6. **Solodovnichenko V., Polyboyarov V., Zhdanok A. et al.** Procedia Engineering. 2016. V. 152. P. 747–757.
7. **Кряжев Ю.Г., Воробьёв М.С., Коваль Н.Н. и др.** Письма в ЖТФ. 2016. Т. 42. № 19. С. 13–19.
8. **Ковивчак В.С., Кряжев Ю.Г., Запевалова Е.С.** Письма в ЖТФ. 2016. Т. 42. № 3. С. 84–90.

НАНЕСЕНИЕ АЛМАЗНЫХ ПОКРЫТИЙ ГАЗОСТРУЙНЫМ МЕТОДОМ НА ПОВЕРХНОСТЬ СТАЛИ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ПРОМЕЖУТОЧНЫХ СЛОЕВ

Кубрак К.В.[1], Батраев И.С.[2], Бъядовский Т.Т.[1], Ребров А.К.[1]

[1]Институт теплофизики им. С.С. Кутателадзе СО РАН, Новосибирск
[2]Институт гидродинамики им. М.А. Лаврентьева СО РАН, Новосибирск

kobb91@gmail.com

Как известно, алмаз обладает рядом выдающихся свойств, многие из которых имеют наивысшие показатели среди прочих материалов [1]. Возможность передавать уникальные свойства алмаза объектам манипулирования определяет актуальность данного направления исследования, стимулирует теоретические и практические шаги к организации технологических процессов, связанных с нанесением алмазных структур на сталь методом осаждения из газовой фазы.

В области исследований, посвященных изучению нанесения упрочняющих покрытий на кромки режущих инструментов, выделяется проблема увеличения адгезии алмазной пленки к материалу подложки [2]. Как правило, режущий инструмент изготавливают из различных сталей либо твердых сплавов на основе карбида вольфрама. Сталь, в том числе инструментальная, не подходит для роста алмазной пленки в силу высокой растворимости углерода, обусловливающей увеличение времени нуклеации, а также графитизации растущего покрытия. Важную роль играет коэффициент линейного расширения материала, который и определяет адгезию CVD-алмаза с материалом подложки. Использование промежуточных слоев из тугоплавких металлов, среди которых особо выделяются молибден и вольфрам [3], а также их карбидов является возможным решением вышеперечисленных проблем. Вопрос выбора материала, его толщины и других характеристик до настоящего времени является предметом изучения. Этим обусловлена постановка исследований данной работы с ориентацией на осаждение алмазных структур на быстрорежущие стали с использованием промежуточных слоев (Mo и WC-Co).

Покрытия из молибдена (рис. 1а и 1б) были получены с помощью детонационного комплекса CCDS2000, разработанного в ИГиЛ СО РАН, конструкция и возможности которого подробно описаны в работе [4]. При напылении молибдена использовалась эквимолярная ацетиленокислородная смесь. Степень заполнения ствола диаметром 20 мм и длиной 1000 мм, составляла 60 %, а дистанция напыления 100 мм. При данных параметрах покрытия из Mo имели адгезию порядка 100 МПа, пористость менее 1 % и микротвердость около 600 HV_{300} [5].

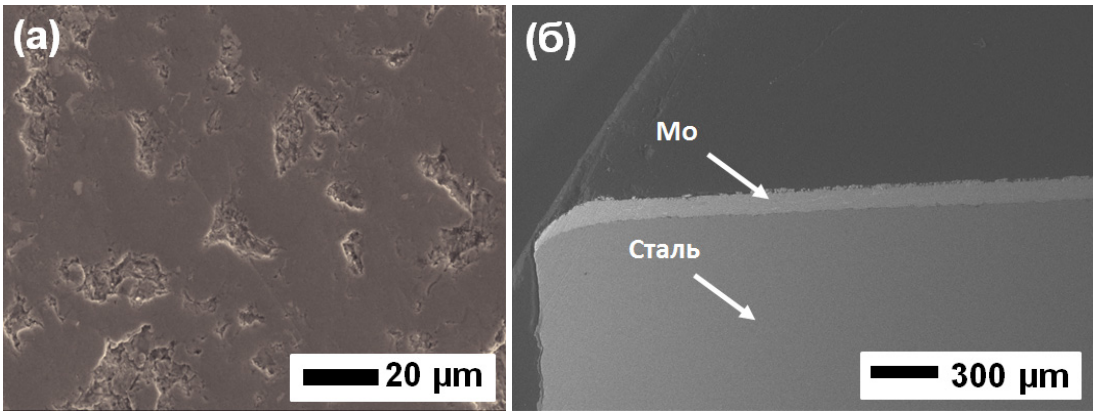


Рис. 1. SEM-фотография поверхности промежуточного слоя Mo (а);
поперечное сечение подложки с промежуточным слоем (б)

Для нанесения алмазных структур использовался специальный термокаталитический реактор-активатор, разработанный в ИТ СО РАН им. С.С. Кутателадзе, в основе которого лежит

термическая активация газа при взаимодействии с протяженными цилиндрическими поверхностями, выполненными из тугоплавких металлов [6]. Необходимая степень диссоциации водорода достигается при множественных столкновениях молекул с горячей поверхностью [7].

На рис. 2а и 2б показана морфология поверхности алмазной пленки. Покрытие было идентифицировано как композитная пленка, состоящая из алмазных микрокристаллов и аморфного углерода в виде плотных микрокристаллических структур с разбросом размеров кристалла в пределах нескольких микрометров. Спектр показывает характерный алмазный пик при 1332 $см^{-1}$ и широкий пик при 1580–1600 $см^{-1}$, подтверждающий наличие sp^2-связанного углерода (вставка, рис. 2а). Для достоверного определения присутствия алмазной фазы в составе образца, содержащего углеродную пленку, было проведено исследование методом рентгеноструктурного анализа (рис. 2б).

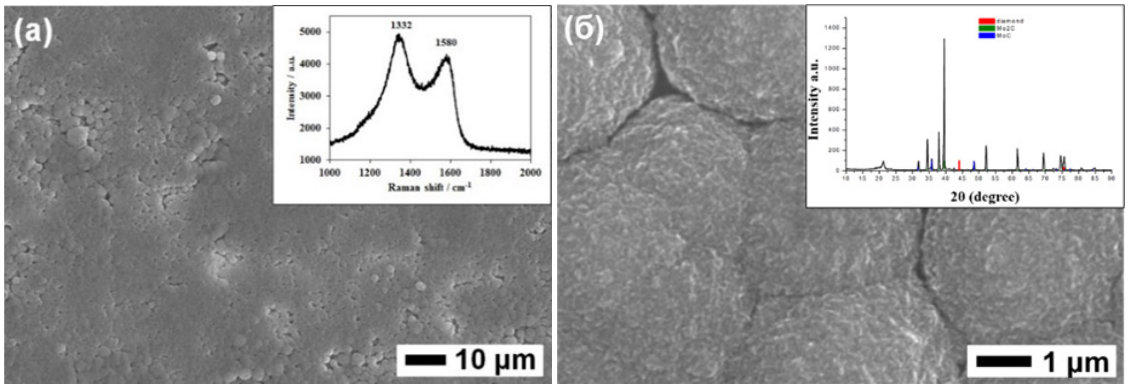


Рис. 2. SEM-фотографии поверхности покрытия (а, б); спектр комбинационного рассеяния (вставка а); спектр дифракции рентгеновских лучей (вставка б)

Скорость роста пленки определена с помощью электронной микроскопии боковой поверхности поперечного сечения покрытия (рис. 3).

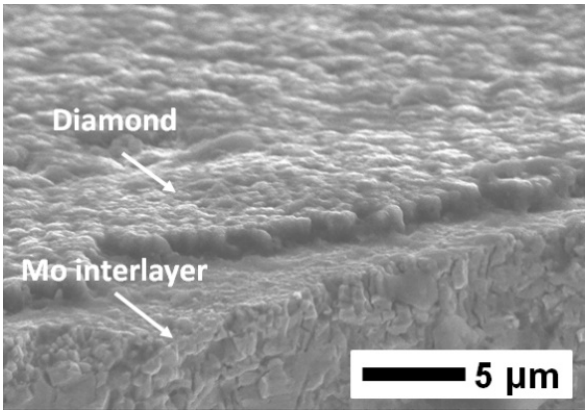


Рис. 3. SEM-фотография поперечного сечения покрытия

С целью интенсификации процесса нуклеации алмазных зародышей на материале подложки, а также последующего роста сплошного покрытия, применен метод предварительной обработки с использованием засева детонационными наноалмазами [8]. Образцы, используемые в качестве подложек для напыления алмазных пленок, были предварительно обработаны в водной суспензии с искусственными наноалмазами. На рис. 4а и 4б представлены SEM-фотографии полученного покрытия и спектр комбинационного рассеяния, определяющий характерный алмазный пик при 1333 $см^{-1}$.

Твердость и устойчивость алмазных покрытий к механическим нагрузкам являются важными параметрами, определяющими качество и пригодность материала рабочей поверхности. Изучение этих свойств весьма актуально и предполагает множество различных способов анализа.

В данной работе механические свойства пленок были исследованы с помощью сканирующих нанотвердомеров серии «НаноСкан». Был проведен ряд исследований, направленный на определение таких показателей как твердость, устойчивость к истиранию и адгезия пленки к материалу подложки и промежуточного слоя.

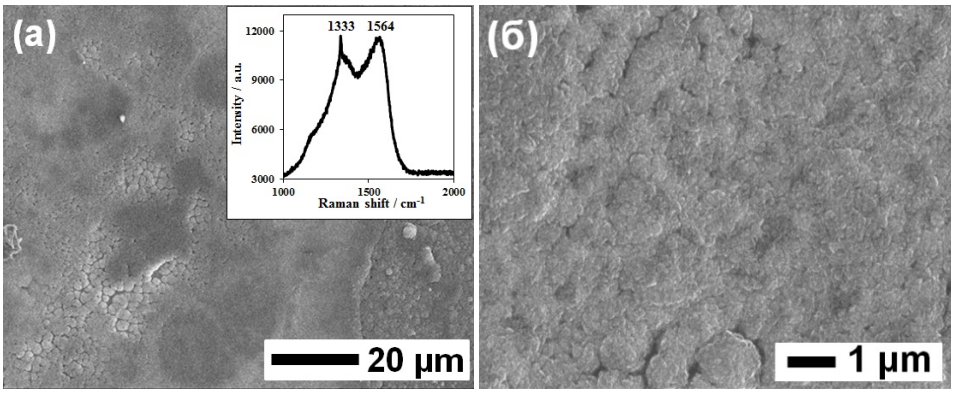


Рис. 4. SEM-фотографии поверхности покрытия (а, б); спектр комбинационного рассеяния (вставка а)

Показано, что твердость алмазных покрытий на молибденовой подложке и промежуточном слое из молибдена, нанесенного на сталь – различны, но значения твердости близки друг к другу и к твердости природного алмаза. Полученные результаты указывают на качество синтезируемых структур, что свидетельствует об их пригодности для использования в качестве упрочняющих покрытий, а также об эффективности предложенного метода синтеза и нанесения промежуточных слоев.

Работа выполнена при поддержке гранта Российского научного фонда (проект № 15-19-00061).

Осаждение алмазных структур проводилось в вакуумном газодинамическом комплексе ИТ СО РАН.

ЛИТЕРАТУРА

1. **Spitsyn B., Bouilov L., Derjaguin B.** Journal of Crystal Growth. 1981. V. 52. N 1. P. 219–226.
2. **Buijnstersa J., Shankard P., Enckevortb W. et al.** Diamond and Related Materials. 2004. V. 13. N 4. P. 848–857.
3. **Polini R., Barletta M., Cristofanilli G.** Thin Solid Films. 2010. V. 519. N 5. P. 1629–1635.
4. **Dudina D., Batraev I., Ulianitsky V. et al.** Ceramics International. 2014. V. 40. N 2. P. 3253–3260.
5. **Ulianitsky V., Batraev I., Shtertser A. et al.** Proceedings of ITSC-2017. 2017. P. 1049–1052.
6. **Rebrov A.** Diamond and Related Materials. 2017. V. 72. P. 20–25.
7. **Plotnikov M., Shkarupa E.** Vacuum. 2016. V. 129. P. 31–37.
8. **Dolmatov V.** Russian Chem. Reviews. 2001. V. 70. P. 607–626.

ТЕПЛОВАЯ МОДЕЛЬ РЕАКТОРА ПРИ ГАЗОСТРУЙНОМ ОСАЖДЕНИИ АЛМАЗНЫХ СТРУКТУР

Кубрак К.В., Бъядовский Т.Т., Морозов А.А., Плотников М.Ю., Юдин И.Б.

Институт теплофизики им. С.С. Кутателадзе СО РАН, Новосибирск

kobb91@gmail.com

Метод осаждения из газовой фазы с использованием термической активации газов-предшественников широко применяется для синтеза алмазных структур [1–4]. Этот метод основан на использовании смесей водорода и углеродсодержащих газов, активированных на горячих металлических поверхностях и взаимодействующих с относительно холодной поверхностью подложки.

Преимущества метода осаждения алмазных структур путем активации компонентов смеси водорода с метаном в результате взаимодействия с нагретой цилиндрической поверхностью вольфрама, а также проблемы, возникающие при использовании этого метода, описаны в работах [4–7]. Особенностью такого подхода является использование гетерогенных процессов диссоциации, происходящих при многократных столкновениях молекул с горячей поверхностью [6, 8, 9]. Оптимальные условия синтеза алмазов рассматриваемым способом в настоящее время не известны.

Процесс осаждения алмазных структур газофазным методом представляет собой многопараметрическую задачу [1–7]. При заданных условиях на поверхности он определяется соотношением концентраций и энергий, сталкивающихся с поверхностью, атомов (H) и молекул (H_2) водорода, а также фрагментов распада исходных углеродсодержащих газов (в нашем случае – метана). В экспериментах по газоструйному осаждению с использованием реактора [5] ряд параметров процесса можно достаточно точно контролировать: расходы метана и молекулярного водорода, температуру мишени, давление в камере. Существенное влияние на скорости диссоциации и рекомбинации водорода оказывает температура активирующих поверхностей, которую сложно определить в силу конструктивных особенностей реактора. Поэтому разработка тепловой модели реактора позволяет расширить понимание процесса образования атомарного водорода в реакторе и, следовательно, облегчает путь поиска оптимальных условий синтеза алмазов.

В качестве модельного реактора используется трубка диаметром 6 мм и длиной 155 мм. Схема реактора представлена на рис. 1. Канал состоит из двух частей: молибденовая трубка длиной 110 мм и трубка из вольфрамовой фольги длиной 45 мм. Вся конструкция установлена вертикально в камере диаметром 340 мм. Толщина вольфрамовой фольги 31 мкм, толщина стенки молибденовой трубки 0.5 мм. По трубке подается электрический ток (до 130 А), который нагревает вольфрамовую фольгу до высоких температур (до ~2200 °C), необходимых для активации газовой смеси для эффективного осаждения алмазных структур. К трубке из вольфрамовой фольги ток течет с одной стороны по молибденовой трубке, с другой стороны – по двум молибденовым проводам диаметром 1.2 мм и длиной 65 мм. При этом для достижения хорошего электрического контакта между проводами и вольфрамовой фольгой внутрь трубки из фольги с открытого края вставлен цилиндр из молибдена длиной 7 мм.

Внутрь трубки подается газ (аргон, гелий или водород) с расходом 1500 норм.см^3/мин. Фоновое давление газа в камере составляет 20 мм рт. ст. В эксперименте измеряется сопротивление центральной части трубки из фольги длиной 20 мм (танталовые кольца для измерения напряжения зафиксированы на расстоянии 15 мм и 35 мм от открытого края трубки). Также пирометром измеряется температура трубки в разных точках.

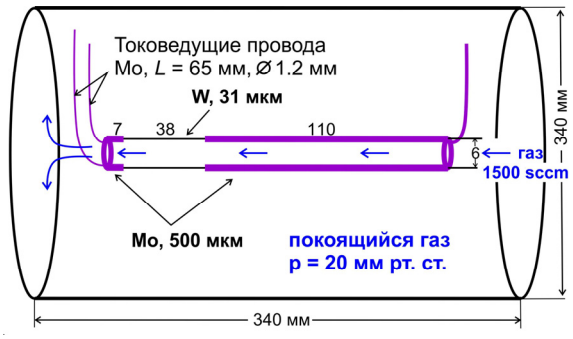


Рис. 1. Схема модельного реактора

Для токоведущей трубки решается нестационарное уравнение теплопроводности с учетом излучения трубки, нагрева протекающего и окружающего трубку газа и его диссоциации:

$$cgS\frac{\partial T}{\partial t}=\frac{I^2\rho}{S}+\lambda S\frac{d^2T}{dx^2}-2\pi R\varepsilon_n\sigma(T^4-T_\infty^4)-\alpha_{out}\cdot 2\pi R\varepsilon\sigma\left(T^4-T_\infty^4\right)- \\ -H_{gas}(T)-H_{emis}(T)-H_{flow}(T)-H_{dis}(T), \tag{1}$$

где c – удельная теплоемкость; g – плотность; T – температура трубки; S – сечение трубки; R – радиус трубки; I – сила тока; ρ – удельное электрическое сопротивление; λ – коэффициент теплопроводности; $\varepsilon_n=\left(1/\varepsilon+R/R_\infty\left(1/\varepsilon_{\mathrm{Cu}}-1\right)\right)^{-1}$ – приведенная степень черноты для излучения трубки наружу; ε – степень черноты трубки; $\varepsilon_{\mathrm{Cu}}$ – степень черноты медного корпуса.

Вероятность α_{out} для излученного фотона вылететь через торцевое отверстие при излучении с внутренней поверхности трубки определяется из аналитического решения для угловых коэффициентов излучения [10] как

$$\alpha_{out}(x)=\frac{1}{2}\left(\frac{2+x^2}{\sqrt{4+x^2}}-x\right). \tag{2}$$

Тепловой поток в окружающее пространство определяется выражением:

$$H_{gas}(T)=a\cdot 2\pi R(T-T_\infty), \tag{3}$$

где $a=h\cdot Nu_D/D$ – коэффициент теплоотдачи; h – коэффициент теплопроводности газа; $Nu_D=0.8$ – число Нуссельта, определенное из анализа литературных данных [11].

Поскольку трубка нагрета неравномерно, представляется важным учесть теплообмен излучением между различными участками трубки. Для этого в уравнении (1) присутствует интегральный член:

$$H_{emis}(T)=\int_0^{x_{\max}}\alpha_{emis}\left(\frac{x'-x}{R}\right)\cdot\sigma\left(\varepsilon(T(x))T(x)^4-\varepsilon(T(x'))T(x')^4\right)2\pi R dx', \tag{4}$$

где $\alpha_{emis}(y)=\left(1-y\left(6+y^2\right)/\left(4+y^2\right)^{3/2}\right)/2$ – доля фотонов, поглощенных на внутренней поверхности цилиндра единичной длины на расстоянии y от точки излучения x.

Для анализа нагрева газа, протекающего через трубку, вводится температура газа T_{gas}. Увеличение температуры газа вдоль трубки будем определять уравнением $dT_{gas}/dx=(T-T_{gas})/L$, где L – расстояния установление теплового равновесия газа со стенкой. Зная температуру газа, можно определить тепловой поток, обусловленный нагревом протекающего в трубке газа, как

$$H_{flow}=C_{gas}G\cdot dT_{gas}/dx, \tag{5}$$

где C_{gas} – теплоемкость газа; G – расход газа. Для верификации предлагаемого подхода использовались расчеты методом прямого статистического моделирования (ПСМ) течения газа в трубке [8]. Для водорода расстояние установления теплового равновесия получается $L=20$ мм, что соответствует коэффициенту аккомодации газа $\alpha=0.02$.

Тепловой поток в уравнении (1), обусловленный диссоциацией газа, определяется выражением:

$$H_{dis} = E_{dis} \cdot 2\pi R \frac{p_{tube} + p_{\infty}}{\sqrt{2kT\pi m}} h_{dis}(T), \qquad (6)$$

где $E_{dis} = 4.5$ эВ – энергия диссоциации водорода; $p_{tube} = 22$ торр – давление внутри трубки; $h_{dis}(T)$ – вероятность эффективной диссоциации при столкновении молекулы с поверхностью, которая задается в виде функции $h_{dis} = A_{dis} \exp(-E_{cat}/kT)$, где $E_{cat} = 2$ эВ – энергия активации на каталитической поверхности [12]; $A_{dis} = 20$ – константа, которая была выбрана таким образом, чтобы наилучшим образом описать экспериментальную зависимость $R = R(I)$.

На рис. 2 показаны зависимости сопротивления и температуры трубки и степени диссоциации протекающего водорода от силы тока. Расчет без учета диссоциации не позволяет описать экспериментальные данные для больших значений силы тока. Учет нагрева протекающего газа и диссоциации приводит к существенному уменьшению температуры трубки. Видно достаточно хорошее согласие расчетов с экспериментальными измерениями. При силе тока 130 А реализуется степень диссоциации α = 11.3 %. Расчеты методом ПСМ течения газа в трубе для температурного профиля, соответствующего 130 А, с учетом эффективной вероятности диссоциации дают близкое значение степени диссоциации на выходе из трубки α = 13 %.

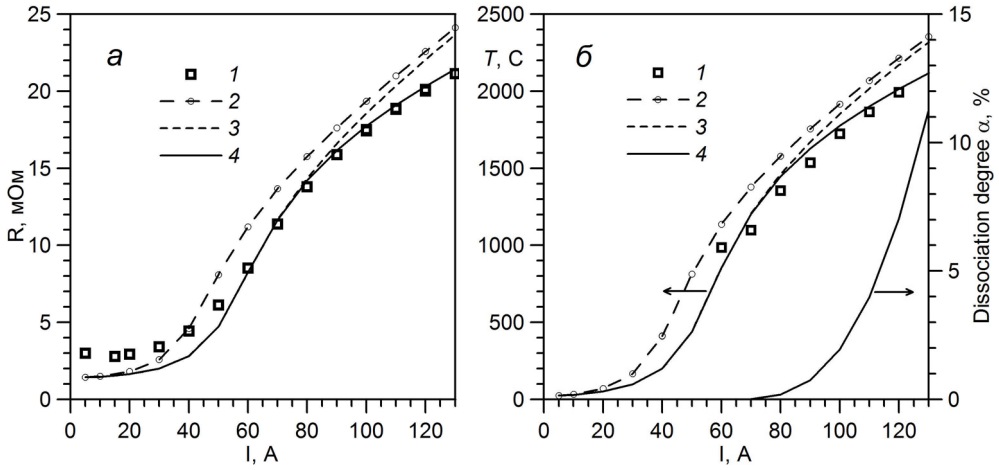


Рис. 2. Сопротивление центральной части трубки ($15 < x < 35$ мм) (*а*), максимальная температура трубки и степень диссоциации протекающего водорода (*б*) для потока водорода 1500 норм.см^3/мин в зависимости от силы тока: *1* – экспериментальные измерения; *2* – расчет без потока газа; *3* – расчет с потоком газа без учета диссоциации; *4* – расчет с потоком газа с учетом диссоциации

Работа выполнена при поддержке интеграционного гранта СО РАН № 47 и гранта РФФИ № 18-08-00295.

ЛИТЕРАТУРА

1. **Spitsyn B., Bouilov L., Derjaguin B.** Journal of Crystal Growth. 1981. V. 52. N 1. P. 219–226.
2. **May P.** Phil. Trans. R. Soc. Lond. A. 2000. V. 358. P. 473–495.
3. **Хмельницкий Р.А.** Успехи физ. наук. 2015. Т. 185. № 2. С. 143–159.
4. **Ребров А.К.** Успехи физ. наук. 2017. Т. 187. № 2. С. 193–200.
5. **Rebrov A., Andreev M., B'yadovskiy T. et al.** Rev. Sci. Instrum. 2016. V. 87. P. 103902.
6. **Rebrov A.** Diamond and Related Materials. 2017. V. 72. P. 20–25.
7. **Rebrov A., Andreev M., Bieiadovskii T. et al.** Surface & Coatings Technology. 2017. V. 325. P. 210–218.
8. **Ребров А.К., Юдин И.Б.** Доклады Академии Наук. 2016. Т. 468. № 1. С. 33–36.
9. **Plotnikov M., Shkarupa E.** Vacuum. 2016. V. 129. P. 31–37.
10. **Leuenberger H., Person R.A.** ASME. 1956. Paper № 56–A–144.
11. **Martynenko O., Khramtsov P.** Free-convective heat transfer. Berlin: Springer. 2005. 519 p.
12. **Comerford D., Smith J., Ashfold M. et al.** J. Chem. Phys. 2009. V. 131. P. 044326.

АМОРФНО-НАНОКРИСТАЛЛИЧЕСКИЙ КОМПОЗИТ НА ОСНОВЕ НАНОУГЛЕРОДА С ДОБАВКАМИ ЖЕЛЕЗА И БОРА ПРИ ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНОМ СПЕКАНИИ ПОД ВЫСОКИМ ДАВЛЕНИЕМ

Куис Д.В.[1], Урбанович В.С.[2], Окатова Г.П.[1], Свидунович Н.А.[1], Ойченко В.М.[3]

[1]Белорусский государственный технологический университет, Минск, Беларусь
[2]ГО «НПЦ НАН Беларуси по материаловедению», Минск, Беларусь
[3]Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе РАН, Санкт-Петербург

dmitrykuis@mail.ru

Цель настоящего исследования – продолжение поиска путей создания композитного наноматериала инструментального, абразивного и конструкционного назначения на основе наноразмерного углерода легированием B и Fe при спекании под высоким давлением.

Изучение фазовых превращений в системе ультрадисперсных компонентов бор-углерод связано с перспективами синтеза методами нанотехнологии новой нанокерамики с уникальными физико-механическими свойствами, особенно с учетом того, что для бора интенсивная пластическая деформация однозначно связана с формированием в композитах наноструктурного состояния.

При создании нового композита было решено ввести 10 % бора в полученный ранее композит на основе экстрагированной фуллереновой сажи – $С_{Эфс}$-10 масс.% Fe [1], как показавший лучшие результаты в серии разработанных композитов, за исключением проявления пониженной трещиностойкости связующей «фазы-основа». Стремление решить эту проблему, и привело к следующему этапу работы – созданию трещиностойкого композита на основе нанодисперсного углерода путем введения бора в композит C-B-Fe.

Прогнозировалось, что введение бора как микролегирующей добавки может дать существенное повышение механических свойств и вязкости разрушения «фазы-основы», т. е. увеличение конструкционной прочности композита, что важно для инструментальных и конструкционных материалов.

Для спекания образцов композита C-B-Fe был выбран метод термобарической обработки – спекание под высоким давлением на прессовой установке DO137A [2]. Метод обеспечивает быстрое уплотнение образцов до плотности, близкой к теоретической, с более высоким пределом прочности, повышенной твердостью, более точными размерами.

В качестве исходных компонентов для получения композита C-B-Fe использовались порошки:

- экстрагированная фуллереновая сажа ($С_{Эфс}$ – нанодисперсный углерод после исчерпывающей экстракции фуллеренов) производства фирмы ООО НПК «НеоТекПродакт», Санкт-Петербург, Россия;
- 10 % аморфный бор марки «А»;
- 10 % микропорошок карбонильного железа.

Для определения оптимальных технологических вариантов образцы спекались при постоянном давлении P = 4 ГПа, в температурных пределах – 1100–1500 °C и времени спекания – 30–140 с.

В результате методом высокоэнергетической консолидации путем легирования бором ранее полученного композита на основе недорогой, практически не содержащей фуллеренов, экстрагированной фуллереновой сажи – $С_{Эфс}$ + 10 % Fe был получен новый изотропно высокотвердый углерод-бор-железный аморфно-нанокристаллический композит $С_{Эфс}$-10 % B-10 % Fe (таблица).

Таблица

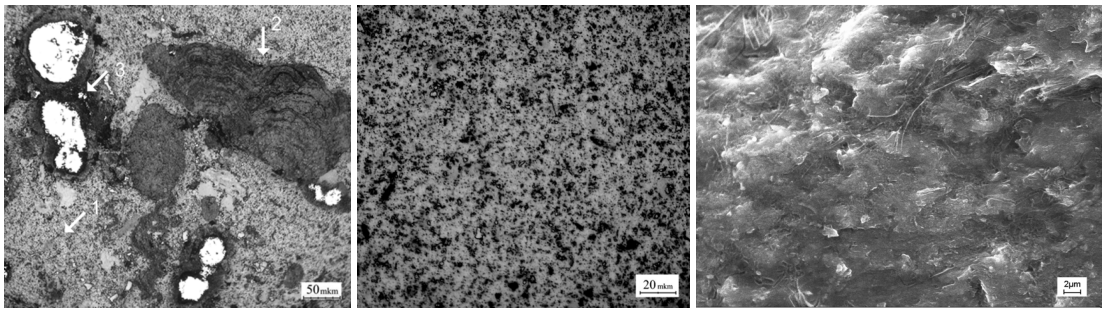
Данные по параметрам технологии, плотности и микротвердости полученных образцов

№ п.п	Образец	$T_{сп}$, °С	$\tau_{сп}$, с	ρ, г/см^3	HV* фазы-основы с частицами	HV супертвердых частиц	HV Fe частиц
1	$С_{Эфс}$BFe-29	1100	140	2,131	33.07...59.70	93.72	9.42
2	$С_{Эфс}$BFe-30	1200	120	2,145	25.95...46.63	>100.00	11.95…12.88
3	$С_{Эфс}$BFe-34	1200	90	2,141	56.22...90.58	48.77…71.32	14.54…15.75
4	$С_{Эфс}$BFe-33	1250	120	2,145	35.23...69.57	не измер.	11.42
5	$С_{Эфс}$BFe-32	1250	60	2,139	30.32...89.13	>100.00	14.16…12.17
6	$С_{Эфс}$BFe-31	1300	120	2,143	30.43...59.39	не измер.	14.16
7	$С_{Эфс}$BFe-28	1500	30	2,163	27.25...67.15	>100.00	9.55…12.95
8	ЭфсBFe-27	1500	55	2,168	2.93...8.54	39.67	6.75…14.23

Примечание: *HV ГПа. Нагрузка на индентор P = 300 г или 2.942 N

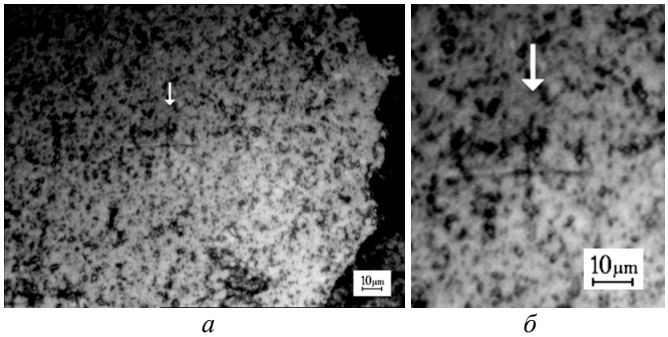
Легирование 10 % бора нанокомпозита $С_{Эфс}$ + 10 % Fe привело к существенным положительным изменениям структуры и свойств композита с бором – исследованием установлен ряд характерных структурных особенностей и отличительных свойств в образцах полученного нанокомпозита $С_{Эфс}$-10 % B-10 % Fe (рис. 1–6):

- структура образцов получила ярко выраженный гетерофазный характер (рис. 1) с высокой микротвердостью и аморфно-нанокристалличностью составляющих ее фаз;
- каркас образцов образует высокотвердая аморфизированная углеродная, микролегированная бором и железом связующая «фаза-основа» – матрица (рис. 1*а*, по стр. 1, *б*, *в*), заполненная упрочняющими ее наночастицами карбидов и боридов Fe и карбоборидов, микротвердость матрицы с бором возросла в ~2–4 раза – до HV_{300} = 29…89 ГПа;
- связующая «фаза-основа» отличается особым сопротивлением вдавливанию алмазного индентора: чаще всего вместо обычных четырехугольных отпечатков ◇, получаются микроизображения тонко очерченных крестов ┼; трещины отсутствуют (рис. 2); вид отпечатков и отсутствие радиальных трещин в согласии с [3] указывает на высокую трещиностойкость и упругость полученных образцов углерод-бор-железного композита;



а *б* *в*

Рис. 1. Микроструктура композита на основе $С_{Эфс}$-10 % B-10 % Fe: *а* – связующая «фаза-основа» (по стр. 1, *б*, *в*); частицы супертвердой углеродной фазы (по стр. 2), частицы нового карбида железа (по стр. 3)

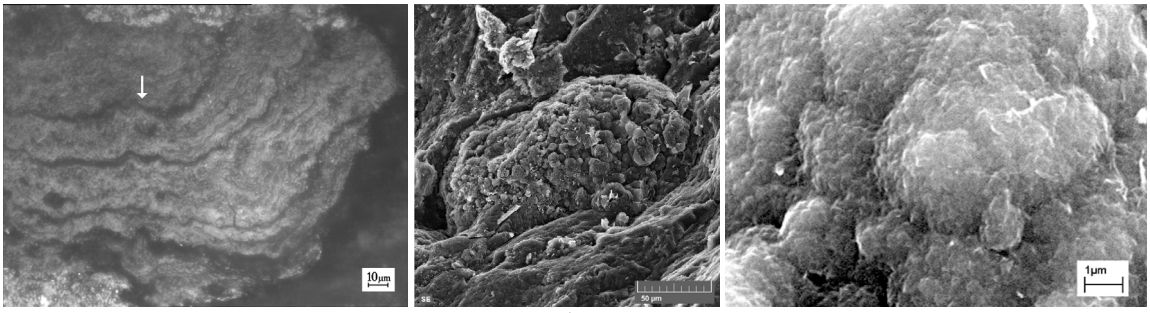


а *б*

Рис. 2. Микроструктура фазы-основа с отпечатком индентора (по стр.), HV_{300} = 89,13 ГПа

- композит упрочняют распределенные в матрице два типа частиц: супертвердые (рис. 1*а*, 3) и твердые частицы «нового карбида железа» (рис. 1*а*, 4, 5);

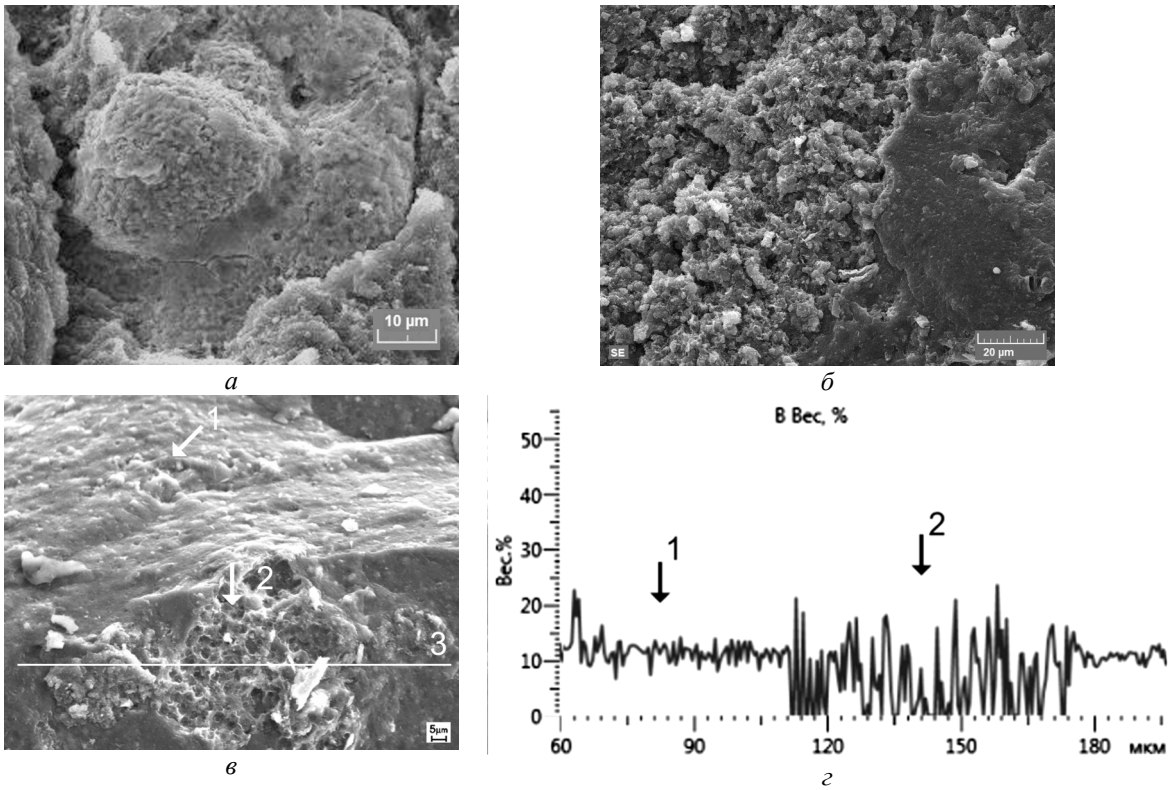
- все образцы композита с добавкой 10 % бора содержат большое количество супертвердых частиц, имеющих дисперсный «глобулярный» рельеф поверхности (рис. 3*б*, *в*), микротвердость супертвердых частиц – HV_{300} = 48.8…93.7 ГПа, многие частицы имеют – HV_{300} до и >100 ГПа;



а *б* *в*

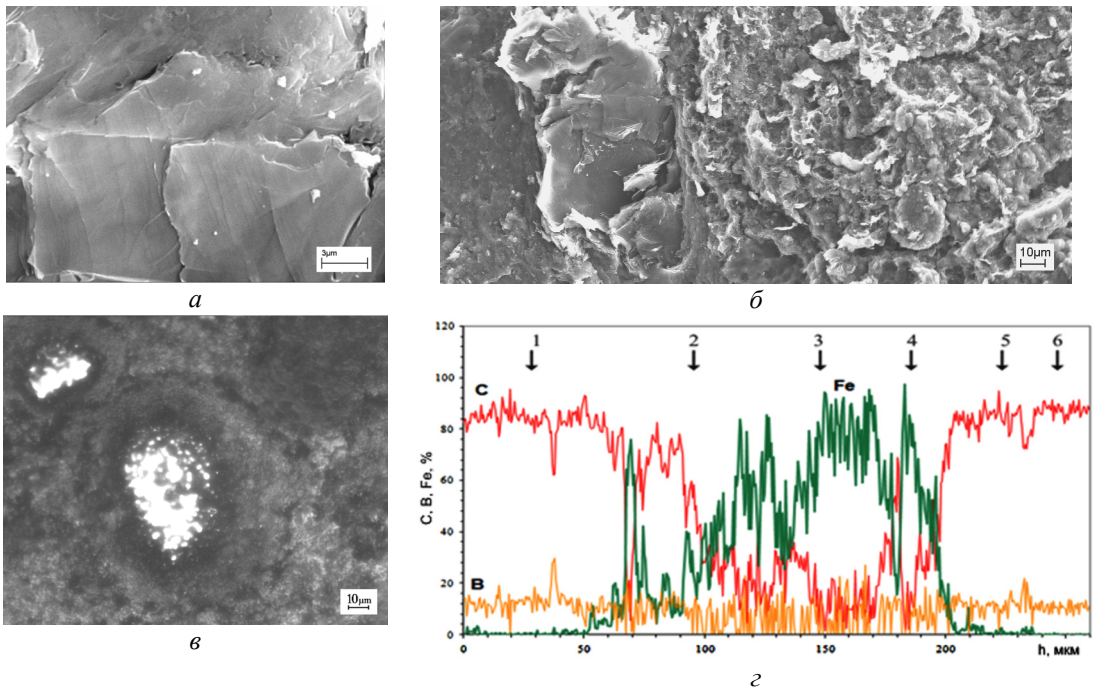
Рис. 3. Микроструктура и топограммы поверхности супертвердых частиц в образцах на основе ЭфсBFe:
а – микрошлиф, микротвердость HV_{500} => 100 ГПа, отпечаток индентора (по стр.);
б, *в* – изломы по супертвердым частицам с «глобулярным» рельефом;
а – $T_{сп}$ = 1200 °С, $\tau_{сп}$ = 120 с; *б* – $T_{сп}$ = 1500 °С, $\tau_{сп}$ = 30 с

- твердые частицы «нового карбида железа» размером – от наночастиц до 100–200 и более мкм (рис. 1*а*, по стр. 3), сформировавшиеся из исходного порошка карбонильного Fe, имеют сложное структурное, микрохимическое строение (аморфизированный углеродный слой и переходный диффузионный Fe-C-B слой, образуют супертвердую оболочку карбида, основа которого заполнена нанокристаллитами карбидов и боридов Fe и карбоборидов (рис. 4, 5) и очень высокую для карбида Fe микротвердость – HV_{100} от 11,6 до15.8 ГПа, что почти вдвое выше, чем у обычного карбида железа и близко к твердости карбида вольфрама;



а *б* *в* *г*

Рис. 4. Образец композита $C_{Эфс}$-B-Fe: *а* – излом по фазе-основа (по стр. 1)
и по частице карбида Fe с включениями дисперсных Fe-B наночастиц (по стр. 2 и на рис. *в*);
б – концентрационная кривая распределения бора при сканировании на участке 2 по линии на рис. *в*



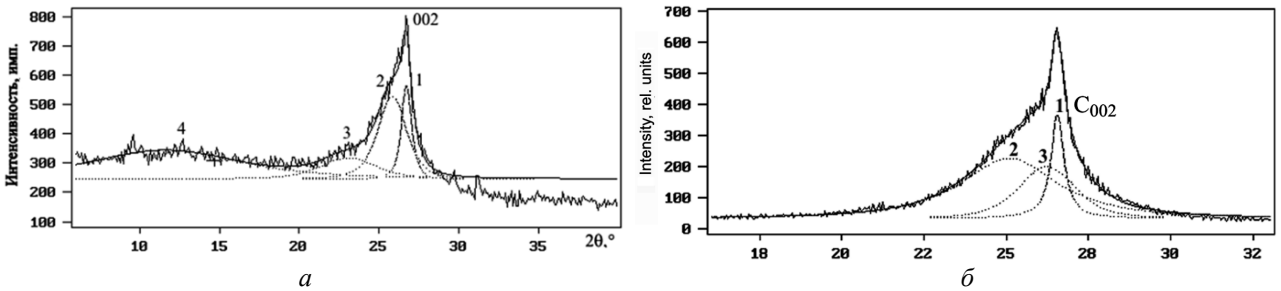
а *б* *в* *г*

Рис. 5. Микростроение и микрохимический состав частицы «нового карбида Fe», (*а*, *б* – Scan, *в* – СМ, *г* – EDS):
а – аморфизированный углеродный (99.58 % С) слой на поверхности карбида;
б – сечение частицы через матрицу, аморфизированный углеродный слой, диффузионный, переходный Fe-C-B слой, основу собственно карбида, заполненную нанокристаллитами карбидов и боридов Fe и карбоборидов;
в – вид переходного слоя, состоящего из игольчатых частиц;
г – график распределения С, В, Fe по линии на участке с частицей карбида Fe, имеющей по краям аморфизированный углеродный с В и Fe слой (по стр. 1, 5); следующий за ним переходный Fe-C-B слой (по стр. 2, 4); далее идет основа частицы карбида Fe, содержащая в Fe основе карбида включения дисперсных частиц (по стр. 3); стр. 6 указан С-В участок «фазы-основа», в которой располагается эта частица карбида Fe

- фазовым анализом в образцах идентифицированы карбид бора – B_4C до 2,1 %, карбиды железа – FeC, Fe_2C, Fe_3C, бориды Fe – FeB_{49},. $Fe_{2.12}B_{13.36}$, карбоборид Fe – $Fe_{23}CB_6$ в количествах до 3 %;

- микрохимический состав частиц карбида железа с распределенными в нем дискретно элементами (рис. 4*в*, *г*) в среднем на уровне ~80 % Fe, ~10 % С и ~10 % В;

- рентгено-дифрактометрический спектр всех образцов композита с бором существенно отличается наличием на малых углах в интервале углов 2θ = 10…20° самого широкого аморфного «гало», отсутствующего в спектрах образцов без бора, и свидетельствующего о еще бóльшей аморфизации матрицы образцов с бором (рис. 6);



а *б*

Рис. 6. Дифрактограммы с разложением профиля на синглеты для образцов нанокомпозитов на основе:
а – $C_{Эфс}$-10 % B-10 % Fe с разложением профиля на синглеты 1, 2, 3, 4; *б* – $C_{Эфс}$-10 % Fe с синглетами 1, 2, 3, синглеты 2, 3, 4 – широкие аморфные «гало»

- о повышении аморфности и нанокристалличности говорит размер кристаллитов матрицы, который уменьшился по сравнению с композитом без бора, и составляет 0,5...11,9 nm.

Выводы

В результате проведения работ методом высокоэнергетической консолидации порошковых материалов – спеканием под высоким давлением получен новый, легированный бором и железом, углеродный нанокомпозит – $C_{Эфс}$-10 % B-10 % Fe на основе нанодисперсной экстрагированной фуллереновой сажи, изотропно высокотвердый, рентгеноаморфно-нанокристаллический с высокой трещиностойкостью и упругостью. Полученный композит может иметь применение как износостойкий и конструкционный материал.

ЛИТЕРАТУРА

1. **Урбанович В.С., Куис Д.В., Окатова Г.П. и др.** Влияние условий термобарической обработки наноуглерода под высоким давлением на образование и тонкую структуру сверхтвердой фазы // Сб. тез. докл. 8-й Междунар. конф. «Углерод: фундаментальные проблемы науки, материаловедение, технология». Троицк: Тровант. 2012. С. 500–510.
2. **Урбанович В.С., Шкатуло Г.Г.** Порошковая металлургия. 2003. № 1–2. С. 21–27.
3. **Черногорова О.П., Дроздова Е.И., Блинов В.М. и др.** Российские нанотехнологии. 2008. Т. 3. № 5–6. С. 150–157.

ПОЛУЧЕНИЕ ВОЛОКОН ИЗ РАСТВОРОВ ПОЛИМЕРОВ И ИХ ИСПОЛЬЗОВАНИЕ В КАЧЕСТВЕ ПРЕКУРСОРОВ УГЛЕРОДНЫХ ВОЛОКОН

Куличихин В.Г.[1], Макаров И.С.[1], Скворцов И.Ю.[1], Голова Л.К.[1], Беркович А.К.[2]

[1]Институт нефтехимического синтеза им. А.В. Топчиева РАН, Москва
[2]Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, Москва

klch@ips.ac.ru

В настоящее время основными прекурсорами углеродных волокон являются технические нити на основе целлюлозы и полиакрилонитрила (ПАН). Из-за особенностей химического состава этих полимеров они не плавятся, поэтому единственным путем перевода в вязкотекучее состояние является использование их растворов, что порождает ряд трудностей в организации промышленного выпуска этих волокон. Прежде всего, это касается экологических проблем и необходимости рекуперации и регенерации растворителей и осадителей. Из-за этих проблем в РФ закрыты все заводы, производящие целлюлозные волокна по т.н. вискозному процессу, в котором невозможно избавиться полностью от таких обязательных «участников» процесса, как сероуглерод и сероводород. Основное внимание уделяется т. н. ММО-процессу, в котором целлюлозу растворяют в N-метилморфолин-N-оксиде (NMMO) и формуют волокна с использованием водных осадительных ванн. К целлюлозе, как и к растворителю, и к осадителям (или коагулянтам) предъявляют очень жесткие требования.

В случае ПАН ситуация с растворителями проще: целая серия апротонных органических растворителей может быть использована для получения прядильных растворов. Наиболее популярными являются диметилсульфоксид (ДМСО), диметилформамид, диметилацетамид. Однако для ПАН возникает синтетическая проблема, состоящая в том, что для получения качественных волокон необходимы сополимеры на основе акрилонитрила, а это порождает композиционную гетерогенность и разветвленность макромолекул. Кроме того, для качественных волокон-прекурсоров необходимы линейные макромолекулы необходимой молекулярной массы и молекулярно-массового распределения.

Представим себе, что мы выполнили необходимые требования и к полимерам, и к растворителям, и к осадителям, перейдем собственно к формованию волокон. Этот процесс состоит из следующих необходимых стадий: синтез (ПАН) или подготовка (целлюлоза) полимера, получение и очистка прядильных растворов необходимой концентрации, диктуемой реологическими свойствами, формирование тонких струй растворов при течении через каналы фильеры, диффузионное взаимодействие струй с осадителем, в результате которого образуется т. н. гель-волокно, ориентационное вытягивание свежесформованного волокна, отмывка его от растворителя, сушка, термообработка или термофиксация, авиважная обработка и получение жгутов, состоящих из тысяч моноволокон. Все эти стадии являются критическими, и невыполнение одной из них приведет к потере той структуры, и тех свойств, которые необходимы для получения качественных углеродных волокон.

В рамках этого сообщения будут проанализированы раздельно процессы получения технических нитей из целлюлозы и ПАН, обсуждены условия и режимы их термообработки с целью получения углеродного волокна, а затем оба эти полимера будут объединены в одном волокне с надеждой на синергетический эффект. Прежде всего, следует осветить причины, почему в одних отраслях потребления используют углеродные волокна из целлюлозы, а в других – из ПАН. Углеродные волокна из ПАН-прекурсоров обладают супервысокими механическими характеристиками – прочность на разрыв достигает 10 ГПа, поэтому их применяют, в основном, в силовых конструкциях, в частности, в аэрокосмической отрасли. Углеродные волокна из целлюлозы характеризуются достаточно высокой прочностью (до 1.5–1.7 ГПа) и одновременно низкой теплопроводностью и высоким коэффициентом термического расширения, что открывает возможности использования их в устройствах теплозащиты и для получения композитных

материалов типа углерод-углерод, углерод-карбид кремния и т. п. Отсюда следует, что оба прекурсора совершенно необходимы для решения задач современной техники.

Начнем с целлюлозы. С химической точки зрения это природный полисахарид с неисчерпаемой и достаточно быстро возобновляемой сырьевой базой. Как уже говорилось, наиболее популярными целлюлозными волокнами в настоящее время являются получаемые из растворов в NMMO. Этот растворитель образует серию кристаллогидратов и его растворяющая активность по отношению к целлюлозе начинается с моногидрата (13.3 % воды). Точка плавления моногидрата NMMO равна 85 °C, а температура водной осадительной ванны комнатная, поэтому во избежание застывания формование осуществляют т. н. сухо-мокрым способом, т. е. фильера с раствором отделена от зеркала ванны воздушной прослойкой. Далее следуют массообменные процессы в осадителе, полученное гель-волокно промывается, сушится и собирается на бобины, из которых готовится жгут.

Готовое волокно подается на термообработку, которой предшествует пропитка т. н. катализаторами пиролиза, т. е. веществами, снижающими энергетические барьеры дегидратации и деполимеризации целлюлозы, в результате чего снижается выгорание материала и повышается углеродный остаток. Альтернативой пропитки является введение катализаторов в прядильные растворы целлюлозы. Весь процесс карбонизации целлюлозных прекурсоров до температур 1200–1500 °C проводится в инертной среде. При необходимости графитизации структуры термолиз продолжают до температур 2500–3000 °C. Химические реакции, происходящие при термолизе, хорошо проанализированы. Слабым местом остается ответ на вопрос о том, какая должна быть структура исходного волокна для получения высококачественного углеродного.

Теперь о ПАН. В отличие от целлюлозных прекурсоров, в этом случае первая стадия термолиза (до 250–400 °C) проводится на воздухе и ее называют термоокислительной стабилизацией. В результате этого процесса нитрильные группы ПАН формируют циклические структуры, повышается жесткость макромолекул и они становятся готовыми к дальнейшим превращениям, но уже в инертной атмосфере. Как и в случае целлюлозы, процесс карбонизации ведется до температур ~1500 °C, а далее, при необходимости, проводится графитизация волокна. Кстати, в случае ПАН углеродный остаток достигает ~40 % и почти в два раза превышает аналогичный показатель целлюлозного прекурсора.

Авторы данной работы пошли дальше и решили получить прекурсорное волокно, содержащие и целлюлозу, и ПАН. В развитие этой идеи был найден растворитель, который активен для обоих полимеров, получены прядильные растворы, которые представляют собой эмульсии, и сформованы композитные волокна разного состава (от 0 до 100 % каждого). Основная проблема состояла в унификации условий термолиза, поскольку для целлюлозы и ПАН они разные. Были опробованы два режима в зависимости от состава гибридного волокна: весь термолиз в инертной атмосфере, как для целлюлозы, или с проведением первой стадии на воздухе, а второй в инертной среде, как для ПАН. Особое внимание уделяли анализу совокупности химических процессов с выделением перекрестных реакций, для чего был проведен анализ методом ИК спектроскопии как газовых продуктов, выделяющихся при термолизе, так и гибридных волокон на разных стадиях термообработки. Кроме того, были сняты рентгенограммы волокон на разных стадиях процесса. Полученные композитные углеродные волокна проявляют необычный комплекс свойств. В частности, присутствие небольших порций ПАН снижает тепловыделения реакций разложения целлюлозы, т. е. ПАН является катализатором пиролиза целлюлозы, способствуя подавлению локальных перегревов, вызывающих выгорание целлюлозы. В области составов с превалирующим содержанием ПАН формируется фибриллярная морфология целлюлозного остова, армирующего композитные волокна, т. е. данный подход, является перспективным.

Существенная часть данной работы выполнена за счет проекта РНФ 17-79-30108.

ФОРМЫ УГЛЕРОДА ПОЛУЧЕННЫЕ ИЗ ФТОРОПЛАСТА ПОСЛЕ ОБРАБОТКИ В ПЛАЗМЕ ИМПУЛЬСНОГО ВЫСОКОВОЛЬТНОГО РАЗРЯДА И ПОСЛЕДУЮЩЕГО ПРОКАЛИВАНИЯ В РАЗЛИЧНЫХ УСЛОВИЯХ

Курявый В.Г.[1], Бузник В.М.[1, 2], Николенко Ю.М.[1], Шичалин О.О.[1]

[1]Институт химии ДВО РАН, Владивосток
[2]Всероссийский научно-исследовательский институт авиационных материалов, Москва

kvg@ich.dvo.ru

Известно, что при прокаливании углеродных материалов при различных внешних условиях в них могут образовываться различные формы углерода. При этом интересен известный вопрос о наследовании углеродными структурами особенностей строения исходного прокаливаемого материала. В данной работе методами электронной микроскопии, РФА, КР, ИК изучены образцы, полученные при прокаливании при различных условиях вещества полученного при разрушении фторопласта в плазме импульсного высоковольтного разряда [1]. В плазме происходит разрушение фторопласта и его дефторирование, получаемый материал содержит до 95 % углерода, остальное фтор, кислород и химические элементы из состава электродов. Морфологически он составлен из блочных нанофибрилл по внешней форме подобных нанофибриллам фторопласта (рис. 1). В блоках местами просматриваются составленные из атомных рядов лентовидные структуры, наблюдаются петлеобразные изгибы лент с их выходами на поверхность блоков (рис. 1). Такие структуры могут быть унаследованы от морфологии фторопласта, известно, что фибриллы фторопласта включают структуры с параллельной укладкой макромолекул ПТФЭ в кристаллических областях и петли этих молекул в аморфных областях. Кроме лент и петель, в образцах присутствует множество волокнистых образований имеющих молекулярные размеры. КР данные указывают на присутствие в материале наноразмерного графита, данные РФА, ИК – на наличие фрагментов фторопластовых молекул, данные пиролитической хромато-масс спектроскопии – на присутствие молекул отличных по строению от ПТФЭ, содержащих фрагменты $C_{16}F_{10}$, $C_{18}F_{10}$, $C_{17}F_{12}$, $C_{22}F_{12}$, $C_{23}F_{14}$. Реально полагать, что волокнистые образования это изображения таких молекул и фрагментов молекул ПТФЭ. Дополнительно в нанофибриллы могут быть вкраплены наночастицы включающие элементы из состава электродов.

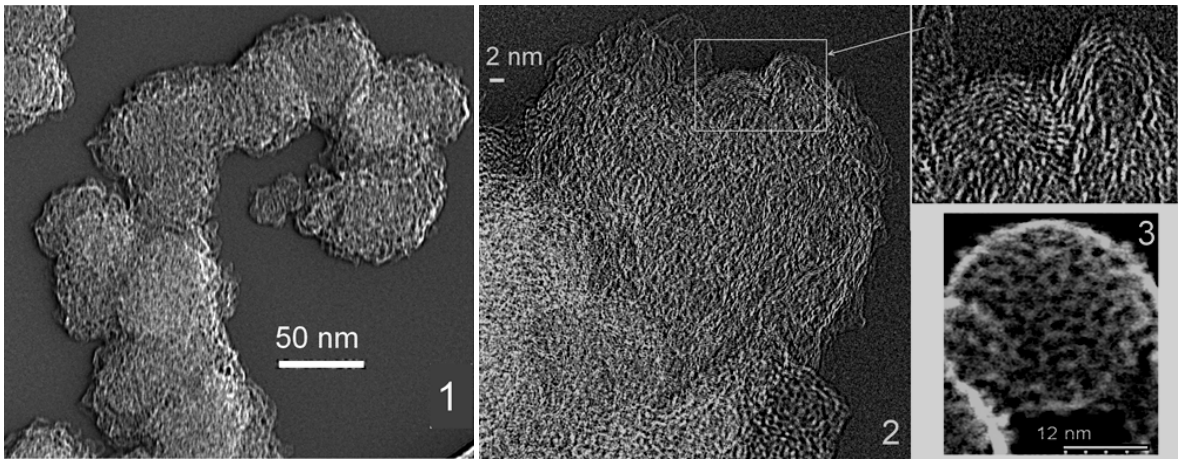


Рис. 1. Часть нанофибриллы (ПЭМ данные) (1); блок нанофибриллы (ПЭМ) (2); блок нанофибриллы (ЭСМ) (3)

Образец 1 получен при пропускании через исходный материал электрического тока силой 10 ампер на воздухе при атмосферном давлении, образец 2 – при пропускании тока в атмосфере аргона при давлении 20 ГПа при достижении температуры 900 °С, образец 3 – при прогревании при 1000 °С в течение 1 часа в вакууме. Все образцы после обработки теряют фтор и содержат,

кроме углерода, только малое количество кислорода, менее 3 %. Поэтому практически все обнаруженные в прокаленных образцах структуры реально полагать чисто углеродными.

В образце 1 во множестве обнаружены изогнутые, в том числе в петлю, выглядящие как ленты образования, составленные из атомных рядов, наблюдается собирание лент в подобие клубков (рис. 2). В других местах присутствуют нанофибриллы аналогичные по внешнему виду и размерам нанофибриллам исходного непрокалённого образца. Из данных ПЭМ получено, что расстояние между рядами в лентах $d = 0.30 \pm 0.01$ нм. Это расстояние мало для межслоевых расстояний в графите либо в фуллереноподобных структурах. Такое расстояние возможно между карбиновыми цепочками при их упаковке в кристаллические структуры [2]. Полученные КР спектры различаются в разных точках образца. По общему виду они отвечают графеновым, графитовым, либо нанографитовым областям, чистого спектра от карбинов не наблюдается, но присутствуют сигналы в областях, где ожидаются пики от кумулированной формы карбина. ИК спектры тоже содержат сигналы в области частот колебаний кумулированных двойных связей в карбине (около 1600 $см^{-1}$ [3]). Таким образом, чистый спектр от карбина может маскироваться на фоне спектров от остальных углеродных компонент. Из литературы известно, что карбин может образовываться при дегалогенизации полимерных структур [3]. Окончательный вопрос о строении атомных рядов в обнаруженных ленточных структурах и о природе самих лент уточняется, решение возможно при использовании методов ПЭМ сверхвысокого разрешения. Из полученных данных, следует, что при прокаливании исходного образца происходит его дефторирование, сопровождающееся разрыхлением блоков нанофибрилл, с выделением ленточных структур и образованием внутренних незаполненных полостей. Реально полагать, что ленточные структуры и вид упаковки в них молекул унаследованы от ленточных структур фторопласта, а сами молекулы (цепочки из атомов углерода) образовались при дефторировании молекул ПТФЭ путем замыкания освободившихся при потере фтора связей. При этом представляется естественным образование кумулированных двойных связей между атомами углерода.

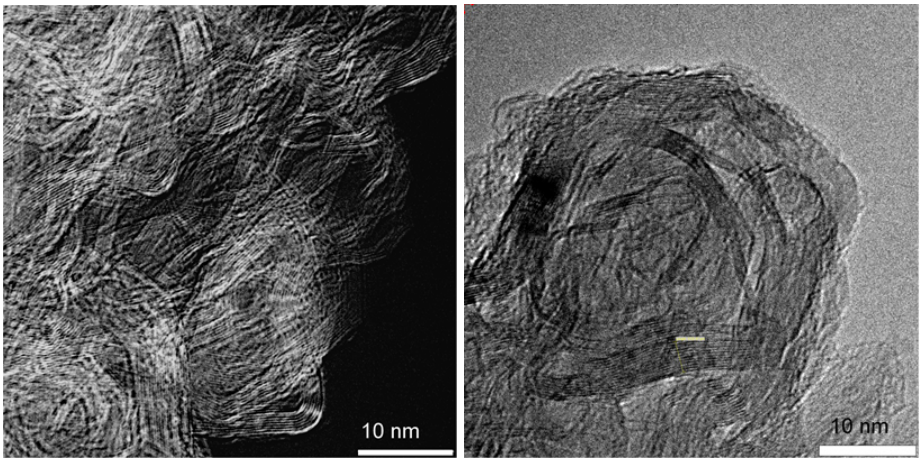


Рис. 2. ПЭМ изображения ленточных наноструктур в образце 1

В образце 2 обнаружены структуры похожие на переплетение изогнутых нановолокон в подобие клубка с выходом на его поверхность изгибов в виде незамкнутых петель (рис. 3). Диаметр нановолокон около 1–5 нм. При больших увеличениях видно, что строение многих волокон аналогично строению лент наблюдаемых в образце 1, по-видимому, их природа такая же. Кроме этого, в образце 2 присутствуют во множестве одиночные изогнутые структуры нитеобразного вида с диаметром близким к одному или двум диаметрам углеродной атомной цепочки. КР и ИК спектры образца 2 аналогичны спектрам образца 1. Из полученных изображений можно заключить, что при получении образца 2 происходит разрыхление блоков нанофибрилл на лентообразные структуры, более плотное, чем в случае образца 1, без образования больших полостей. Присутствуют и другие структуры по внешнему виду и размерам аналогичные нанофибриллам исходного образца.

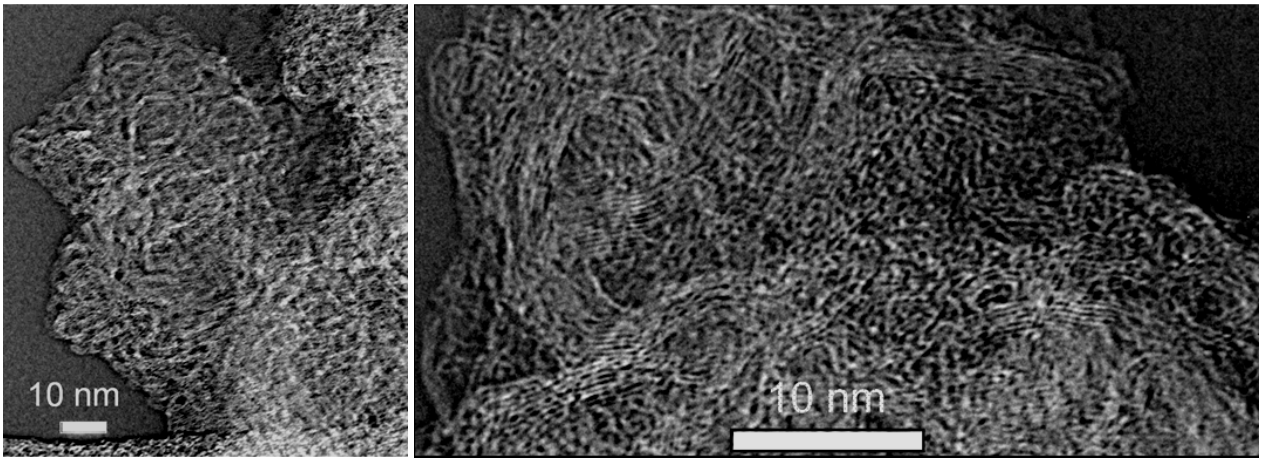


Рис. 3. ПЭМ изображения наноструктур в образце 2

В образце 3 обнаружены, структуры похожие на коконы, сплетенные, по войлочному типу, из нановолокон с толщиной около 0.3 nm. Во многих случаях коконы как бы раскрыты в скорлуповидные структуры (рис. 4). Из полученных данных можно полагать, что в условиях отжига в вакууме, нарушается параллельный вид укладки молекул в лентообразных структурах исходного образца.

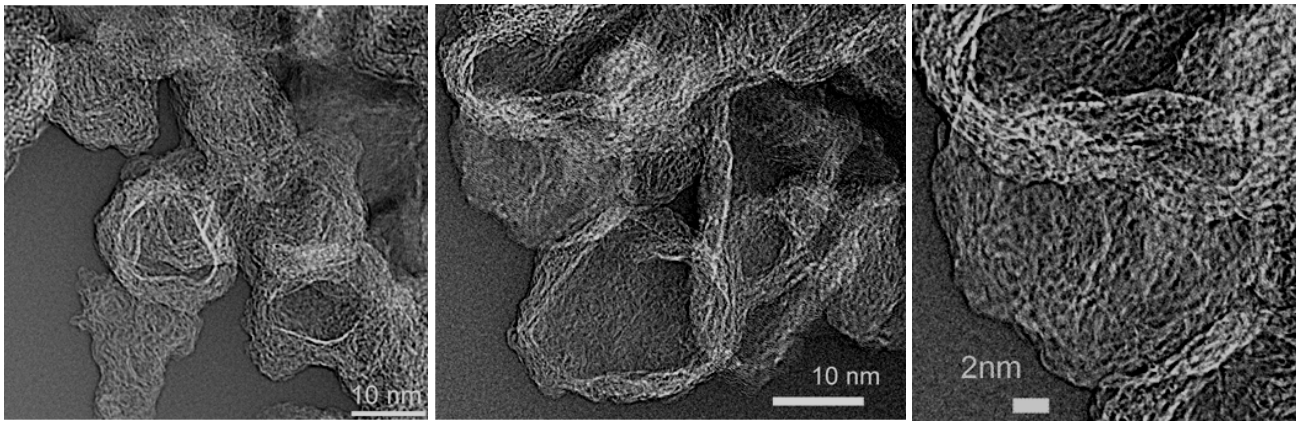


Рис. 4. ПЭМ изображения наноструктур в образце 3

Общие выводы. При прокаливании полученных после обработки ПТФЭ в плазме продуктов в них выделяются углеродные лентообразные и петлевидные наноразмерные структуры, составленные из параллельно уложенных атомных рядов. Расстояние между атомными рядами в лентах может соответствовать расстоянию между параллельно уложенными карбиновыми цепочками. Плотность упаковки и размеры лентовидных структур зависит от способа прокаливания. Прокаливание в вакууме приводит к формированию структур войлочного вида, выстроенных на уровне переплетения макромолекул. В образцах присутствуют индивидуальные волокна имеющие размеры макромолекул.

ЛИТЕРАТУРА

1. **Курявый В.Г., Бузник В.М.** Патент РФ № 2627767. 2017.
2. **Pan B., Xiao J., Li J. et al.** Science Advances. 2015. V. 1. N 9. P. e150085 (DOI: 10.1126/sciadv.1500857).
3. **Евсюков С.Е., Кудрявцев Ю.П., Коршак Ю.В. и др.** Высокомолекулярные соединения. 1989. Т. (А) XXXI. № 1. С. 27–33.

УСТАНОВКА ЛАЗЕРНОГО НАГРЕВА ДЛЯ ИССЛЕДОВАНИЯ ФАЗОВЫХ ПЕРЕХОДОВ В СИСТЕМЕ УГЛЕРОД-БОР ПРИ ВЫСОКИХ ДАВЛЕНИЯХ И ТЕМПЕРАТУРАХ

Кутуза И.Б.[1], **Зинин П.В.**[1], **Булатов К.М.**[1], **Быков А.А.**[1], **Титов С.А.**[1], **Троян И.А.**[2]

[1]Научно-технологический центр уникального приборостроения РАН, Москва
[2]Федеральный научно-исследовательский центр «Кристаллография и фотоника» РАН, Москва

kutuza@mail.ru

Лазерный нагрев в ячейках высокого давления обеспечивает получение таких давлений (<100 ГПа) и температур (<6000 К) и часто используется для изучения поведения минералов и функциональных материалов в экстремальных условиях, исследования фазовых переходов и поиска методов синтеза новых сверхтвердых материалов. Для исследования вещества, находящегося при высоких статических давлениях, используются ячейки высокого давления. Аппарат с алмазными наковальнями способен создавать рабочее давление более 600 ГПа (6 Мбар), что в полтора раза выше давления во внутреннем ядре Земли (3,6 Мбар). Алмазные наковальни слабо поглощают электромагнитное излучение в широком диапазоне энергий, включая оптическую и инфракрасную части спектра, и практически прозрачны для рентгеновских лучей. В НТЦ УП РАН была создана первая в России установка по лазерному нагреву в ячейках высокого давления (фото).

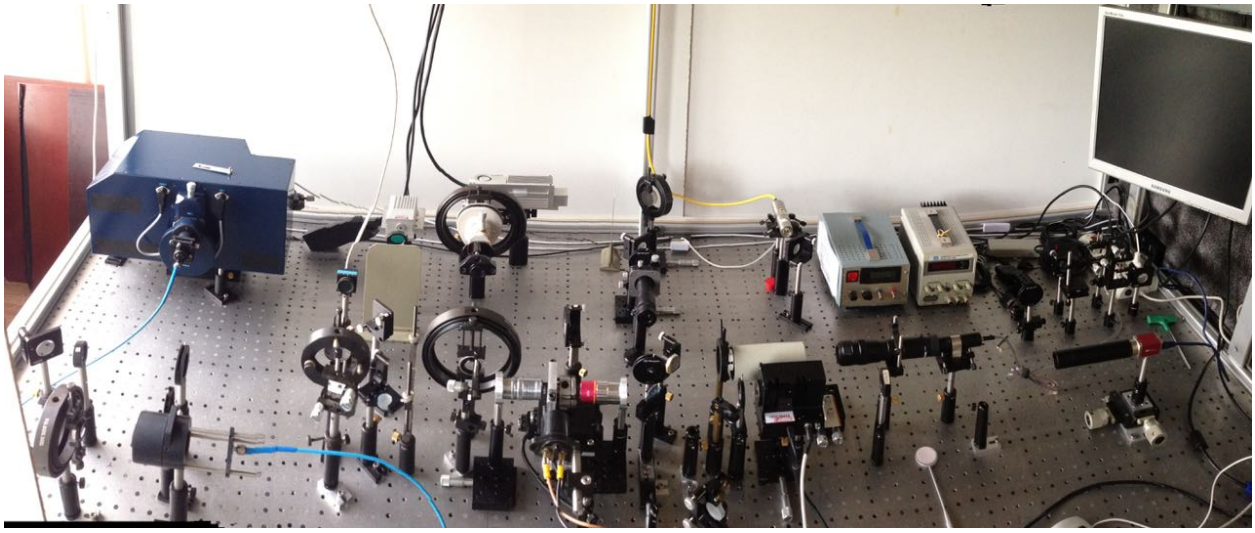


Фото. Установка для лазерного нагрева

Важной особенностью, выделяющей ее на фоне всех остальных установок такого типа, является то, что она позволила реализовать новый метод измерения пространственного распределения температуры на поверхности образцов, находящихся при высоких давлениях (вплоть до 100 ГПа), нагретых лазером высокой мощности (100 Ватт). Этого удалось добиться за счет использование двойного акустооптического фильтра (TAOTF), состоящего из двух сопряженных АО кристаллов, соединенных с оптической камерой высокого разрешения. TAOTF фильтры позволяют получать изображение объекта на произвольной задаваемой длине волны λ в диапазоне 650–1000 nm с достаточно высоким спектральным (1,5 nm при $\lambda = 780$ nm) и пространственным (500×500 элементов) разрешением. Двойной акустооптический фильтр, сопряженный с видеокамерой был собран как отдельный прибор. Контраст изображения каждой точки спектрального изображения пропорционален интенсивности излучения соответствующей точки нагретого тела. Набор спектральных изображений, полученных в диапазоне 650–750 nm, позволяет измерить зависимость интенсивности излучения каждой точки нагретого объекта от

длины электромагнитной волны. Распределение температуры и излучательной способности поверхности нагретого тела получается путем подгонки экспериментальной зависимости интенсивности излучения в каждой точке нагретого объекта от длины волны распределения Планка с использованием метода наименьших квадратов.

В качестве тестового объекта для экспериментальных исследований была использована вольфрамовая пластина, нагреваемая непрерывным излучением иттербиевого (Yb) лазера (100 Вт, $\lambda = 1053$ нм), система сопряжения системы лазерного нагрева. Экспериментально показана эффективность прибора для измерения пространственного распределения температуры по поверхности вольфрамовой пластины при лазерном нагреве. Эксперименты с вольфрамовой поверхностью подтвердили предположение о возможности измерения излучательной способности нагретых тел с использованием TAOTF [1]. Установка лазерного нагрева в ячейках высокого давления является единственно работающей системой подобного типа в Российской Федерации. Система для измерения распределения температуры при высоких давлениях с использованием акустооптического фильтра не имеет мировых аналогов.

Полученные экспериментальные результаты по превращению графитоподобных фаз в алмазоподобные (*dl*-BC_x) и кубические BC_x фазы можно представить в виде схемы, которая выглядит следующим образом: *g*-$BC_x \rightarrow$ 20 ГПа, 2000 К $\rightarrow$ *dl*-BCx $\rightarrow$ 40 ГПа, 2000 К $\rightarrow$ *c*-BC_x. 1) Фазы *g*-BC_x имеют спектры комбинационного рассеяния (КР), характерные для графитовых фаз. В спектрах *g*-BC_x имеется два пика D (~1350 cm^{-1}) и G (~1690 cm^{-1}), которые наблюдаются в разупорядоченном графите. На рентгеновских спектрах *g*-BC_x фазы видны, как пики графитовых (002), так и пики кубических BCx фаз, при этом наиболее интенсивным является пик (111) кубической фазы [2]. 2) Образцы, нагретые до 2000 К при давлениях до 30 ГПа с последующим понижением давления до атмосферного, имеют рентгеновские спектры, характерные для гетеро-нано алмазов, в то же время спектры КР имеют форму, характерную для графитовых фаз: доминирующими являются два пика D и G. Такие фазы мы называем алмазоподобными BC_x фазами, т. к. концентрация в них связей с sp^3 гибридизацией превалирует над концентрацией связей с sp^2 гибридизацией. 3) После нагрева *g*-BC_x фаз до 2000 К при давлениях, превышающих 40 ГПа, с последующим понижением давления до атмосферного, рентгеновский спектр полученного материала соответствует спектру для гетеро-нано алмазов [2], а спектры комбинационного рассеяния имеют форму, характерную для проводящих алмазов (спектры Фано) [3]. Результаты экспериментов также показывают, что наличие бора в стартовом материале должно обязательно приводить к формированию sp^3 связей. При этом, чем больше концентрация бора в исходном материале, тем больше будет sp^3 связей в синтезированном материале.

Работа выполнена в рамках реализации гранта Российского научного фонда (проект № 17-12-01535).

ЛИТЕРАТУРА

1. **Machikhin A.S., Zinin P.V., Shurygin A.V.** Physics Procedia. 2015. V. 70. P. 733-736.
2. **Zinin P.V., Ming L.C., Ishii H.A. et al.** J. Appl. Phys. 2012. V. 111. P. 114905.
3. **Zinin P.V., Ming L.C., Kudryashov I. et al.** J. Raman Spectrosc. 2007. V. 38. P. 1362–1367.

ТЕОРЕТИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ КВАЗИДВУМЕРНЫХ ГЕТЕРОСТРУКТУР НА ОСНОВЕ ГРАФЕНА И ОКСИДОВ ПЕРЕХОДНЫХ МЕТАЛЛОВ

Ларионов К.В.[1, 2], **Квашнин Д.Г.**[2], **Сорокин П.Б.**[1, 2]

[1]Технологический институт сверхтвердых и новых углеродных материалов, Москва, Троицк
[2]Национальный исследовательский технологический университет «МИСиС», Москва

konstantin.larionov@phystech.edu

С момента открытия графена двумерные плёнки привлекают внимание исследователей. Опубликованные работы по двумерному железу в порах графена [1] и монослойным кластерам оксида меди, имеющим квадратную решетку [2], открывают новые возможности в области исследования и применения низкоразмерных структур. Так, в настоящей работе были рассмотрены соединения на основе оксида переходного металла FeO, расширяющего класс структур с несвойственной двумерным кристаллам квадратной решеткой.

Все расчеты атомных структур, а также их электронных и магнитных свойств, были выполнены с использованием метода DFT+U в рамках приближения локальной плотности (LDA), реализованного в программном пакете VASP. Параметр энергии обрезания плоских волн был выбран равным 500 эВ, а плотность разбиения обратного пространства задана с точностью 0.5 $Å^{-1}$.

В работе для пленок FeO различной толщины были получены данные по электронным и магнитным свойствам. Также, по аналогии с эффектом графитизации пленок ионных соединений [3], был изучен эффект расслоения пленок FeO на слои с квадратной двумерной решеткой и определена критическая толщина плёнок, при которой подобный переход реализуется.

Подробно была рассмотрена стабильность монослоя оксида железа как в свободном состоянии при 0 К и конечных температурах, так и в гетероструктурах. Было показано, что в свободном состоянии монослой FeO имеет тенденцию к искривлению своей поверхности с характерным радиусом кривизны, что обуславливает необходимость его стабилизации. Так, были исследованы структуры на основе монослоя FeO в матрице графена. Была получена аналитическая зависимость энергии края от типа границ раздела, согласующаяся с *ab initio* расчетами. Было выполнено построение Вульфа, определены оптимальные формы краёв на границе раздела FeO/графен, а также изучены их электронные свойства.

Смоделированные ПЭМ-изображения (рис. 1в) квадратной решетки FeO в порах графена (рис. 1б) демонстрируют хорошее согласие с экспериментом [1] (рис. 1г), что позволяет предположить о наличии в эксперименте структур на основе оксида железа.

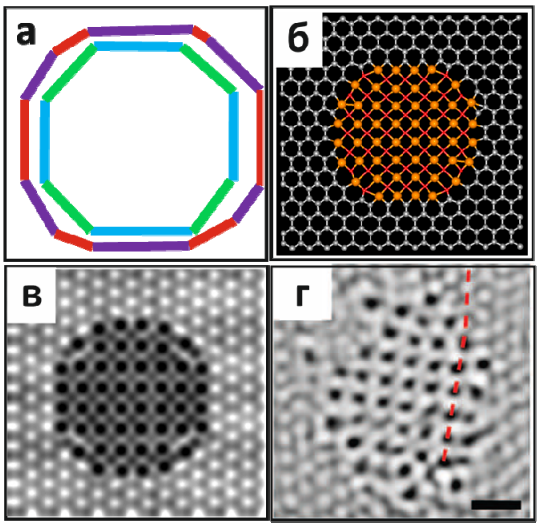


Рис. 1. Построение Вульфа (а), определяющее равновесную форму границы раздела 2D-FeO/графен, и полученные на его основе: модель атомной структуры (б) и смоделированный ПЭМ (в), экспериментальный ПЭМ (г)

Таким образом, в рамках данной работы были изучены атомные структуры, а также электронные и магнитные свойства соединений на основе оксида железа. Была предсказана возможность стабилизации 2D FeO в матрице графена. Полученные результаты расширяют малоизученный класс двумерных соединений с квадратной решеткой, а также подтверждают возможность синтеза материалов на его основе.

Работа выполнена при поддержке РНФ № 17-72-20223, а также при поддержке гранта Президента Российской Федерации для государственной поддержки молодых российских ученых и по государственной поддержке ведущих научных школ № МК-3326.2017.2.

ЛИТЕРАТУРА

1. **Zhao J. et al.** Science. 2014. V. 343. N 6176. P. 1228–1232.
2. **Kano E. et al.** Nanoscale. 2017. V. 9. N 11. P. 3980–3985.
3. **Kvashnin A.G. et al.** J. Phys. Chem. Lett. 2016. V. 7. N 14. P. 2659–2663.

СТРУКТУРНО-ФАЗОВЫЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ В МЕХАНОКОМПОЗИТАХ ЖЕЛЕЗО-ФУЛЛЕРИТ

Ларионова Н.С., Никонова Р.М., Ладьянов В.И.

Удмуртский федеральный исследовательский центр УрО РАН, Ижевск

Nastasya2601@mail.ru

Механосинтез (МС) системы железо-углерод является предметом большого внимания со стороны многих исследовательских групп. В качестве источника углерода в работах используется не только графит, но и жидкие углеводороды. Перспективными являются исследования МС железа с наноструктурной формой углерода – фуллеритами. При этом важным вопросом является деформационная стабильность как кристаллической структуры фуллеритов, так и молекул фуллеренов в составе образца. Рассматривается возможность использования фуллеритов в качестве дисперсно-упрочняющей фазы, а также компоненты для повышения термодинамической стабильности наноструктурных материалов. Актуальны сравнительные исследования кинетики протекания твердофазных реакций в системах железо-фуллерит и железо-графит с содержанием углерода равным или бóльшим эвтектического состава.

В работе композиты железо-фуллерит и железо-графит с содержанием углерода 25 и 75 ат.% были получены методом механохимического синтеза в шаровой планетарной мельнице АГО-2С (материал барабанов и шаров – сталь 40Х13 и ШХ15 соответственно, $P_{Ar} = 0.1$ МПа, $t_{MC} = 0.25–8$ ч). В качестве исходных материалов использовались порошки железа (99.7 %), фуллерита $C_{60/70}$ (C_{60} – 82.2 wt%, C_{70} – 14.1 wt%) и графита (механически измельченные стержни с общим содержанием примесей 5×10^{-3} %). Закономерности формирования структурно-фазового состава механокомпозитов изучены с использованием методов рентгеноструктурного анализа, растровой электронной микроскопии, Мессбауэровской, Рамановской и рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии.

Показано, что при МС порошков Fe-25 ат.% $C_{60/70}$ и Fe-75 ат.% $C_{60/70}$ (далее Fe-25$C_{60/70}$ и Fe-75$C_{60/70}$, соответственно) происходит частичное или полное разупорядочение кристаллической структуры фуллерита $C_{60/70}$ и деструкция молекул фуллеренов. Деформационная стабильность фуллерит/фуллеренов в составе получаемых механокомпозитов зависит от их процентного содержания в исходных порошках.

Установлено, что механизм фазообразования в системе Fe-25$C_{60/70}$ аналогичен известному из литературных данных для системы железо-графит [1] и связан с образованием при деструкции молекул фуллеренов аморфной фазы Fe-C с последующей кристаллизацией из нее карбида Fe_3C.

При МС композитов с бóльшим содержанием углерода Fe-75$C_{60/70}$ и Fe-75C_g обнаружено, что кинетика структурно-фазовых превращений определяется деформационной стабильностью фуллерита и графита. Мессбауэровские исследования обеих систем свидетельствуют о формировании парамагнитной составляющей и высокоуглеродистого карбида Fe_7C_3 или Fe_5C_2, содержание которых в образцах увеличивается с длительностью размола. В системе Fe-75$C_{60/70}$ по сравнению с Fe-75C_g карбидообразование начинается только при частичной деструкции $C_{60/70}$ после 1 ч МС. Аморфной фазы Fe-C как в случае образцов с содержанием углерода 25 ат.% не обнаружено. При длительных временах МС углерод в образцах Fe-75$C_{60/70}$ и Fe-75C_g находится в одинаковом структурном состоянии – в виде аморфного углерода, и порошки характеризуются одинаковым структурно-фазовым составом.

Механизм деструкции фуллеренов в присутствии карбидообразующего железа, установление природы и механизма образования парамагнитной фазы, обнаруженной в образцах Fe-75$C_{60/70}$ и Fe-75C_g, требуют дальнейших исследований.

ЛИТЕРАТУРА

1. **Елсуков Е.П., Дорофеев Г.А.** Химия в интересах устойчивого развития. 2002. Т. 10. № 1–2. С. 59–68.

НОВОЕ В ПОЛУЧЕНИИ ВСТАВОК ТОКОСЪЕМНИКОВ ТРОЛЛЕЙБУСОВ ИЗ УГЛЕРОДНЫХ КОМПОЗИЦИЙ

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

Южно-Уральский государственный университет (национальный исследовательский университет), Челябинск

latfulina174@gmail.com

С середины XX в. в России применяются вставки токосъемников троллейбусов, изготавливаемые из углеродных материалов. На Московском троллейбусном ремонтном заводе (МТРЗ) вставки получают по так называемой «стандартной» технологии, включающей горячее прессование в пресс-формах смеси электрографитированного кокса, фенолформальдегидной смолы и уротропина [1].

Опыт эксплуатации вставок МТРЗ выявил такие значительные несоответствия требованиям при работе пары трения контактная вставка-провод, как:

- минимизация износа контактного провода: данное требование можно обеспечить составом графитопластовой композиции, конструкцией вставки, способами и технологией ее компактирования, снижением контактного трения;
- качественный и надежный токосъем: данное требование достигается за счет конструкции вставки, низкого электрического сопротивления при прохождении тока по вставке;
- низкая стоимость вставок и наполнителя: данное требование достигается за счет использования отходов электродного производства, в первую очередь графитированных отходов.

Для устранения недостатков конструкции традиционных вставок учеными ЮУрГУ был разработан ряд новых способов изготовления вставок токосъема повышенной износостойкости.

Композиционный материал [1] для изготовления вставок токосъема содержит в качестве наполнителя «Графит искусственный измельченный» по ТУ 1916-109-71-2000, который получен из отходов электродного производства ОАО «ЭНЕРГОПРОМ-ЧЭЗ» размолом на шаровых мельницах зерна размерами от 1 мкм до 5 мм. Насыпная плотность графита не менее 0,85 г/см^3. Связующее – порошковая фенолформальдегидная смола новолачного типа марки СФП-011А по ТУ 6-05751768-35-94, массовая доля уротропина 6–9 %, текучесть 20–65 мм, предварительно измельчена размолом в вибрационной мельнице, остаток на сетке № 01К менее 2 %.

Новый способ изготовления контактных вставок по патенту [2] включает смешивание связующего и графитового наполнителя, прессование изделий из полученной смеси при температуре 150–170 °С при удельном давлении прессования 300–400 кгс/см^2, выдержку их под давлением в течение 3–5 минут и последующую термическую обработку изделий. При этом термическая обработка производится поэтапно и включает быстрый нагрев до 80–100 °С, затем медленный нагрев с убывающей скоростью до 150–200 °С, выдержку при этой температуре и медленное естественное охлаждение. Такой способ позволяет получить вставки более высокого качества, улучшает механические свойства вставки, а также повышает производительность процесса изготовления вставок.

В новом способе прессования углеродных контактных вставок троллейбусов по патенту [3], в котором одновременно прессуют центральную часть вставки в виде желоба и ее торцовые профильные части, перед одновременным прессованием всех частей вставки предварительно отдельно ведут прессование центральной или торцовых ее частей с выдержками под давлением полуфабриката прессовки. Окончательное одновременное прессование всех частей вставки ведут при удельном давлении 45–55 МПа и скорости прессования 35–40 мм/с. В способе возможно вначале прессовать центральную часть в виде желоба при удельном давлении 25–30 МПа, скорости прессования 8–10 мм/с и выдержкой под давлением полуфабриката прессовки в течение 2–3 мин, а затем прессовать ее торцовые части при удельном давлении 30–35 МПа, скорости прессования 10–15 мм/с и выдержкой под давлением 1–2 мин, а также возможно вначале

прессовать торцовые части вставки при удельном давлении 30–35 МПа, скорости прессования 10–12 мм/с и с выдержкой под давлением 3–4 мин, а затем прессовать центральную часть в виде желоба при удельном давлении прессования 35–40 МПа, скорости прессования 15–20 мм/с и выдержкой под давлением 1–2 мин. На рис. 1 показана схема удаления воздуха из засыпки порошка на различных этапах процесса прессования.

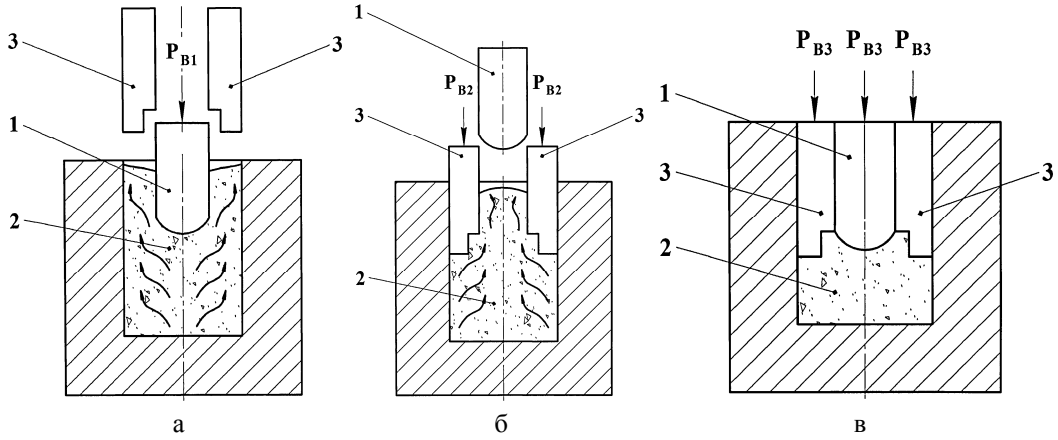


Рис. 1. Схема удаления воздуха:
а – при начальном прессовании центральной части вставки; б – при начальном прессовании торцовых частей;
в – схема одновременного прессования всех частей вставки: 1 – вертикальный пуансон; 2 – засыпка порошка;
3 – вертикальные пуансоны; $P_{в1}$, $P_{в2}$, $P_{в3}$ – вертикальные усилия

Разработан еще один принципиально новый способ получения контактных вставок троллейбусов по патенту [4] (рис. 2). Порошковые композиции на основе углерода из контейнера пресса 1 выдавливаются через мундштук 2 в виде сдвоенного полуфабриката с формованием профильной рабочей поверхности вставки и последующим делением полученного полуфабриката на отдельные заготовки. Полуфабрикат в виде двух заготовок вставок, обращенных друг к другу подошвами, с противолежащими профильными поверхностями при выдавливании разделяют рассекателем 5 вдоль оси выдавливания на две заготовки. После выхода из мундштука профильные поверхности заготовок калибруются в четырехвалковом калибре, образованном двумя гладкими 4 и двумя приводными калиброванными противолежащими валками 3 с обжатием 5–10 %. Полученные вставки имеют повышенную плотность и прочность.

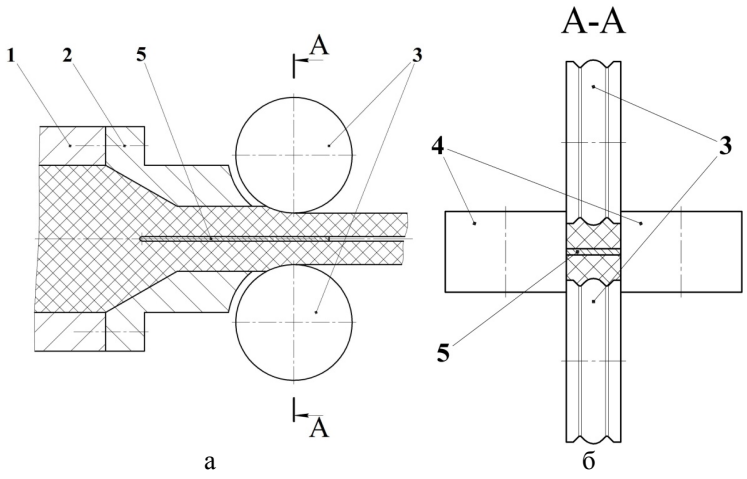


Рис. 2. Очаг деформации: а – продольное сечение; б – поперечное сечение

В новом способе изготовления вставок по патенту [5] прессовку формуют в холодном состоянии бойком при отношении массы бойка к массе прессовки, равном 50÷100, и скорости

падения бойка 1–6 м/с. При таких условиях обеспечивается увеличение плотности получаемых изделий и повышение производительности процесса прессования вставок.

В способе получения контактных вставок токоприемников троллейбусов по патенту [6] (рис. 3) порошковые композиции из контейнера пресса выдавливают через мундштук с получением полуфабриката в виде двух обращенных друг к другу своими подошвами разделенных рассекателем заготовок вставок с противолежащими профильными рабочими поверхностями, калибруют профильные поверхности в четырехвалковом калибре с двумя профильными приводными валками и в дальнейшем разделяют полуфабрикат на отдельные заготовки. До калибровки профильных рабочих поверхностей и после нее в формовочных калибрах профильных приводных валков наклонные входные и выходные участки заготовок обжимают с нормальным удельным усилием, равным 45–50 МПа. При этом после выдавливания в четырехвалковых калибрах получают серию заготовок с перемычками между ними и в дальнейшем ведут разделение их алмазными отрезными кругами. Применение данного способа изготовления вставок позволило повысить плотность, твердость, прочность и износостойкость вставок. Обжатие при изготовлении вставок их наклонных входных и выходных участков в тех же приводных валках, в которых осуществляется калибровка их профильных рабочих поверхностей, значительно повышает производительность способа. Усиливает этот эффект и формование перемычек между заготовками, что уменьшает высоту реза в вертикальной плоскости при разделении заготовок.

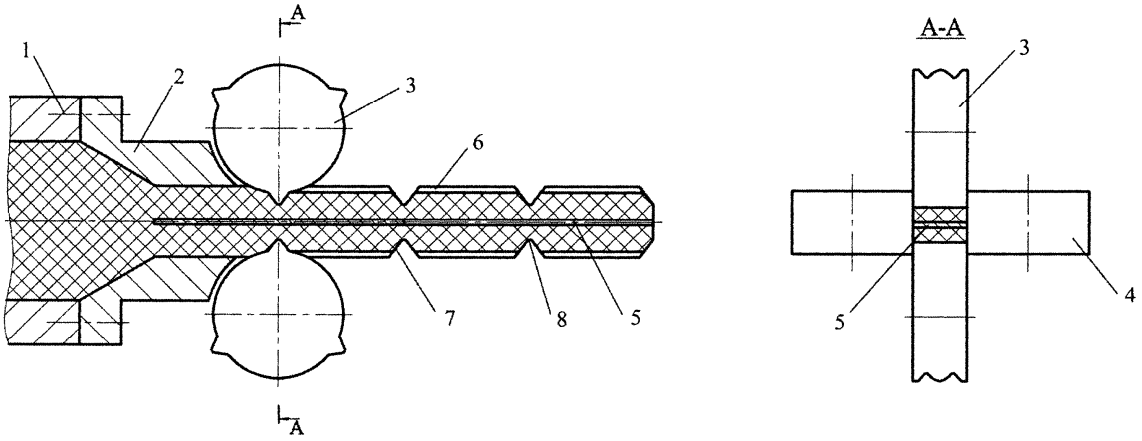


Рис. 3. Линия по получению контактных вставок: а – общий вид; б – поперечное сечение

ЛИТЕРАТУРА

1. **Самодурова М.Н., Барков Л.А., Джигун Н.С., Латфулина Ю.С.** Металлург. 2015. № 4. Р. 67–70.
2. **Зеленков П.А., Самодурова М.Н., Власов Е.И.** Патент РФ № 2267411. 2006.
3. **Самодурова М.Н., Иванов В.А., Барков Л.А.** Патент РФ № 2494835. 2013.
4. **Самодурова М.Н., Иванов В.А., Барков Л.А.** Патент РФ № 2508177. 2014.
5. **Самодурова М.Н., Барков Л.А., Пестунова О.М.** Патент РФ № 2560625. 2015.
6. **Барков Л.А., Самодурова М.Н., Латфулина Ю.С.** Патент РФ № 2625622. 2017.

ФЛУКТУАЦИИ АВТОЭМИССИОННОГО ТОКА АВТОКАТОДОВ ИЗ УГЛЕРОДНОГО ВОЛОКНА

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

Московский физико-технический институт (государственный университет), Долгопрудный

Lwinnaingwin52@gmail.com

Флуктуационный ток является фактором, который ограничивает функциональные возможности практически всех радиоэлектронных устройств. При исследовании флуктуации тока автоэлектронной эмиссии представляют, помимо чисто научного [1, 2], большой практический интерес [3] для разработки автоэлектронных катодов. Экспоненциальная зависимость тока автоэмиссии от прозрачности потенциального барьера, через который туннелируют электроны, обусловливает сильную зависимость флуктуаций тока от процессов, происходящих на поверхности автокатода и в его приповерхностных областях, что дает высокую чувствительность метода измерения шумов для исследования поверхности.

Результаты работ по флуктуациям автоэмиссионного тока [6] как в низкочастотном диапазоне, так и в высокочастотном свидетельствуют о том, что типы флуктуационного процесса преобладают на поверхности автокатодов, является фликкерным шумом с характерной зависимостью интенсивности шума w от частоты f в виде (1):

$$w \approx 1/f\,. \qquad (1)$$

Проведен анализ флуктуаций во всем диапазоне измеряемых токов при минимальном значении тока 20 нА для автокатодов из углеродных материалов различный структуры, а именно из одиночных фибрильных волокон типа ВМН-РК с температурой отжига 2000 °С, из пучков волокон типа ВМН-4 общим диаметром 100 мкм. Расстояние анод-катод устанавливалось визуально на уровне 2 мм для катодов из одиночных волокон и 0,2–0,5 мм для катодов из остальных материалов. Оказалось, что все получение спектры подчиняются закону $1/f_{gr}^{\alpha}$, аналогичному частотной зависимости спектральной плотности некоторых низкочастотных шумов [4, 5].

Интересные физические результаты можно получить, построив зависимость показателя α от среднего тока. Зная еще и зависимость от величины тока уровня нестабильности на одной из частот, можно полностью описать спектры в рассматриваемом диапазоне частот и времен измерений, не прибегая к довольно громоздким графикам.

Таким образом, производится двойное сжатие информации; на первом этапе при оценке дисперсии сигнала из 125 значений тока получается одно значение дисперсии, а на втором – из частотной зависимости оценок дисперсии получаем, например, ее максимальное значение и показатель. На рисунке представлены результаты аналогичной обработки спектров для автокатодов из различных углеродных волокон, т. е. зависимость показателя α от среднего эмиссионного тока.

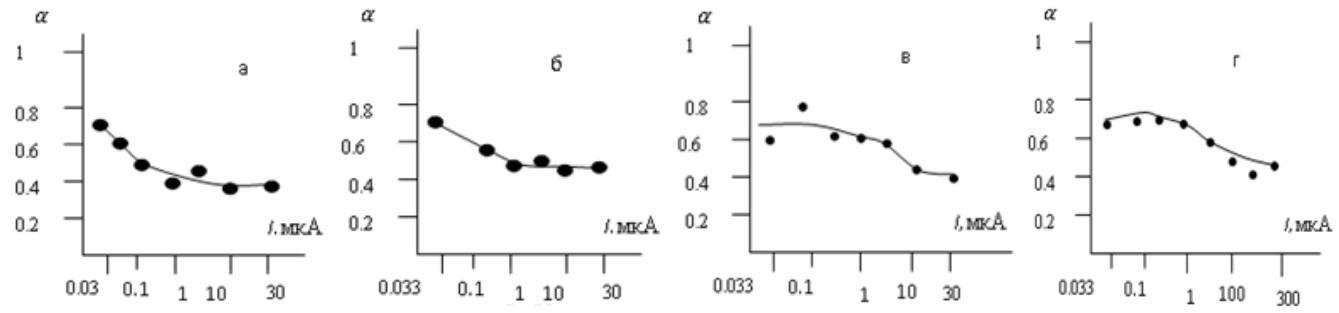


Рис. Экспериментальная зависимость величины α от среднего эмиссионного тока для оценок дисперсии:
а, б, в – полиакрилонитрильное волокно после линейной формовки длительностью 80, 60, 30 мин соответственно;
г – пучок полиакрилонитрильных волокон после 2 ч формовки

Присутствие на поверхности катодов остаточных адсорбированных атомов газа приводит к изменению в своей работе функции по сравнению с атомарно чистой поверхностью. В то же время, оксиды углерода, в отличие от металлов являются летучими. Следовательно, флуктуации работы выхода должны быть меньше, чем, например, металл АЭК. Для получения численных оценок данного механизма может быть использована квазистатическая модель взрывного шума. Предполагается, что ток эмиссии равен сумме токов N слабо взаимодействующих центров, с которой ток уменьшается экспоненциально со временем.

Считается, что моменты «включения» произвольные точки, а время релаксации распределены в широком диапазоне значений для конкретной удельной поверхности закона $g(\tau)$. Показано, что в случае равенства начальных значений для всех существующих эмиссионных центров, независимо от функции относительной дисперсии флуктуаций получается простое выражение (2):

$$\sigma^2 = \frac{1}{2N}, \qquad (2)$$

где N – среднее число эмитирующих центров.

Измеренная таким образом частотно-временные характеристики флуктуации тока эмиссии условно можно назвать спектрами нестабильности, хотя, строго говоря, методика их измерения отличается от традиционной методики спектрального анализа низкочастотных флуктуаций [5].

ЛИТЕРАТУРА

1. **Ван дер Зил А.** Шум (источники, описание, измерение). М.: Сов. радио. 1973. 228 с.
2. **Бахтизин Р.З., Гоц С.С.** Радиотехника и электроника. 1981. Т. XXVI. № 11. С. 2390–2397.
3. **Царев Б.М.** Расчет и конструирование электронных ламп. М.: Энергия. 1967. 670 с.
4. **Макуха В.И., Романов А.Д., Тишин Е.А.** Физические процессы в приборах электронный техники. М.: МФТИ. 1980. С. 19–20.
5. **Коган Ш.М.** УФН. 1989. Т. 145. № 2. С. 285–328.
6. **Шешин Е.П.** Структура поверхности и автоэмиссионные свойства углеродных материалов. М.: Издательство МФТИ. 2001. 288 с.

СТРУКТУРНОСОВЕРШЕННЫЙ ГРАФЕН НА SiC: ТЕХНОЛОГИЯ, СВОЙСТВА, ПРИБОРНЫЕ ПРИМЕНЕНИЯ

Лебедев А.А.[1, 2], Давыдов В.Ю.[1], Лебедев С.П.[1, 2], Смирнов А.Н.[1], Амельчук Д.Г.[1], Агринская Н.В.[1], Шахов М.А.[1]

[1]Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе РАН, Санкт-Петербург
[2]Санкт-Петербургский национальный исследовательский университет информационных технологий, механики и оптики, Санкт-Петербург

shura.lebe@mail.ioffe.ru

Одной из самых перспективных технологий синтеза графена, которая позволяет получать высококачественный материал и в тоже время может быть интегрирована в промышленное производство, является термодеструкция поверхности подложек карбида кремния (SiC) [1, 2]. В настоящей работе представлены результаты исследований структурных свойств графеновых пленок, выращенных на подложках карбида кремния политипов 6*H*-SiC и 4*H*-SiC с использованием метода термического разложения поверхности кристалла. Приводятся также результаты исследований транспортных свойств полученных пленок и параметры сформированных на их основе газовых и биосенсоров.

Формирование графена осуществлялось на высокоомных подложках карбида кремния с целью исключения влияние проводимости подложки при проведении транспортных измерений. Синтез осуществлялся в вакууме и в среде инертного газа (Ar). Перед ростом графена проводилось сублимационное травление SiC для удаления дефектного слоя с поверхности. Различие технологий получения графена на SiC в вакууме и в аргоне не ограничивается только использованием разной среды роста. Различаются также температура роста и ориентация поверхности подложки, на которой идет формирование графена. При росте в вакууме применялись следующие технологические параметры: остаточное давление в камере 10^{-6} Torr, температура роста 1400–1500 °C, время роста 15 min. При этом для роста графена использовалась *C*-грань (ориентация поверхности – $(000\bar{1})$) подложки SiC. При росте в среде аргона температура роста была увеличена до 1800–1850 °C, время роста составило 10 min, давление аргона в ростовой камере 760 Torr, а сам рост осуществлялся на Si-грани (ориентация поверхности – (0001)) подложки. Изменение технологических параметров обусловлено изменением кинетики роста вследствие частичного подавления аргоном сублимации компонентов карбида кремния с поверхности подложки. Благодаря этому появилась возможность использовать более термически стабильную Si-грань подложки SiC, что в свою очередь привело к снижению скорости роста графена и позволило получать однородные монослойные графеновые пленки [2].

На рис. 1 представлены массивы спектров КРС пленок графена, выращенных методом термодеструкции политипа 4*H*-SiC в вакууме и в среде аргона. Спектры были измерены на площади образцов размером 12.5×12.5 μm. Значения ширины на половине высоты (*FWHM*) фононных линий *G* и 2*D* позволяют оценить структурное совершенство двух пленок. Существенно большие значения $FWHM_G$ (30–32 $см^{-1}$) для пленки, выращенной в вакууме, чем $FWHM_G$ (15–16 $см^{-1}$) для пленки, выращенной в аргоне, указывают на более низкое структурное совершенство первого образца. Об этом же свидетельствует величина отношения интегральных интенсивностей линий *D* и *G* (I_D/I_G), используемая для количественной оценки степени дефектности графена. Максимум распределения отношения I_D/I_G для пленки, выращенной в вакууме, находится вблизи величины 0.5, что соответствует значению концентрации дефектов в кристаллической решетке $N_d \sim 5\cdot10^{11}$ $см^{-2}$. В то же время для пленки, выращенной в среде аргона, этот параметр существенно ниже ~0.08, а значит, ниже и концентрация дефектов в кристаллической решетке $N_d < 10^{10}$ $см^{-2}$ [3]. Было также установлено, что линия 2*D* в большинстве спектров для пленки, выращенной в среде аргона, имеет симметричный вид и хорошо аппроксимируется одиночным контуром Лоренца, что является признаком однослойного графена.

Толщина графеновой пленки, полученной методом термодеструкции в вакууме на *C*-грани, оценивается в 7–9 монослоев.

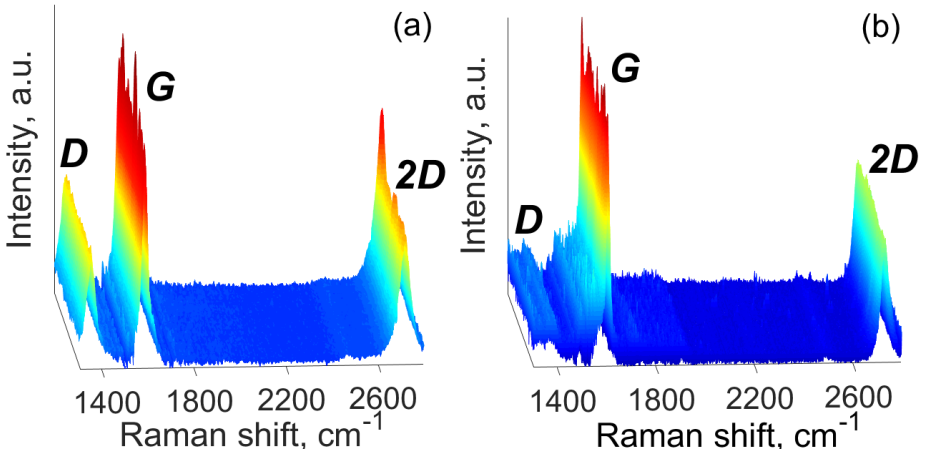


Рис. 1. Массивы спектров КРС образцов графена, выращенных в вакууме (a) и в среде аргона (b). Спектр подложки 4*H*-SiC вычтен из исходных спектров

В целом образцы, выращенные в среде аргона на Si-грани SiC на конечном этапе оптимизации технологических параметров, можно характеризовать как высококачественный монослойный графен.

Было проведено исследование транспортных свойств пленок графена выращенных в среде аргона методом эффекта Холла. Топология требуемых структур была создана с применением стандартной процедуры фотолитографии с использованием специально разработанного комплекта фотошаблонов. Максимальные подвижности электронов достигли значения 6000 см/(В·с) для концентрации носителей $7\cdot10^{11}$–$1\cdot10^{12}$ см$^{-2}$, что близко к теоретически рассчитанным величинам при $T = 300$ K для графена с собственной проводимостью, выращенного на Si-грани SiC.

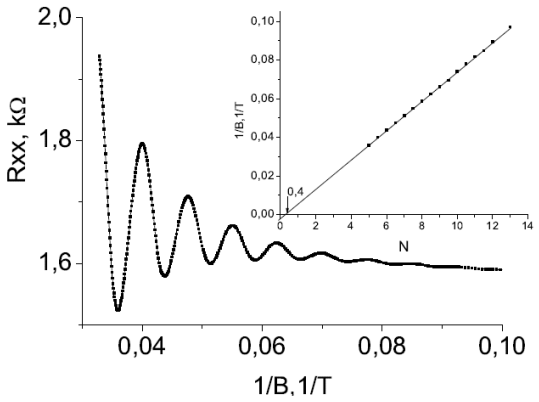


Рис. 2. Кривая магнетосопротивления в масштабе обратного магнитного поля, полученная вычетом фонового МС (полином второго порядка). На вставке – номера уровней Ландау как функция положения максимумов (полуцелые номера) и минимумов (целые номера) для осцилляций Шубникова де Гааза, наблюдаемых в сильных магнитных полях

Для концентрации $1{,}3\cdot10^{13}$ см$^{-2}$ величина подвижности электронов в исследуемом графене составила $\mu = 300$–400 см^2/(В·с). В таких образцах в слабых магнитных полях и при низких температурах в магнетосопротивлении (МС) системы графен/SiC наблюдалась слабая локализация. При повышении температуры в магнетосопротивлении впервые наблюдался переход от слабой локализации к слабой антилокализации (последняя является проявлением изоспина в графене). Насколько нам известно, такое поведение наблюдается впервые для графена на SiC.

Этот эффект был предсказан для графена, сильно связанного с подложкой с пространственным масштабом рассеивателей сравнимым с атомным. При измерениях в области низких температур (4,2 К) и при сильных магнитных полях до 30 Тл, наблюдалась четко выраженная картина осцилляций Шубникова де Гааза (рис. 2), которая демонстрирует проявление фазы Берри. Данные эффекты характерны для графена и слабо чувствительны к дефектам на подложке.

Таким образом, структурные, электронные и транспортные свойства выращенного графена оказались сравнимы с параметрами лучших мировых образцов, изготовленных сублимацией, что открыло возможность его использования для создания электронных приборов нового поколения. На основе системы графен/SiC был изготовлен прототип твердотельного газового сенсора с рекордной чувствительностью к концентрации молекул NO_2: не хуже 2 ppb (две частицы на миллиард) [4]. Такая чувствительность сенсора достаточна для мониторинга окружающей среды. Были выполнены работы по изготовлению и тестированию биосенсора на основе графена для регистрации белковых молекул. Для проверки работоспособности биосенсора была выбрана иммунохимическая система, состоящая из флуоресцеина и связывающих его моноклональных антител. Была обнаружена чувствительность датчика к концентрации флуоресцеина на уровне 1–10 нг/мл и к концентрации конъюгата бычьего сывороточного альбумина с флуоресцеином (F-BSA-5) на уровне 1–5 нг/мл, что указывает на перспективность созданного сенсора для ранней диагностики различных заболеваний [5].

В заключении можно сделать вывод о перспективности применения карбида кремния для получения эпитаксиального монослойного графена большой площади с высокой подвижностью электронов. Данные пленки могут найти применение в качестве основы компонентной базы активно развивающейся наноэлектроники.

Тезисы подготовлены при финансовой поддержке Министерства образования и науки Российской Федерации (Соглашение № 14.575.21.0148, уникальный номер проекта RFMEFI57517X0148).

ЛИТЕРАТУРА

1. **Virojanadara C., Syväjarvi M., Yakimova R. et al.** Phys. Rev. B. 2010. V. 78. P. 245403.
2. **Давыдов В.Ю., Усачёв Д.Ю., Лебедев С.П. и др.** ФТП. 2017. Т. 51. № 8. С. 1116–1124.
3. **Beams R., Cançado L.G., Novotny L.J.** Phys.: Condens. Matter. 2015. V. 27. P. 083002.
4. **Novikov S., Lebedeva N., Satrapinski A. et al.** Sensors and Actuators B: Chemical. 2016. V. 236. P. 1054–1060.
5. **Лебедев А.А., Давыдов В.Ю., Новиков С.В.** ПЖТФ. 2016. Т. 42. № 14. С. 28–35.

СОЗДАНИЕ СИСТЕМЫ ТЕПЛООТВОДА В КОРПУСНЫХ ТОНКОСТЕННЫХ КОНСТРУКЦИЯХ ИЗ УГЛЕПЛАСТИКА

Лештаев А.И.

АО «Научно-исследовательский институт конструкционных материалов на основе графита «НИИграфит», Москва

aleshtaev@niigrafit.org

Постановка проблемы

В связи с тем, что происходит постепенное замещение изделий из металлов на более легкие, коррозионно- и химически-стойкие композитные материалы, которые находят широкое применение в различных отраслях промышленности, а также происходит рост потребностей по обработке информации и расчетов, совершенствуется вычислительная техника, которая, в свою очередь, выделяет достаточно большое количество тепла, поэтому необходимо, разработать композитный материал, в перспективе, без использования внедренных металлоконструкций, который будет иметь коэффициент теплопроводности в десятки раз больше пластиков. Данная проблема по теплоотводу в композитных материалах на основе углеродной матрицы растет, так как их теплопроводность значительно ниже, чем у металлов.

Цель работы

Создать систему теплоотведения в композитной матрице, которая позволит без значительных ухудшений физико-механических характеристик ПКМ обеспечить необходимый теплоотвод, посредством движения охлаждающей жидкости по сформированным каналам внутри композитной матрицы с возможностью вариации диаметра каналов.

Теоретические наработки

Были проанализированы Российские и зарубежные источники информации, из которых можно выделить два основных механизма способствующие увеличения коэффициента теплопроводности композитного материала:

1. Внедрение металлоконструкции: металлических нитей, пластин, гранул и т. д.
2. Внедрение углеродных наполнителей: ориентированных углеродных волокон, нанотрубок.

Выбраны наиболее подходящие методы для решения проблемы по теплообмену в композитной матрице. Можно выделить несколько основных механизмов изготовления композитной матрицы, способствующих увеличению коэффициента теплопроводности материала:

1. Заключение анизотропного углерода в герметизирующий материал, который увеличивает прочность устройства, содержащего анизотропный углерод. Герметизирующий материал может быть полиимидом или эпоксидной смолой, или полиакрилатом или полиуретаном, или сложным полиэфиром или другим подходящим полимером.
2. Внедрение в сотовую конструкцию углеродных волокон на основе пека, обладающих высокой удельной теплопроводностью. Наряду с повышением удельной теплопроводности углеродные волокна на основе пека используются для обеспечения контролируемой по направлению теплопроводности через сотовую конструкцию.

Учитывая все преимущества и недостатки уже имеющихся методов, предлагается создать композитный материал, содержащий полые каналы, которые позволят циркулировать охлаждающей жидкости внутри композитной матрицы.

Имеется несколько путей решения задачи по созданию каналов в композитной матрице:

1. Формирование каналов по средству механической обработки с помощью 3-х координатного фрезерного станка уже сформованного композитного материала.
2. Формирование каналов на этапе подготовки к формованию композитного материала.

Формирование каналов по средству фрезеровки уже сформованного композитного материала приводит к разделению на две части дальнейшего композита, следовательно, необходимо сформовать две пластины композитного материала, на одну из них нанести по средству механической обработки каналы, затем склеить их между собой, что повлечет за собой ухудшение физико-механических характеристик материала из-за разрезания основных армирующих нитей наполнителя и увеличения шероховатости поверхности, а также приведет к неоднородности материала на месте склейки двух пластин, что повлечет за собой разрушение материала при нагрузке и вибрациях. Трудоемкость изготовления изделия увеличится, что не целесообразно.

Формирование каналов на этапе подготовки к формованию композитного материала позволяет избежать вышеизложенных проблем. Изготовление формообразующей для формирования каналов происходит до формования композитного материала. Формообразующую необходимо уложить на первую часть заранее раскроенного наполнителя уложенные, ориентируя ее так, чтобы концы формирующей выходили за пределы раскроенного наполнителя, затем необходимо накрыть второй частью.

Имеется еще несколько задач, требующих решения:

1. Подбор охлаждающего агента.
2. Подбор материала формообразующей для формирования каналов в ПКМ.

Необходимо подобрать охлаждающий агент, который не будет во время эксплуатации проникать в поры материала, будет обдать большим рабочим диапазоном температур от −30 °С до +80 °С и иметь коэффициент теплопроводности не менее 9 Вт/м·К. Газ хладагент, а именно фреон имеет высокий коэффициент теплопроводности в отличие от жидкостей, но сжиженные газы необходимо закачивать внутрь ПКМ под давлением, что повлечет за собой дополнительную нагрузку на стенки каналов. Жидкость имеет коэффициент теплопроводности ниже, чем у хладагента, чтобы улучшить теплообмен необходимо сделать принудительную циркуляцию жидкости по каналам внутри материала. В качестве охлаждающей жидкости планируется использовать органические водные растворы в частности – водно-гликолевая смесь. В отличие от неорганических водных растворов солей, водно-гликолевые смеси не будут осаждаться на стенках каналов, тем самым не затруднят прохождения жидкости при долгосрочной эксплуатации изделия.

Сложность подбора материала формообразующей заключается в идее формирования каналов, предполагается изготовить формообразующую, заложить в подготовленный наполнитель, сформовать ПКМ и извлечь формообразующую из материала. В качестве материала для формообразующей предполагается использовать низкоплавкие пластики (полипропилен, полиэтилен). Необходимо загрузить (полипропилен, полиэтилен) в термопласт автомат или экструдер и пропустить через фильеру нужного диаметра предварительно установив после фильеры оснастку под форму, диаметр и размер дальнейших каналов. Формообразующая каналов во время формовки ПКМ при температуре полимеризации связующего расплавится и испариться в полость вакуумного пакета, тем самым сформируются каналы.

Выводы

Особенность данного метода заключается в том, чтобы создать систему активного теплоотвода, посредством принудительного движения жидкости по сформированным каналам. При этом необходимо добиться коэффициента теплопроводности приближенного к коэффициенту теплопроводности ПКМ с внедренными в него металлоконструкциями, максимально сохранить целостность и однородность материала, его физико-механические характеристики, сократить использование металлоконструкций в ПКМ, которые через треть предполагаемого срока эксплуатации композитного изделия корродируют и окисляются, создавая неоднородность композитного материала, что влечет за собой снижение физико-механических характеристик и теплопроводности. Также в данной работе предполагается не использовать дорогостоящие наноматериалы, при внедрении которых необходимо соблюдать высокую точность распределения в материале, что приводит к затратам по времени изготовления композитного материала и сложностью исполнения, за счет этого снизить затраты на производство изделий.

НАНОГЛОБУЛЯРНЫЙ УГЛЕРОД КАК ПРЕДШЕСТВЕННИК В СИНТЕЗЕ ФУНКЦИОНАЛЬНЫХ КОМПОЗИЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ

Лихолобов В.А.

Институт проблем переработки углеводородов СО РАН, Омск

val@ihcp.ru

Наноструктурированные углеродные материалы – фуллерены, углеродные нанотрубки, нановолокна, нанолуковицы, наноалмазы – принадлежат к семейству так называемых углеродных наноматериалов. Эти материалы, в том или ином виде (например, фуллереновая сажа, наноалмазная шихта) уже находят применение в практике (например, для усиления эластомеров), показывая свою эффективность. Давно и широко в технике под названием «углеродная чернь», «сажа», «технический углерод» применяется материал, для которого, принимая во внимание строение его частиц, недавно было введено название «наноглобулярный».

В данной лекции рассмотрены научные и прикладные аспекты получения и применения этого углеродного материала как предшественника в синтезе функциональных композиционных материалов.

В течение последнего десятилетия были выполнены исследования закономерностей формирования углеродных наноглобул при их получении в газовой фазе из углеводородов. С применением современных методов исследования (HREM, SEM, IRS, XPS, XRD, NMR MAS и др.) были изучены «внутреннее» строение углеродной наноглобулы и структура их агрегатов.

Было установлено, что углеродная наноглобула состоит из трех частей: центральной части, построенной из сферического «комка» фуллереноподобного углерода, среднего, наиболее протяженного слоя слабоупорядоченного графитоподобного углерода и периферийного слоя частично упорядоченного графитоподобного углерода.

Полученные данные легли в основу технологии получения марок наноглобулярного (технического) углерода для областей применения, где требуется высокая однородность строения его частиц на всех уровнях (размеры наноглобулы, форма агрегатов, физикохимия поверхности и т. п.). К таким областям относятся пигменты, компоненты для создания электропроводящих эластомеров, а также специальные области применения. В эти же годы были развиты исследования по получению новых видов материалов из наноглобулярного углерода путем «переделки» его глобул: а) поверхностным или объемным модифицированием, б) воздействием мощных источников энергии.

С использованием этих подходов получены новые функциональные материалы для решения задач защиты природы и здоровья человека, освоения Арктики, получения и хранения электрической энергии, создания эффективных катализаторов органического синтеза и квалифицированной переработки органических веществ.

Путем введения в межглобулярное пространство графитоподобного углерода с последующим удалением (окислительная обработка) аморфного углерода были получены углерод-углеродные композиционные материалы, показавшие высокую эффективность сорбционных процессов выделения или рекуперации ценных органических веществ, а также для создания природоохранных технологий, в частности, для очистки почв от загрязнений нефтью. Другим направлением применения наноглобулярного углерода является использование его при синтезе гетерокриогелей для создания противофильтрационных экранов, а также при синтезе углеродных аэрогелей как материалов для получения морозостойких теплоизоляторов.

Путем модификации поверхности углеродного композиционного материала биоорганическими соединениями можно получить функционализированные углеродные сорбенты для охраны здоровья человека. За счет «настроенной» пористой структуры и высокой избирательности привитого биолиганда такие сорбенты могут проводить сорбцию из биологических сред соединений белковой природы по рецепторному механизму, пролонгировать

действие по отношению к патогену локально адсорбированной «ловушки» или «яда» или «нейтрализовать» действие патогена за счет его «блокировки» в поре при сорбции на привитом биолиганде.

Новым, только начавшим свое развитие, направлением применения наноглобулярного углерода является получение из него углеродных материалов, сочетающих в себе высокую поверхность и электропроводность, сохраняя при этом глобулярную структуру. Это достигается путем обработки исходного материала высокоэнергетическим облучением (электронами, фотонами), при действии которых внутренняя аморфная часть глобулы графитизируется, при этом в глобуле появляются внутренние полости, размер и форма которых зависит от размера глобулы вида и энергии облучающего пучка. Показано, что такие материалы могут быть перспективными для использования их в изготовлении электродов для супераккумуляторов и суперконденсаторов, а также металл-углеродных композиционных материалов различных применений.

КАРБОНАТНЫЙ АВТОКАТОД

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

Московский физико-технический институт (государственный университет), Долгопрудный

ggle.org@gmail.com

Доклад посвящен исследованию эмиссионных свойств чистой поверхности карбонатного автокатода [1] в условиях высокого вакуума 2–3 10^{-8} Торр и малых токоотборов – до ~1 мкА. Исследование проводилось в технологической камере УСУ-6, в которой был собран электронный проектор с возможностью подогрева автокатода под высоким напряжением.

Для косвенного подогрева катода использовался тарированный серийный катодно-подогревной узел с вольфрамовым нагревателем, покрытым алундом. На эмиссионном торце узла дополнительно устанавливалась трубочка из нержавеющей стали Ø1,5 мм, в которую помещалась капелька аквадага, а затем устанавливался исследуемый катод размерами 1,2×1,2×2,5 мм.

Измерения градуировочной зависимости $I_H - t_K$ (ток накала – температура катода) проводились на идентичном катоде с помощью хромель-копелевой термопары в условиях высокого вакуума. Чистота эмиссионной поверхности и стабильность эмиссии контролировались визуально по эмиссионной картине на экране проектора и характеру изменений автоэмиссионного тока при измерениях вольт-амперных характеристик (ВАХ) полного тока. На протяжении всего исследования эмиссионная картина поддерживалась неизменной, что достигалось дополнительными прогревами автокатода в течение 5–10 минут при температуре 660 °С.

Измерения ВАХ полного тока автокатода проводились при различных температурах подогрева 530, 560, 590, 610 и 660 °С и токах эмиссии до ~1 мкА, выше которых эмиссия становилась нестабильной. Полученные ВАХ в координатах Фаулера–Нордгейма наряду с наклонными обладали и вертикальными участками самопроизвольного роста и падения тока эмиссии при постоянном напряжении, образующими петлю гистерезиса (рис.).

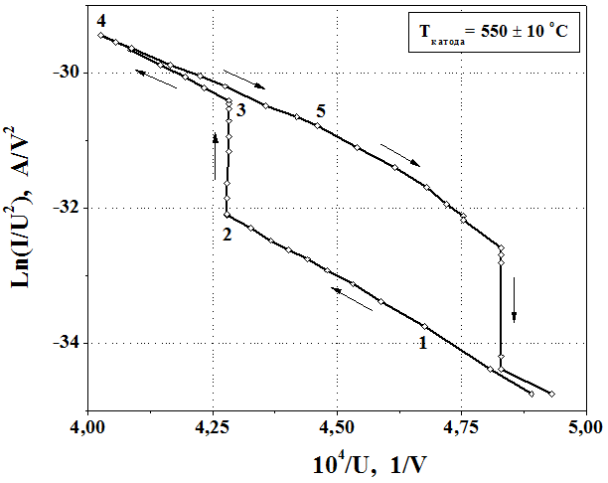


Рис. Вольт-амперная характеристика карбонатного автокатода

При температурах 530–590 °С вертикальные участки самопроизвольного роста тока ВАХ начинались при токах эмиссии 50–80 нА, при температуре 610 °С – 200–250 нА, а при температуре 660 °С – 500 нА, т. е. с увеличением температуры автокатода величина тока начала его самопроизвольного роста так же увеличивалась, рост тока эмиссии на вертикальных участках ВАХ достигал 5-7-кратных значений. Вертикальные участки падения тока ВАХ при всех температурах подогрева в диапазоне 530–660 °С всегда начинались при токах около 50 нА и менее. Чем ниже была температура катода, тем дольше по времени происходило самопроизвольное падение тока и, наоборот, чем выше была температура подогрева, тем

самопроизвольное падение тока происходило быстрее. По окончании самопроизвольного падения тока эмиссия катода возвращалась к исходным значениям.

По изменению наклона прямолинейных участков ВАХ 3-4 и 4-5 по отношению к наклону участка 1-2 вычислено уменьшение работы выхода чистой эмиссионной поверхности карбонатного автокатода после самопроизвольного роста тока эмиссии, которое достигало 17,5 %.

Обнаруженный самопроизвольный рост тока эмиссии у карбонатного автокатода с чистой эмиссионной поверхностью регистрировался нами ранее в режиме сильноточной эмиссии без подогрева в условиях высокого технического вакуума [1]. Механизм самопроизвольного роста и падения тока эмиссии карбонатного автокатода обсуждается в рамках модели токовой активации оксидного катода [2].

ЛИТЕРАТУРА

1. **Лобанов С.В., Федоров И.А., Шешин Е.П. и др.** Нано- и микросистемная техника. 2017. Т. 19. № 1. С. 45–50.
2. **Никонов Б.П.** Оксидный катод. М.: Энергия. 1979. 240 с.

ЭЛЕКТРОЭРОЗИОННАЯ ИЗНОСОСТОЙКОСТЬ МЕТАЛЛИЧЕСКИХ КОМПОЗИЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ, АРМИРОВАННЫХ ЧАСТИЦАМИ СВЕРХУПРУГОГО ТВЕРДОГО УГЛЕРОДА

Лукина И.Н.[1], Дроздова Е.И.[1], Черногорова О.П.[1], Екимов Е.А.[2], Измайлов В.В.[3]

[1]Институт металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова РАН, Москва
[2]Институт физики высоких давлений им. Л.Ф. Верещагина РАН, Москва
[3]Тверской государственный технический университет, Тверь

lukina.i.n@yandex.ru

Надежность и эффективность электрокоммутирующих устройств в значительной мере определяется выбором электроконтактного материала в соответствии с условиями работы устройства. Во многих случаях эти условия таковы, что существенную, а иногда и решающую роль играют процессы электроэрозионного изнашивания. Электроэрозионное изнашивание обусловлено сложными теплофизическими и газодинамическими процессами, происходящими в межэлектродном промежутке и на рабочей поверхности контакт-деталей. Одним из самых распространенных электроконтактных материалов является электротехническая медь и композиции на ее основе. По величине критерия электроэрозионной стойкости материалов [1] медь превосходит такие электроконтактные материалы как серебро, хром, практически не уступает молибдену и проигрывает только вольфраму. Тем не менее, имеются резервы для повышения электроэрозионной износостойкости меди. Например, в композиционные порошковые материалы на медной основе вводят тугоплавкие компоненты в виде чистых металлов (молибден, вольфрам, хром) или их химических соединений (карбиды, бориды, силициды), а также углерод в различных фазовых состояниях.

Образцы КМ на медной основе, объемно армированные углеродными частицами, синтезировали из смеси порошков меди и 10 мас.% фуллеренов (C_{60+70}) под давлением 8 МПа при температуре 800 °С в виде таблеток диаметром 5 мм и высотой 2,5 мм. Коллапс фуллереновых молекул при нагреве под давлением приводит к образованию твердой сверхупругой углеродной фазы. Частицы армирующей углеродной фазы размером 3–100 мкм не создают каркаса в металлической матрице и расположены достаточно равномерно по объему материала (рис. 1).

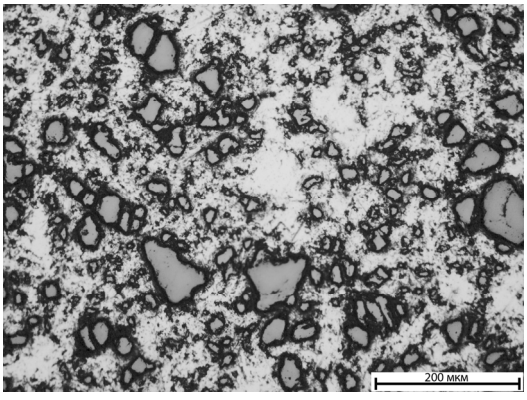


Рис. 1. Структура КМ на основе меди, армированного углеродными частицами

Синтезированные из фуллеренов армирующие углеродные частицы обладают уникальной комбинацией механических свойств: они имеют твердость и модуль индентирования 30–35 ГПа и 180–200 ГПа, соответственно, при степени упругого восстановления 80–83 %. Коэффициент трения КМ в 2 раза ниже, а износостойкость более чем в 60 раз выше по сравнению с характеристиками матричного металла.

Для оценки электроэрозионной износостойкости электроконтактного материала использовалась установка, описанная в [2]. Испытания проводили в режиме импульсного разряда с использованием емкостного накопителя энергии. Частота коммутаций (число циклов включение - выключение) составляла 0,33 Гц (20 коммутаций в минуту). На рис. 2 представлены фотографии следов воздействия импульсного разряда – кратеров на исследованных образцах КМ после завершения цикла испытаний в паре с вольфрамовым зондом. На фотографиях явно видны продукты эрозии и следы выбросов расплавленного металла.

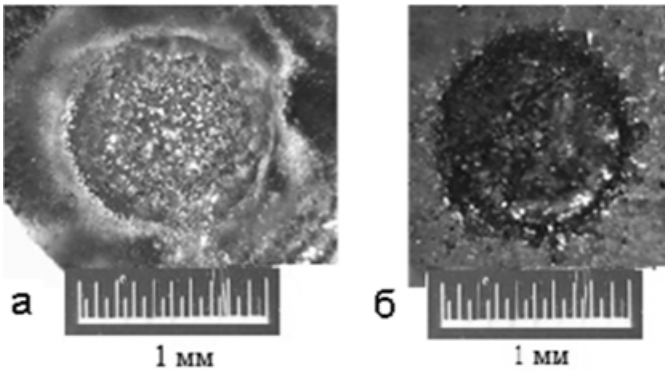


Рис. 2. Фотографии кратеров после электроэрозионного изнашивания: а – с продуктами эрозии; б – продукты эрозии

Характеристики электроэрозионной износостойкости исследованных материалов представлены в таблице, где I – среднее значение величины линейного износа (глубина кратера); $I_ц$ – среднее значение величины линейного износа за один цикл коммутации; I_q – среднее значение величины линейного износа в расчете на единицу заряда, прошедшего через контакт в момент коммутации. Для сравнения приведены также характеристики электроэрозионной износостойкости композиционных материалов на медной основе с добавлением мелкодисперсных алмазов [3]. В скобках указано массовое содержание алмазов.

Таблица

Характеристики электроэрозионной износостойкости КМ на основе меди и бронзы БрХ07

Характеристика	Бронза БрХ07	Исследованные КМ	Композиционные алмазосодержащие материалы	
			CuC (5)	*CuC* (10)
I, мм	0,353	0,110		
$I_ц$, мкм/цикл	3,53	1,10	1,3	1,0
I_q, мкм/Кл	53,5	16,6	19,7	15,2

Результаты испытаний показывают, что электроэрозионная износостойкость КМ более чем в 3 раза выше, чем у такого распространенного материала для сильноточных электрических контактов, как бронза БрХ07, при этом износостойкость исследованных материалов на медной основе, содержащих сверхупругий твердый углерод, близка к износостойкости образцов на медной основе, содержащих углерод в виде мелкодисперсных алмазов.

ЛИТЕРАТУРА

1. **Буткевич Г.В., Белкин Г.С., Ведешенков Н.А., Жаворонков М.А.** Электрическая эрозия сильноточных контактов и электродов. М.: Энергия. 1978. 256 с.
2. **Измайлов В.В. Новоселова М.В.** Патент РФ № 2265862. 2005.
3. **Измайлов В.В., Новоселова М.В., Левыкин Д.А.** Межвуз. сб. науч. тр. «Механика и физика процессов на поверхности и в контакте твердых тел, деталей технологического и энергетического оборудования». Тверь: ТГТУ. 2009. Вып. 2. С. 131–135.

ИМПУЛЬСНОЕ КОМПАКТИРОВАНИЕ ПОРОШКОВЫХ КОМПОЗИЦИЙ МЕТАЛЛ-УЛЬТРАДИСПЕРСНЫЙ АЛМАЗ

Лученок А.Р., Судник Л.В., Смирнов Г.В., Киршина Н.В., Ткачук В.С.

Обособленное хозрасчетное структурное подразделение «Научно-исследовательский институт импульсных процессов с опытным производством» ГНУ «Институт порошковой металлургии», Минск, Беларусь

impuls@bn.by, alar@tut.by

Ультрадисперсный алмаз детонационного синтеза (УДА) эффективно используют как компонент композиционных материалов мишеней для создания износостойких и жаростойких покрытий методами вакуумного напыления. Исследование морфологии поверхности покрытий на основе никеля и хрома показали, что введение даже 1–5 % УДА в материал мишени для распыления вызывает измельчение зерненной структуры и снижение пористости покрытия, что благоприятно влияет на потребительские свойства изделий.

Существенные особенности имеет технология изготовления мишеней для вакуумного распыления из композиционной нано порошковой шихты металл-УДА и порошков УДА.

Процессы традиционной порошковой металлургии, включающие операции прессования и последующего спекания, как правило, приводят к частичной или полной деструкции УДА в процессе спекания.

Перспективным методом получения изделий из порошков является метод импульсного компактирования с использованием энергии бризантных взрывчатых веществ. Практическое применение импульсного воздействия позволяет получать изделия из различных порошков высокой (до 99 %) плотности. Схема импульсного компактирования приведена на рис. 1.

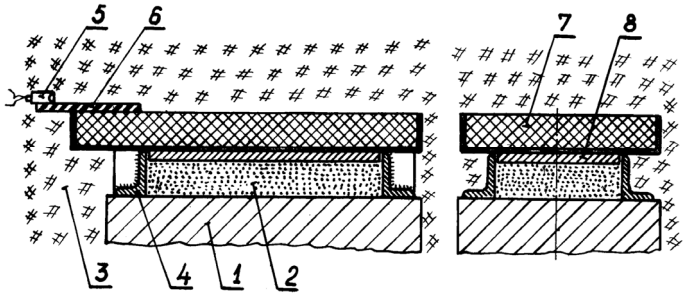


Рис. 1. Схема импульсного компактирования порошков:
1 – основание; *2* – нагружаемый порошок; *3* – грунт; *4* – формообразующая рамка; *5* – электродетонатор; *6* – детонирующий шнур; *7* – заряд взрывчатого вещества; *8* – метаемая пластина-пуансон

Порошок УДА представляет собой полидисперсную композицию со сферическими частицами размером 30–900 нм, и размером единичного кристалла 4–6 нм. Удельная поверхность порошка УДА достигает 250–300 $м^2$/г. Объем пор – 0,84 $см^3$/г [1]. Поэтому порошки УДА обладают значительной адсорбционной способностью. На рис. 2 приведена сканограмма порошка УДА.

При импульсном компактировании, сопровождающимся сильным разогревом материала [2] и расширением адсорбированных на поверхности частиц УДА веществ, как правило, происходит трещинообразование и разрушение спрессованного изделия.

Предложена технология получения материалов мишеней, включающая импульсное гранулирование [3], вакуумную дегазацию полученных гранул и последующее компактирование гранулированного материала. В качестве БВВ для импульсного гранулирования и компактирования изделий было использовано взрывчатое вещество аммонит № 6ЖВ со скоростью детонации порядка 4000 м/с.

На рис. 3 приведена сканограмма поверхности излома прессовки из порошка УДА.

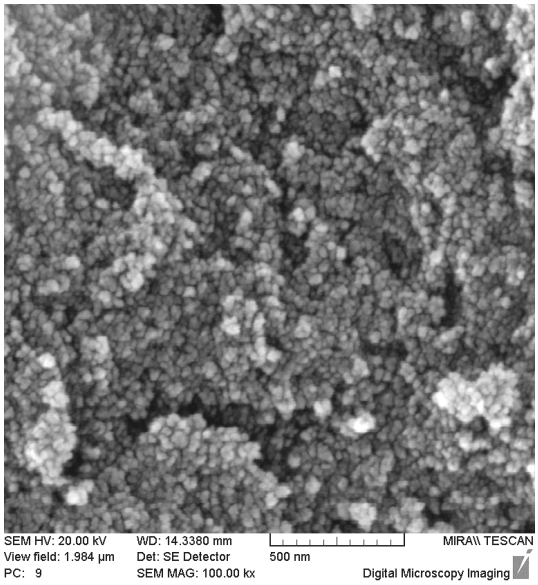


Рис. 2. Сканограмма исходного порошка УДА

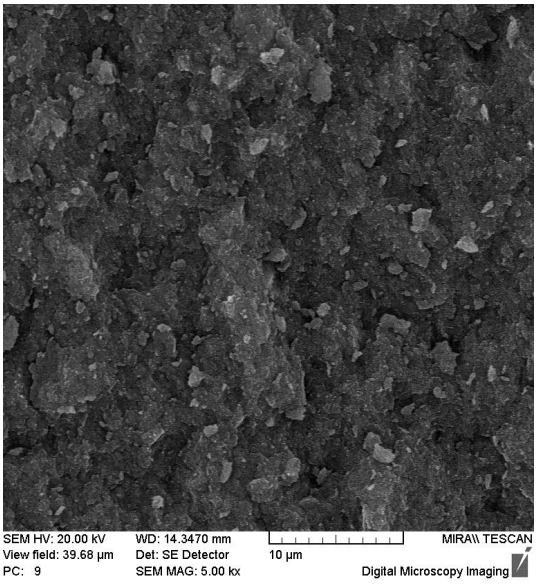


Рис. 3. Сканограмма поверхности излома прессовки из порошка УДА

С использованием данной технологии получены мишени для вакуумного распыления из порошков УДА и композиций Cr + 5 % УДА; Ni + 5 % УДА; TiAl + 3 % УДА и др. диаметром 80–100 мм с относительной плотностью порядка 83–88 %.

За счет высоких давлений, развиваемых в процессе импульсного воздействия и сдвиговых деформаций обеспечивается высокая прочность межчастичных связей и возможность исключения операции спекания прессовок.

На рис. 4 приведена фотография мишени никель-УДА диаметром 80 мм после импульсного прессования и механической обработки.



Рис. 4. Мишень никель + 5 % УДА

ЛИТЕРАТУРА

1. **Долматов В.Ю.** Успехи химии. 2001. Т. 7. Вып. 7. С. 687–708.
2. **Пикус И.М., Роман О.В.** ФГВ. 1974. № 5. С. 782–783.
3. **Ильющенко А.Ф., Лученок А.Р., Лученок А.А. и др.** Пат. № 13614 Республика Беларусь. Способ получения поликомпонентных гранул из разнородных порошков. 2010.

О БАРИЧЕСКИХ СВОЙСТВАХ ИЗОТОПНО-ЧИСТЫХ АЛМАЗОВ ИЗ ^{12}C И ^{13}C

Магомедов М.Н.

Институт проблем геотермии Дагестанского научного центра РАН, Махачкала

mahmag4@mail.ru

В последнее время были разработаны методы получения моноизотопных алмазов [1, 2]. Однако изменение свойств изотопно-чистых алмазов при сжатии исследовано крайне мало. В данной работе получены уравнение состояния, и барические зависимости термодинамических свойств для моноизотопных алмазов с массой атома $m = 12$ a.m.u. и $m = 13$ a.m.u. При расчетах использовался метод, предложенный в работе [3], где межатомное взаимодействие в алмазе описывается парным потенциалом Ми–Леннард–Джонса:

$$\varphi(r) = \frac{D}{(b-a)}\left[a\left(\frac{r_o}{r}\right)^b - b\left(\frac{r_o}{r}\right)^a\right]. \qquad (1)$$

Здесь D и r_o – глубина и координата минимума потенциала, $b > a > 1$ – численные параметры. Для алмаза с природным изотопным составом $^{nat}C = {}^{12.01}C$, (поэтому мы считаем его практически моноизотопным по ^{12}C) было получено [3] (здесь k_B – постоянная Больцмана):

$$r_o = 0.1545\,\text{nm}, \quad D/k_B = 97821.72\,\text{K}, \quad a = 2.05, \quad b = 3.79. \qquad (2)$$

Уравнение состояния и барические зависимости термодинамических свойств для алмаза из ^{nat}C были рассчитаны в [3], где было получено хорошее согласие с экспериментальными данными.

Известно, что при переходе от алмаза из ^{12}C к алмазу из ^{13}C расстояние между центрами ближайших атомов ($c = [6k_p\,V/(\pi\,N_A)]^{1/3}$) уменьшается [1, 4–6], а модуль упругости ($B = -[\partial P/\partial \ln(V)]_T$) возрастает [2, 4, 6, 7]:

$$c^* = \frac{c(^{13}C)}{c(^{12}C)} = 1 - \Delta_C, \quad B^* = \frac{B(^{13}C)}{B(^{12}C)} = 1 + \Delta_B, \qquad (3)$$

где V – молярный объем, N_A – число Авогадро, k_p – коэффициент упаковки структуры кристалла, Δ_C и Δ_B – относительные изотопные смещения для параметра решетки и для модуля упругости.

Параметры потенциала (1) при переходе от ^{12}C к ^{13}C также изменяются в соответствии с (3). Так как у алмаза энергия химической связи много больше энергии «нулевых колебаний» атомов, то степени потенциала (1) с хорошей точностью определяются из соотношений [4]:

$$b = 6\gamma_0 - 2, \quad a = 3[B'(P)_0 - 2] - b, \qquad (4)$$

где $\gamma = -[\partial \ln(\Theta)/\partial \ln(V)]_T$ – первый параметр Грюнайзена, $B'(P) = (\partial B/\partial P)_T$ – производная изотермического модуля упругости по давлению. Индекс "0" в (4) означает, что данная величина определена при нулевых значениях температуры и давления: $T = 0$ K и $P = 0$. Как показали экспериментальные исследования в [2] и наши расчеты, значения γ_0 и $B'(P)_0$ практически не меняются при переходе от алмаза из ^{12}C к алмазу из ^{13}C. Поэтому степени потенциала (1) a и b можно считать независимыми от массы изотопа.

Глубина парного потенциала (1) для упругих (обратимых) деформаций алмаза определяется из модуля упругости и молярного объема при $T = 0$ K и $P = 0$ [4, 8–10]:

$$D_b = \frac{18 B_0 V_0}{k_n a b N_A} = D_s + \Delta D, \qquad (5)$$

где k_n – первое координационное число (для алмаза $k_n = 4$ и $k_p = 0.3401$), D_s – глубина парного межатомного для пластической (необратимой) деформации алмаза, которая определяется из энергии сублимации: $D_b/D_s = 8.43$ eV/3.68 eV = 2.29.

По результатам экспериментов, проведенных при температурах ниже температуры Дебая (Θ), были получены следующие оценки: $\Delta_C = 1.5 \cdot 10^{-4}$ [1, 5] и $\Delta_B = 1.5 \cdot 10^{-3}$ [6]. Поэтому, исходя из (3) и (5), в [4, 8–10] для относительного изменения параметров потенциала (1) было принято:

$$r_o^* = \frac{r_o(^{13}\mathrm{C})}{r_o(^{12}\mathrm{C})} = 1 - \Delta_C = 0.99985, \quad D^* = \frac{D(^{13}\mathrm{C})}{D(^{12}\mathrm{C})} = (1+\Delta_B)(1-\Delta_C)^3 = 1.00105. \qquad (6)$$

Однако, как было указано в [2], точность измерения модуля упругости алмаза не превышает 3 %, что не позволяет надежно определить не только величину Δ_B, но даже ее знак. В связи с этим в данной работе для оценки Δ_B были использованы результаты измерений отношения рамановских частот в изотопно-чистых алмазах, которые были проведены в [2].

Как было показано в [4] температура Дебая (Θ) при $T = 0$ K и $P = 0$ (т. е. при $c \approx r_o$) имеет следующую изотопную зависимость (здесь учтено, что у алмаза энергия парной межатомной связи много больше энергии «нулевых колебаний» атомов):

$$\Theta_0^* = \frac{\Theta_0(^{13}C)}{\Theta_0(^{12}C)} \cong \left[\frac{D^*}{(r_0^*)^2 m^*}\right]^{1/2} = \left[\frac{(1+\Delta_B)(1+\Delta_C)}{(1+\Delta_m)}\right]^{1/2}, \qquad (7)$$

где $m^* = 1 + \Delta m$, т. е. для алмаза $\Delta m = (13/12) - 1 = 0.0833$.

Как было указано в [4] величина Δ_B должна лежать в интервале: $3\Delta_C \le \Delta_B < \Delta_m + \Delta_C$. Тогда для алмаза, при использовании $\Delta_C = 1.5 \cdot 10^{-4}$, получим: $4.5 \cdot 10^{-4} \le \Delta_B < 0.08345$. Из этого условия видно, что величина Δ_B не может быть отрицательной, ибо энергия образования вакансии или самодиффузии не может уменьшаться при увеличении m в области $T >> \Theta_0$ и $P = 0$ [4].

В работе [2] для отношения рамановских частот в изотопно-чистых алмазах при $P = 0$ получено: $\nu_0(^{12}\mathrm{C})/\nu_0(^{13}\mathrm{C}) = 1.039$, что заметно отличается от классического значения: $\nu_0(^{12}\mathrm{C})/\nu_0(^{13}\mathrm{C}) = (m^*)^{1/2} = (13/12)^{1/2} = 1.040833$. Полагая, что соблюдается равенство: $\Theta_0(^{12}\mathrm{C})/\Theta_0(^{13}\mathrm{C}) = \nu_0(^{12}\mathrm{C})/\nu_0(^{13}\mathrm{C})$, из формулы (7) при $\Delta_C = 1.5 \cdot 10^{-4}$ получим: $\Delta_B = 3.68 \cdot 10^{-3}$.

Тогда, используя $\Delta_C = 1.5 \cdot 10^{-4}$ и $\Delta_B = 3.68 \cdot 10^{-3}$, вместо D^* из (6) получим:

$$D^* = \frac{D(^{13}\mathrm{C})}{D(^{12}\mathrm{C})} = (1+\Delta_B)(1-\Delta_C)^3 = 1.00323. \qquad (8)$$

Используя r_o^* из (6) и D^* из (8) для параметров потенциала (1) для алмаза из ^{13}C получим:

$$r_o = 0.15448\,\mathrm{nm}, \quad D/k_B = 98137.68\,\mathrm{K}, \quad a = 2.05, \quad b = 3.79. \qquad (9)$$

Используя метод, представленный в работе [3], нами были рассчитаны следующие свойства алмаза из ^{12}C и из ^{13}C: $P(V, T)$ – уравнение состояния, Θ – температура Дебая и $\Theta'(P) = (\partial\Theta/\partial P)_T$ – производная Θ по давлению вдоль изотермы, первый ($\gamma = -[\partial\ln(\Theta)/\partial\ln(V)]_T$), второй ($q = [\partial\ln(\gamma)/\partial\ln(V)]_T$) и третий ($z = -[\partial\ln(q)/\partial\ln(V)]_T$) параметры Грюнайзена, $B = -[\partial P/\partial\ln(V)]_T$ – изотермический модуль упругости и $B'(P) = (\partial B/\partial P)_T$, $\alpha_p = [\partial\ln(V)/\partial T]_P$ – коэффициент теплового объемного расширения и $\alpha_p'(P) = (\partial\alpha_p/\partial P)_T$, $C_v = \alpha_p \cdot B \cdot V/\gamma$ и $C_p = C_v(1 + \gamma\cdot\alpha_p\cdot T)$ – изохорная и изобарная теплоемкость, их производные по давлению: $C_v'(P) = (\partial C_v/\partial P)_T$ и $C_p'(P) = (\partial C_p/\partial P)_T$, произведение: $\alpha_p \cdot B = (\partial P/\partial T)_V$, σ – удельная (на единицу площади) поверхностная энергия грани (100), ее производные, как по температуре: $\sigma'(T) = (\partial\sigma/\partial T)_V$, так и по давлению: $\sigma'(P) = (\partial\sigma/\partial P)_T$.

Расчеты, выполненные при температуре $T = 300$ K для давлений от нуля до $P = 10000$ kbar = 10 Mbar = 1000 GPa = 1 TPa, показали следующее:

1. Зависимость $P(V)$ для алмаза из ^{13}C лежит чуть ниже, чем для алмаза из ^{12}C. Сравнение данной зависимости с экспериментальными оценками для алмаза из $^{12.01}$C было проведено нами в работе [4], поэтому здесь мы этого не делали. Расчеты показали, что при малых сжатиях ($V = 3.4$ cm^3/mol) смещение изотермы равно: $\Delta P = P(^{12}\mathrm{C}) - P(^{13}\mathrm{C}) = 3.6$ kbar. Это хорошо согласуется со значением, экспериментально полученным в [11] при малых сжатиях и $T = 300$ K: $\Delta P = 2.7 \pm 0.8 = 1.9 - 3.5$ kbar. Однако при уменьшении объема величина ΔP уменьшается. При $V = 2.5$ cm^3/mol было получено: $\Delta P = 0.3$ kbar. Таким образом, в линейном приближении для зависимости $\Delta P(P)$ можно принять: $\Delta P/[\mathrm{kbar}] = P(^{12}\mathrm{C}) - P(^{13}\mathrm{C}) = 3.6 - 13.285 \cdot 10^{-4}\, P/[\mathrm{kbar}]$.

2. Зависимости: $\Theta(P)$, $q(P)$, $z(P)$ возрастают с давлением, причем для алмаза из ^{13}C данные зависимости лежат ниже, чем для алмаза из ^{12}C. В работе K.C. Hass с соав. для алмаза из ^{13}C при $P = 0$ также было получено возрастание температуры Дебая до 2114 K (при $\Theta(^{12}\mathrm{C}) = 1860$ K) [6, 12]. Экспериментальных оценок q и z в литературе нет даже для алмаза из ^{nat}C при $P = 0$. Поэтому в расчетах часто полагают $q = 0$ [2].

3. Зависимости: $\gamma(P)$, $B'(P)$, $\alpha_p(P)$, $C_v(P)$, $C_p(P)$ и $\alpha_p(P)\cdot B(P)$ убывают с давлением, причем для алмаза из ^{13}C данные зависимости лежат выше, чем для алмаза из ^{12}C. Отметим, что изотопные зависимости для $\gamma(P)$ и $B'(P)$ очень слабые, что обосновывает сделанное здесь допущение о независимости параметров потенциала (1) a и b от массы изотопа. Например, при $P = 0$ получено: $B'(P) = 3.94783$ (для ^{13}C) и 3.94754 (для ^{12}C), т. е. $\Delta B' = 3 \cdot 10^{-4}$; при $P = 10000$ kbar получено: $B'(P) = 2.8557$ (для ^{13}C) и 2.8548 (для ^{12}C), т. е. $\Delta B' = 9 \cdot 10^{-4}$.

4. Зависимость $B(P)$ возрастает с давлением, как это было показано в [3]. Для алмаза из ^{13}C данная зависимость лежит выше (при данном P), чем для алмаза из ^{12}C, причем эта разница возрастает с ростом давления. При $P = 0$ получено: $\Delta B = B(^{13}\text{C}) - B(^{12}\text{C}) = 17$ kbar, а при $P = 10000$ kbar получено: $\Delta B = 30$ kbar. Поэтому в линейном приближении для зависимости $\Delta B(P)$ можно принять: $\Delta B/[\text{kbar}] = 17 + 1.3 \cdot 10^{-3}\, P/[\text{kbar}]$.

5. Зависимость $\Theta'(P)$ убывает с давлением, причем для алмаза из ^{13}C данная зависимость лежит ниже, чем для алмаза из ^{12}C.

6. Функции: $\alpha_p'(P)$, $\underline{C_v}'(P)$ и $C_p'(P)$ лежат в отрицательной области, и их абсолютные значения убывают с давлением, как это и было показано в [3]. Изотопной зависимости для данных функций не обнаружено.

7. Как было показано в [4, 10, 13], барическая зависимость удельной поверхностной энергии $\sigma(P)$ с ростом давления возрастает до максимума при $P_{\max}$, после чего уменьшается, переходя в отрицательную область. Удельная поверхностная энергия для алмаза из ^{13}C больше, чем для алмаза из ^{12}C, ибо при $P = 0$ выполняется [4, 10]: $\sigma_0(^{13}\text{C})/\sigma_0(^{12}\text{C}) \approx D^*/(r_o^*)^2$. Поэтому поверхность алмаза (как свободная, так и межкристаллитная) должна быть обогащена изотопом ^{12}C [10].

8. Зависимость $\sigma'(T)$ лежит в отрицательной области, ее абсолютное значение убывает с давлением, и при $P \to \infty$ имеем $\sigma'(T) \to -0$. Величина $|\sigma'(T)|$ для алмаза из ^{13}C больше, чем для алмаза из ^{12}C. Функция $\sigma'(T)$ определяет удельную (на атом) энтропию, обусловленную наличием поверхности площадью Σ в системе из N атомов, в виде [14]: $s_{sf} = -(\Sigma/N)(\partial\sigma/\partial T)_{c,\,N}$. Поэтому при наличии поверхности (как свободной, так и межкристаллитной) получим: $s_{sf}(^{13}\text{C}) > s_{sf}(^{12}\text{C})$, а при $P \to \infty$ имеем: $s_{sf}(^{13}\text{C})$ и $s_{sf}(^{12}\text{C}) \to 0$ при любом значении Σ/N.

9. Функция $\sigma'(P)$ убывает с давлением, переходя при $P_{\max}$ в отрицательную область, причем изотопной зависимости для данной функции на интервале $P = 0 - 10$ Mbar не обнаружено.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта № 16-03-00041_а и Программы Президиума РАН (программа № I.13).

ЛИТЕРАТУРА

1. **Каминский А.А., Ральченко В.Г., Ёнеда Х. и др.** Письма в ЖЭТФ. 2016. Т. 104. Вып. 5. С. 356–361.
2. **Энкович П.В., Бражкин В.В., Ляпин С.Г. и др.** ЖЭТФ. 2016. Т. 150. Вып. 3(9). С. 516–525.
3. **Магомедов М.Н.** Журнал технической физики. 2017. Т. 87. Вып. 5. С. 643–650.
4. **Магомедов М.Н.** Письма в Журнал технической физики. 2005. Т. 31. Вып. 9. С. 50–57.
5. **Yamanaka T., Morimoto S., Kanda H.** Physical Review B. 1994. V. 49. N 4. P. 9341–9343.
6. **Плеханов В.Г.** Успехи физических наук. 2003. Т. 173. Вып. 7. С. 711–738.
7. **Vogelgesang R., Ramdas A.K., Rodriguez S. et al.** Phys. Rev. B. 1996. V. 54. N 6. P. 3989–3999.
8. **Магомедов М.Н.** Письма в Журнал технической физики. 2006. Т. 32. Вып. 10. С. 40–49.
9. **Магомедов М.Н.** Теплофизика высоких температур. 2009. Т. 47. Вып. 3. С. 379–387.
10. **Магомедов М.Н.** Поверхность. Рентгеновские, синхротронные и нейтронные исследования. 2014. Вып. 2. С. 108–112.
11. **Gillet Ph., Fiquet G., Daniel I. et al.** Physical Review B. 1999. V. 60. N 21. P. 14660–14664.
12. **Hass K.C., Tamor M.A., Anthony T.R. et al.** Physical Review B. 1992. V. 45. N 13. P. 7171–7182.
13. **Магомедов М.Н.** Журнал технической физики. 2013. Т. 83. Вып. 12. С. 87–96.
14. **Магомедов М.Н.** Поверхность. Рентгеновские, синхротронные и нейтронные исследования. 2012. Вып. 1. С. 99–104.

О МЕТАЛЛИЗАЦИИ АЛМАЗА ПРИ СЖАТИИ ИЛИ РАСТЯЖЕНИИ

Магомедов М.Н.

Институт проблем геотермии Дагестанского научного центра РАН, Махачкала

mahmag4@mail.ru

Подгруппа углерода IVa, в которую входят C, Si, Ge, Sn и Pb уникальна по той причине, что именно в ней осуществляется переход от ковалентной связи к металлической по мере роста массы атома. Кроме того металлизация ковалентной связи в этих элементарных полупроводниках наблюдается при сжатии кристалла. Как видно из рис. 1, при изотермическом сжатии кристаллы Si, Ge и α-Sn претерпевают полиморфный фазовый переход (ФП), при котором структура алмаза преобразуется в структуру β-Sn. При этом ФП $\mathrm{cd} \rightarrow \mathrm{tin}$ межатомные связи преобразуются из ковалентного типа в металлический. Для Si, Ge и Sn барическая металлизация давно обнаружена [1], но для алмаза еще нет. И хотя было предложено много гипотез и оценок, указывающих на возможность ФП $\mathrm{cd} \rightarrow \mathrm{tin}$ для алмаза, вопрос о его барической металлизации открыт до сих пор. В данной работе, используя модель из [2, 3], предложен один из возможных вариантов объяснения природы барической металлизации ковалентной связи.

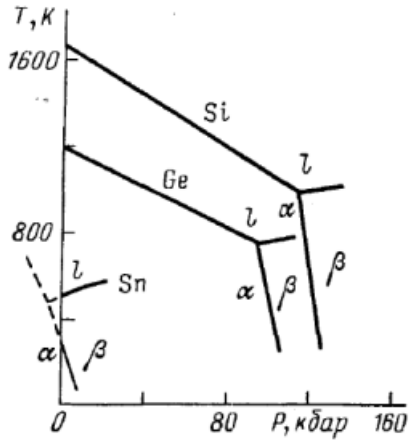


Рис. 1. Фазовые диаграммы Si, Ge и Sn [1]:
α, β и l – области стабильности алмазной фазы, белого олова и металлической жидкости

Представим парное межатомное взаимодействие в виде четырех параметрического потенциала Ми–Леннард–Джонса, имеющего вид:

$$\varphi(r) = \frac{D}{(b-a)}\left[a\left(\frac{r_o}{r}\right)^b - b\left(\frac{r_o}{r}\right)^a\right], \qquad (1)$$

где D и r_o – глубина и координата минимума потенциала, $b > a > 1$ – численные параметры.

Так как для элементов подгруппы углерода энергия нулевых колебаний на два-три порядка меньше, чем энергия межатомной связи, то для определения параметров r_o, b и a можно с хорошей точностью использовать выражения [2, 3]:

$$r_0 = \left[6k_p V_0/(\pi N_A)\right]^{1/3}, \quad b = 6\gamma_0 - 2, \quad \mathrm{a} = 3\left[B'(P)_0 - 2\right] - b, \qquad (2)$$

Здесь k_p – коэффициент упаковки структуры, V – молярный объем кристалла, N_A – число Авогадро, $\gamma = -[\partial\ln(\Theta)/\partial\ln(V)]_T$ – параметр Грюнайзена, Θ – температура Дебая, $B'(P) = (\partial B_T/\partial P)$ – производная модуля упругости по давлению. Индекс "0" означает, что величина определена при нулевых значениях температуры и давления: $T = 0$ K и $P = 0$.

Что касается величины D, то, как показано в [2, 3], для ковалентных кристаллов величину D можно определить, как из модуля упругости (B_0), так и из удельной (на атом) энергии атомизации (L_0) при $T = 0$ K и $P = 0$ по формулам:

$$D_b = \frac{18 B_0 V_0}{k_n a b N_A} = D_s + \Delta D, \quad D_s = \frac{L_0}{k_n / 2}, \qquad (3)$$

где k_n – первое координационное число (для структуры алмаза $k_n = 4$).

Для металлов эти формулы дают одинаковый результат, но для ковалентных кристаллов глубина межатомного потенциала, рассчитанная из модуля упругости (D_b) приблизительно в два раза больше величины D_s, которая следует из энергии атомизации кристалла. Причем, разница: $\Delta D = D_b - D_s$, для кристаллов из элементов подгруппы углерода уменьшается с ростом массы атома m, и для свинца она исчезает: $\Delta D(\text{Pb}) \approx 0$, как это показано в таблице.

Таблица

Параметры межатомного потенциала (1) для кристаллов элементов подгруппы углерода

Кристалл m [amu]	**r_o [2, 3] nm**	**γ_0 [2, 3]**	***b***	***a***	**B_0 [2, 3] GPa**	**D_b eV**	**L_0 [2, 3] eV**	**D_s eV**	**ΔD eV**	**$d(P = 0)$ eV**
C-dia 12.01	**0.1545**	**0.965**	3.79	2.05	**443.0**	8.43	**7.36**	3.68	4.75	0.535
Si 28.09	**0.2351**	**1.00**	4.00	2.48	**97.7**	5.54	**4.64**	2.32	3.22	0.450
Ge 72.59	**0.2450**	**1.05**	4.30	2.75	**74.9**	4.03	**3.88**	1.94	2.09	0.075
α-Sn 118.7	**0.2798**	**1.072**	4.43	2.79	**42.6**	3.15	**3.12**	1.56	1.59	0.015
Pb 207.2	**0.3500** **0.3477**	**2.70** **2.74**	14.2 14.5	2.38 2.52	**45.0** **41.6**	0.378 0.317	**2.03**	0.338	+0.04 −0.02	−0.149 −0.179

На основе этого нами в [2, 3] была предложена модель ковалентной связи между парой атомов, которая представлена на рис. 2.

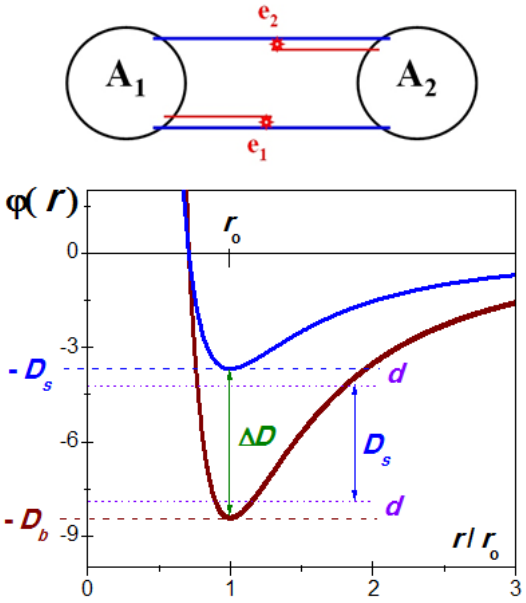


Рис. 2.Двойная межатомная связь, образуемая двумя обобщенными валентными электронами в алмазе, и вклады энергий разных связей в потенциал парного межатомного взаимодействия

Вся энергия двойной межатомной связи: $D_b = D_s + \Delta D = 2(D_s + d)$, изображена 6-ю линиями, соединяющими ионы A_1 и A_2, посредством 2-х обобщенных в ковалентной связи электронов. Энергия одиночной связи, осуществляемая одним электроном, равна: $D_b/2 = (D_s + \Delta D)/2 = D_s + d$. Здесь $D_s/2$ – энергия одиночной слабой связи, т. е. это энергия связи электрона с «чужим» ионом. Данная связь изображена толстой линией: A_i–e_i или A_i–e_j. Таких линий 4-е. Величина $\Delta D/2 = [(D_b/2) - D_s]/2 = D_s/2 + d$ – энергия одиночной сильной связи, т. е. это энергия связи электрона со «своим» ионом. Эта связь изображена двойной линией A_i–e_i: A_1–e_1 или A_2–e_2, где толстой линией изображена $D_s/2$, а тонкой – разница между энергиями сильной и слабой связей, т. е. разница в энергиях связи электрона со «своим» и «чужим» ионом:

$$d = \Delta D - (D_b/2) = (D_b/2) - D_s = (\Delta D - D_s)/2. \qquad (4)$$

Из-за наличия энергии d, связывающей валентный электрон со «своим» ионом, и осуществляется локализация электрона в парной ковалентной связи. Поэтому для металлизации ковалентной связи нужно разорвать энергию: $d(c) = -[\varphi(c) + 2D_s]/2$, которая зависит от степени сжатия: c/r_o. Для этого, как видно из рис. 2, необходимо выполнение условия: $E_n/(k_n/2) \geq 2d(c)$, т. е.:

$$\frac{D_b}{(b-a)}\left[a\left(\frac{r_o}{c}\right)^b - b\left(\frac{r_o}{c}\right)^a\right] + 2D_s + \frac{E_n}{(k_n/2)} \geq 0. \qquad (5)$$

Здесь $c = [6k_pV/(\pi N)]^{1/3}$ – расстояние между центрами ближайших атомов, E_n – это энергия колебательного движения атома в кристалле. Используя модель кристалла Дебая с зависимой от температуры величиной Θ, для удельной (на атом) внутренней энергии E_n можно получить выражение [3, стр. 39]:

$$E_n = 3k_B\Theta\left[\frac{3}{8} + \left(\frac{T}{\Theta}\right)\cdot Deb\left(\frac{\Theta}{T}\right)\right]\left[1 - \left(\frac{T}{\Theta}\right)\left(\frac{\partial\Theta}{\partial T}\right)_V\right], \qquad (6)$$

где k_B – постоянная Больцмана, Θ – температура Дебая, $Deb(x)$ – функция Дебая.

Таким образом, из (5) получаем уравнение для определения величины c/r_o, при которой преодолевается энергия d, т. е. разрываются связи обобщенных двумя атомами электронов со «своими» ионами и происходит металлизация ковалентной связи:

$$\left(\frac{r_o}{c}\right)^b - \frac{b}{a}\left(\frac{r_o}{c}\right)^a + \frac{(b-a)}{aD_b}\left(2D_s + \frac{E_n}{k_n/2}\right) \geq 0. \qquad (7)$$

Полагая $b = 2a$, из (7) получаем, что металлизация ковалентной связи возможна как при изотермическом сжатии (когда $c \leq c_{pr}$), так и при растяжении (при $c \geq c_{st}$) ковалентного кристалла:

$$\frac{c}{r_o} \leq \frac{c_{pr}}{r_o} = \left\{1 + \left[1 - \frac{1}{D_b}\left(2D_s + \frac{E_n}{k_n/2}\right)\right]^{1/2}\right\}^{-1/a}, \qquad \frac{c}{r_o} \geq \frac{c_{st}}{r_o} = \left\{1 - \left[1 - \frac{1}{D_b}\left(2D_s + \frac{E_n}{k_n/2}\right)\right]^{1/2}\right\}^{-1/a}. \qquad (8)$$

Из (8) следует, что область существования ковалентной связи ограничена условием: $E_n/k_n \leq d(P = 0)$, т. е. энергия колебаний, приходящаяся на одну межатомную связь: E_n/k_n, должна быть меньше d – энергии локализующей электрон у своего иона в парной ковалентной связи при $P = 0$:

$$\left(\frac{T}{\Theta}\right)\cdot Deb\left(\frac{\Theta}{T}\right)\left[1 - \left(\frac{T}{\Theta}\right)\left(\frac{\partial\Theta}{\partial T}\right)_V\right] \leq \frac{k_n d(P=0)}{3k_B\Theta} - \frac{3}{8}. \qquad (9)$$

Из (8) и (9) следует, что ковалентная связь разрушается при растяжении или сжатии кристалла при любой температуре, включая и $T = 0$ K. С ростом температуры величины c_{st} и c_{pr} сближаются, и выше определенной температуры ковалентная связь не образуется ни при какой плотности или давлении. К сожалению, ввиду отсутствия информации о величине $(\partial\ln\Theta/\partial\ln T)_V$ мы не смогли провести конкретные расчеты по формулам (8) и (9). Между тем, определение величины $(\partial\ln\Theta/\partial\ln T)_V$ даже при $P = 0$ является сложной задачей, о чем нами было написано в [4].

Таким образом, можно полагать, что термическая металлизация ковалентных связей при низких давлениях (при полиморфном ФП α-Sn $\rightarrow$ β-Sn или при ФП плавления в Si и Ge) обусловлена разрывом энергии d при изобарическом тепловом возбуждении атомов и растяжении

межатомных связей. А барическая металлизация ковалентного кристалла при низких температурах обусловлена разрывом энергии d при сближении атомов, в результате чего оба электрона становятся «своими» для обоих (а потому и для всех остальных) ионов.

Именно разрыв величины d обуславливает переход от межатомного потенциала упругого типа (с глубиной D_b, который описывает обратимые деформации ковалентного кристалла) к потенциалу пластичного типа (с глубиной D_s, который описывает необратимые деформации кристалла). Как было показано в [5], переходом от потенциала упругого типа к потенциалу пластичного типа можно описать полиморфный ФП cd $\rightarrow$ tin, который наблюдается в Si и Ge при сжатии. Алмаз, с точки зрения вышеописанной модели парной ковалентной связи, подобен Si и Ge. Поэтому можно утверждать, что барическая металлизация алмаза при комнатных температурах также реальна, как и его термическая металлизация при плавлении при $P = 0$.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта № 16-03-00041_а и Программы Президиума РАН (программа № I.13).

ЛИТЕРАТУРА

1. **Гончаров А.Ф.** Успехи физических наук. 1987. Т. 152. Вып. 2. С. 317–322.
2. **Магомедов М.Н.** Журнал неорганической химии. 2004. Т. 49. Вып. 12. С. 2057–2067.
3. **Магомедов М.Н.** Изучение межатомного взаимодействия, образования вакансий и самодиффузии в кристаллах. М.: Физматлит. 2010. 544 с.
4. **Магомедов М.Н.** Физика твердого тела. 2003. Т. 45. Вып. 1. С. 33–36.
5. **Магомедов М.Н.** Физика твердого тела. 2017. Т. 59. Вып. 6. С. 1065–1072.

ПРИМЕНЕНИЕ ГРАФЕНОВ И СОЕДИНЕНИЙ ГРАФИТА ДЛЯ ДЕТОКСИКАЦИИ ПРОЛИВОВ ЖИДКИХ РАКЕТНЫХ ТОПЛИВ

Макотченко В.Г., Макотченко Е.В.

Институт неорганической химии им. А.В. Николаева СО РАН, Новосибирск

mwg@niic.nsc.ru

В последнее время в связи со значительной активизацией деятельности ракетной и ракетно-космической деятельности, вызванной, во-первых, снятием с боевого дежурства и утилизацией ракетных комплексов (РК) и, во-вторых, повышением интенсивности запусков космических средств, увеличились объемы работ с токсичными веществами, что прямым образом связано с выбросами в окружающую среду потенциально опасных компонентов жидких ракетных топлив (ЖРТ) и устранением их отрицательных последствий. Важнейшей проблемой стало обеспечение минимального экологического ущерба, возникающего в процессе эксплуатации токсичных компонентов ЖРТ и при падении на землю отделяющихся частей ракетоносителей (ОЧ РН) с остатками компонентов топлива. Поэтому в настоящее время появилась необходимость в разработке новых высокоэффективных сорбентов, реагентов-детоксикантов и новых технологий для ликвидации и локализации проливов потенциально опасных компонентов ЖРТ с целью защиты окружающей среды.

Наиболее опасным для человека и окружающей среды является несимметричный диметилгидразин (НДМГ, гептил). Данное соединение характеризуется сложным поведением в окружающей среде и, несмотря на, казалось бы, высокие восстановительные свойства, оно устойчиво и обладает способностью сохраняться на протяжении многих лет после пролива на почвенный покров. НДМГ относится к 1 классу опасности, предельно допустимая концентрация (ПДК) для водоемов составляет 0,02 мг/л, ориентировочный безопасный уровень воздействия (ОБУВ) для почвы – 0,1 мг/кг. НДМГ замерзает при −57 °С и кипит при +216 °С. Обычно в полной мере НДМГ испаряется в интервале 209–346 К. Разложение НДМГ протекает при 908 К.

Для локализации проливов горючего НДМГ и окислителя АТ (тетраоксиддиазота) широко используются сорбентные технологии. Целью сорбентных технологий является уменьшение воздействия токсичных компонентов ЖРТ на окружающую среду, а также для уменьшения их испарения. В качестве штатных сорбентов широко используются катиониты (КУ-23), аниониты (АН-251) и различные волокна (ПАН-3, ВИОН-1, лавсан, нитрон и т. д.).

В табл. 1 представлена сорбционная емкость штатных сорбентов, углеродной смеси высокой реакционной способности (УСВР Петрика) и малослойных графенов, полученных термическим разложением при СВЧ-нагреве интеркалированных соединений полифториддиуглерода общего состава $C_2F{\cdot}xR$, где R – трифторид хлора, четыреххлористый углерод, ацетон и ацетонитрил, впервые полученных в Институте неорганической химии, г. Новосибирск.

Как видно из табл. 1 МСГ, полученные из интеркалированных соединений полифториддиуглерода по своей сорбционной емкости в 10–30 раз превосходят сорбционную емкость лучших штатных сорбентов. Немаловажным обстоятельством является так же то, что МСГ легко можно получить из интеркалироыванных соединений полифториддиуглерода непосредственно на месте проливов в полевых условиях, что решает проблему старения сорбентов, а также проблему хранения и последующей доставки к месту аварии больших объемов малоплотного сорбента.

Широко используются для детоксикации НДМГ окислительные технологии с применением пероксидов щелочных и щелочноземельных металлов и перхлораты щелочных металлов. Однако и этот метод ряд недостатков. Во-первых, продуктами неполного окисления НДМГ являются диметиламин, метилендиметилгидразин, нитрозодиметиламин, формальдегид и тетраметилтетразен. Причем ПДК нитрозодиметиламина на порядок ниже, чем ПДК НДМГ. Во-вторых, для проведения окислительной детоксикации необходимо большое количество реагентов. Так, например, для окисления 1 моля НДМГ (60 г) необходимо 130 г CaO_2. В-третьих, при

окислительной детоксикации происходит значительное загрязнение почвы продуктами детоксикации. Наиболее перспективным в литературе рассматривается фторирование НДМГ, т. к. продуктами фторирования НДМГ являются фторид аммония и азот. Однако все сильные фторирующие агенты опасны в эксплуатации и поэтому не нашли применения.

Таблица 1

Сорбционная емкость сорбентов по жидкой фазе горючего НДМГ и окислителя АТ

Сорбент	Удельная сорбционная емкость, % масс.		Поглощение за 15 сек, % от УСЕ	
	НДМГ	АТ	НДМГ	АТ
ПАН-3 (волокно) [1]	1800	1950	87	80
ВИОН-1 (неткан.) [1]	1050	1200	62	60
Лавсан (неткан.) [1]	1050	–	68	–
Нитрон (неткан.) [1]	930	930	72	73
Катионит КУ-23 [1]	600	96	–	–
Анионит АН-251 [1]	–	–	45	82
Копан (волокно) [1]	1010	–	65	–
УСВР[1] [1]	2000	–	80	–
МСГ[2]	31000	51000	96	95

Примечания: 1 – углеродная смесь высокой реакционной способности (Петрик); 2 – получен МВ-нагревом $C_2F{\cdot}xClF_3$

В работе нами рассмотрены перспективы применения для детоксикации гидразина и НДМГ интеркалированных соединений полифториддиуглерода с интеркалированным окислителем (табл. 2). Как видно из таблицы для детоксикации гидразина и НДМГ необходимо в 2–3 меньше интеркалированного соединения, чем кислородсодержащего окислителя. При этом, во-первых, образующийся в ходе реакции фторид аммония сорбирован на полученном аминофториде графита, т. е. не происходит загрязнения почвы продуктами реакции. Во-вторых, при реакции полифториддиуглерода с восстановителями происходит «химическое» расширение аминофторида и он приобретает сорбционную способность, которая в 5 раз выше, чем сорбционная способность ПАН-3 (табл. 1).

Таблица 2

Оценка эффективности использования интеркалированных соединений полифториддиуглерода с окислителями для нейтрализации и сорбции гидразина и несимметричного диметилгидразина

Интеркалированное соединение	Токсикант	Нейтрализация, г/г	Сорбция, г/г
$C_2F{\cdot}0{,}13ClF_3$	Гидразин	0,81	91
	НДМГ	1,47	68
$C_2F{\cdot}0{,}17HNO_3$	Гидразин	0,59	85
	НДМГ	1,51	65
$C_2F{\cdot}0{,}21N_2O_4$	Гидразин	0,41	82
	НДМГ	0,73	61

Таким образом, малослойные графены по своим сорбционным свойствам по отношению к ЖРТ значительно превосходят штатные сорбенты. В работе также впервые предложено использование интеркалированных соединений полифториддиуглерода с внедренными окислителями, функционирующих как реагент-детоксикант и сорбент, для локализации и детоксикаци проливов ЖРТ.

Работа поддержана грантами РФФИ №№ 16-03-00048, 16-29-06440, 16-03-00846.

ЛИТЕРАТУРА

1. **Кручинин Н.А.** Методы инженерной экологии потенциально опасных веществ. М.: СИП РИА. 2005. 295 с.

СОРБЦИЯ ОТВЕРДИТЕЛЕЙ В ПРИСУТСТВИИ МНОГОСТЕННЫХ УГЛЕРОДНЫХ НАНОТРУБОК И ОЦЕНКА ИХ ВЛИЯНИЯ НА РЕАКЦИОННУЮ СПОСОБНОСТЬ ОЛИГОМЕРОВ

Мараховский П.С.[1], **Кондрашов С.В.**[1], **Чуцкова Е.Ю.**[1], **Дьячкова Т.П.**[2]

[1]Всероссийский научно-исследовательский институт авиационных материалов, Москва
[2]Тамбовский государственный технический университет, Тамбов

petrbmstu@mail.ru

В ряде работ проведено исследование влияния многостенных углеродных нанотрубок (МУНТ) на процессы отверждения эпоксидных олигомеров методом дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК), полученных в режиме динамического нагрева [1–6].

Как следует из представленных данных, углеродные нанотрубки существенным образом влияют на протекание процесса полимеризации эпоксидных олигомеров. Это влияние может быть обусловлено рядом факторов: катализирующим действием функциональных групп, привитых на поверхность МУНТ, изменением теплопроводности композиции, сорбцией реагентов на поверхности углеродных нанотрубок. Указанные факторы могут, как приводить к ускорению, так и замедлению процесса полимеризации при высоких степенях конверсии.

Для проверки предположения о значительном влиянии на протекание реакции отверждения эпоксидных олигомеров отвердителем, сорбированным МУНТ, проведено исследование его плавления методом ДСК. В алюминиевые тигли помещался отвердитель 4,4’-диаминодифенилсульфон (ДАДФС) и механически перемешивался с карбоксилированными МУНТ «Таунит-М» с удельной поверхностью 262 м^2/г производства ООО «Нанотехцентр» (г. Тамбов) и с МУНТ производства ИТМО им. А.В. Лыкова. Исследуемые композиции нагревались со скоростью 10 К/мин в инертной атмосфере (рис. 1).

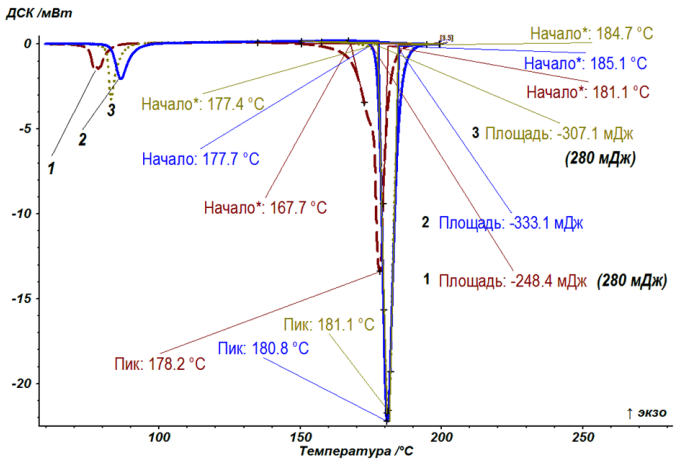


Рис. 1. Плавление отвердителя в присутствии МУНТ с карбоксилированными и некарбоксилированными МУНТ:
1 – система ДАДФС/Таунит-М (масса компонентов 3,7 и 0,6 мг соответственно);
2 – ДАДФС 3,7 мг;
3 – система ДАДФС /МУНТ (масса компонентов 3,7 и 0,6 мг соответственно)

По результатам анализа теплота плавления отвердителя (в пересчете на чистый отвердитель – 280 мДж) с карбокислированными МУНТ снижается на 11,2 %, для МУНТ без карбоксильных групп увеличивается на 8,8 %. Подобный эффект может быть связан с физической адсорбцией ДАДФС на поверхности чистых МУНТ и физико-химической адсорбцией на карбоксилированных МУНТ. Для проверки химического взаимодействия МУНТ с аминогруппами отвердителя проводился ИК-Фурье анализ спектров композиции после термообработки при 60, 120, 140, 180 °C. По данным анализа ИК спектров после термообработки при температуре 180 °C

появляется выраженный пик, соответствующий связи C–N, что свидетельствует о кислотно-основном взаимодействии между карбоксильными группами МУНТ и аминогруппами ДАДФС.

Для увеличения количества сорбированного отвердителя на поверхности углеродных нанотрубок проводилась ультразвуковая обработка в растворе ацетона. Смесь высыхала в вытяжном шкафу.

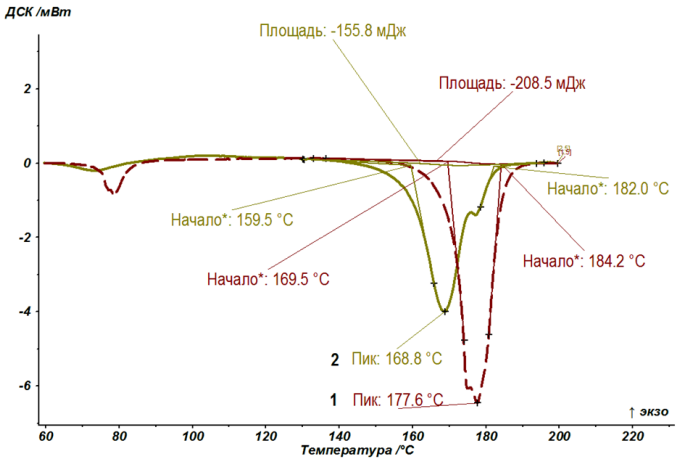


Рис. 2. Плавление отвердителя в присутствии карбоксилированных МУНТ после ультразвуковой обработки:
1 – система ДАДФС/Таунит-М (масса компонентов 3,7 и 0,2 мг соответственно);
2 – система ДАДФС/Таунит-М (масса компонентов 3,7 и 0,6 мг соответственно)

После обработки пик плавления отвердителя с карбоксилированными МУНТ уменьшился на 35,5 %. При таком способе обработки доля адсорбированной части отвердителя вырастает в 3 раза.

Для оценки изменения реакционной способности олигомеров, модифицированных карбоксилированными МУНТ, подготавливались композиции ЭД-20/ДАДФС/МУНТ с различным их содержанием по массе и исследовались методом ДСК (табл.).

Таблица

Реакционная способность композиций в зависимости от технологии их изготовления

Композиция / Показатель	ЭД-20/ ДАДФС	ЭД-20/ ДАДФС/МУНТ 0,05 %	ЭД-20/ ДАДФС/МУНТ 0,15 %	ЭД-20/ ДАДФС/МУНТ 0,05 % (УЗ)	ЭД-20/ ДАДФС/МУНТ 0,15 % (УЗ)
Температура стеклования, °С	185,2	–	–	184,6	167
Температура начала реакции отверждения, °С	170,4	168,9	166,4	152,1	154,5
Температура максимума пика реакции отверждения, °С	224,9	224,3	222,6	255,8	272,7
Температура конца реакции отверждения, °С	301,8	302,4	305,9	317,8	323,0
Площадь теплового эффекта, Дж/г	337,7	310,9	263,0	174,4	115,7

Сорбция отвердителя углеродными нанотрубками приводит к значительному изменению реакции отверждения эпоксидных композиций.

ЛИТЕРАТУРА

1. **Puglia D., Valentini L., Kenny J.M.** Journal of Applied Polymer Science. 2003. V. 88. P. 452–458.
2. **Valentini L., Armentano I., Puglia D. et al.** Carbon. 2004. V. 42. N 2. P. 323–329.
3. **Visco A., Calabrese L., Milone C.** Journal of reinforced plastics and composites. 2009. V. 28. N 8. P. 937–949.
4. **Xie H., Liu B., Sun Q. et al.** Journal of Applied Polymer Science. 2005. V. 96. P. 329–335.
5. **Xie H., Liu B., Yuan Z. et al.** Journal of Polymer Science: Part B: Polymer Physics. 2004. V. 42. P. 3701–3712.
6. **Zhou T., Wang X., Zhu H. et al.** Composites: Part A. 2009. V. 40. N 11. P. 1792.

О НЕРАЗРУШАЮЩИХ МЕТОДАХ ВОССТАНОВЛЕНИЯ ДИАГРАММЫ НАПРЯЖЕНИЕ-ДЕФОРМАЦИЯ ПО ДАННЫМ ИНСТРУМЕНТАЛЬНОГО ИНДЕНТИРОВАНИЯ СФЕРИЧЕСКИМ НАКОНЕЧНИКОМ

Масленников И.И.[1], Решетов В.Н.[2], Усеинов А.С.[1]

[1]Технологический институт сверхтвердых и новых углеродных материалов, Москва, Троицк
[2]Национальный исследовательский ядерный университет «МИФИ», Москва

i.i.maslenikov@gmail.com

Возможность неразрушающего контроля диаграммы нагрузка – пластическая деформация является весьма актуальной как для научных исследований, так и для промышленности. С точки зрения последней особый интерес предоставляет возможность неразрушающего контроля труб, в частности в охлаждающих контурах атомных электростанций. На сегодняшний день существуют несколько методик измерения данной величины, с соответствующим им оборудованием.

Исторически, одной из наиболее ранних работ, в которой появляются уравнения, позволяющие вычислить пару напряжение (σ) – пластическая деформация (ε) являет работа Tabor [1]. В ней было показано, что данные величины могут быть связаны с диаметрами индента d и индентирующего тела D при помощи соотношений:

$$\varepsilon_p = 0.2d / D, \qquad (1)$$

$$\sigma = F /(3A), \qquad (2)$$

где F и A – максимальное значение силы и площадь остаточного отпечатка. Предполагалось, что уравнение (1) определяет деформацию на краю контактной области. Если ограничиться приближением упругого идеально пластического материала, то можно сказать, что уравнение (2) отражает известный и ранее факт того, что твердость материала примерно в три раза превышает его предел текучести.

Более поздние работы рассматривали уравнения (1) и (2) с целью возможности определения значений ε_p и σ из данных инструментального индентирования, предполагающего использование данных диаграммы нагрузка-углубление (F-h), полученной в процессе внедрения наконечника. Ключевым вопросом, возникающим при применении данного метода, является вопрос учета навалов (pile-up) и провалов (sink-in) для вычисления диаметра d из данных F-h. В методе ABI (Automated Ball Indentation) [2], входящим в группу методов инструментального индентирования и являющийся одним из наиболее распространенных и возможно наиболее принятым методом для контроля труб атомных электростанций влияние навалов игнорирует. В рамках данного подхода параметр d вычисляют, используя модель Герца. Данный метод использует уравнение (2) в несколько измененном виде: фактор «3» заменяется на функцию ψ, которая принимает значения от 1.12 до 2.87 α_m по мере развития пластической деформации. Коэффициент α_m зависит от материала. Вместе с тем можно отметить, что пластическая деформация довольно быстро выходить на поверхность материала и при индентировании на глубину, равную радиусу наконечника для большинства материалов практически во всем диапазоне углублений функция ψ является постоянной величиной, что фактически сводит модифицированный метод к уравнениям (1) и (2). Другой особенностью метода ABI является учет деформаций Людерса ε_L, производимый на основе эмпирического соотношения, связывающего данную величину с коэффициентом и показателем упрочнения K и n.

Дальнейшее развитие метода привело к введению коэффициента c [3], учитывающего влияние навалов согласно следующему соотношению

$$c^2 = a^2 /(Dh_t) = h_{ps} / h_p, \qquad (3)$$

символами a, h_t и h_{ps} обозначены фактический радиус контакта, полная глубина и глубина с учетом навалов. Предполагалось, что параметр c является функций коэффициента упрочнения n. В работе [4] функция $c(n)$ была использована как для учета влияния навалов, так и провалов. Затем

было указано, что эффекты pile-up/sink-in зависят от отношения модуля Юнга к пределу текучести E/σ_0, а также к отношения максимальной глубины к радиусу индентирования. В работе [5] для получения аналитической зависимости, учитывающей данные параметры, было предложено рассматривать эффекты pile-up и sink-in раздельно. Было показано, что отношение глубины с учетом навалов h_{pile}^* к контактной глубине h_c^* может определено при помощи зависимости вида

$$\frac{h_{pile}^*}{h_c^*} = f_1(n) \cdot f_2\left(h_{\max} / R\right), \qquad (4)$$

где функции f_1 и f_2 представляют полиномиальные зависимости. Было показано, что упругий прогиб h_d, являющийся функций параметра E/σ_0 хорошо описывается известным ранее из метода Оливер-Фара уравнением $h_d = \omega F_{\max}/S$, где S – наклон разгрузочной кривой зависимости F-h на ее начальном участке, а параметр ω зависит от геометрии используемого наконечника ($\omega = 0.5$ для параболоида вращения, аппроксимирующего сферу). Предложенные подходы позволили создать итерационный метод [6], разработанный на основе численного моделирования. В соответствии с представленными выше выводами уравнения (1) и (2) приобрели вид

$$\varepsilon_p = b_{ij} n^{-j} (h_t / D)^i, \qquad (5)$$

$$\sigma = F / (D^2 f_i^{\psi}(n) \cdot (h_t / D)^i). \qquad (6)$$

В указанных уравнениях повторяющихся индекс i подразумевает суммирование, причем индекс i пробегает значения от 0 до 3, индекс j – от 0 до 4. Отдельным вопросом, влияющим на применимость уравнений (5) и (6) является коэффициент трения между индентором и образцом. В работе [6] для получения пар ε_p, σ была выбрана точка, находящаяся на глубине, равной 10 % от диаметра индентора; в данной области влияние трения оказалось практически отсутствующим, однако данный факт был продемонстрирован только до глубин $h_t/D < 6$ %. Указанное значение параметра равное 6 % является пограничным: в работе [7] было показано, что индентирование в материалы с различными кривым σ-ε_p до значений $h_t/D < 6$ % может приводить к одинаковым кривым F-h, что фактически указывает невозможность применения итерационного алгоритма для получения кривой σ-ε_p из данной зависимости. Для устранения данного недостатка в работе [7] был разработан алгоритм для получения зависимости σ-ε_p при индентировании вплоть до глубин $h_t/D = 20$ %. Новая пространственная точка для получения пары ε_p, σ находилась на глубине, равной 30 % от диаметра индентора. Естественным следствием рассмотрения бóльших углублений является необходимость учета деформации индентора, что приводит к возникновению дополнительного параметра: отношения модуля упругости материала E к модулю упругости индентора E_I

$$\varepsilon_p = f_i^{\varepsilon}(\varepsilon_0, n, E / E_I)(h_t / D)^i, \qquad (7)$$

$$\sigma = F / (D^2 f_i^{\psi}(\varepsilon_0, n, E / E_I) \cdot (h_t / D)^i). \qquad (8)$$

Не смотря на расширение области применимости уравнений, результат работы [7] является в некотором смысле ожидаемым: представленный алгоритм применим для материалов, с диаграммой σ-ε_p подчиняющейся степенному закону, в то время как для материалов, не подчиняющихся данному закону, в том числе для материалов, проявляющих эффект Людерса, может возникать значительная ошибка. Так для образцов латуни и стали API-X65 расходимость данных о пределе текучести σ_0, полученных на разрывной машине и в процессе регрессии из данных индентирования составила 40 % и 24 %; авторы предложили использовать регрессию в частичном диапазоне [ε_0, 0.02], что привело к уменьшению ошибок σ_0 до 5 % и 3 %, однако в свою очередь увеличило ошибки в определении модуля Юнга до 13 % и 7 %. Заключительная часть статьи констатирует возможность превышения ошибки величины в 20 %, учитывая погрешности эксперимента.

Работы корейских авторов создали основу для работы приборов Frontics, так, например, уравнение (4) с соответствующими коэффициентами вошло в патентную формулу одного из патентов [8]; данные приборы являются прямыми конкурентами приборов АТС, использующих методику ABI. В целом, учитывая различный характер упрочнения материалов, их возможную зависимость от скорости нагружения и иные эффекты, можно отметить, что все рассмотренные в

данной работе методы, так же как и ряд других качественных подходов являются в большой степени эмпирическими и ограниченными к определенной группе или даже марки материала. Определение свойств образцов при помощи данных методов требует наличия достаточно большого количества экспериментальных констант и данных, подтверждающих возможность использования применяемых подходов в каждом конкретном случае.

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства образования и науки Российской Федерации в рамках соглашения № 14.593.21.0007 (уникальный идентификатор проекта RFMEFI59317X0007).

ЛИТЕРАТУРА

1. **Tabor D.** Proc. R. Soc. A Math. Phys. Eng. Sci. 1948. V. 192. N 1029. P. 247–274.
2. **Haggag F., Nanstad R., Hutton J. et al.** Use of automated ball indentation to measure flow properties and estimate fracture toughness in metallic materials. Appl. Autom. Technol. to Fatigue Fract. Test. ASTM 1092. Philadelphia. 1990. P. 188–208 (http://atc-ssm.com/pdf/STP1092.pdf).
3. **Hill R., Storakers B., Zdunek A.B.** Proc. R. Soc. A Math. Phys. Eng. Sci. 1989. V. 423. N 1865. P. 301–330.
4. **Ahn J.-H., Kwon D.** J. Mater. Res. 2001. V. 16. N 11. P. 3170–3178.
5. **Kim S.H., Lee B.W., Choi Y., Kwon D.** Mater. Sci. Eng. A. 2006. V. 415. N 1–2. P. 59–65.
6. **Lee H., Haeng Lee J., Pharr G.M.** J. Mech. Phys. Solids. 2005. V. 53. N 9. P. 2037–2069.
7. **Lee J.H., Kim T., Lee H.** Int. J. Solids Struct. Elsevier Ltd. 2010. V. 47. N 5. P. 647–664.
8. **Kim E.-G., Kim K.H.** Korean Patent (app. no. 1020050093986). Determination of fictitious strain-hardening exponent, strength coefficient, yield strength and tensile strength using continuous indentation test. 2005.

ВЛИЯНИЕ СТЕПЕНИ ИЗМЕЛЬЧЕНИЯ ТЕРМОРАСШИРЕННОГО ГРАФИТА НА ФИЗИКО-МЕХАНИЧЕСКИЕ И ТРИБОТЕХНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА МАТЕРИАЛОВ НА ЕГО ОСНОВЕ

Матыгуллина Е.В.[1], Караваев Д.М.[1], Сиротенко Л.Д.[1], Ханов А.М.[1], Исаев О.Ю.[2]

[1]Пермский национальный исследовательский политехнический университет, Пермь
[2]ООО «Силур», Пермь

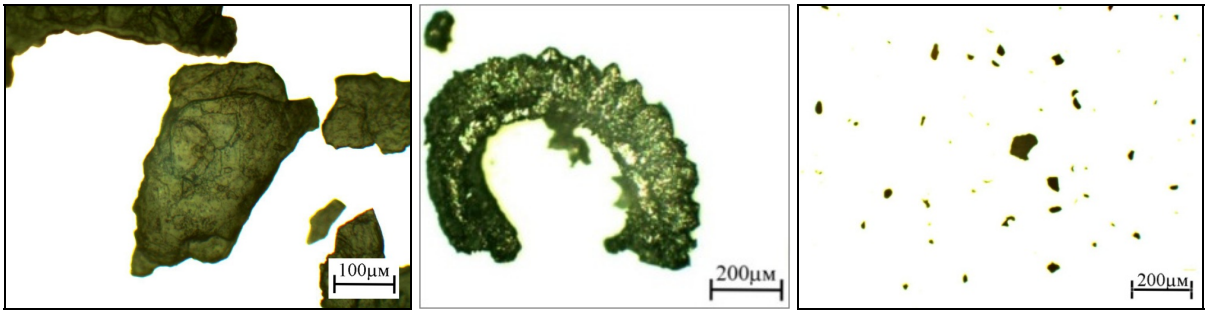
matik68@rambler.ru

Исследована возможность управления прочностными и упругими свойствами при растяжении и сжатии полученных методом прессования композиционных материалов из терморасширенного графита (ТРГ) и модифицированного кремнийорганического связующего (МКОС) на основе регулирования структурно-технологических параметров их получения.

Для исследования структурно-морфологических особенностей ТРГ использовался природный чешуйчатый графит, добываемый в Китае. Композиционные материалы получали методом прессования молотого ТРГ-М, являющегося отходами производства уплотнений (ООО «Силур», г. Пермь), ТРГ-пуха, измельченного до насыпной плотности $\rho_н = 14 \pm 1$ и $\rho_н = 200 \pm 10$ кг/м^3 и связующего – термостойкой модифицированной кремнийорганической смолы МКОС-600 (КМ-1, КМ-2, КМ-3 соответственно).

С целью изучения влияния структуры ТРГ на физико-механические свойства КМ определялись прочностные и упругие характеристики прессованных образцов при различных соотношениях компонентов, форме и размерах частиц ТРГ [1]. Изучение структуры ТРГ и КМ на его основе проводили на цифровом оптическом микроскопе «Альтами МЕТ-5» при увеличениях 50–2000 раз.

На рис. 1 показаны частицы порошка, используемого для получения композиционных материалов КМ-1, КМ-2 и КМ-3.

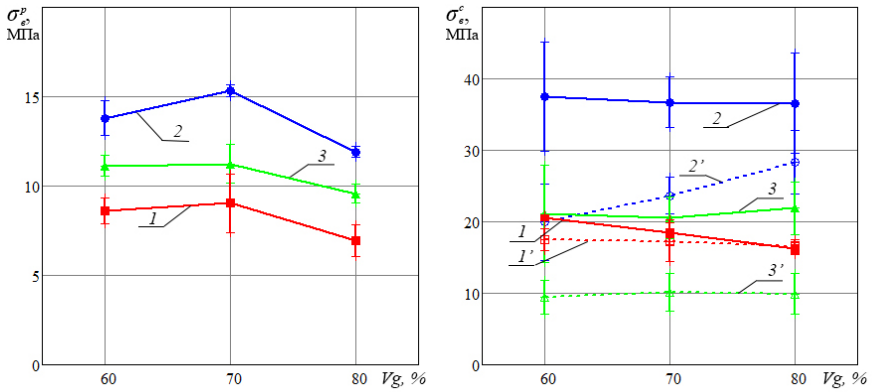


а б в

Рис. 1. Частицы порошка ТРГ-М (а), измельченного ТРГ-пуха до значений $\rho_н = 14 \pm 1$ кг/м^3 (б) и $\rho_н = 200 \pm 10$ кг/м^3 (в)

На рис. 2 представлены зависимости экспериментальных значений предела прочности при растяжении и сжатии в направлении, параллельном ориентированным при прессовании слоям графита, от объемного содержания ТРГ в композиционных материалах ТРГ/МКОС при различных значениях насыпной плотности исходного ТРГ и температуры испытания (сжатие).

Более эффективным с точки зрения формирования прочностных свойств является использование в качестве наполнителя порошков ТРГ-пуха. При этом прочность композиционных материалов и характер разрушения существенно зависят от формы, размеров, и структурно-морфологических особенностей частиц ТРГ, используемых для получения КМ.



а б

Рис. 2. Зависимости экспериментальных значений пределов прочности при растяжении $\sigma_в^p$ (а) и сжатии $\sigma_в^c$ (б) от объемного содержания ТРГ *Vg*:
1, *1'* – КМ-1; *2*, *2'* – КМ-2; *3*, *3'* – КМ-3 (сплошные линии – t = 20 °C, пунктирные линии – t = 500 °C)

Выявлена взаимосвязь между коэффициентом трения композиционных материалов КМ-1, КМ-2, КМ-3 и функциями мультифрактального спектра их микроструктуры *f*(*α*) [2]:

$$fтр_{расч1} = -1.44 + 0.715\, f(\alpha);$$
$$fтр_{расч2} = -0.315 + 0.258\, f(\alpha);$$
$$fтр_{расч3} = -0.626 + 0.416\, f(\alpha).$$

На рис. 3 показана зависимость расчетных и полученных опытным путем на машине трения по схеме «палец-диск» значений *f*тр от объемного содержания в КМ терморасширенного графита [3].

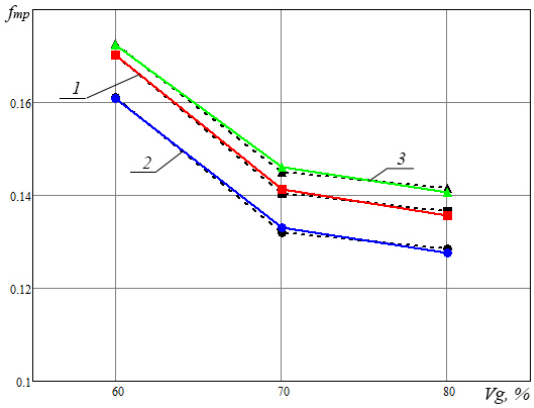


Рис. 3. Экспериментальные (пунктирные линии) и расчетные (сплошные линии) зависимости коэффициентов трения КМ от объемного содержания ТРГ (*P* = 1 МПа, *V* = 5 м/с): *1* – КМ-1; *2* – КМ-2; *3* – КМ-3

Полученные в результате исследований триботехнические характеристики графитосодержащих КМ, связь между коэффициентами трения КМ и мультифрактальными параметрами их микроструктуры, имеющие дискретно-линейный характер, позволяют прогнозировать триботехнические параметры на основе программного анализа изображений микроструктуры.

ЛИТЕРАТУРА

1. **Караваев Д.М., Ханов А.М., Дегтярев А.И. и др.** Известия Самарского научного центра РАН. 2012. Т. 14. № 1(2). С. 562–564.
2. **Встовский Г.В.** Элементы информационной физики. М: МГИУ. 2001. 260 с.
3. **Караваев Д.М.** Композиционные материалы на основе терморасширенного графита для эксплуатации при температурах до 500 °C. Дис. … к.т.н. Пермь: ПНИПУ. 2016. 151 с.

ГРАНУЛИРОВАНИЕ ТЕРМОРАСШИРЕННОГО ГРАФИТА

Матыгуллина Е.В.[1], Нестеров А.А.[1], Караваев Д.М.[1], Сиротенко Л.Д.[1], Ханов А.М.[1], Лобовиков Д.В.[1], Исаев О.Ю.[2]

[1]Пермский национальный исследовательский политехнический университет, Пермь
[2]ООО «Силур», Пермь

matik68@rambler.ru

Гранулированные материалы в настоящее время широко применяются в различных технологических процессах. Наиболее распространенными типами грануляторов, используемых для получения гранул методом окатывания, являются барабанные (со стационарной осью) и тарельчатые грануляторы. В меньшей степени вследствие недостаточной изученности происходящих в них процессов распространены планетарные грануляторы [1].

При этом процесс гранулирования наиболее эффективно происходит в грануляторе планетарного типа. Это обусловлено тем, что сила взаимодействия между частицами существенно возрастает благодаря дополнительной центробежной силе и силе Кориолиса [1].

Планетарный гранулятор (рис. 1) [1, 2] состоит из двух барабанов, водила (ротора), на котором закреплены оси вращающихся барабанов, привода водила от электродвигателя с переменной частотой вращения, тормозного механизма с регулируемым тормозным моментом. Технические характеристики используемого в роторе гранулятора: диаметр барабана D = 140 мм, ширина барабана B = 150 мм, радиус планетарного вращения барабана R = 100 мм.

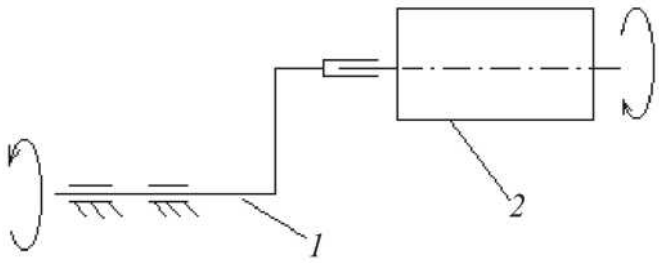


Рис. 1. Схема планетарного гранулятора: *1* – ротор (водило); *2* – барабан

Описание процессов, происходящих в грануляторе при получении гранул из терморасширенного графита, приведено в таблице.

На рис. 2 представлены гранулы из терморасширенного графита после 4-го этапа гранулирования.

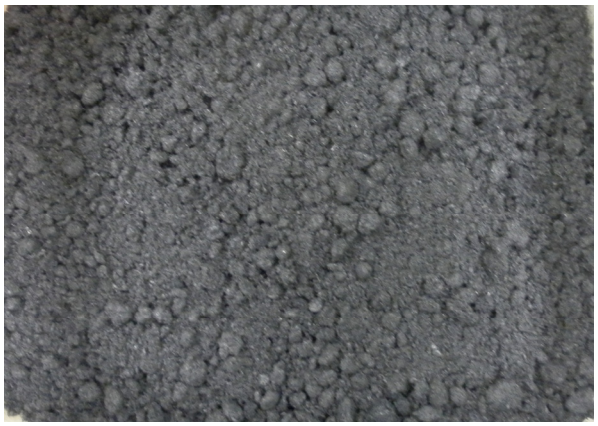
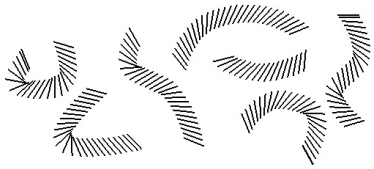
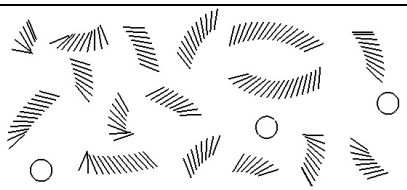
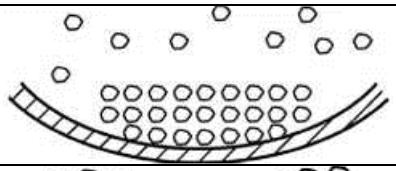
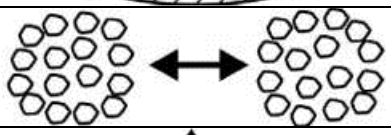
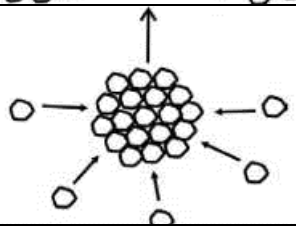
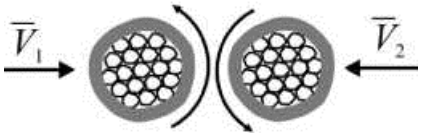


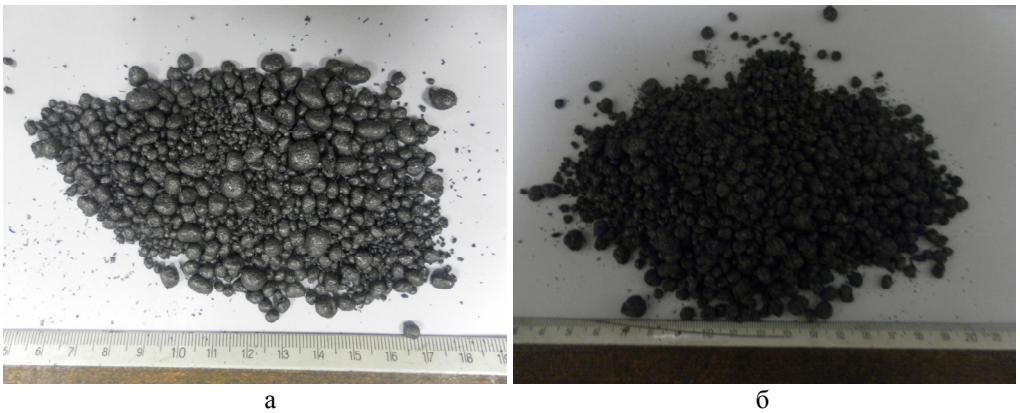
Рис. 2. Гранулы из терморасширенного графита после 4-го этапа гранулирования

Таблица

Последовательность образования гранул из терморасширенного графита

Процесс №	Схематическое изображение процесса или состояния	Описание процесса
1		Пористые червеобразные частицы терморасширенного графита до гранулирования в планетарном грануляторе
2		Червеобразные частицы терморасширенного графита, смоченные водой, в грануляторе разделяются на фрагменты длиной 0.1–3 мм. Насыпная плотность увеличивается в 2–4 раза
3		Мелкие частицы спрессовываются у поверхности барабана. Образуются большие комки. Они недостаточно прочны из-за значительной пористости
4		Большие комки разламываются. Под действием окатывания образуются комки с формой, близкой к сферической
5		Мелкие частицы присоединяются к комкам сферической формы
6		Поверхность комков уплотняется. Поверхностный слой становится гладким, блестящим. Образуются гранулы с уплотненной поверхностью и рыхлой сердцевиной
7		После высушивания на воздухе гладких, блестящих гранул их поверхность становится шероховатой, блеск пропадает

На рис. 3 представлены гранулы из терморасширенного графита после 6 (а) и 7 (б) этапов гранулирования.



а б

Рис. 3. Гранулы из терморасширенного графита после 6 (а) и 7 (б) этапов гранулирования

Из гранулированного терморасширенного графита методом одноосного прессования были изготовлены цилиндрические образцы (давление прессования 58 МПа). Средний предел прочности при сжатии образцов, спрессованных из гранул терморасширенного графита, составил 34.6 ± 0.5 МПа, модуль упругости – 197.3 ± 2.5 МПа. Предел прочности при сжатии образцов, спрессованных из гранул терморасширенного графита, сопоставим с пределом прочности при сжатии образцов из композиционного материала на основе терморасширенного графита (насыпная плотность 14 кг/м^3) и модифицированного кремнийорганического связующего [3].

ЛИТЕРАТУРА

1. **Лобовиков Д.В., Ханов А.М., Матыгуллина Е.В., Сиротенко Л.Д.** Вестник ПГТУ. Машиностроение, материаловедение. 2010. Т. 12. № 1. С. 30–36.
2. **Лобовиков Д.В., Ханов А.М., Храмов Б.Л.** Патент РФ № 2191064. 2002.
3. **Караваев Д.М.** Композиционные материалы на основе терморасширенного графита для эксплуатации при температурах до 500 °С. Автореф. дис. … к.т.н. Пермь: ПНИПУ. 2016. 16 с.

ОСОБЕННОСТИ ЗАМЕРЗАНИЯ КАПЛИ ВОДЫ НА ПОВЕРХНОСТИ ЭЛЕКТРОПРОВОДЯЩИХ ВЫСОКОГИДРОФОБНЫХ НАНОКОМПОЗИТОВ С УГЛЕРОДНЫМИ НАНОТРУБКАМИ

Мельников А.А., Соловьянчик Л.В., Нагорная В.С., Шашкеев К.А., Кондрашов С.В.

Всероссийский научно-исследовательский институт авиационных материалов, Москва

q.melnikov@gmail.com

Замена металла на полимерные композиционные материалы (ПКМ) в летательных аппаратах (ЛА) позволяет снизить массу конструкции на 15–20 %, а также в разы повысить производительность труда. Однако применение композиционных материалов приводит к возникновению ряда проблем. Недостаточно высокая электропроводность и теплопроводность ПКМ приводит к увеличению вероятности поражения ЛА молниевым разрядом, возникновению помех в работе бортового радиоэлектронного оборудования (БРЭО), увеличению энергозатрат на борьбу с обледенением [1]. Возможное решение проблемы заключается в разработке покрытия, совмещающего в себе ряд функциональных свойств [2].

В работе исследована возможность создания высокогидрофобных, электропроводящих покрытий на основе полимерного нанокомпозита с углеродными нанотрубками (УНТ) и исследованы его функциональные свойства.

В работе были использованы два типа полимерных матриц: фторорганическая на основе сополимера трифторхлорэтилена и фтористого винилиденфторида и кремнийорганическая на основе полидиметилсилоксана. В качестве функционального наполнителя были использованы нативные (Таунит-МД) и функционализированные (Е-130) многостенные УНТ производства ООО НаноТехЦентр, г. Тамбов. Для изготовления нанокомпозиций необходимое количество УНТ диспергировали в растворителе при помощи ультразвуковой ванны «Сапфир», после чего смешивали с раствором пленкообразующего полимера. Полученные составы наносили на гладкую подложку при помощи пульверизатора.

В таблице приведены данные поверхностного сопротивления, э краевого угла смачивания и угла скатывания для исследованных нанокомпозитов.

Таблица

Функциональные свойства нанокомпозитов с УНТ

Тип полимерной матрицы	Тип УНТ	Содержание УНТ, %	Поверхностное сопротивление Ом/кв	Краевой угол смачивания, °	Угол скатывания, °
Фторорганическая	Таунит МД	10	63,40 ± 4,91	106,9	–
		20	16,07 ± 2,35	135,8	15,4
	Е-130	10	272,5 ± 8,13	122,9	60,2
		20	53,62 ± 4,04	128,6	17,6
Кремний органическая	Таунит МД	10	11,82 ± 0,95	142,3	49,2
		20	11,15 ± 0,08	144,0	≤ 1,0
	Е-130	10	17,52 ± 0,18	140,6	14,3
		20	12,05 ± 0,22	142,7	≤ 1,0

Как видно из представленных данных, свойства полученных нанокомпозитов определяются как типом полимерной матрицы, так и типом использованных углеродных нанотрубок. По совокупности функциональных свойств наилучшим сочетанием электропроводящих и гидрофобных свойств обладают кремнийорганические матрицы с наполнением УНТ 20 %.

В настоящее время, использование высоко- и сверхгидрофобных покрытий рассматривается как один из перспективных путей борьбы с обледенением [3, 4]. В работе, методами

одновременной киносъемки в видимом и тепловизионном ИК (8–14 мкм) диапазонах, исследована задержка времени замерзания капель на поверхности высокогидрофобного, электропроводящего покрытия на основе нанокомпозита с УНТ (рис. 1).

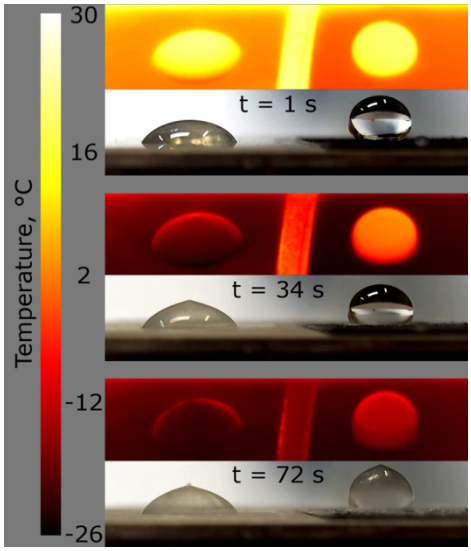


Рис. 1. Стоп-кадры замерзания капли на гладкой подложке (слева) и нанокомпозитном покрытии (справа) в тепловизионном ИК (верхний кадр) и видимом (нижний кадр) диапазонах

Разработанная методика, позволила определить величину теплового сопротивления нанокомпозитного покрытия. На рис. 2 приведены зависимости величины теплового сопротивления покрытия от концентрации нанотрубок и времени полного замерзания капли от величины теплового сопротивления.

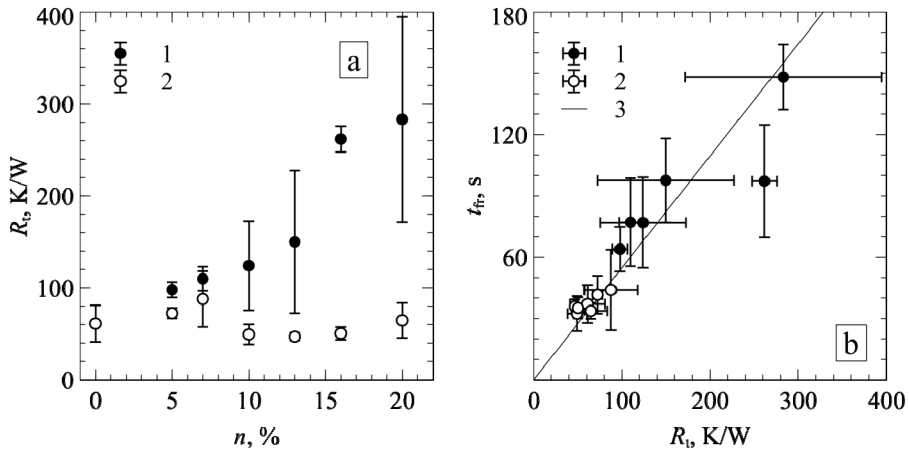


Рис. 2. Зависимость теплового сопротивления R_t от концентрации нанотрубок в гидрофобном покрытии (a) и времени полного замерзания t_{fr} от теплового сопротивления R_t (b) для гидрофобных покрытий (1) и ПЭТФ-пленки (2). Кривая (3) соответствует расчетной зависимости $t_{fr}(R_t)$

Полученные данные позволяют сделать вывод, что в условиях проведенного эксперимента время замерзания капли на сверхгидрофобном покрытии определяется не временем появления зародыша льда в переохлажденной капле, а, в большей степени, тепловым потоком от источника охлаждения к ее поверхности.

ЛИТЕРАТУРА

1. **Каблов Е.Н., Кондрашов С.В., Юрков Г.Ю.** Российские нанотехнологии. 2013. Т. 8. № 3–4. С. 24–42.
2. **Каблов Е.Н., Соловьянчик Л.В., Кондрашов С.В. и др.** Российские нанотехнологии. 2016. Т. 11. № 11–12. С. 91–97.
3. **Schutzius T.M. et al.** Langmuir. 2014. V. 31. N 17. P. 4807–4821.
4. **Kreder M.J. et al.** Nature Reviews Materials. 2016. V. 1. P. 15003.

СТРУКТУРНАЯ И КОМПОЗИЦИОННАЯ НЕОДНОРОДНОСТЬ ОКСИДА ГРАФЕНА

Мельников В.П., Гудков М.В., Гриднев А.А.

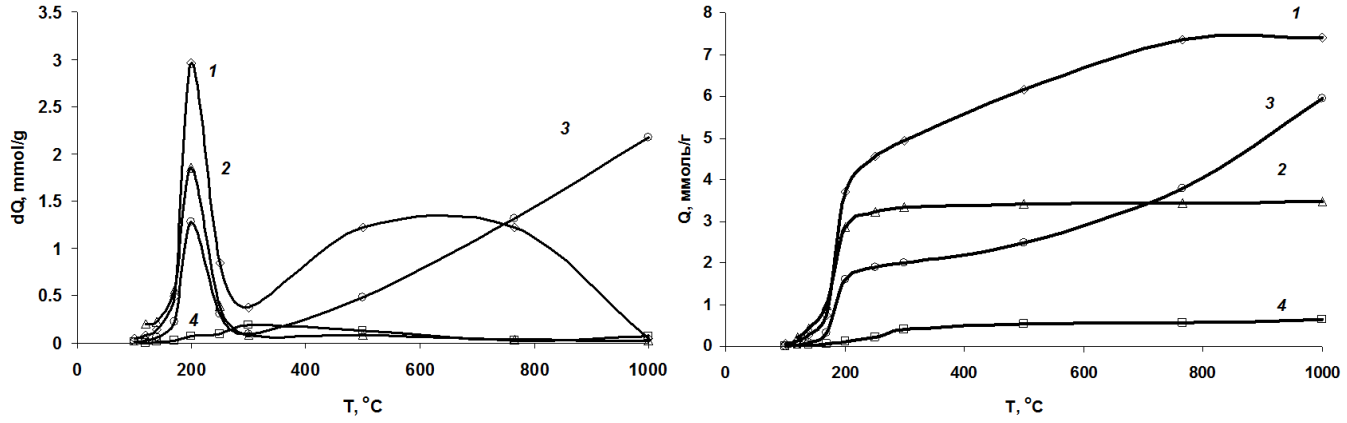
Институт химической физики им. Н.Н. Семенова РАН, Москва

melnikov@chph.ras.ru

Окисленный графит (ОГ) был впервые синтезирован Brodie в 1859 году [1]. Затем Staudenmaier (1898) и Hummers (1958) предложили свои методы окисления графита [2, 3], однако все они не были широко востребованы до последнего времени. Интерес к оксиду графита, возникший в последнее десятилетие, обусловлен открытием уникальных свойств графена [4] и необходимостью поиска доступных методов его масштабного производства. Этот интерес в первую очередь связан с тем, что ОГ может быть легко диспергирован в воде и ряде других полярных растворителей до монослойных частиц оксида графена (ОГр) и может быть «восстановлен» путем удаления кислородсодержащих функциональных групп при термическом или химическом воздействии. Восстановленный из ОГ графеноподобный материал (восстановленный оксид графита, ВОГ) уступает графену по электропроводности и механическим свойствам из-за дефектности структуры, однако может заменить его во многих практических применениях. Кроме того, присутствие кислородсодержащих функциональных групп на базальной плоскости и на периферии ОГ открывает широкие возможности его модифицирования и получения новых графеноподобных материалов. Несмотря на интенсивное изучение процессов синтеза ОГ, его структуры и свойств, а также процессов, протекающих при термическом отжиге и взаимодействии с восстанавливающими и модифицирующими агентами, приходится констатировать, что механизм окисления и структура ОГ далеки от глубокого понимания.

Общепринято, что основными кислородсодержащими функциональными группами на базальной поверхности ОГр являются эпоксидные, гидроксильные и простые эфирные группы. Периферийные участки и кромки дефектных областей, образовавшихся в результате удаления атомов С, содержат карбонильные, карбоксильные и гидроксильные группы. Описание функционального состава и структуры ОГ в основном базируется на спектральных методах (РФЭС, ИК, КР, твердотельный ЯМР и др.), математическом моделировании, а также на данных элементного анализа и РФА [6]. Предложенные схемы строения макромолекулы ОГр (Hofman, Nakojiama-Matsuo, Scholz-Boehm, Ruess, Lerf-Kinowski, Szabo-Decany), взаимное расположение функциональных групп до настоящего времени являются предметом дискуссии. Образование газообразных продуктов при термическом отжиге (восстановлении) ОГ связано с распадом кислородсодержащих функциональных групп и/или с их взаимодействием, сопровождающимся выделением низкомолекулярных продуктов. Ни одна из предложенных схем не позволяет объяснить ряд твердо установленных фактов: согласованное выделение воды, CO_2 и CO в температурном интервале 130–250 °C; низкую 32–38 ккал/моль эффективную энергию активации распада, сравнимую с энергией активации распада пероксидов; высокий 1.4–1.7 кДж/г экзотермический теплового эффекта и кардинальное увеличение электропроводности в этой температурной области. Еще одним фактом, не имеющим пока объяснения, является обнаруженное нами выделение CO_2 при контакте ОГ с парами гидразина при комнатной температуре. Исследование динамики образования и количественного состава газообразных продуктов может характеризовать состояние системы функциональных групп и процессы их эволюции при термическом воздействии. Для получения таких данных нами использована оригинальная волюмометрическая методика. На рисунке представлены типичные дифференциальные и интегральные зависимости выхода газообразных продуктов отжига ОГ от температуры при ступенчатом повышении температуры до 1000 °C. В предположении о практически полном удалении кислородсодержащих групп можно оценить отношение C/O. Оно составляет около 1.5. На низкотемпературной стадии выделяется около 60 % CO_2, 95 % H_2O и 30 % CO, по-видимому, за счет кооперативных процессов распада густо расположенных кислородсодержащих групп. Полученные данные также позволяют констатировать, что при

термическом восстановлении ОГ до 1000 °С материал покидает в виде CO_2 и CO каждый 4–5 атом углерода.



а б

Рис. Дифференциальные (а) и интегральные (б) кривые выделения CO_2 (*1*), H_2O (*2*), CO (*3*) и SO_2 (*4*) при ступенчатом отжиге ОГ

Неоднородность продуктов окисления графита легко определяется при помощи оптического микроскопа. Она проявляется в виде темных непрозрачных не окисленных ядер, окруженных практически прозрачными периферийными участками. И Brodie, и Hummers отмечали, что ни увеличение времени синтеза, ни увеличение количества окислителя не приводит к их полному исчезновению, что связано с диффузионным характером процесса [5]. Наиболее распространенным методом окисления графита является метод Hummers'а. Он более безопасен и революционно прогрессивен, т. к. сокращает время синтеза с 72–96 до 2–3 часов. Предложен ряд модификаций, существенно усложняющих процесс и требующих значительного увеличения количества реактивов, но они лишь уменьшают содержание недоокисленных частиц, но не исключают их появление. Окисляющие агенты диффундируют в межплоскостные пространства графита, и фронт окисления распространяется от периферии графеновых стопок графита к центру при сохранении морфологии исходных частиц графита. Отсюда следует, что участки графеновых листов, находящиеся за фронтом окисления, окислены в максимальной степени, так как диффундирующий через эти области окисляющий агент обязательно окислит недоокисленные участки, если таковые остались. Исследование состава газообразных продуктов отжига образцов ОГ, полученных методом Hummers'а с использованием различных весовых эквивалентов перманганата калия, подтвердило этот вывод. Второй вывод состоит в том, что композиционные различия оксидов графита с «различной степенью окисления» являются следствием неравномерного окисления и существования недоокисленных участков. Их наличие влияет на дисперсность суспензий оксида графена (ОГр), т. к. эти участки прочно связаны и не позволяют стопкам расслаиваться до 2D листов ОГр.

Нами разработана эффективная и экономичная модификация метода Hummers'а, позволяющая без увеличения количества реагентов синтезировать не содержащий недоокисленных включений оксид графита. В докладе будут продемонстрированы возможности методика кинетической газовой волюмометрии в экспресс анализе оксида графита и его производных.

ЛИТЕРАТУРА

1. **Brodie B.C.** Philos. Trans. R. Soc. London. 1859. V. 149. P. 249–259.
2. **Staudenmaier L.** Ber Dtsch Chem Ges. 1898. V. 31. P. 1481.
3. **Hummers W.S., Offeman R.E.** J. Am. Chem. Soc. 1958. V. 80. P. 1339.
4. **Geim A.K., Novoselov K.S.** Nature Materials. V. 6. P. 183–191.
5. **Dimiev A.M., Tour J.M.** ASCnano. 2014. V. 8. N 3. P. 3060–3068.
6. **Gao W. (ed.)** Graphene Oxide. Reduction Recipes, Spectroscopy and Applications. Springer International Publishing Switzerland. 2015. 147 p.

К ВОПРОСУ ПОВЫШЕНИЯ ИЗОТРОПНОСТИ ПЕКОВОГО КОКСА

Мордухович В.Э., Дыскина Б.Ш.

Южно-Уральский государственный университет (национальный исследовательский университет), Челябинск

mordukhovichve@susu.ru, arturdyskin@mail.ru

Одним из наиболее востребованных материалов современности является графит. Производство практически всех видов углеродных конструкционных материалов, в том числе специального назначения основано на использовании специализированных марок нефтяных коксов с массовой долей серы не более 0,2–0,4 %, полученных коксованием в кубах смолы пиролиза – КНПС-СМ, КНПС-КМ (ГОСТ 22898-78). Историческая справка становления и развития технологии производства различных марок графитов на основе именно этих коксов приведена в работе [1]. Закрытие кубового производства нефтяных коксов, включая вышеуказанные марки, поставило отечественные технологии графитов в состояние сырьевого «голода». Основная особенность этих коксов – изотропная микроструктура, которая количественно оценивается по ГОСТ 26132-84 «Коксы нефтяные и пековые. Метод оценки микроструктуры». Однако показатель «оценка микроструктуры» в нормативных требованиях ГОСТ 22898-78 «Коксы нефтяные малосернистые» отсутствует. Пиролизные нефтяные коксы характеризуются наличием двух основных составляющих структуры: волокнистой (чешуйки) и сферолитовой (гранулы). Последняя имеет изотропную структуру, оцениваемую в 1–2 балла. Наличие сферолитовой структуры снижает способность к графитации пиролизных коксов. По мнению Чалых Е.Ф. [2], формирование сферолитов обусловлено карбоидами – сажистыми частицами, присутствующими в смоле.

Из промышленно производимых в России коксов наиболее близким к обсуждаемому коксу по массовой доле серы является пековый электродный кокс (ГОСТ 3213-91), применяющийся в качестве сырья обожженных анодов и анодной массы для алюминиевых электролизеров. Показана возможность его использования для изготовления реакторного и других марок конструкционного графита [1, 3]. Микроструктура пекового кокса более анизотропная в сравнении с коксом КНПС, но более изотропная в сравнении с рядовыми нефтяными коксами замедленного коксования. В работе [4] опробованы сырьевые и технологические факторы, обеспечивающие получение пековых полукоксов с изотропной микроструктурой. Показаны предпочтительность коксования высокотемпературного пека и обеспечения условий низкотемпературного формирования твердой фазы в объеме коксующегося пека. Последнее достигалось добавкой полиэтилентерефталата. Проблема поиска способов замены или получения альтернативного сырья для конструкционных графитов до настоящего времени не теряет актуальности.

Цель нашей работы – получение изотропного кокса за счет введения в сырье коксования твердофазных частиц. В качестве сырья использовали каменноугольные пеки (ГОСТ 10200-83), отличающиеся температурой размягчения 65, 75 и 90 оС, соответственно, содержанием нерастворимых в хинолине карбоидных частиц. Наполнитель – частицы кокса КНПС действительной плотностью 2,02 г/см^3, зольностью 0,2 %, массовой долей серы 0,3 %, оценкой микроструктуры 2,2 балла. В пробу пека вводили частицы кокса КНПС размерами 1–2 мм и менее 1,0 мм в соотношении 1:10 к пеку, тщательно перемешивали. Для сравнения коксовали пеки без добавок. Коксование проводили в муфельной печи с цифровым управлением МИМП-УЭ при температуре 500 °С, выдержкой 3 часа. Опытные образцы полукоксов охлаждали вместе с печью. Оценивали выход коксов, коэффициент анизометрии и форму частиц размерами 1–2 мм. Выход пекового кокса без добавок увеличивается пропорционально повышению температуры размягчения пека, соответственно снижается коэффициент анизометрии его частиц 1–2 мм. Наполнение пековой матрицы частицами КНПС закономерно приводит к снижению коэффициента анизометрии фракции 1–2 мм композитного кокса до 1 (таблица).

Таблица

Характеристика каменноугольного пека, выход и коэффициент анизометрии ($К_а$) наполненного пекового полукокса

Наименование показателей пеков	Пек-1	Пек-2	Пек-3
Температура размягчения, °С	65	75	90
Массовая доля веществ, нерастворимых в толуоле (α-фракция), %	26	30	54
Выход летучих веществ, %	62	58	55
Зольность, %	0,20	0,40	0,55
Массовая доля серы, %	0,33	0,35	0,40
Выход кокса	53,9	60,4	65,5
Выход кокса с добавкой КНПС (0–1 мм)	–	64,8	71,7
Выход кокса с добавкой КНПС (1–2 мм)	–	67,3	83,1
Коэффицент анизометрии частиц (1–2 мм) кокса:			
- без добавок	1,4	1,3	1,2
- с добавкой КНПС (0–1 мм)	–	1,2	1,1
- с добавкой КНПС (1–2 мм)	–	1,1	1,0

Таким образом, формированию более изотропной структуры пекового кокса с максимальным выходом способствует коксование высокотемпературного пека с введением частиц КНПС 1–2 мм. Добавка мелких частиц 0–1 мм менее эффективна. Полученные наполненные коксы малосернистые, малозольные, с округлой формой частиц 1–2 мм. Такие коксы могут быть рекомендованы для применения в технологии производства и конструкционного графита.

ЛИТЕРАТУРА

1. **Селезнев А.Н.** Углеродистое сырье для электродной промышленности. М.: Профиздат. 2000. 256 с.
2. **Чалых Е.Ф.** Технология и оборудование электродных и электроугольных предприятий. М.: Металлургия. 1972. 432 с.
3. **Виргильев Ю.С., Селезнев А.Н., Свиридов А.А., Калягина И.П.** Российский химический журнал. 2006. Т. L. № 1. С. 4–12.
4. **Селезнев А.Н., Сидоров О.Ф., Свиридов А.А., Кохановский С.А.** Российский химический журнал. 2004. Т. XLVIII. № 5. С. 46–52.

ВЛИЯНИЕ РАЗМЕРОВ ЧАСТИЦ НА СЕРОВСПУЧИВАНИЕ НЕФТЯНЫХ КОКСОВ

Мордухович В.Э., Дыскина Б.Ш.

Южно-Уральский государственный университет (национальный исследовательский университет), Челябинск

mordukhovichve@susu.ru; arturdyskin@mail.ru

Производимые в России на установках замедленного коксования коксы нормированы по массовой доле серы не более 1,5 % (ГОСТ 22898-78 «Коксы нефтяные малосернистые»). Превышение серы в рядовых коксах более 1,0 % (в игольчатых – более 0,5 %) обусловливает их непригодность в качестве сырья для производства графитированной продукции. Присутствие таких коксов в обожженной заготовке инициирует трещинообразование и брак заготовок после графитации, снижение сортности (повышение удельного электросопротивления) годных графитированных электродов. Причем количество брака возрастает с увеличением: сечения заготовки, содержание серы в коксе и анизотропии структуры кокса. Причина брака – вспучивание, обусловленное десульфуризацией кокса в интервале 1400–1800 °С. За рубежом для производства графитированных электродов используют только игольчатые коксы, рядовые коксы с серой более 1,0 % не рассматривают в качестве сырья. В современных геополитических условиях проблема вовлечения отечественных коксов с повышенным содержанием серы в технологию графитированной продукции значительно актуализировалась.

Установлено, что вспучивание десульфуризации (sulfur puffing) приводит к частичному образованию графитовой фазы, снижению действительной и кажущейся плотности коксов [1]. Аналогичные результаты получены в более поздних зарубежных работах [2–4].

В данной работе исследовали процессы десульфуризации отдельных фракций прокаленных нефтяных коксов с исходным содержанием серы в пределах 0,5–4,3 % при термообработке в области 1400–1800 °С с выдержкой от 1 до 10 часов.

При 1400 °С выявлено заметное снижение серы после выдержки более 4 часов, через 10 часов во всех исследованных коксах получена одинаковая остаточная сера 0,3 %, сравнимая с массовой долей серы в пековых игольчатых коксах. Видимо, часть сераорганических соединений одинакового строения с большей энергией связи в коксах не зависит от природы сырья коксования, что согласуется с [5].

Методом рентгеноструктурного анализа показано, что дифрактограммы коксов, термообработанных при 1400–1800 °С сернистых от малосернистого отличает наличие дополнительного пика на максимуме 002 со стороны больших углов. Межплоскостное расстояние d_{002} неупорядоченной углеродной матрицы – 0,3442 нм, упорядоченной фазы – 0,3358 нм, что соответствует графиту. При 1400 °С графитовая фаза обнаружена после изотермической выдержки ≥4 часа при потере серы до 40 %. С увеличением выдержки интенсивность пика растет. После термообработки 1400 °С относительное количество графитовой фазы минимальное (5–8 %) в прокаленных фракциях менее 1,0 мм (−1+0 мм); в зерновых фракциях более 1,0 мм – количество графитовой фазы достигает 20–30 %. Выделить эту фазу отдельно не удалось, что свидетельствует о ее диспергировании в коксе.

После термообработки при температурах 1400–1800 °С узких фракций прокаленных коксов показано, что десульфуризация меняет их гранулометрический состав и насыпную плотность. В монофракциях 0,1–0,125 мм и 0,09–0,16 мм кокса с исходным содержанием серы 1,7 % доля вспученных продуктов (+0,125 мм и +0,16 мм) составила 48–51 %, что в сравнении с малосернистым коксом больше, соответственно, на 20 %, 12 % и 30 % (таблица); на ~15 % и 35 % частиц с серой 2,0 % и 4,0 %. С повышением серы снизились насыпная плотность подситных фракций с 1,04 до 0,91 г/см^3, а сохранивших размеры – с 1 до 0,89 г/см^3 (табл. 3 в [6]).

Таблица

Влияние десульфуризации прокаленных коксов на ситовой состав узких фракций

Температура, °С	Кокс с серой 0,5 %			Кокс с серой 1,7 %		
	+0,125 мм	0,1–0,125 мм	−0,1	+0,125 мм	0,1–0,125 мм	−0,1
1400	29	70	1	49	50	1
1800	36	63	1	48	51	1
	+0,16 мм	0,09–0,16 мм	−0,09	+0,16 мм	0,09–0,16 мм	−0,09
1600	21	59	20	51	48	1

В технологических фракциях (8–10; 6–8; 4–6; 2–4; 1–2; 0,5–1; 0,315–0,5; 0,16–0,315; 0,071–0,16; менее 0,071 мм) регулярных коксов с разным содержанием серы выявлено, что при 1400–2500 °С вспучивает только свойственная каждому коксу своя фракция и при своей температуре; для малосернистого кокса с серой 0,5 %, в основном, характерна усадка. У сернистых коксов вспучивают до 35–50 % зерновые фракции: 2–4 мм; 4–8 мм. Нивелирование структурных преобразований в тонких фракциях допускает более высокое содержание серы, чем в зерновых фракциях. По нашему мнению, в шихтах для изготовления графитированных электродов целесообразно использование коксов с серой более 1,0 % в тонком помоле, с серой менее 1,0 % – в зерновых фракциях [7].

ЛИТЕРАТУРА

1. **Мордухович Б.Ш.** Научные основы и опыт применения вспучивающихся коксов в технологии производства графитированнных электродов. Автореф. дис…д.т.н. Уфа: Уфим. гос. нефтяной ун-т. 1999. 48 с.
2. **Kropachev A.** Influence of Sulfur on Carbonization of Pitch Binders for Structural Carbon Composites // Carbon Conference. Lexington, KY. 2001. Session 19.6.
3. **Adjizian J.J., Latham C.D., Öberg S. et al.** Carbon. 2013. V. 62. P. 256–261.
4. **Radenovic A.** Nafta. 2009. V. 60 (3). P. 171–175.
5. **Красюков А.Ф.** Нефтяной кокс. М.: Гостоптехиздат. 1963. 164 с.; Нефтяной кокс. М.: Химия. 1966. 264 с.
6. **Мордухович Б.Ш. и др.** ХТТ. 1983. № 1. С. 68–73.
7. **Мордухович Б.Ш., Ким Л.В.** Структурные превращения сернистых коксов и качество графитированных материалов // Сб. науч. тр. «Сырьевые материалы электродного производства». М.: НИИграфит. 1986. С. 31–39.

КОМПОЗИЦИОННЫЕ МАТЕРИАЛЫ НА ОСНОВЕ НАНОСТРУКТУРИРОВАННОГО ШУНГИТОВОГО НАПОЛНИТЕЛЯ

Мошников И.А., Ковалевский В.В.

Институт геологии Карельского научного центра РАН, Петрозаводск

igorm@krc.karelia.ru

Шунгитовые породы являются уникальными природными композитами с взаимопроникающими углеродной и минеральной матрицами, и могут быть использованы в качестве наполнителей и модификаторов различных композиционных материалов. Шунгитовый наполнитель придает композиционным материалам электропроводящие свойства, способен улучшать их прочность и антифрикционные свойства [1]. В последние годы становится актуальной проблема улучшения качества шунгитового природного сырья путем его комплексной модификации, приводящей к существенному изменению углеродной и минеральной компонент. При модификации шунгитовых пород при температуре около 1400 °С происходят твердофазные реакции, в том числе каталитически инициированные, между микро и наноминералами (кварц, слюда) и некристаллическим углеродом. В результате получается набор наноматериалов: углерод в виде гиперфуллереновых структур, образованных плавно изогнутыми пакетами углеродных слоев, нановолокна карбида кремния, наночастицы с различной морфологией и структурой, а также наночастицы силицида железа и железа, инкапсулированные в углеродные оболочки (рис. 1).

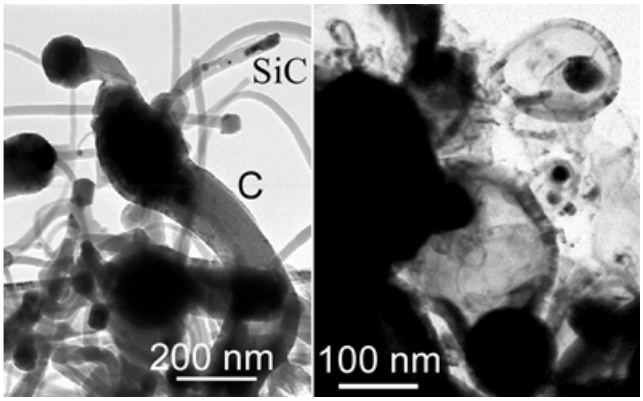


Рис. 1. Электронно-микроскопическое изображение волокон и частиц углерода наноструктурированных шунгитовых пород

Ранее было показано, что для некоторых шунгитовых пород после термической модификации происходит повышение их эффективности экранирования электромагнитного излучения [2]. На основе этих наноструктурированных пород были изготовлены композитные материалы двух видов: с использованием минерального и полимерного связующих. В качестве минерального связующего был выбран гипс марки Г-6 (дигидрат сульфата кальция). Проведенные исследования показали применимость этого связующего с шунгитовым наполнителем [3]. При этом было установлено, что для придания электропроводящих свойств содержание углерода должно быть не менее 30 wt.% в составе композиционного шунгитонаполненного гипсового материала. В данной работе изучалось влияние на электрофизические свойства композитных материалов наноструктурированного шунгитового наполнителя в малых количествах. Применение малых количеств углеродсодержащих добавок в виде дисперсий в растворе ПАВ позволяет существенно изменить физико-механические свойства гипсовых материалов [4, 5].

Были изготовлены образцы композиционного материала с наноструктурированным шунгитовым наполнителем и термообработанным гипсом толщиной 10 мм. Для приготовления

дисперсий в качестве ПАВ была выбрана карбоксил метил целлюлоза (КМЦ), которая успешно применялась для создания дисперсий углеродных нанотрубок [6]. Технология изготовления заключалась в затворении гипса водной дисперсией модифицированного шунгитового порошка в растворе КМЦ. Добавка наноструктурированного шунгита составила 2,5 wt.% от массы композита. Были измерены электрофизические параметры, такие как электропроводность и эффективность экранирования по описанной ранее схеме [3]. Наибольшие значения проводимости порядка 0,001 См/м и эффективности экранирования порядка 5 дБ были достигнуты при добавлении дисперсией модифицированного шунгитового порошка в 1,25 %-ом растворе КМЦ. Полученные значения оказались выше, чем для композита с содержанием 40 wt.% шунгитового наполнителя [3].

Изготовлены шунгитонаполненные композиционные материалы на основе полимерного связующего. В качестве связующего была выбрана двухкомпонентная полиуретановая краска PaliPlast UR 5020 base. В результате отработки технологии было определено, что максимальное содержание шунгитовой породы для создания шунгитсодержащей краски составляет 50 wt.%. Эффективность экранирования такого красочного покрытия будет зависть от его толщины, то есть от количества слоев покраски. При толщине слоя 0,2 мм с 50 % содержанием шунгитового наполнителя эффективность экранирования составляет порядка 1 дБ. Для данного вида композитного материала мы использовали другой способ введения наноструктурированного шунгитового наполнителя: в состав композита к 45 wt.% шунгитового наполнителя добавляли 5 wt.% наноструктурированной шунгитовой породы. В результате эффективность экранирования возрастает до 2 дБ при той же толщине слоя (рис. 2).

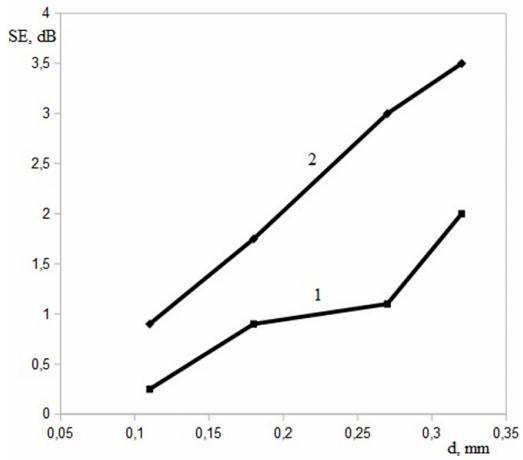


Рис. 2. Зависимость эффективности экранирования от толщины слоя красочного покрытия:
1 – 50 wt.% шунгитовой породы;
2 – 45 wt.% шунгитовой породы и 5 wt.% наноструктурированной шунгитовой породы

По результатам проведенных исследований можно отметить, что при изготовлении гипсовых композиционных материалов использование наноструктурированного шунгитового наполнителя в малых концентрациях (2,5 wt.%) в виде дисперсии в растворе КМЦ позволяет получать значения электрофизических параметров, сопоставимые со значениями, получаемыми при добавлении 40 wt.% шунгитового наполнителя в композиционный гипсовый материал. При изготовлении шунгитонаполненной полиуретановой краски замена 5 wt.% шунгитового наполнителя – модифицированным позволяет повысить эффективность экранирования получаемой композиции в два раза. Согласно электронной микроскопии, в результате модификации шунгитовой породы образуются гиперфуллереновые структуры, частично заполненные предположительно железом и/или карбидом железа, что может способствовать увеличению эффективности экранирования наноструктурированного материала. Таким образом, использованные методы введения наноструктурированного шунгитового наполнителя, даже в малых количествах, позволяют значительно повысить эффективность экранирования композиционного материала.

Работа выполнена в рамках темы НИР ПФНИ ГАН «Геология и генезис месторождений, минералогия и технология шунгитовых пород Онежской структуры».

ЛИТЕРАТУРА

1. **Калашников И.Е., Ковалевский В.В., Чернышова Т.А., Болотова Л.К.** Металлы. 2010. № 6. С. 85–95.
2. **Мошников И.А., Ковалевский В.В.** Применение исходных и модифицированных шунгитовых пород в радиоэкранирующих композитных материалах // Сб. тез. докл. 8-ой Междунар. конф. «Углерод: фундаментальные проблемы науки, материаловедение, технология». Москва, Троицк: ТИСНУМ. 2012. С. 304–305.
3. **Мошников И.А., Ковалевский В.В.** Композиционные гипсовые материалы с шунгитовым наполнителем // Сб. тез. докл. 10-ой Междунар. конф. «Углерод: фундаментальные проблемы науки, материаловедение, технология». Москва, Троицк: ТИСНУМ. 2016. С. 287–289.
4. **Токарев Ю.В., Гинчицкий Е.О., Гинчицкая Ю.Н. и др.** Строительные материалы. 2016. № 1–2. С. 84–89.
5. **Гордина А.Ф., Яковлев Г.И., Полянских И.С. и др.** Строительные материалы. 2016. № 1–2. С. 90–94.
6. **Яковлев Г.И., Полянских И.С., Первушин Г.Н. и др.** Строительные материалы. 2016. № 1–2. С. 16–20.

СРАВНЕНИЕ УФ ЛАМПЫ НА ОСНОВЕ УГЛЕРОДНЫХ МАТЕРИАЛОВ С ДРУГИМИ ЛАМПАМИ

Мье М.М., Шешин Е.П.

Московский физико-технический институт (государственный университет), Долгопрудный

mmmmipt307@gmail.com

В настоящее время ультрафиолетовые источники диапазона 230–360 нм широко распространены в промышленности, медицине и других областях. Ультрафиолетовое излучение по биологическим и физическим характеристикам делится на три группы: UV-C (200–280 нм), UV-B (280–315 нм) и UV-A (315–400 нм). Наиболее эффективно излучение так называемого бактерицидного диапазона (230–300 нм), лежащего в областях UV-B и UV-C. УФ-излучение эффективно позволяет воздействовать на многие бактерии, вирусы, плесневые грубы, так что применение их широко распространяется в быту для стерилизации воды, воздуха, поверхностей и для других целей.

Целью данной работы является изучение и сравнение УФ источники на основе углеродных материалов с другими лампами и исследование области применения УФ источников.

Самыми популярными и широко используемыми УФ источниками в настоящее время являются газоразрядные ртутные лампы, эксилампы и УФ-излучающие светодиоды. Основными недостатками газоразрядных ламп является выделение ртути, что отрицательно влияет на окружающую среду, которое недопустимо в случае медицины и биологии. Массовое производство ртутных ламп ведёт к большим затратам по их утилизации [1]. Необходимость поджига разряда значительно большего напряжения приводит к использованию сложной конструкции, что является основным недостатком эксимерных ламп. Известными недостатками УФ-излучающих светодиодов являются низкий КПД, небольшая удельная излучаемая мощность и высокая себестоимость.

Ниже в таблице приведен сравнительный анализ характеристик выпускаемых в настоящее время промышленностью широко используемых человеком УФ ламп с несколько другими УФ источниками.

Таблица

Сравнительный анализ различных источников излучения

Тип источника	Автоэмиссионная УФ лампа	УФ диод	Ртутная лампа
Спектр и мощность	220–380 нм мощность излучения от милливатт и до нескольких ватт	220–400 нм микроватты	Размытый не фиксированный спектр излучения от 180 до 400 нм
Особенности конструкции	В зависимости от требований заказчика	Точечный источник	Нет возможности создания миниатюрной лампы
Экологичность	+	–	–
КПД	5–20 %	5–20 %	5 %
Срок службы	более 50000 ч	до 20000 ч	до 1000 ч
Возможность работы в импульсном режиме	+	+	–
Время включения	0,0005 с	0,0005 с	5 мин
Стоимость (за единицу мощности)	2–5 $	20–300 $	10–200 $

Так что создание не содержащей ртути ультрафиолетовой лампы нового поколения с автокатодом на основе углеродных материалов является одной из самых актуальных задач современной вакуумной электроники за счёт защиты окружающей среды от вредного воздействия ртути. Наиболее перспективным методом получения ультрафиолетового излучения является использование ультрафиолетового люминофора. В настоящее время перспективными электронными приборами на основе автокатодов являются миниатюрные рентгеновские трубки, катодолюминесцентные источники общего освещения, источники ультрафиолетового излучения.

УФ лампы на основе углеродных материалов представляют собой вакуумную лампу диодной или триодной схемы с электронной пушкой и экраном-анодом, на который нанесен катодолюминофор, светящийся под действием быстрых электронов (энергией 5–30 кэВ).

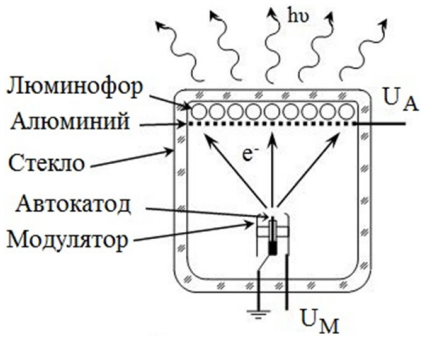


Рис. Принципиальная схема автокатодной лампы

Благодаря использованию углеродных автокатодов, УФ лампы имеют ряд преимуществ, такие как высокая световая эффективность и яркость, экологическая чистота – отсутствие вредных веществ, большая площадь светоизлучающей поверхности, срок службы более 50 тысяч часов и отсутствие греющихся частей [2]. В работе [4] показано, что УФ-люминофоры излучают свет при воздействии электрона с более высокой энергией, чем энергия люминофоров видимого спектра. Обычно выше 2 кэВ и для люминофоров с более короткой длиной волны диапазона ультрафиолета от 5 кэВ до 20 кэВ. Использование УФ-люминофоров меньшего размера позволяет увеличить интенсивность ультрафиолетового излучения и обладает более стабильными характеристиками при подаваемых мощностях и напряжениях [3].

ЛИТЕРАТУРА

1. **Лаврентьева Л.В., Авдеев С.М., Соснин Э.А., Величевская К.Ю.** Вестник ТГУ. Биология. 2008. № 2(3). С. 19.
2. **Бугаев А.С., Киреев В.Б., Шешин Е.П., Колодяжный А.Ю.** Успехи физических наук. 2015. Т. 185. № 8. С. 853–883.
3. **Ехменина И.В., Шешин Е.П., Чадаев Н.Н.** Вестник СПбУ. 2011. Вып. 1. С. 3–8.
4. **Eaton M.F.** UV Pipe // United States Patent. 2016. V. 12. N 54. P. 3.

ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ ТЕХНОЛОГИЧЕСКИХ ПАРАМЕТРОВ ПРОЦЕССА ПОЛУЧЕНИЯ УГЛЕРОДНЫХ МОЛЕКУЛЯРНЫХ СИТ НА ФОРМИРОВАНИЕ ИХ ПОРИСТОЙ СТРУКТУРЫ

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

АО «Научно-исследовательский институт конструкционных материалов на основе графита «НИИграфит», Москва

nasibulinalexander@gmail.com

Углеродные сорбенты с молекулярно-ситовыми свойствами используются для получения азота из воздуха и очистки природных газов. Технический азот применяется для создания инертных сред в химической, нефтехимической, металлургической областях. Наиболее перспективным способом разделения воздуха считается метод КБА – короткоцикловой безнагревной адсорбции. Основное преимущество от традиционной технологии сорбции – замена процесса терморегенерации на регенерацию за счет сброса давления. Широкому распространению данного метода получения азота в РФ препятствует отсутствие отечественных высококачественных сорбентов – углеродных молекулярных сит (УМС), позволяющих, во-первых, эффективно разделять воздух, во-вторых, работать продолжительное время без разрушения. Существующие установки КБА работают на импортных дорогих УМС. Создание углеродных сорбентов с регулируемыми размерами, распределением и структурой пор является актуальной задачей. Формирование требуемой пористости – многофакторный процесс. Для производства высококачественных сорбентов необходимо решить проблемы подбора сырья, отработки рецептуры, давления прессования и размеров гранул, температурных параметров процесса обжига и активации, формирующих размеры пор, и др. На процесс формирования пор оказывает влияние, в том числе и способ прессования, давление прессования, диаметр и количество отверстий фильеры. В данной работе представлены результаты проведенной работы, посвященной влиянию способа прессования пресс-массы через пресс-гранулятор и конструкции фильеры на формирование пористости УМС. В качестве пресса-гранулятора использовался плунжерный экструдер. Состав пресс-массы, режим обжига оставались без изменений. В таблице приведены основные характеристики разработанных, а также импортных сорбентов.

Таблица

Сравнение основных характеристик проводилось с импортными образцами УМС

Образец УМС	Удельная поверхность, $см^2/г$	Сорбционная емкость, $см^3/г$	Объем микропор, $см^3/г$	Средний диаметр микропор, Å	Потеря массы при т.о., %
УМС, Германия	4,62	1,06	0,002	4,46	–
УМС, Япония	1,06	0,24	0,0018	5,46	–
УМС, край фильеры	31,36	7,35	0,0146	4,13	41,4
УМС, середина фильеры	0,66	0,16	0,0008	5,99	38,8
УМС, обратная выпрессовка	2,24	0,51	0,0009	5,82	40,6
УМС, прессование через 1 отверстие	3,09	0,71	0,001	5,78	41,6
УМС, прессование через 37 отверстий	1,92	0,44	0,0004	4,77	41,8

Из полученных данных становится очевидным неравномерное распределение давления по сечению прессования. Образцы УМС, выпрессованные ближе к краю фильеры, подверглись меньшему воздействию давления и соответственно имеют большую удельную поверхность

(31,36 $см^2$/г при прессовании через края фильеры, 0,66 $см^2$/г при выпрессовке через центр фильеры). Крайне высокая удельная поверхность материала (как у образца из края фильеры) косвенно свидетельствует о хрупкости и недостаточной прочности материала, что для УМС является крайне негативным фактором. Для образца с обратной выпрессовкой пресс-массы наблюдаются наиболее оптимальные показатели.

Максимальная сила при гранулировании находится в прямой зависимости от количества отверстий. Максимальное усилие прессования при использовании фильеры с 1 отверстием значительно повысилось по сравнению с фильерой с 37 отверстий – 1512 кгс для фильеры с одним отверстием и 477 кгс для фильеры с 37 отверстиями. Повышенное давление прессования приводит к получению более плотной пресс-массы, снижению удельной поверхности и уменьшению объема микропор, что снижает коэффициент разделения воздуха.

Подобраны оптимальные параметры режимов грануляции, позволяющие получить при дальнейшей термообработке УМС с высокой степенью разделения и получения технического азота с чистотой 99,9 %.

УГЛЕРОДНЫЕ НАНОТРУБКИ: ОТ СИНТЕЗА К ПРИМЕНЕНИЯМ

Насибулин А.Г.

Сколковский институт науки и технологий, Москва

A.Nasibulin@skoltech.ru

Однослойные углеродные нанотрубки (ОУНТ) представляют собой уникальное семейство материалов, обладающих замечательными химическими и физическими свойствами. Работа посвящена краткому обзору синтеза ОУНТ аэрозольным методом химического осаждения из газовой фазы.

Показана возможность получения однородных прозрачных и проводящих пленок из ОУНТ и их потенциальные применения в прозрачной, гибкой и эластичной электронике. Приводится обзор исследований свойств и применений таких материалов в Сколковском институте науки и технологий. Показана возможность создания термоакустических генераторов ультразвука, насыщающихся поглотителей, фотодетекторов, газовых сенсоров солнечных элементов и суперкондесаторов.

ИССЛЕДОВАНИЕ МИКРОСТРУКТУРЫ УГЛЕРОДНЫХ ВОЛОКОН НА ОСНОВЕ ПОЛИАКРИЛОНИТРИЛА МЕТОДОМ СПЕКТРОСКОПИИ КОМБИНАЦИОННОГО РАССЕЯНИЯ СВЕТА

Находнова А.В., Самойлов В.М., Вербец Д.Б., Данилов Е.А., Пономарева Д.В., Тимощук Е.И.

АО «Научно-исследовательский институт конструкционных материалов на основе графита «НИИграфит», Москва

anikolaeva@niigrafit.org

Углеродные волокна на основе полиакрилонитрила (ПАН), мезофазных пеков и целлюлозы в последние десятилетия являются материалами, определяющими научно-технический прогресс в космической отрасли, авиастроении, ветроэнергетике, водородной энергетике. В настоящее время высокомодульные УВ нашли широкое применение в автомобилестроении, производстве высококачественного спортинвентаря, медицине, строительстве и т. д. [1]. В связи с этим необходимо контролировать качество УВ на стадиях их получения и применения. Одним из перспективных методов контроля углеродных материалов является метод спектроскопии комбинационного рассеяния света, так как он является локальным, а также крайне чувствительным к дефектам углеродных и графитовых структур [2].

Характерной особенностью всех спектров КР углеродных материалов является наличие в них G (graphite) полосы на частоте ~1580 ± 5 $см^{-1}$, которая обусловлена колебаниями атомов углерода в плоскости графенового слоя. Другой особенностью КР-спектров углеродных материалов является наличие D-полосы (disorder, defects) в области ~1350 $см^{-1}$, которая часто появляется в поликристаллических образцах графита. Происхождение колебаний этой моды связывают с нарушением симметрии идеального графитового слоя, с sp^2-гибридизацией атомов углерода за счет конечных размеров кристаллитов, разупорядоченности и разного рода дефектов. В спектрах КР графитированных материалов также наблюдается полоса при ~ 2700 $см^{-1}$, которая представляет собой пик рассеяния второго порядка, соответствующее пику D. В современной литературе эту полосу называют 2D [3–6]. Согласно результатам многочисленных работ, соотношение интегральных интенсивностей этих полос, параметр I_D/I_G, определяется средними расстояниями между дефектами, и для углеродных материалов на стадии графитации позволяет характеризовать средние размеры кристаллитов L_a из соотношения

$$\frac{I_D}{I_G} = \frac{C(\lambda)}{L_a}, \qquad (1)$$

где C(λ) – постоянная, зависящая от длины волны и энергии лазерного излучения, C(λ = 514 нм) примерно равна 4,4 нм [6].

Для данного исследования были взяты образцы углеродных волокон на основе ПАН, полученные при различной температуре обработки (1060–3150 °C). Спектры комбинационного рассеяния регистрировались с боковой и торцевой поверхности филаментов УВ в широком спектральном диапазоне 900–3000 $см^{-1}$ с помощью конфокального рамановского микроспектрометра Renishaw inVia Reflex. Мощность лазерного излучения 5 мВт. Возбуждающей служила линия 532 нм твердотельного Nd:YAG-лазера с диодной накачкой. Обработка полученных данных проводилась с помощью программы WiRE inVia и MS Excel.

Зарегистрированные спектры с боковой поверхности УВ для некоторых образцов приведены на рис. 1. Видно, что УВ полученные при разных температурах имеют свои специфические спектры КР, характеризующиеся параметрами первого и второго порядков.

На основании полученных данных была построена зависимость параметра I_D/I_G торцевой и боковой поверхностей углеродных волокон на основе ПАН от температуры обработки (рис. 2а). Из представленных данных видно, что при увеличении температуры обработки параметр I_D/I_G

снижается, что соответствует существенному росту степени совершенства кристаллической структуры УВ в результате графитации.

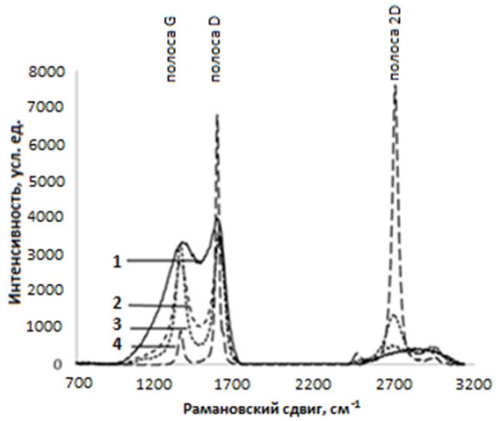


Рис. 1. Рамановские спектры углеродных волокон на основе ПАН, полученные при различной температуре обработки: 1 – 1290 °С; 2 – 1760 °С; 3 – 1960 °С; 4 – 3050 °С

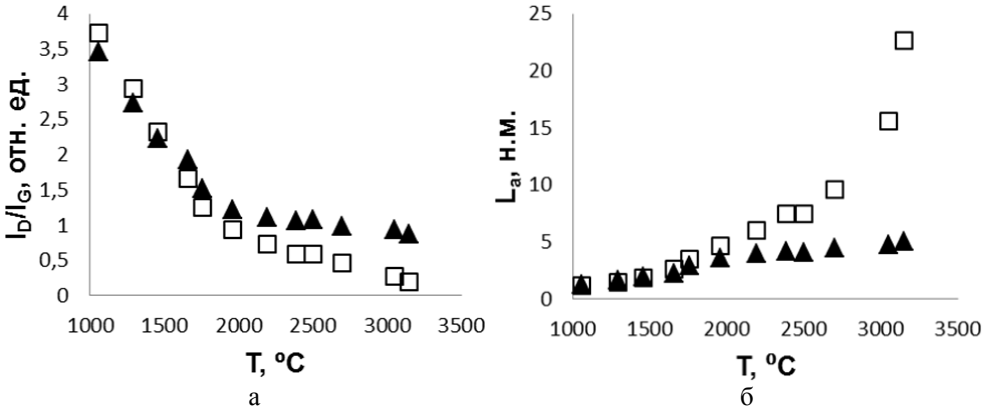


Рис. 2. Зависимости параметра I_D/I_G (а) и L_a (б) поверхности (□) и торца (▲) филаментов для УВ на основе ПАН от температуры обработки

Полученные данные позволили рассчитать размеры кристаллитов L_a для УВ с различной температурой обработки по формуле (1). Зависимость расчетных значений L_a поверхности и торца филамента УВ от температуры обработки представлена на рис. 2б. Представленная зависимость, для расчетных значений L_a на поверхности филаментов УВ хорошо согласуется с данными других исследователей [4, 5, 7]. Однако рассчитанные размеры кристаллитов L_a для поперечного сечения оказываются существенно меньшими, чем на поверхности УВ, причем после графитации более чем в 4 раза. Указанные различия соответствуют современным модельным представлениям о структуре УВ (рис. 3).

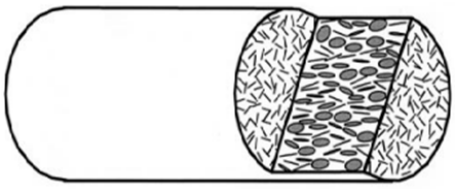


Рис. 3. Модель микроструктуры углеродного волокна [8]

ЛИТЕРАТУРА

1. **Самойлов В.М., Вербец Д.Б.,. Бубненков И.А. и др.** Перспект. материалы. 2018. № 2. С. 46–59.
2. **Тихомиров С., Кимстач Т.** Аналитика. 2011. Т. 1. № 1. С. 28–32.
3. **Samoilov V.M, Danilov E.A., Nikolaeva A.V.** Carbon. 2015. V. 84. P. 38–46.
4. **Tuinstra F., Koenig J.L.** The Journal of Chemical Physics. 1970. V. 5. P. 1126.
5. **Ferrari A.C., Robertson J.** Physical Review B. 2000. V. 61. N 20. P. 95–107.
6. **Reich S., Thomsen C.** Phil. Trans. R. Soc. Lond. A. 2004. V. 362. P. 2271–2288.
7. **Cançado L.G., Takai K., Enoki T. at al.** Appl. Phys. Lett. 2006. V. 88. P. 163106.
8. **Paris O., Loidl D., Peterlik H.** Carbon. 2002. V. 40. P. 551–555.

ОКИСЛИТЕЛЬНАЯ АКТИВАЦИЯ ДИСПЕРСНЫХ УГЛЕРОДНЫХ МАТЕРИАЛОВ

Нгуен В.Х., Филимонов А.С., Пешнев Б.В.

Московский технологический университет, Институт тонких химических технологий, Москва

nguyenvanhuy281190@gmail.com

Окислительная активация широко применяется при производстве углеродных сорбентов и углеродных композиционных материалов. Процесс этот хорошо изучен, установлено влияние основных его параметров на свойства образующихся продуктов. Однако далеко не всем аспектам этого процесса уделено должное внимание. Авторы предлагают рассмотреть его с позиций топохимических реакций. Это обусловлено тем, что взаимодействию окисляющего агента с исходным материалом должна предшествовать хемосорбция окислителя на активных центрах. При этом в зависимости от концентрации активных центров на поверхности материала, будут преобладать процессы порообразования или окисления по поверхности, приводящие к уменьшению габаритных размеров окисляемого образца.

В наших работах [1, 2] показано, что образованию пироуглерода на поверхности сажевых частиц предшествует адсорбция продуктов уплотнения по ненасыщенным углерод-углеродным связям аморфного углерода, локализующихся на границах контактов его кристаллитов. Логично допустить, что хемосорбция окисляющего агента также будет проходить по таким же связям. В этом случае увеличение размеров кристаллитов углерода должно сопровождаться уменьшением границ их контактов, снижению скорости процесса и меньшему порообразованию. В докладе представлены некоторые результаты исследований авторов.

В качестве объектов исследования использовались образцы технического углерода марок N220 и N234, те же образцы, подвергнутые термообработке при температуре ~2300 °С (N220гр и N234гр), а также порошок графита. Окисляющими агентами являлись диоксид углерода и воздух, расход которых варьировался от 5 до 50 мл/мин. Окисление проводилось в диапазоне температур 450–1000 °С.

В таблице приведены некоторые характеристики исходных материалов, подвергавшихся окислению, информация о скорости процесса и удельной поверхности материалов, полученных при степени активации (рассчитывалась как отношение убыли массы образца в результате окисления, к массе исходного образца) ~35 %.

Таблица

Характеристики исходных образцов, скорости их окисления и характеристики полученных продуктов

Образец ТУ	Характеристики исходных образцов				Скорость процесса окисления $x10^2$, мг/мин	Удельная поверхность окисленного образца, $м^2/г$
	Средний размер частиц, нм	Размер кристаллитов углерода L_a, нм	Длина границ контактов кристаллитов, нм	Удельная поверхность исходного образца, $м^2/г$		
N220гр	27	7,6	1200	100	15.2	220
N234гр	32	7,5	1700	100	36.1	240
N220	27	3,2	2900	110	78.6	800
N234	32	3,0	4300	106	88.1	1100

Видно, что при сопоставимых исходных значениях удельной поверхности, образцы, характеризующиеся большей длиной границ контактов кристаллитов, окислялись с большей скоростью и позволяли получить сорбент с большей адсорбционной поверхностью.

Также следует отметить, что, несмотря на то, что удельная поверхность в процессе окисления изменялась очень значительно, скорость реакции окисления (мг/мин) была практически

постоянна и только после достижения степени окисления ~65÷75 % незначительно снижалась. Длительное постоянство скорости процесса можно рассматривать как подтверждение предположению о том, что окисление происходит не по всей поверхности, а только через активные центры. Снижение скорости при больших степенях окисления может быть обусловлено появлением дополнительной стадии диффузии реагента вглубь сажевой частицы по образующейся поре и обратной диффузией продуктов окисления.

Окисление углеродных материалов может проходить как с образованием пор, так и с уменьшением габаритных размеров образца. Известно, что повышение температуры процесса приводит к тому, что доля реакций, приводящих к порообразованию, снижается. На примере окисления образцов технического углерода и графита показано, что к снижению доли процессов порообразования приводит и повышение расхода окисляющего агента. Кроме того, на соотношение процессов образования пор или окисления «по поверхности» влияет и протяженность границ контактов кристаллитов. Чем выше протяжённость границ, тем большее число дефектов там локализуется и тем выше доля процессов, приводящих к образованию пор.

Также заслуживает внимание то, что в процессе активации изменяется соотношение реакций, приводящих к образованию пор и изменению габаритных размеров образца. Так, на начальных этапах окисления (до ~10 %) образца N234 ~95 % убыли его массы было связано с образованием пор. При достижении степени активации ~80 %, эта доля снизалась до ~25 %. Такое изменение соотношения процессов, приводящих к порообразованию или уменьшению размеров также может быть связано с появлением (по мере развития пористого пространства) дополнительной стадии диффузии реагента и продуктов.

То, что процесс активации углеродных материалов проходит через стадию хемосорбции окисляющих агентов на активных центрах, отражается и на значениях удельных поверхностей материалов, которые могут быть достигнуты при использовании агентов различной природы. Так при окислении N234 диоксидом углерода был получен образец с адсорбционной поверхностью ~1100 $м^2$/г, а если использовался воздух – только 700 $м^2$/г. В том случае, если для активации использовался водяной пар, поверхность сорбента достигала 1400 $м^2$/г.

Представленные результаты подтверждают предположение о механизме процесса активации углеродных материалов окисляющими агентами.

ЛИТЕРАТУРА

1. **Филимонов А.С., Пешнев Б.В., Асилова Н.Ю.** Вестник МИТХТ. 2013. Т. 8. № 3. С. 112–116.
2. **Филимонов А.С., Пешнев Б.В., Суровикин Ю.В. и др.**// Вестник МИТХТ. 2014. Т. 9. № 6. С. 99–102.

ЭКСТРУДИРУЕМЫЕ ТВЕРДОСМАЗОЧНЫЕ КОМПОЗИТЫ НА ОСНОВЕ ПОЛИЭФИРЭФИРКЕТОНА ДЛЯ АДДИТИВНЫХ ТЕХНОЛОГИЙ

Нгуен Дык Ань[2], Панин С.В.[1, 2], Корниенко Л.А.[1], Алексенко В.О.[1, 2], Буслович Д.Г.[1, 2]

[1]Институт физики прочности и материаловедения СО РАН, Томск
[2]Национальный исследовательский Томский политехнический университет, Томск

gau_haman@tpu.ru

Композиты на основе полимеров широко применяются в качестве трибоматериалов благодаря их высокой трибологической эффективности и химической стабильности. Среди многочисленных полимерных матриц полиэфирэфиркетон (ПЭЭК) идентифицирован как высокоэффективный термопластик, обладающий высокой прочностью, химической и термической стойкостью, а также имеющий высокий показатель текучести расплава, позволяющий его широкое использование в аддитивных технологиях получения изделий сложной формы. Однако, являясь высокопрочным и термостойким в широком интервале температур (−65 °С до +260 °С), ПЭЭК обладает низкой износостойкостью. В последнее время разрабатываются композиты на основе полиэфирэфиркетона. Тип и размер наполнителей определяются областью применения и средой использования композиций. Типы наполнителей (состав, форма, размеры) определяют механические и трибологические свойства композитов на основе полимера. В научной литературе обсуждены возможности повышения износостойкости ПЭЭК введением различных твердосмазочных наполнителей (политетрафторэтилен, графит, дисульфид молибдена) [1–3], а также нанонаполнителей.

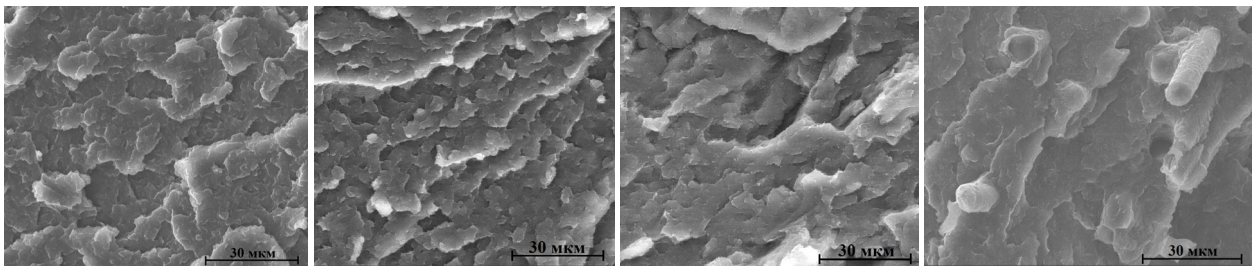
В настоящей работе с целью применения наполнителя в роли твердой смазки исследованы механические и триботехнические характеристики композитов на основе ПЭЭК с углеродными нанотрубками (нановолокнами) и короткими углеродными микроволокнами в условиях сухого трения скольжения. Проведен сравнительный анализ эффективности углеродных нанотрубок и нановолокон в формировании триботехнических характеристик полимерных композитов на основе ПЭЭК.

В работе использовали порошок ПЭЭК фирмы Victrex со средним размером частиц 50 мкм, углеродные нановолокна (УНВ) «Таунит» (Ø = 60 нм) и углеродные нанотрубки Tuball (Ø = 10 нм), короткие углеродные микроволокна (длина 70 мкм, Ø = 10 мкм). Композиты на основе ПЭЭК получали методом горячего прессования при давлении 14 МПа и температуре 400 °С со скоростью последующего охлаждения 2 °С/мин.

Перемешивание порошков полимерного связующего ПЭЭК и наполнителей проводили в планетарной шаровой мельнице МР/0,5*4 с предварительным диспергированием взвеси компонентов в этиловом спирте в ультразвуковой ванне.

Износостойкость образцов в режиме сухого трения определяли по схеме «вал-колодка» при нагрузках на образец, закрепленный в держателе, 30 Н и скорости скольжения 0,3 м/с на машине трения СМТ-1 в соответствии с ASTM G77. Размер образцов равнялся 16,0×6,35×10,0 мм^3. Диаметр контртела, выполненного из стали ШХ15, составлял 35 мм. Степень кристалличности оценивали на совмещенном анализаторе SDT Q600. ИК-спектры получали на спектрометре NIKOLET 5700. Структурные исследования проводили на растровом электронном микроскопе LEO EVO 50.

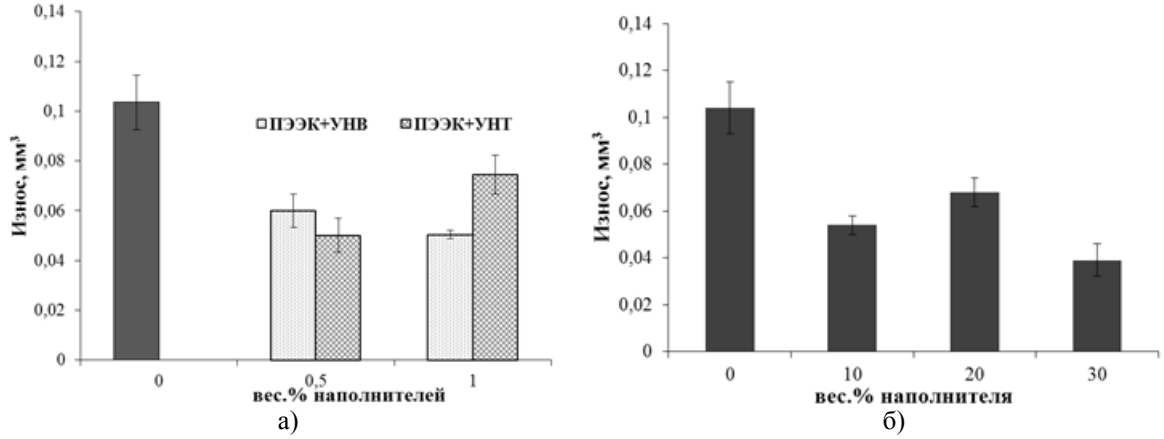
Исследования надмолекулярной структуры ПЭЭК и композиций на его основе показали, что в образце чистого ПЭЭК формируется слоистая фрагментарная надмолекулярная структура с кристалличностью 32,5 %, размеры фрагментов которой меняются при наполнении матрицы нановолокнами и нанотрубками (рис. 1а–в). Исследования показали, что наблюдается хорошая адгезия углеродных микроволокон с матрицей ПЭЭК (рис. 1г).



а) б) в) г)

Рис. 1. Надмолекулярная структура: а) чистого ПЭЭК; б) ПЭЭК + 0,5 вес. % УНВ; в) ПЭЭК + 0,5 вес. % УНТ; г) ПЭЭК + 10 % УМВ

Рис. 2 иллюстрирует данные трибоиспытаний композитов на основе ПЭЭК с углеродными нанотрубками/нановолокнами (с содержанием 0,5 и 1 вес. %, рис. 2а) и углеродными микроволокнами (в количестве 10, 20 и 30 вес. %, рис. 2б). Из рис. 2а следует, что введение нанонаполнителя в указанных количествах позволяет снизить объемный износ ПЭЭК примерно в 2 раза. При этом следует указать, что двукратное увеличение износостойкости нанокомпозитов на основе ПЭЭК в условиях сухого трения скольжения наблюдается при умеренной скорости скольжения (0,3 м/с) и нагрузке 30 Н.



а) б)

Рис. 2. Объемный износ ПЭЭК и композитов на его основе:
а) ПЭЭК с углеродными нанотрубками (нановолокнами); б) ПЭЭК с углеродными микроволокнами

Из рис. 2б следует, что износостойкость ПЭЭК возрастает при наполнении его углеродными микроволокнами. При этом лучшая износостойкость (в 2,5 раза выше исходного ПЭЭК) наблюдается в композите ПЭЭК + 30 вес. % УМВ. Обсуждена эффективность использования твердосмазочных углеродных наполнителей (нано-, микро-) в разработке экструдируемых композитов на основе высокопрочной матрицы ПЭЭК для аддитивных технологий.

ЛИТЕРАТУРА

1. **Lu Z.P., Friedrich K.** Wear. 1995. V. 181–183. Part 2. P. 624–631.
2. **Bijwe J., Sen S., Ghosh A.** Wear. 2005. V. 258. N 10. P. 1536–1542.
3. **Theiler G., Gradt T.** Wear. 2010. V. 269. N 3–4. P. 278–284.

МАТЕМАТИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ ДЛЯ ИССЛЕДОВАНИЯ ВЗАИМОДЕЙСТВИЙ НЕЙТРОНОВ НИЗКИХ ЭНЕРГИЙ С НАНОАЛМАЗНЫМ ПОРОШКОМ

Незванов А.Ю.[1–3], **Артемьев В.А.**[1, 4], **Несвижевский В.В.**[2]

[1]Московский политехнический университет, Москва
[2]Институт Макса фон Лауэ–Поля Ланжевена, Гренобль, Франция
[3]Университет Гренобль Альпы, Франция
[4]Автономная некоммерческая организация «НИИ технологии материалов», Москва

nezvanov@ill.fr

В последние годы развиваются исследования по применению ядерных нанотехнологий в атомной и космической отраслях промышленности. Новые наноматериалы перспективны к применению для защиты работников АЭС, персонала и пациентов при обследованиях и лечении, хранении радиоактивных материалов, в космических аппаратах с ядерной энергетической установкой, для защиты РЭА и в других приложениях. При одинаковых массогабаритных характеристиках защитные свойства (от гамма-излучения, нейтронов) материалов в нанодисперсном состоянии увеличиваются на десятки процентов по сравнению с обычными материалами [1–4].

На основе наноалмазных порошков (диаметр частиц 4–6 нм) созданы наиболее эффективные отражатели нейтронов низких энергий [5–10], которые практически полностью отражают нейтроны с энергией менее 0,1 мэВ. Применение наноалмазного порошка в конструкции нейтроноводов и отражателей нейтронов даст возможность увеличить плотность очень холодных нейтронов в экспериментальной зоне, эквивалентную многократному увеличению мощности ядерного реактора.

В настоящей работе методами численного имитационного моделирования исследованы особенности распространения медленных нейтронов с энергиями 5–140 мкэВ (длины волн и скорости нейтронов 2,5–13 нм и 30–160 м/с соответственно) в различных образцах наноалмазного порошка, изготовленных методом детонационного синтеза [11]. Изучено влияние вариации параметров распределения алмазных наночастиц по размерам на результаты моделирования, которые необходимы для проектирования конструкций отражателей нейтронов. Проведено сравнение с экспериментальными данными [12] по прохождению и отражению нейтронов от слоёв порошка различной толщины.

Результаты измерений распределения наноалмазов по размерам дают различающиеся значения в зависимости от применяемого экспериментального метода. Метод малоуглового рассеяния рентгеновских лучей неудовлетворительно определяет толщину разупорядоченной оболочки наноалмаза и менее точен по сравнению с методом малоуглового рассеяния нейтронов. Метод динамического рассеяния света, возможно, применять только для суспензий наночастиц. Образующиеся структуры наноалмазов в суспензиях отличаются от структур в сухих порошках [13], поэтому данный метод не позволяет корректно измерять распределение индивидуальных алмазных наночастиц по размерам.

Нами предложена физико-математическая модель распространения нейтронов низких энергий в нанодисперсных порошках. Учтена многоуровневая иерархия агрегаций алмазных наночастиц в сухом порошке [14–15]. Выявлен основной механизм взаимодействия нейтронов с материалом – упругое когерентное рассеяние нейтронов на отдельных наноалмазах с учётом эффектов плотности среды и многократного рассеяния волн [6, 8, 12, 16–17]. Упругое когерентное рассеяние нейтронов даёт основной вклад (около 95 %) в результаты численных расчётов. В модели также учитывались следующие процессы: упругое и неупругое некогерентное рассеяние, захват нейтронов ядрами атомов вещества. Принимался во внимание полный химический состав, размеры кристаллитов и толщины поверхностных оболочек алмазных наночастиц [18]. Процесс переноса нейтронов моделировался методами Монте-Карло [19].

Распределение частиц по размерам в наноалмазном порошке аппроксимировалось двухпараметрическим логарифмически нормальным законом распределения $f(x) = \exp\left[-(\ln x - \mu)^2 / 2\sigma^2\right] / \left(x\sigma\sqrt{2\pi}\right)$. Данное распределение применяется в экспериментальных методах малоуглового рентгеновского и нейтронного рассеяния. Исследовалось влияние вариации параметров закона распределения в широких пределах на результаты математического моделирования переноса нейтронов.

В результате исследований установлено следующее. Варьирование параметра σ стандартного отклонения в пределах от 0,1 до 0,7 при различных фиксированных значениях параметра μ незначительно влияет на результаты моделирования (относительное изменение результатов до 7 %). Варьирование параметра масштаба μ, который соответствует среднему размеру частиц в распределении, существенно влияет на результаты моделирования (относительное изменение результатов до 40 %). Зафиксировав подходящее значение параметра μ, удалось добиться удовлетворительного совпадения расчётов с экспериментальными данными во всём интервале рассматриваемых энергий нейтронов (для значения $\mu = 0{,}25$ отклонение расчётных данных от экспериментальных не превышало 3 %). Вывод: правильное измерение среднего размера наноалмазов в распределении частиц порошка по размерам является значимым фактором для корректного количественного описания экспериментальных данных во всём диапазоне рассмотренных энергий нейтронов.

Статья подготовлена в рамках выполнения базовой части государственного задания ФГБОУ ВО «Московский политехнический университет» (проект № 3.4880.2017/8.9).

ЛИТЕРАТУРА

1. **Ткаченко В.И., Крикун Ю.А., Рябовол А.А. и др.** Бюллетень ВАК РФ. 1994. Вып. 5–6. С. 44.
2. **Артемьев В.А., Соколовский Н.И.** Атомная энергия. 1996. Т. 81. Вып. 6. С. 448–455.
3. **Артемьев В.А.** Письма в ЖТФ. 1997. Т. 23. Вып. 6. С. 5–9.
4. **Artem'ev V.A., Nesvizhevsky V.V., Nezvanov A.Yu., Proskuryakov A.L.** A Solution of the Kinetic Equation for the Propagation of Radiation in Nanodispersed Absorbing Medium in the Approximation of Small Scattering Angles // XXIII ISINN Proceedings. Dubna: JINR. 2016. P. 111–118.
5. **Несвижевский В.В.** Ядерная физика. 2002. Т. 65. Вып. 3. С. 426–434.
6. **Артемьев В.А.** Атомная энергия. 2006. Т. 101. Вып. 6. С. 445–448.
7. **Игнатович В.К., Шабалин Е.П.** Ядерная физика. 2007. Т. 70. Вып. 2. С. 288–296.
8. **Артемьев В.А.** Перспективные материалы. 2008. Спец. вып. 6 (декабрь). С. 121–125.
9. **Lychagin E.V., Muzychka A.Yu., Nesvizhevsky V.V. et al.** Phys. Lett. B. 2009. V. 611. P. 302–305.
10. **Nesvizhevsky V., Köster U., Dubois M. et al.** Carbon. 2018. V. 130. P. 799–805.
11. **Верещагин А.Л., Петров Е.А., Сакович Г.В. и др.** Патент РФ № 2041165. 1995.
12. **Nesvizhevsky V.V., Lychagin E.V., Muzychka A.Yu. et al.** Nuclear Instruments and Methods in Physics Research A. 2008. V. 595. N 3. P. 631–636.
13. **Avdeev M.V., Rozhkova N.N., Aksenov V.L. et al.** The Journal of Physical Chemistry C. 2009. V. 113. N 22. P. 9473–9479.
14. **Krüger A., Kataoka F., Ozawa M. et al.** Carbon. 2005. V. 43. N 8. P. 1722–1730.
15. **Chang L.Y., Ōsawa E., Barnard A.S.** Nanoscale. 2011. V. 3. P. 958–962.
16. **Артемьев В.А.** Атомная энергия. 2003. Т. 94. Вып. 3. С. 231–234.
17. **Артемьев В.А.** ВАНТ. Сер.: Физика ядерных реакторов. 2003. Вып. 1–2. С. 7–12.
18. **Palosz B., Grzanka E., Gierlotka S. et al.** Z. Kristallogr. 2002. V. 212. P. 497–509.
19. **Соболь И.М.** Численные методы Монте-Карло. М.: Наука. 1973. 312 с.

ИССЛЕДОВАНИЯ СТРУКТУРЫ И СВОЙСТВ УГЛЕПЛАСТИКОВ НА ОСНОВЕ ПОЛИСУЛЬФОНА

Нематуллоев С.Г., Чуков Д.И., Жеребцов Д.Д.

Национальный исследовательский технологический университет «МИСиС», Москва

nematulloev.sarvar@yandex.ru

Композиционные материалы (КМ), армированные углеродными волокнами (УВ), выгодно отличаются высокими значениями прочности и жёсткости, а также низкой плотностью среди конструкционных материалов. Однако многокомпонентность термореактивных полимеров, используемых в качестве связующих, ограниченная жизнеспособность препрегов на их основе, длительность процесса отверждения, сложности утилизации брака и отходов, послужили причиной поисков использования в качестве связующих термопластичных полимеров.

Целью данной работы является разработка методов получения углепластиков на основе термопластичного полимера – полисульфона (ПС) и исследование их структуры и свойств. Для проведения исследований были получены объёмные образцы КМ, армированные углеродными тканями. Известно, что адгезионное взаимодействие между полимерной матрицей и армирующими волокнами обуславливает физико-механические характеристики получаемых КМ. Так как УВ обладают химически инертной природой, то для улучшения адгезионного взаимодействия была проведена окислительная (термическая) модификация их поверхности. Помимо этого, свойства КМ зависят и от соотношения компонентов в композите, и с целью оценки зависимости прочности полученных образцов соотношения полимер/волокно, были получены образцы с разным содержанием наполнителя и матрицы.

Результаты физико-механических испытаний на растяжение полученных КМ армированные однонаправленными УВ и тканями, в зависимости от содержания компонентов, приведены в рис. 1.

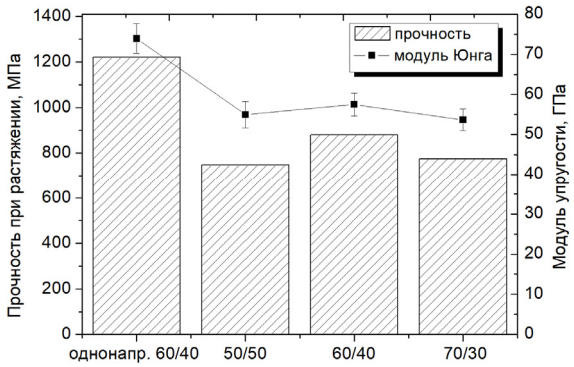


Рис. 1. Результаты физико-механических испытаний при растяжении полученных углепластиков, в зависимости от содержания компонентов (УВ/ПС)

Из рис. 1 видно, что максимальные значения предела прочности и модуля упругости имеет углепластик, армирований однонаправленными волокнами. Минимальное значение прочности при растяжении наблюдается у образца с соотношением 50/50. При увеличении содержания волокон до 60 % наблюдается увеличение прочности и модуля композитов и дальнейшее увеличение содержания волокон до 70 % приводит к снижению упруго-прочностных свойств, так как уменьшается прослойка полимера между волокнами, обеспечивающая эффективную передачу нагрузки.

Аналогичное поведение полученных композиционных материалов наблюдается и при проведении испытаний на изгиб. Минимальное значение прочности при изгибе наблюдается у

образца с соотношением 50/50, и составляет 828 МПа, а модуль упругости составляет 46,3 ГПа. При увеличении содержания волокон до 60 % наблюдается увеличение прочности композитов до 948 МПа, а модуля упругости до 56,2 ГПа. Увеличение содержания волокон до 70 % приводит к снижению упруго-прочностных свойств, и прочность снижается до 891 МПа, а модуль упругости до 48,8 ГПа.

Для улучшения адгезионного взаимодействия между матрицей и наполнителем, была проведена поверхностная модификация методом термического окисления. Физико-механические испытаний на изгиб композиционных материалов, армированных тканями после поверхностной модификации, показали, что термическое окисление позволяет улучшать физико-механические характеристики КМ. При этом наиболее оптимальные результаты удается получить при температуре термообработки 500 °С, в этом случае предел прочности и модуль упругости увеличиваются с исходных 948 МПа и 56,2 ГПа до 1047 МПа и 70 ГПа, соответственно.

Структурные исследования показали, что ткань хорошо пропитывается полимером, между отдельными волокнами видна прослойка полимера (рис. 2а). У образцов, армированных тканью после термического окисления, наблюдается хороший уровень адгезионного взаимодействия. Даже после проведения испытаний часть волокон покрыта полимером (рис. 2б). Обнаруженное улучшение адгезионного взаимодействия как раз и обуславливает высокие физико-механические свойства композитов, армированных модифицированными тканями.

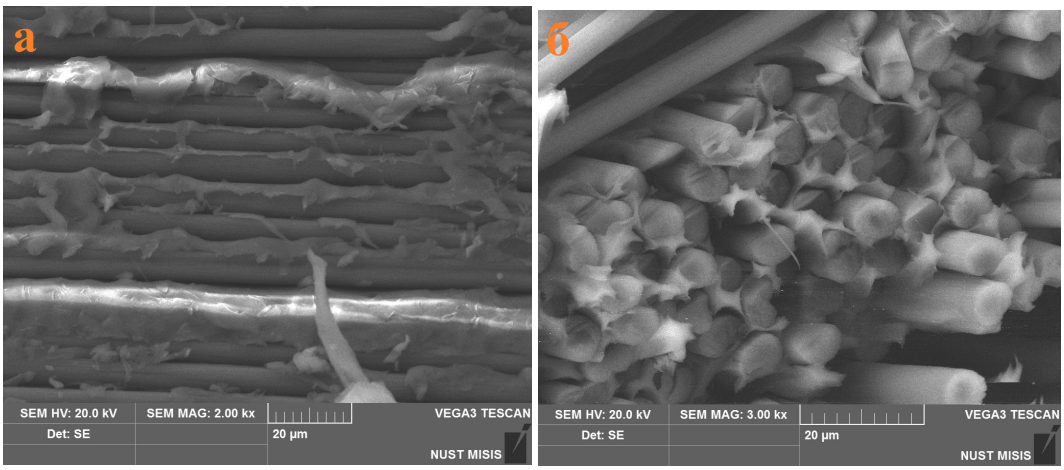


Рис. 2. Структура полученных углепластиков:
а – КМ армированный тканью без поверхностной модификации;
б – КМ армированный тканью после термического окисления при 500 °С

Таким образом, в ходе работы удалось добиться улучшения адгезионного взаимодействия и по результатам физико-механических испытаний, была установлена зависимость прочности углепластика от режима обработки. Проведенные исследования показали, что прочность материалов определяется не только уровнем адгезионного взаимодействия, но и соотношением волокно/полимер.

АКТИВИРОВАННЫЙ ГИДРОЛИЗНЫЙ ЛИГНИН – ИСТОЧНИК НОВЫХ ПЕРСПЕКТИВНЫХ МАТЕРИАЛОВ

Николенко Ю.М., Опра Д.П., Цветников А.К., Устинов А.Ю., Майоров В.Ю., Соколов А.А., Зверев Г.А., Сарин С.А., Зиатдинов А.М., Синебрюхов С.Л., Гнеденков С.В.

Институт химии ДВО РАН, Владивосток

nikolenko@ich.dvo.ru

Последние десятилетия характеризуются увеличением интереса к гидролизному лигнину (ГЛ) – побочному продукту глубокой переработки растительного сырья. Это связано с его низкой стоимостью и постоянным пополнением невостребованных мировых запасов (более 70 мл тонн в год [1]). Обобщение результатов исследований лигнина, выделенного из различных растительных материалов, показывает, что продукты, полученные в результате применения разных способов активации ГЛ, могут найти применение в качестве сорбентов, молекулярных сит, катализаторов и их подложек, электродных материалов [2]. Так, в настоящее время наблюдается расширение зоны поиска новых активных компонентов электродов химических источников тока, получаемых из возобновляемых природных материалов, в том числе растительного происхождения. Использование лигнина в первичных литиевых источниках тока (ЛИТ) было предложено российскими учеными параллельно с европейскими исследователями [3, 4].

Цель представленного исследования – синтез и изучение набором взаимодополняющих физико-химических методов нанографитизированного продукта активации ГЛ (АГЛ), оценка перспектив применения полученного АГЛ, а также возможность использования ГЛ, АГЛ и их фторированных форм в производстве литиевых источниках тока.

Одностадийную активацию механически измельченного и промытого ГЛ проводили путем его пиролиза в условиях высокого вакуума при 1000 °С с разными скоростями роста температуры ($v_н$). Далее, ГЛ и его активированная форма, сформировавшаяся при $v_н < 2$ °С/мин (АГЛ) фторировались в газовой фазе BrF_3 при различных температурах синтеза ($T_{синт.}$). Полученные образцы далее обозначены как ГЛ-Ф-$T_{синт.}$ и АГЛ-Ф-$T_{синт.}$, соответственно. ГЛ, АГЛ и их фторированные формы использовались при изготовлении ЛИТ в качестве активных компонентов катодов. Сборку и испытания источников тока проводили по методике, описанной в [3].

Представленные на рис. 1 (позиция *2*, *3*) дифрактограммы АГЛ и образца сравнения (активированное углеродное волокно (АУВ)) свидетельствуют о графитизации материала. Микроизображения показывают формирование в образце микрочастиц, имеющих слоистую структуру (рис. 2). Микрочастицы ГЛ, отожженного в вакууме до 1000 °С при скорости нагрева $v_н > 40$ °С/мин (АГЛ-EX) имеют менее развитую поверхность, чем частицы образца, полученного отжигом ГЛ с $v_н < 2$ °С/мин (АГЛ-L) (рис. 2б, в). Полученный таким образом материал имеет перспективы использования в качестве сорбента, подложки сорбента или катализатора.

На рис. 3 приведены примеры аппроксимации РФЭ-спектров углерода ГЛ, АГЛ и образцов, полученных в результате их фторирования. Спектр C1s-электронов ГЛ представлен суперпозицией симметричных линий, отвечающих атомам углерода в различных состояниях. В спектре АГЛ основная линия углерода имеет асимметричную форму, характерную для проводящих материалов.

В полосе C1s фторированных образцов наблюдаются линии углерода, связанного с разным количеством атомов фтора. Следует отметить, что независящий от калибровки шкалы энергий модифицированный Оже-параметр α' спектра фтора АГЛ-Ф-300 (1342,3 ± 0,1 эВ) отличается от α' ГЛ-Ф-150 (1341,3 ± 0,3 эВ). При этом основная линия спектра C1s АГЛ-Ф-300 остается асимметричной, что указывает на сохранение sp^2-гибридизации углерода (рис. 3, позиция *4*). С учетом малого содержания галогена можно предположить, что в этом образце при выбранных условиях синтеза связи C···F образуются преимущественно на открытых краях углеродных

плоскостей и могут быть отнесены к полуионному типу (рис. 3, позиция *4*). В ГЛ-Ф-150 большая часть фтора образует ковалентную связь с углеродом (рис. 3, позиция *3*).

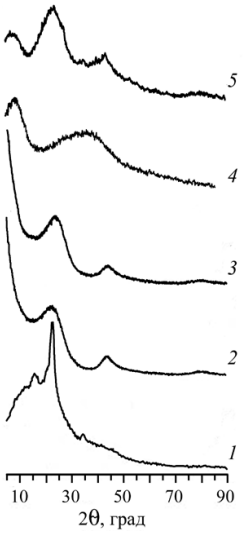


Рис. 1. Спектры РФА: *1* – ГЛ; *2* – АГЛ; *3* – АУВ; *4* – ГЛ-Ф-150; *5* – АГЛ-Ф-300

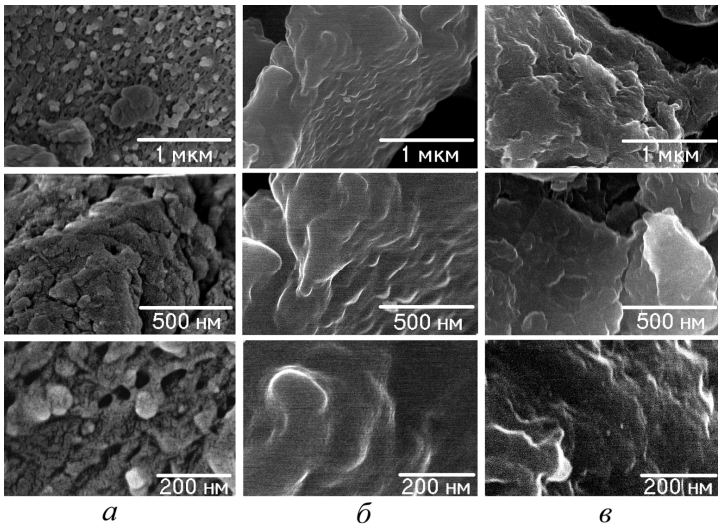


Рис. 2. СЭМ изображения: *а* – ГЛ; *б* – АГЛ-ЕХ; *в* – АГЛ-L

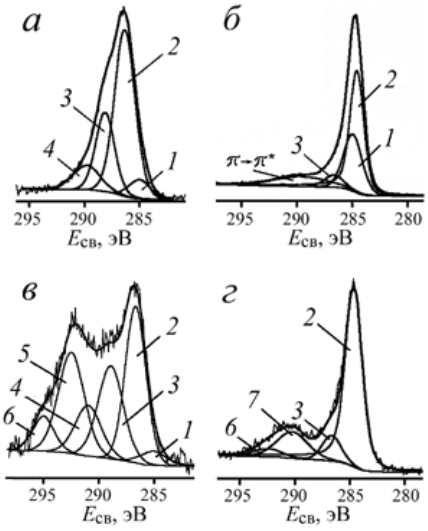


Рис. 3. РФЭ спектры C1s: *а* – ГЛ; *б* – АГЛ; *в* – ГЛ-Ф-150; *г* – АГЛ-Ф-300;
1 – поверхностные углеводороды; *2* – C–C; *3* – C–O; *4* – C=O; *5* – CF; *6* – CF_2; *7* – C···F

На рис. 4 показаны КР спектры АГЛ-L, АГЛ-ЕХ и АУВ, состоящего из нанографитов [5]. Пики в области 1600 $см^{-1}$, по-видимому, представляют собой неразрешенную суперпозицию графитовой составляющей G и компоненты D', инициированной внутрислоевыми дефектами. Пики D (≈1364 $см^{-1}$) связаны с неупорядоченной и дефектной структурой графита [6]. Пики D'' (≈1540 $см^{-1}$) обусловлены присутствием в образцах фазы sp^2-гибридизованного аморфного углерода [7]. Пики T (≈1220 $см^{-1}$), возможно, вызваны нарушением планарности слоев графена, например, из-за изменений типа гибридизации валентных электронов краевых атомов углерода [8]. В углеродных материалах латеральный размер кристаллита L_a обратно пропорционален отношению интенсивностей D и G (I_D/I_G) [9]. Перекрытие G и D' компонент спектра комбинационного рассеяния затрудняет корректную оценку I_D/I_G, но очевидно, что как для АГЛ-L, так и для АГЛ-ЕХ $I_D/I_G > 1$ и указывает, что их углеродные остовы состоят из аналогичных структурных единиц. Сравнение данных РФА и КР для АУВ и АГЛ (рис. 1 и 4) позволяет предположить, что полученные АГЛ образованы структурными блоками нанометрового размера, возможно, нанографитами.

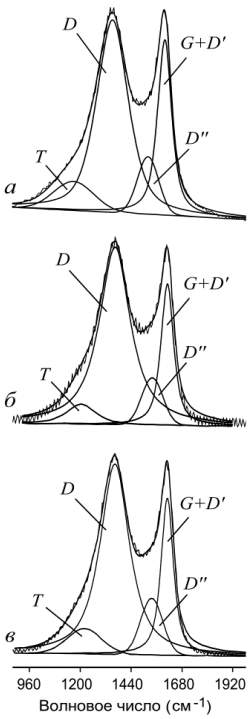


Рис. 4. КР спектры: *а* – АУВ; *б* – АГЛ-L; *в* – АГЛ-ЕХ

При испытаниях ЛИТ в качестве основных критериев качества материала катода рассматривались удельная мощность и рабочее напряжение. Результаты гальваностатического разряда электрохимических литиевых систем на основе ГЛ и АГЛ (рис. 5) показывают перспективность термической обработки лигнина. В частности, в диапазоне напряжений 3–0,5 В удельная емкость ЛИТ увеличивается с 190 мА·ч/г (ГЛ) до 845 мА·ч/г (АГЛ). Кроме того, рабочее напряжение ячейки на основе АГЛ и, следовательно, энергоемкость системы существенно выше.

На кривых разряда систем Li/(ГЛ) можно выделить три участка, различающихся по наклону. Подобный характер кривых разряда указывает на стадийность токообразующего процесса и определяется потенциалами реакций взаимодействия ионов лития с кислородом различных функциональных групп. В частности, диапазон напряжений 2,1–1,7 В соответствует ходу электрохимической реакции между катионами Li^+ и C=O, а при напряжениях, близких к 1 В, Li^+ взаимодействует с кислородом гидроксильных групп [10]. В области ниже 0,7 В возможна реакция между Li^+ и кислородом групп C–O–C [11].

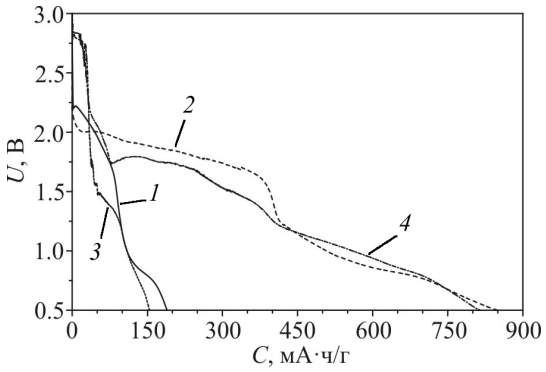


Рис. 5. Разрядные характеристики ЛИТ на основе: *1* – ГЛ; *2* – АГЛ; *3* – ГЛ-Ф-150; *4* – АГЛ-Ф-300

В случае электрохимической системы Li/(АГЛ) следует рассматривать иную модель, так как пиролиз ГЛ при 1000 °С, согласно данным РФЭС, ведет к десятикратному уменьшению количества кислорода, ковалентно связанного с углеродом. Улучшение разрядных характеристик Li/(АГЛ) вероятно обусловлено увеличением электропроводности нанографитизированного материала. Дополнительный вклад в электрохимические характеристики системы может быть связан с участием O_2, который адсорбируется образцом до его использования при изготовлении ЛИТ [12]. Максимальное значение удельной разрядной емкости системы Li/(АГЛ) в результате непрерывного гальваностатического разряда до 0,9 В (типичное значение конечного напряжения первичных элементов на 1,5 В [13]) при плотности тока 100 мкА/см^2 составило 560 мА·ч/г. Рабочее напряжение ЛИТ – около 1,7 В. Энергоемкость – 950 Вт·ч/кг. Полученные данные позволяют сделать вывод об эффективности пиролиза лигнина при 1000 °С для получении энергоемких электродных материалов для ЛИТ.

Фторированные образцы также демонстрирует перспективность использования в производстве ЛИТ. При сохранении полной практической емкости, ЛИТ показывают более высокие напряжения на начальной стадии разряда. Это указывает на участие в электрохимических процессах фтора, связанного с углеродом.

Электрохимические исследования выполнены при финансовой поддержке Российского научного фонда (грант № 14-33-00009).

ЛИТЕРАТУРА

1. **Nevarez L.A.M., Casarrubias L.B., Celzard A. et al.** Sci. Technol. Adv. Mater. 2011. V. 12. N 4. Article: 045006 (16 p.).
2. **Rosas J.M., Berenguer R., Valero-Romero M.J. et al.** Frontiers in Materials. 2014. V. 1. P. 1–17.
3. **Gnedenkov S.V., Opra D.P., Sinebryukhov S.L. et al.** J. Solid State Electrochem. 2013. V. 17. P. 2611–2621.
4. **Milczarek G., Inganäs O.** Science. 2012. V. 335. P. 1468–1471.
5. **Nikolenko Yu.M., Ziatdinov A.M.** Solid St. Phenomena. 2016. V. 247. P. 17–23.
6. **Ferrari A.C.** Solid St. Com. 2007. V. 143. P. 47–57.
7. **Jawhari T., Roid A., Casado J.** Carbon. 1995. V. 33. P. 1561–1565.
8. **Букалов С.С., Михалицын Л.А., Зубавичус Я.В. и др.** Рос. Хим. Ж. 2006. Т. L. № 1. С. 83–91.
9. **Tuinstra F., Koenig J.L.** J. Phys. Chem. 1970. V. 53. P. 1126–1130.
10. **Zhao L., Wang W., Wang A. et al.** J. Power Sources. 2013. V. 233. P. 23–27.
11. **Schalkwijk W.A., Scrosati B.** Advances in lithium-ion batteries. Berlin: Springer science+business media. 2002. 513 p.
12. **Scrosati B., Garche J.** J. of Power Sources. 2010. V. 195. P. 2419–2430.
13. **Linden D., Reddy T.B.** Handbook of batteries. NY: McGraw-Hill. 2002. 1450 p.

ТЕХНОЛОГИЯ ИЗГОТОВЛЕНИЯ СВЧ АКУСТОЭЛЕКТРОННЫХ УСТРОЙСТВ НА ПОДЛОЖКАХ ИЗ СИНТЕТИЧЕСКОГО АЛМАЗА

Новосёлов А.С.[1, 2], **Сорокин Б.П.**[1], **Квашнин Г.М.**[1], **Лупарев Н.В.**[1], **Голованов А.В.**[1], **Аксёненков В.В.**[1]

[1]Технологический институт сверхтвердых и новых углеродных материалов, Москва, Троицк
[2]Московский физико-технический институт (государственный университет), Долгопрудный

diver841@phystech.edu

Для экспериментальных исследований распространения объёмных (ОАВ) и поверхностных акустических волн (ПАВ) обычно используются такие акустоэлектронные устройства для тестирования, как композитный резонатор на ОАВ (далее – ОАВ-резонатор), однопортовый ПАВ-резонатор и ПАВ-линия задержки. Данные устройства были реализованы на пьезоэлектрических слоистых структурах (ПСС) вида «Al/AlN/Mo/алмаз», «Al/(Al,Sc)N/Mo/алмаз», «ВШП/AlN/алмаз» и «ВШП/(Al,Sc)N/алмаз» (рис. 1). Для работоспособности и воспроизводимости устройств на многослойных структурах было необходимо разработать и контролировать технологические процессы на всех этапах изготовления. Помимо получения нитрида алюминия, нами была разработана технология изготовления пьезоэлектрических плёнок нитрида алюминия-скандия $(Al_{1-x}Sc_x)N$ (ASN). Последний материал является высокоэффективным пьезоэлектриком, заметно превосходящим нитрид алюминия. Из имеющихся экспериментальных данных [1] следует, что значительное увеличение пьезоэлектрического модуля d_{33} (более чем в четыре раза) в твердом растворе $(Al_{1-x}Sc_x)N$ происходило с увеличением концентрации скандия. С другой стороны, чистый нитрид скандия ScN относится к кубической симметрии с центросимметричной пространственной группой F$m3m$ и структурой каменной соли (*rs*), что приводит к отсутствию пьезоэлектричества. Было показано [1], что гексагональная пьезоэлектрическая структура типа вюрцита (*wz*) стабильно существовала только в пределах $0 \le x \le 0.43$. Сосуществование *wz*- и *rs*-фаз должно наблюдаться при $0.43 < x \le 0.55$, тогда как предпочтительная *rs*-структура наблюдалась при $0.55 < x \le 1.0$. Таким образом, требуемая концентрация Sc, приводящая к максимальным пьезоэлектрическим свойствам в твердом растворе ASN, должна быть точно равна $x = 0.43$. Но на практике точное равенство получить сложно.

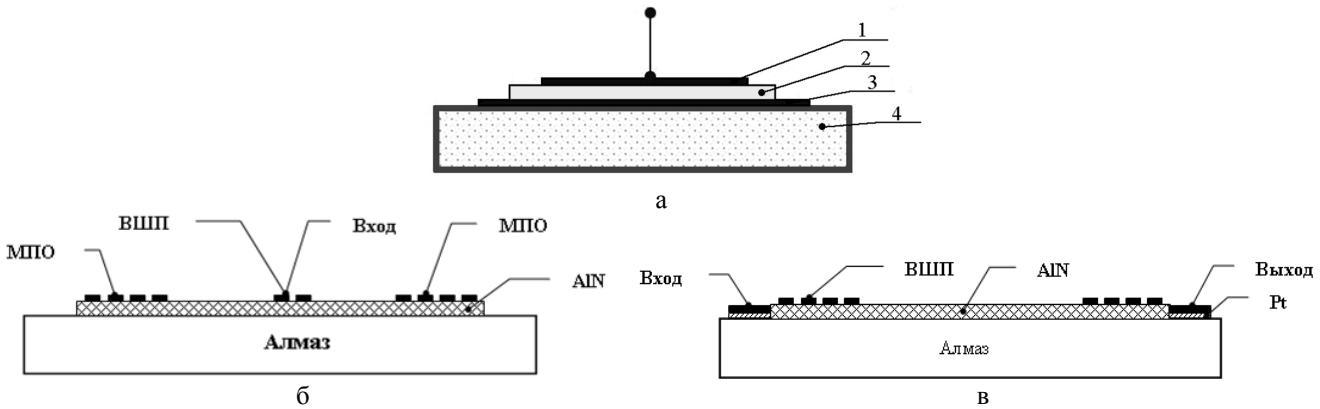


Рис. 1. Акустоэлектронные тестовые устройства:
ОАВ-резонатор (а): 1 – верхний Al электрод; 2 – пьезоэлектрическая пленка AlN или (Al, Sc)N;
3 – нижний электрод Mo; 4 – монокристаллическая алмазная подложка;
однопортовый ПАВ-резонатор (б); ПАВ-линия задержки (в).
ВШП и МПО – встречно-штыревой преобразователь и микрополосковый отражатель соответственно

Пьезоэлектрические плёнки AlN и ASN, как и металлические плёнки электродов, наносили с помощью установки магнетронного распыления AJA Orion 8. Процесс синтеза нитрида алюминия

и скандия по сравнению с AlN отличался применением дополнительной Sc-мишени, поэтому Al- и Sc-мишени работали одновременно. В целях нашего эксперимента было выбрано содержание газовой смеси N_2/Ar, а также другие параметры синтеза для получения композиций $Al_{0,8}Sc_{0,2}N$ и $Al_{0,7}Sc_{0,3}$. Исследуя результаты рентгеновской дифракции для образца $Al_{0,7}Sc_{0,3}$/Mo/стекло (рис. 2) можно видеть, что пленка ASN имеет предпочтительную ориентацию (002), а полная ширина на половине высоты для этого рефлекса составляет значение 0.32°. Это указывает на хорошее качество текстуры осевого типа вдоль оси 6-го порядка в структуре типа вюрцита. Однако имеются и пики (100) и (101), которые связаны с наклонным расположением кристаллитов. В конечном счете, такая ориентация будет способствовать возбуждению не только продольных, но и сдвиговых объёмных акустических волн. Значения параметров решётки составили: $a = 3.2477$ и $c = 4.9992$ Å. Измерения рентгеновской дифракции выполнялись с помощью оборудования Empyrean Panalytic.

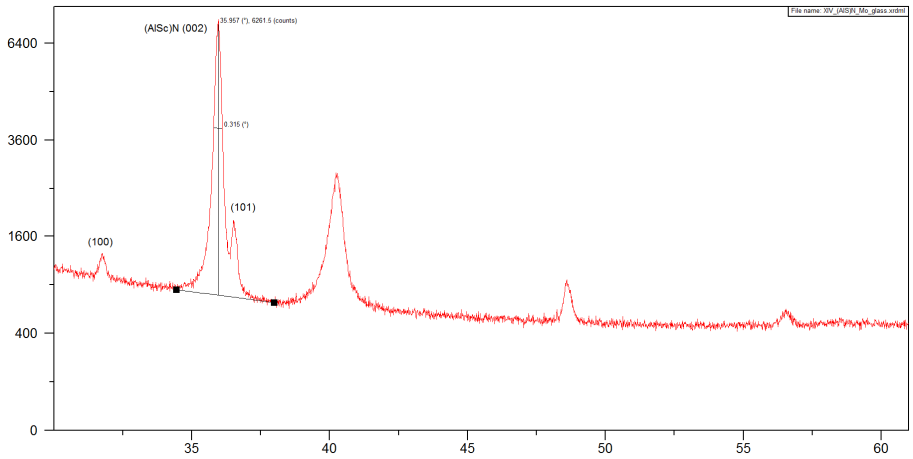
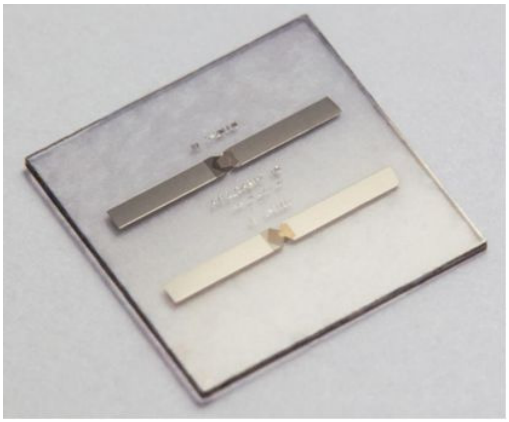


Рис. 2. Рентгенограмма образца ASN/Mo/стекло

В качестве подложек применяли пластинки из синтетического монокристалла алмаза IIa типа с дву- и односторонней полировкой до шероховатости в пределах $R_a = 0{,}2$–2 нм на площади 10×10 мкм^2, имеющих ориентацию главных поверхностей (100), (110) и (111). Шероховатость контролировали методом АСМ. На рис. 3 показан пример образца, включающего 2 миниатюрных ОАВ-резонатора на ПСС «Al/AlN/Mo/алмаз».


Рис. 3. Фотография образца А № 19.2, предназначенного для исследований температурных зависимостей параметров ОАВ-резонаторов

Встречно-штыревые преобразователи (ВШП) для возбуждения и детектирования ПАВ и многополосковые отражатели (МПО) без аподизации изготавливали магнетронным распылением алюминия. Электродные структуры разрабатывалась для различных периодов ВШП и МПО (4, 6, 8, 10 мкм) и различного числа штырей *N*. Главное значение с точки зрения работоспособности тестовых ПАВ-устройств имела точность изготовления ВШП-структур, которая лимитировалась

качеством изготовления фотолитографических масок. После нанесения пьезоэлектрических плёнок производили процесс фотолитографии, который состоял из нанесения на образец фоторезиста (ФР) с помощью центрифуги и формирования заданного рисунка ВШП-структуры с помощью установки для лазерной фотолитографии Heidelberg μPG 101. Особенность, усложняющая процесс изготовления ВШП на экспериментальных образцах подложек из синтетического алмаза с нитридом алюминия или нитридом алюминия-скандия, связана с нанесением ФР на поверхности подложек с относительно малой площадью до 4×4 мм^2. Размер подложек в настоящее время объективно лимитирован технологическими возможностями метода синтеза монокристаллов алмаза. Было экспериментально показано, что ближе к краям подложек обнаруживается заметная неоднородность толщины ФР, что приводит к неточности фокусировки лазерного луча. Вследствие этого структуры ВШП следует реализовывать на подложках с поперечными линейными размерами не менее 3×3 мм^2 и располагать их в центре пластин. Использовали позитивный фоторезист AZ 1505 специально подобранной концентрации (производство фирмы AZ Electronic Materials, Германия). Для разведения до нужной консистенции применяли растворитель для фоторезиста AZ EBR той же фирмы. Для достижения максимальной точности литографии подбирались концентрация фоторезиста и скорость вращения центрифуги для получения максимальной области с равномерной толщиной пленки фоторезиста. Минимальное разрешение по точности изготовления электродов ВШП составило 1.5 мкм. Погрешность из-за неравномерности толщины колебалась от 0.2 мкм для подобранной концентрации до 1–3 мкм при других условиях нанесения. Оказалось, что погрешность растет вместе с толщиной пленки от 0,2 мкм для центра образца до 1 мкм на расстоянии 2.5 мм от центра и до 5 мкм на краях. На рис. 4, а в качестве примера представлен шаблон образца А № 28.3.1 со структурой «ВШП/AlN/(100) алмаз». Сформированы три независимых ПАВ-резонатора, различающиеся числом штырей в активном ВШП. На рис. 4б приведена фотография образца А № 31.2.1 со структурой «ВШП/AlN/(111) алмаз» с 4-мя ПАВ-резонаторами.

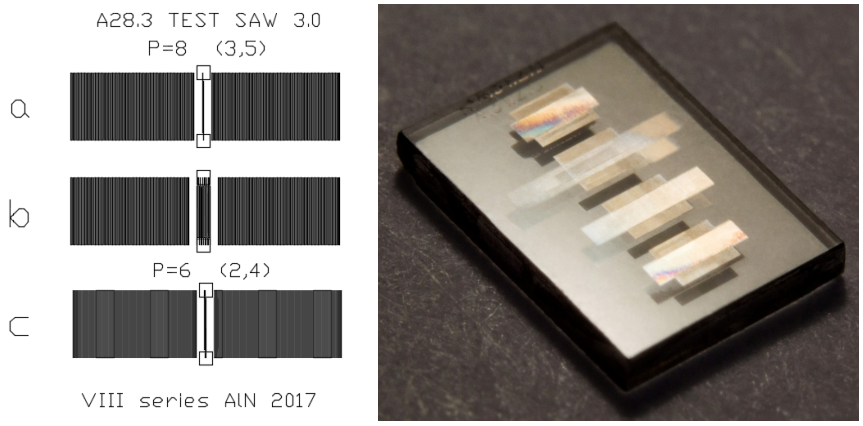


Рис. 4. Образцы шаблонов и тестовых ПАВ-резонаторов:
шаблон для ПАВ-резонаторов на образце А № 28.3.1 со структурой «ВШП/AlN/(100) алмаз» (а);
фотография образца А № 31.2.1 со структурой «ВШП/AlN/(111) алмаз» (б).
Толщина AlN – 2790 мкм, Al – 114 нм

Разработан полный цикл изготовления акустоэлектронных тестовых устройств на подложках из синтетического алмаза, включая разработку фотошаблонов для получения заданной топологии электродов и пьезоэлектрических плёнок, напыление металлических электродных структур и синтез пьезоэлектрических плёнок состава AlN и $(Al_{1-x}Sc_x)N$. Исследованы особенности процессов лазерной фотолитографии на малоразмерных алмазных подложках.

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

ЛИТЕРАТУРА

1. **Teshigahara A., Hashimoto K., Akiyama M.** In: Proc. of 2012 IEEE Intl Ultrasonics Symp. Dresden, Germany. 2012. P. 1–5.

ВЛИЯНИЕ ХИМИЧЕСКИ АКТИВНОЙ СРЕДЫ НА ПРОЦЕСС МЕХАНИЧЕСКОЙ ОБРАБОТКИ АЛМАЗОВ

Ножкина А.В.[1, 2], Костиков В.И.[2], Ральченко В.Г.[3], Разбегаев А.Ю.[2], Крапивин Д.В.[2], Заведеев Е.А.[3]

[1]АО «Научно-исследовательский институт природных, синтетических алмазов и инструмента «ВНИИАЛМАЗ», Москва
[2]Национальный исследовательский технологический университет «МИСиС», Москва
[3]Институт общей физики им. А.М. Прохорова РАН, Москва

nojkina@mail.ru

Анализ теоретических расчетов и полученных нами экспериментальных данных по влиянию металлов на процессы упрочнения или химического разрушения алмаза позволил нам предложить способ управления производительностью обработки алмазов в бриллианты, основанный на применении для этой цели нового абразивного материала – алмазных микропорошков с покрытием, которое упрочняет зерно алмазного микропорошка, защищает его от графитизации и окисления и содержит на своей поверхности элементы, способствующие быстрому истиранию обрабатываемого алмаза, вследствие каталитической графитизации его поверхности. Подобные исследования проведены впервые. Идея – объединение упрочняющего и ингибирующего действия покрытия на зерно алмазного абразива, и имеющего в этом же составе катализатор окисления обрабатываемого монокристаллы алмаза – не имеет аналогов в мировой практике.

Следует отметить, что крупнейшие фирмы мира, производящие алмазные абразивы для ведущих областей промышленности, развивали исследовательские работы по улучшению качества, дифференцированному применению и созданию специальных марок алмазных порошков для инструментов, предназначенных для металлообработки, камнеобработки. Однако качество алмазных абразивов для применения их при обработке монокристаллов алмазов не претерпело сколько-нибудь значительных изменений, вследствие чего производительность их оставалась на уровне XX века.

Теоретический анализ показал, что нанесение на алмазы металлических покрытий позволяет упрочнить зерно алмазного абразива, повысить его работоспособность, увеличить тем самым срок действия алмазного инструмента [1]. В настоящее время во всем мире значительная часть алмазных шлифпорошков применяют с покрытиями, состоящими из сплавов металлов, окислов, карбидов, нитридов и т. д.

Известно, что прочность реальных твердых тел определяется не только их физико-химической природой, а существенным образом зависит от дефектности структуры. В структуре, например, зерна алмазного абразива всегда имеются различного вида дефекты, такие как микро и макротрещины, различного происхождения полости и включения, границы зерен и блоков структуры, скопления дислокаций и т. д.

В процессе работы таким зерном оно деформируется, в окрестности дефектов создается высокая концентрация напряжений, что приводит к образованию зародышевых и росту уже имеющихся трещин, т. е. к локальному или полному разрушению зерна. Как показывает опыт, такое явление особенно характерно для случая хрупкого разрушения деформируемых твердых тел. Поэтому необходимо разработать способы повышения прочности хрупкого алмазного зерна. Наиболее оптимальным решением является нанесение покрытий на алмазных микропорошках с целью увеличения работоспособности алмазных порошков, применяемых для обработки алмазов.

Теоретический анализ процессов обработки алмаза алмазными микропорошками с покрытием показал, что покрытие на микропорошках алмаза должно отвечать следующим требованиям:

1. Ускорить процесс графитизации поверхности обрабатываемого алмаза.
2. Уменьшить работу разрушения монокристалла алмаза.

3. Увеличить прочность микропорошков.

4. Защитить микропорошок от графитизации.

Работа разрушения алмаза зависит от величины свободной поверхностной энергии алмаза. В соответствии с теорией разрушения хрупких тел зависимость величины критического напряжения определяется формулой Гриффитса (1), [6]. Было установлено, что расхождение между теоретической и действительной прочностью вещества обусловливается, прежде всего, состоянием их поверхности. Значительное влияние на прочность оказывают микроскопические поверхностные или внутренние трещины. Упругое напряжение концентрируется на краях таких трещин, где и начинается разрыв при сравнительно малой величине растягивающего усилия. Минимальное значение напряжения F, при котором хрупкий образец начинает разрушаться, определяется по формуле Гриффитса:

$$\sigma_{кр} = \sqrt{\frac{2E\gamma_{эф}}{\pi l_{кр}}}, \qquad (1)$$

где σ – свободная поверхностная энергии твердого тела, кгс/см; l – полудлина трещины, см; E – модуль Юнга, кгс/см^2.

Выполненные нами исследования смачиваемости алмаза химически активными по отношению к углероду металлами показали, что свободная поверхностная энергия алмаза уменьшается в контакте с ними, жидкие переходные металлы и кремний снижают свободную поверхностную энергию алмаза. Интенсивность снижения ($\sigma_{т\text{-}г} - \sigma_{т\text{-}ж}$) возрастают в ряду: Si, Ni, Co, Fe, Ti, Cr, V. На основании этих результатов [1] можно полагать, что при одновременном воздействии нагрузки на алмаз и контакта с жидким металлом, переходные металлы снижают прочность алмаза. Это подтверждено экспериментально [3, 4]. Поэтому необходимо разработать способы повышения прочности хрупкого алмазного зерна. Наиболее оптимальным решением оказалось создание покрытий на алмазных микропорошках с целью увеличения работоспособности алмазных порошков, применяемых для обработки алмазов и других труднообрабатываемых материалов [2, 3]. Покрытия из металлов и сплавов повышают прочность алмаза вследствие влияния пластичности металла, входящего в состав покрытия, на процесс разрушения в соответствии с принципом Ирвина–Орована, согласно которому, при распространении трещины в квазихрупком материале, содержащим пластическую составляющую, микропластические деформации сосредоточены в тонком слое материала, примыкающем к поверхности трещины [5]. Отсюда следует, что при учете предельного напряжения нужно принимать во внимание не только поверхностную энергию твердого хрупкого тела $\sigma_{т\text{-}г}$ но и энергию пластической деформации, затрачиваемую на образование единицы новой поверхности $\gamma_{пл}$. В этом случае формула для определения величины удельных напряжений принимает вид:

$$F = \sqrt{\frac{2E(\sigma_{Т-Г} + \gamma_{пл})}{\pi l}}. \qquad (2)$$

Все обозначения те же, что и в формуле (1), $\gamma_{пл}$ – удельная работа пластической деформации на единицу поверхности трещины при квазихрупком разрушении.

Таким образом, используя принцип Ирвина–Орована, возможно управление реальной прочностью алмаза путем подбора состава покрытия. В качестве химически активной среды, влияющей на уменьшение работы разрушения алмаза вследствие снижения свободной поверхностной энергии и усиления каталитической графитизации алмаза [1, 7–9], мы выбрали металлы VIII группы периодической системы элементов Менделеева, которые наносили на алмазные микропорошки различными методами. В качестве металла, ингибирующего графитизацию алмазных микропорошков, был выбран кремний, образующий с углеродом прочный в термодинамическом отношении карбид кремния, а с кислородом – прочный оксид. Причем метод нанесения покрытия обеспечивал повышенное содержание кремния в виде карбида кремния на поверхности алмазного порошка и преимущественное содержание никеля в поверхностном слое покрытия, контактирующего с поверхностью обрабатываемого монокристалла алмаза [2]. Присутствие карбида кремния и незначительного количества никеля, и олова на межфазной границе алмаз-покрытие предохраняло его от графитизации и обеспечивало

повышение прочности алмазного порошка с покрытием по сравнению с непокрытым алмазным порошком [3], как это следует из уравнения (2).

На основании изложенных выше рекомендаций были разработаны технологические процессы получения алмазных материалов с заданными свойствами, в том числе алмазные микропорошки с покрытием КМ20 по модифицированной технологии, предназначенные для обработки природных монокристаллов алмаза в бриллианты и ограненных ювелирных вставок из синтетических алмазов. Исследование влияния покрытия на процесс механической обработки крупных монокристаллов синтетических алмазов проведено впервые. Для исследований были выбраны кристаллы синтетических алмазов типа 1b (массой 1,2ct) и 11a (массой 4,4ct).

Результаты сравнительных испытаний алмазных микропорошков с покрытием КМ20 при огранке монокристаллов новых видов синтетических алмазов, выполненных в колледже предпринимательства № 11, представлены на рис. 1 и в таблице. В процессе исследования получены результаты изменения массы и высоты образца после шлифования с фиксированным интервалом времени. Масса образца измерялась на аналитических весах, с точностью до 0,001 карата, высота образца измерялась индикатором, типа Лэверидж, точностью измерения 0,01 мм. Результаты измерений представлены на рис. 1, показывающие изменения массы монокристалла алмаза в процессе огранки в зависимости от марки применяемого микропорошка. (АСМ 10/7 без покрытия и АСМ 10/7 с покрытием КМ20).

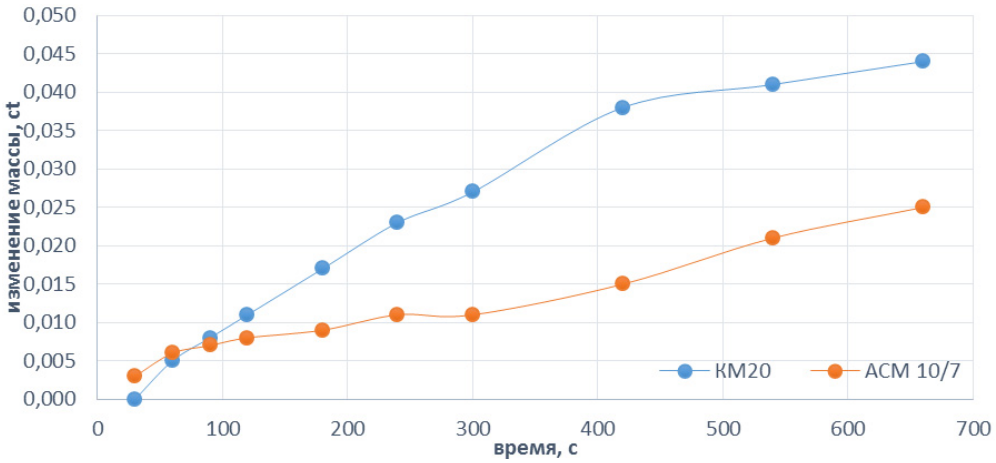


Рис. 1. Изменение массы алмаза в процессе огранки микропорошками с покрытием КМ и без покрытия, в зависимости от времени механической обработки

Таблица

Средняя скорость обработки монокристалла синтетического алмаза

АСМ 10/7 КМ20		АСМ 10/7	
Общее время обработки	Изменение массы	Общее время обработки	Изменение массы
11 мин	0,044 карат	11 мин	0,025 карат
Средняя скорость обработки 0,004 карат/мин		Средняя скорость обработки 0,002 карат/мин	

Анализ полученных данных показывает, что применение алмазных порошков с покрытием КМ увеличивает скорость обработки монокристаллов синтетического алмаза в два раза.

Исследование шероховатости обработанной поверхности монокристаллов алмаза проводили с использованием интерференционного микроскопа Zygo NewView 5000.

В результате проведённых измерений, получили значения Ra для трёх видов поверхностей синтетического алмаза: после шлифовки, после полировки и необработанного.

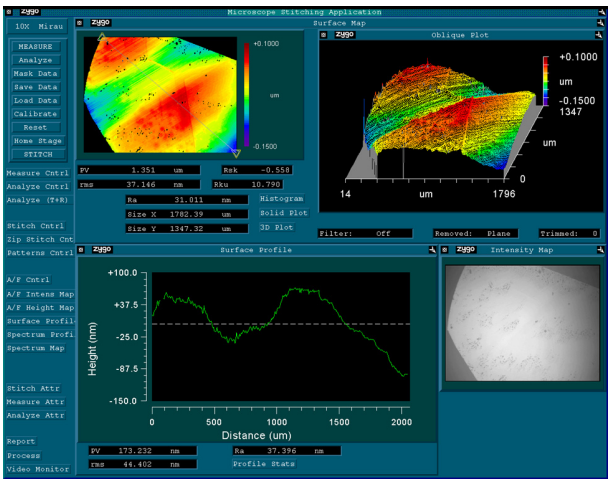


Рис. 2. Поверхность алмаза после шлифовки (Ra 37,396 nm)

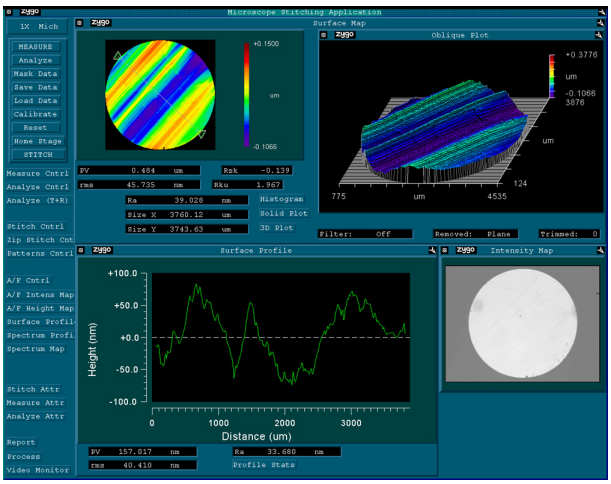


Рис. 3. Поверхность монокристалла природного алмаза после шлифовки (Ra 33,680 nm)

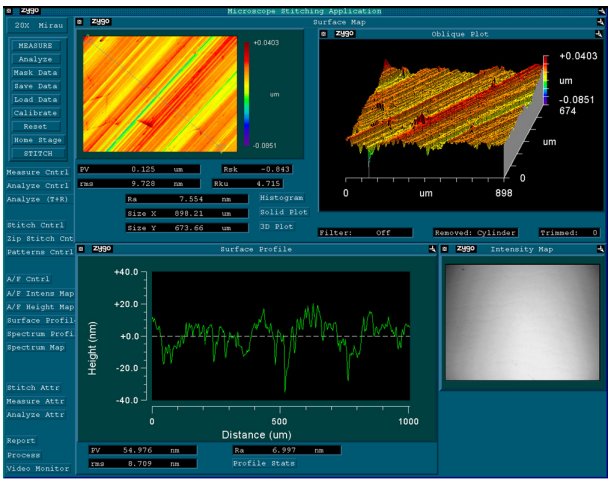


Рис. 4. Поверхность алмаза после полировки (Ra 6,997 nm)

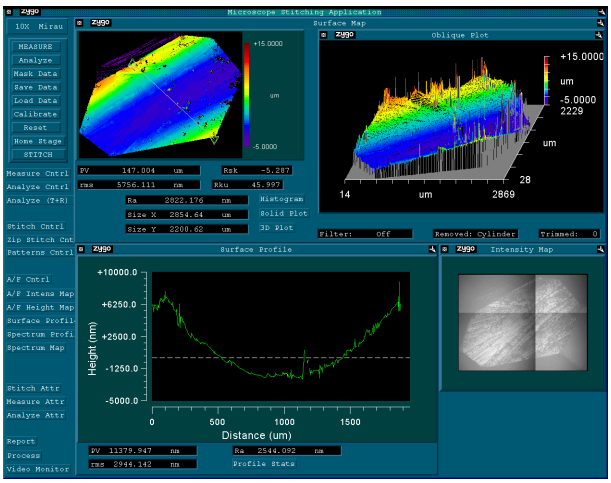


Рис. 5. Поверхность алмаза необработанного (Ra 2544,092 nm)

Таким образом, экспериментально установлено, что скорость огранки монокристаллов синтетических алмазов порошками марки АСМ 10/7 с покрытием из сплавов кремния, полученных по модифицированной технологии, в 2 раза превышает скорость их огранки с применением алмазных микропорошков без покрытия при достижении наноразмерной шероховатости обработанной поверхности.

Изложенные в данной работе научные и практические результаты свидетельствуют об определяющем влиянии физико-химических процессов, протекающих в зоне контакта обрабатываемого монокристалла синтетического алмаза с алмазным микропорошком, на производительность процесса изготовления ювелирной вставки.

ЛИТЕРАТУРА

1. **Ножкина А.В.** Взаимодействие алмаза с металлами и сплавами. В сб. «Вячеслав Петрович Елютин: ученый, педагог, государственный деятель (1907–1993)» / под ред. Ю.С. Карабасова. М.: МИСиС: Руда и металлы. 2005. 237 с.
2. **Отопков П.П., Ножкина А.В., Костиков В.И. и др.** Исследование контактного взаимодействия алмаза с покрытием. Труды ВНИИАЛМАЗа. 1977. № 5. С. 44–51.
3. **Отопков П.П., Ножкина А.В.** // Алмазы. 1971. № 7. С. 5–7.
4. **Шульпяков Ю.Ф., Геншафт Ю.С.** Взаимодействие алмаза с различными веществами в условиях высоких давлений и температур. Труды ВНИИАЛМАЗа. 1974. № 3. С. 50–58.

5. **Irwin G.R.** Handbuch der Physik. Berlin: Springer. 1958. Vol. VI. 642 p.
6. **Панасюк В.В.** Предельное равновесие хрупких тел с трещинами. Киев: Наукова Думка. 1968. 246 с.
7. **Evans T., Phaal C.** Graphitization of diamond // Proc. R. Soc. A. 1962. V. 207.
8. **Bundy F.P., Bovenkerk H.P., Strong H.M., Wentorf R.H. (Jr.)** J. Chem. Phys. 1961. V. 35(2). P. 383–391.
9. **Ножкина А.В.** Влияние металлов на фазовое превращение алмаза в графит. Труды ВНИИАЛМАЗа. 1982. № 4.

ОСОБЕННОСТИ СТРУКТУРЫ ИСТОЧНИКОВ ПИТАНИЯ ДЛЯ АВТОЭМИССИОННЫХ ПРИБОРОВ ИЗ УГЛЕРОДНЫХ МАТЕРИАЛОВ

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

Московский физико-технический институт (государственный университет), Долгопрудный

maungnyeinchanlay@gmail.com

Углеродные материалы применяются для создания электронных и фотонных устройств, структурных и термических технологий, интеллектуальных материалов и систем, хранения и преобразования энергии, катализа, области безопасности окружающей среды, биологии и медицины и в областях других современных технологий. Для автоэмиссионных приборов из углеродных материалов на данной работе рассматриваются свойства некоторых устройств и особенности структуры источников питания.

В настоящее время известно и синтезировано огромное число различных модификаций углеродных наноструктур: фуллерены, однослойные и многослойные нанотрубки, углеродные нити, пучки, пряди, жгуты, рулоны, конуса, рожки, луковицы, тороиды, графеновые нановолокна и т. д. В англоязычной литературе они встречаются под названиями: fullerens, single wall and multiple wall nanotubes (SWNTs and MWNTs), graphite filaments, bundles, ropes, rolls, conucal layer nanotubes (CLNT), nanohorns, onions, toroids, graphite nanofibers (GNF) [1].

Поскольку для автоэмиссионных приборов вообще и для источников света в частности необходимо довольно большое напряжение (5–30 кВ), но в то же время достаточно малой мощности (до нескольких десятков ватт), большинство перспективных источников питания основано на принципе высокочастотного импульсного преобразования [2].

Типовая схема такого преобразования представлена на рисунке. Сетевой фильтр *1* не позволяет импульсным помехам от схемы попасть в сеть, а диодный мост *2* выпрямляет переменное сетевое напряжение. Полученное напряжение преобразуется в импульсное с частотой обычно 20–100 Гц с помощью задающего высокочастотного генератора *8* и силовых ключей *3*, в качестве которых обычно выступают транзисторы. Импульсное напряжение изменяется до промежуточного значения трансформатором *4*, а далее умножителем *5* (обычно диодно-конденсаторного типа) доводится до заданной конечной величины. При необходимости в выходном каскаде устанавливается конденсаторный фильтр *6*. Цепь обратной связи *7* необходима для стабилизации выходного напряжения [3].

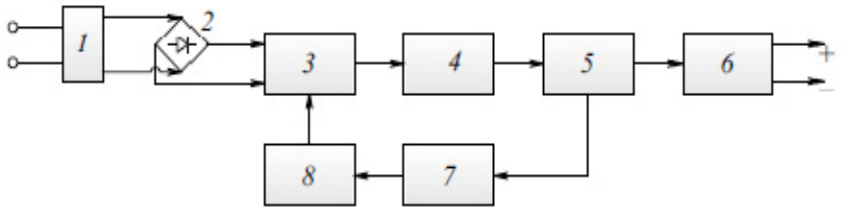


Рис. Схема структуры типового высокочастотного импульсного преобразователя от сети переменного тока:
1 – фильтр; *2* – выпрямительный мост; *3* – силовые ключи; *4* – импульсный высоковольтный трансформатор; *5* – умножитель напряжения; *6* – фильтр; *7* – цепь обратной связи; *8* – высокочастотный задающий генератор

В настоящее время экспериментальные работы проводятся по созданию и испытанию такого источника питания автоэмиссионных приборов из углеродных материалов.

ЛИТЕРАТУРА

1. **Егоров Н.В., Шешин Е.П.** Автоэлектронная эмиссия. Принципы и приборы: учебник-монография. Долгопрудный: Интеллект. 2011. С. 392.
2. **Костиков В.Г., Никитин И.Е.** Источники электропитания высокого напряжения РЭА. М.: Радио и связь. 1986. 200 с.
3. **Бугаев А.С., Киреев В.Б., Шешин Е.П., Колодяжный А.Ю.** Успехи физических наук. 2015. Т. 185. № 8. С. 853–883.

ПОЛУЧЕНИЕ И ПРИМЕНЕНИЕ ИГЛОПОДОБНЫХ НАНОКРИСТАЛЛОВ АЛМАЗА

Образцов А.Н., Клещ В.И., Исмагилов Р.Р., Малыхин С.А., Алексеев А.М.

Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, Москва

obraz@polly.phys.msu.ru

Для многочисленных практических применений требуются алмазные кристаллиты вытянутой (игло- или нитеобразной) формы с поперечным сечением субмикрометрового (или нанометрового) диапазона и с длиной в десятки и сотни микрометров. Такая форма кристаллитов позволяет обеспечить требования, предъявляемые, например, к сверхвысокоточным обрабатывающим инструментам [1] или квантово-оптическим сенсорным элементам [2]. В данном сообщении представлены результаты исследований, направленных на разработку эффективного метода, обеспечивающего массовое производство алмазных игольчатых кристаллитов.

В соответствии с разработанной технологией алмазные кристаллиты получаются в результате комбинации газофазного химического осаждения (CVD) и селективного термического окисления. Параметры используемого CVD (из смеси метана и водорода, активируемой разрядом постоянного тока) подбираются таким образом, чтобы обеспечить формирование (100) текстурированной алмазной пленки, состоящей из кристаллитов микрометрового масштаба, окруженных разупорядоченным углеродным материалом в виде нанокристаллического алмаза, графитоподобного и аморфного углерода. Осаждение проводится на подложках из стандартного полированного кремния. Длительность осаждения выбирается, исходя из требований, к длине формируемых алмазных игл с учетом примерной скорости роста 1 мкм/час. Полученные поликристаллические пленки подвергаются нагреву на воздухе при температуре около 600 °C, обеспечивающей селективное окисление (и удаление в виде газообразных продуктов) разупорядоченного углеродного материала. Материал, остающийся на подложке после такого окисления, представляет собой фракцию наиболее крупных кристаллитов, сформированных в ходе CVD осаждения [3, 4]. Такие кристаллиты имеют форму пирамид с квадратным основанием. Геометрические параметры пирамидальных игольчатых кристаллитов определяются параметрами CVD роста [5]. После окисления алмазные кристаллиты остаются на подложке, могут быть собраны в виде порошка, приготовлены в виде различных суспензий и/или использованы индивидуально с помощью соответствующих методик, обеспечивающих манипуляцию с малыми объектами [6, 7].

Проведенные сравнительные исследования позволили установить закономерные взаимосвязи между параметрами CVD процесса, геометрическими и структурными характеристиками получаемых игольчатых алмазных кристаллитов [5, 8]. Были построены эмпирические модели механизмов, определяющих формирование таких кристаллитов. Адекватность построенных моделей подтверждается соответствием экспериментальных данных с результатами компьютерных симуляций, проведенных в соответствии с этими моделями [5].

Изучение структурно-морфологических характеристик и физических свойств полученных алмазных кристаллитов выявило их монокристалличность [3, 8], наличие центров окраски, обусловленных примесями азота и кремния, и их распределение в объеме кристаллитов [9, 10]. Кроме этого были обнаружены специфические пьезоэлектрические, термофизические и другие свойства алмазных кристаллитов, важные для разработки методов их практического использования [11, 12].

К числу применений алмазных игл, возможность реализации которых была успешно продемонстрирована, относятся: зонды для атомно-силовой микроскопии [6]; обрабатывающий инструмент для сверхточных станков; точечные стабильные автоэлектронные эмиттеры [7]. Кроме этого продемонстрирована возможность использования игольчатых кристаллитов в квантово-оптических сенсорных устройствах для локальной регистрации электрических и магнитных полей, температуры и теплопроводности [9–12].

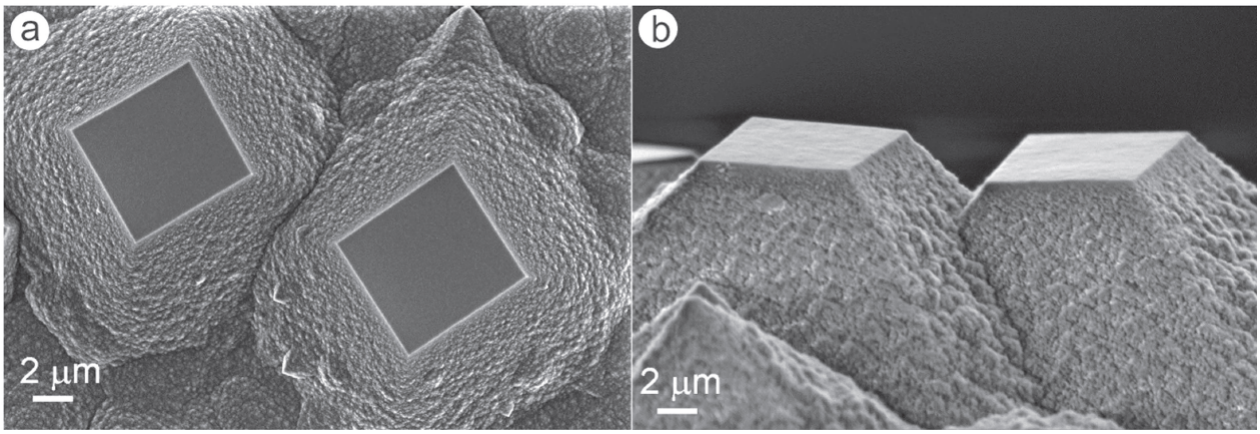


Рис. 1. РЭМ изображения (100) алмазных кристаллитов в составе CVD пленки: вид сверху (a) и под углом (b)

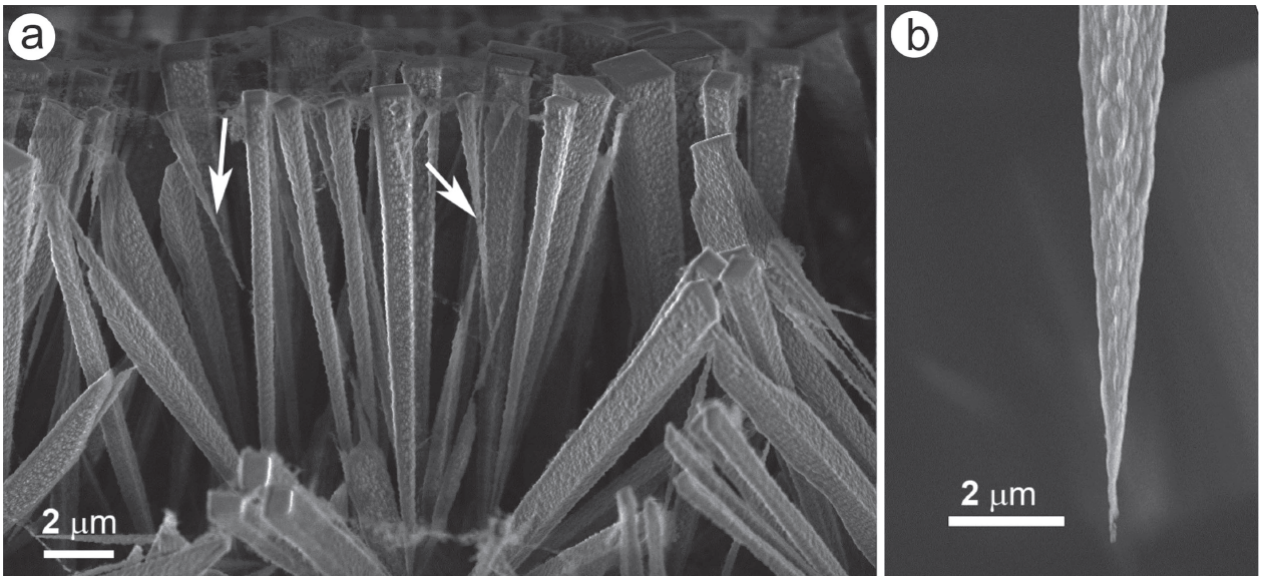


Рис. 2. РЭМ изображения алмазных игл после процедуры селективного окисления:
(a) иглы, оставшиеся в составе пленки (стрелки указывают на более мелкие иглы,
сформированные в результате вторичной нуклеации алмаза в ходе CVD роста);
(b) острие одной из игл

Работа выполняется в рамках проекта РФФИ № 18-02-00495.

ЛИТЕРАТУРА

1. **Choi W. K. Baek S.Y.** Materials. 2015. V. 8. P. 6498.
2. **Schmitt S., Gefen T., Stürner F.M. et al.** Science. 2017. V. 356. P. 832.
3. **Obraztsov A.N., Kopylov P.G., Chuvilin A.L. et al.** Diamond and Rel. Mat. 2009. V. 18. P. 1289.
4. **Zolotukhin A.A., Dolganov M.A., Obraztsov A.N.** Diamond and Rel. Mat. 2013. V. 37. P. 64.
5. **Zolotukhin A.A., Dolganov M.A., Alekseev A.M., et al.** Diamond and Rel. Mat. 2014. V. 42. P. 15.
6. **Obraztsov A.N., Kopylov P.G., Loginov B.A. et al.** Rev. Sc. Instr. 2010. V. 81. P. 013703.
7. **Kleshch V.I., Purcell St.T., Obraztsov A.N.** Scientific Reports. 2016. V. 6. P. 35260.
8. **Orekhov A.S., Tuyakova F.T., Obraztsova E.A. et al.** Nanotechnology. 2016. V. 27. P. 455707.
9. **Tuyakova F.T., Obraztsova E.A., Korostylev E.V. et al.** J. Luminescence 2016. V. 179. P. 539.
10. **Malykhin S.A., Ismagilov R.R., Tuyakova F.T. et al.** Optical Materials. 2018. V. 75. P. 49.
11. **Rigutti L., Venturi L., Houard J. et al.** Nano Lett. 2017. V. 17. P. 7401.
12. **Arnoldi L., Spies M., Houard J. et al.** Appl. Phys. Lett. 2018 (under review).

ОПТИЧЕСКИЕ И ЭЛЕКТРОФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ПЛЕНОК ИЗ ЗАПОЛНЕННЫХ ОДНОСТЕННЫХ УГЛЕРОДНЫХ НАНОТРУБОК

Образцова Е.Д.[1], Тонких А.А.[1], Цебро В.И.[2], Рыбковский Д.В.[1], Образцов П.А.[1], Еремин Т.В.[1], Kauppinen E.I.[3], Чувилин А.Л.[4]

[1]Институт общей физики им. А.М. Прохорова РАН, Москва
[2]Физический институт им. П.Н. Лебедева РАН, Москва
[3]Университет Аалто, Школа наук, Факультет прикладной физики, Эспоо, Финляндия
[4]Научно-исследовательский центр нанонауки CIC nanoGUNE Consolider, Доностия-Сан-Себастьян, Испания

elobr@kapella.gpi.ru

В последние несколько лет возник большой интерес к тонким (с толщиной менее 100 нм) пленкам из одностенных углеродных нанотрубок (ОУНТ) (рис. 1), заполненных молекулами – акцепторами электронов (рис. 2) [1–4]. Они являются макроскопическим объектом и обладают прозрачностью около 90 % и поверхностным сопротивлением 50 Ом/квадрат. Эти параметры делают их реальным претендентом на замещение наиболее популярного сегодня материала для прозрачных электродов – ИТО (оксида индия-олова) в оптоэлектронике.

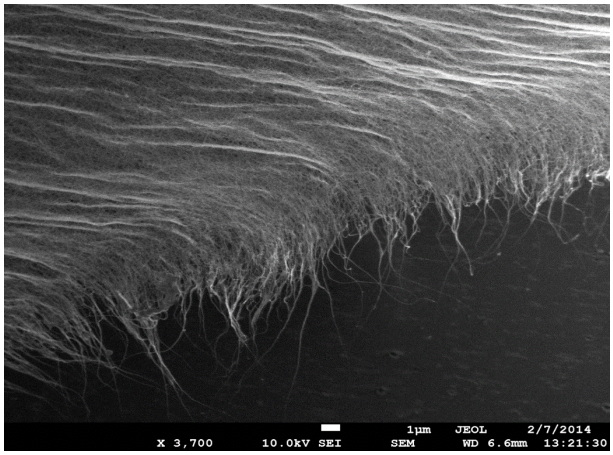


Рис. 1. Изображение, тонкой пленки из одностенных углеродных нанотрубок, полученное методом сканирующей электронной микроскопии

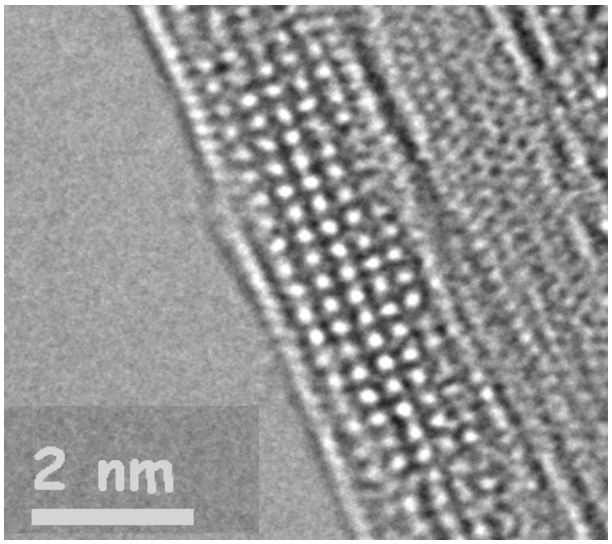


Рис. 2. Электронно-микроскопическое изображение одномерного кристалла, сформированного в канале одностенной углеродной нанотрубки при ее заполнении CuCl

Обнаружено, что заполнение нанотрубок приводит к их легированию *p*-типа, подтвержденному сдвигом положения тангенциальной моды (1592 см$^{-1}$) в спектрах комбинационного рассеяния света и подавлением полос E_{11} и E_{22} в спектрах оптического поглощения света.

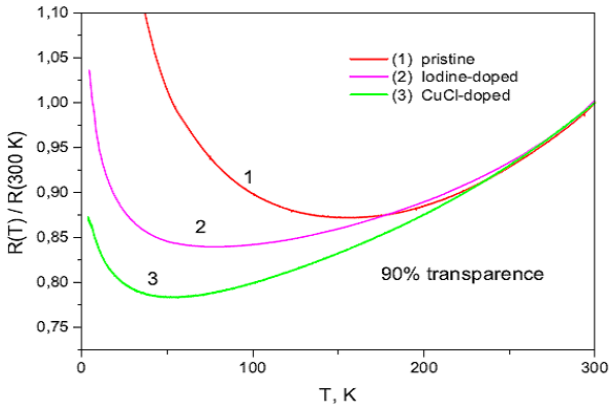


Рис. 3. Температурные зависимости электрического сопротивления пленок из одностенных углеродных нанотрубок, заполненных различными акцепторами (йод, CuCl)

Оцененный сдвиг уровня Ферми в валентную зону составляет около 1 эВ. После легирования электрическое сопротивление трубок падает почти на порядок (рис. 3), а оптическое пропускание увеличивается на 3–5 % [2, 4]. Эффект проявляется сильнее во фракциях трубок, разделенных по типу проводимости [4].

Оптические свойства дырочно-допированных одностенных углеродных нанотрубок тоже оказались интересными. Зарегистрированы их спектры фотолюминесценции [5]. В отличие от спектров исходных нанотрубок, в спектрах фотолюминесценции допированных ОУНТ наблюдаются новые пики. С помощью дополнительного исследования допированных нанотрубок методами комбинационного рассеяния света и оптического поглощения света, а также сопоставления экспериментальных данных с теоретическими расчетами, было доказано, что новые пики в спектрах фотолюминесценции соответствуют трионам – квазичастицам, состоящим из двух дырок и одного электрона. Продемонстрировано перераспределение интенсивности люминесценции между экситонным и трионным пиками при увеличении степени легирования (рис. 4).

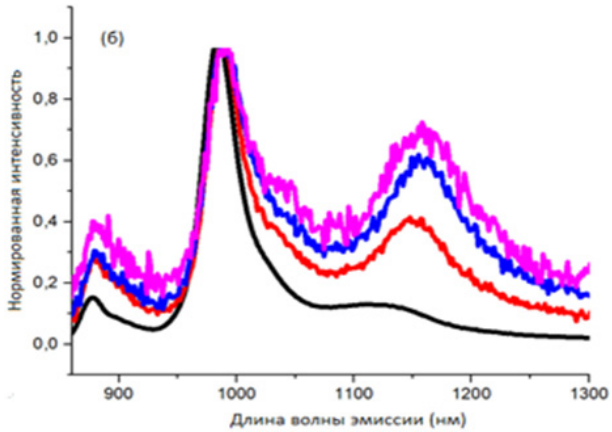


Рис. 4. Перераспределение интенсивностей экситонной (~1000 нм) и трионной (1170 нм) полос в спектрах фотолюминесценции одностенных углеродных нанотрубок в суспензиях с увеличивающейся концентрацией допанта

Авторы благодарят за финансовую поддержку РФФИ (проекты 16-02-00979 и 17-302-50008). Образцов П.А. благодарит РНФ проект 17-72-10303.

ЛИТЕРАТУРА

1. **Tonkikh A.A., Obraztsova E.D., Obraztsova E.A. et al.** Physica Status Solidi B. 2012. V. 249 (12). P. 2454–2459.
2. **Tonkikh A.A., Tsebro V.I., Obraztsova E.A. et al.** Carbon. 2015. V. 94. P. 768–774.
3. **Tsebro V.I., Tonkikh A.A., Rybkovskiy D.V. et al.** Phys. Rev. B. 2016. V. 94 (24). P. 245438 (1–10).
4. **Fedotov P.V., Tonkikh A.A., Obraztsova E.A. et al.** Physica Status Solidi B. 2014. V. 251 (12). P. 2466–2470.
5. **Eremin T.V., Obraztsova E.D.** Phys. Stat. Solidi B. 2018. V. 255 (1). P. 1700272 (1–4).

ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНАЯ КОНСТРУКЦИОННАЯ КЕРАМИКА НА ОСНОВЕ УГЛЕРОДА ДЛЯ ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНЫХ ПРИМЕНЕНИЙ

Овсянников Д.А.[1], Попов М.Ю.[1–3], Перфилов С.А.[1], Мордкович В.З.[1], Пережогин И.А.[1, 3, 4], Прохоров В.М.[1], Кульницкий Б.А.[1], Бланк В.Д.[1–3]

[1]Технологический институт сверхтвердых и новых углеродных материалов, Москва, Троицк
[2]Национальный исследовательский технологический университет «МИСиС», Москва
[3]Московский физико-технический институт (государственный университет), Долгопрудный
[4]Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, Москва

dao@tisnum.ru

Данная работа посвящена исследованию механических свойств конструкционного керамического материала на основе углерода для высокотемпературных применений.

Карбид бора (B_4C) обладает высокими механическими характеристиками, прежде всего твердостью, износостойкостью, высокими модулями упругости [1, 2]. Кроме того, относительно низкая плотность в сочетании с высокими механическими характеристиками обусловливают широкое использование этого материала. Керамика на основе B_4C применяется в качестве режущего инструмента, шлифовальных порошков, износостойких покрытий. Основным методом получения керамики на основе B_4C является горячее прессование при температуре около 2300 К [3, 4]. Также широко используется для получения B_4C керамики метод спекания в искровой плазме [5]. Однако, несмотря на высокие твердость и износостойкость, B_4C обладает невысокой прочностью и трещиностойкостью. Для увеличения прочностных характеристик керамики на основе B_4C при спекании материала используются различные виды добавок, повышающих пластичность и трещиностойкость материала. Недавнее открытие каталитического синтеза 3D-полимеризованного фуллерита [6] предоставляет широкие возможности использования фуллерена для получения нового класса углеродных материалов. Керамика на основе углерода является одновременно легкой, прочной и температуростойкой [7, 8]. Таким образом, актуальным является создание керамики на основе B_4C и углеродного материала в качестве связки. Примером может служить работа [9], где была получена высокотвердая керамика на основе зерен B_4C и углеродной фазы (производных фуллерита) в качестве связующей композиции. Под производными фуллерита в работе [9] подразумевается материал, полученный из фуллерена в условиях высоких давлений и температур в присутствии катализатора CS_2. В работе было показано, что при синтезе керамического материла B_4C с фуллереном в соотношении 50/50 wol.% синтезируемый материал обладает высокой степенью однородности и характеризуется отсутствием трещин или объемных дефектов [9]. В данной работе была повышена температура синтеза материала на основе B_4C-C_{60} в присутствии катализатора CS_2, и, как следствие, были получены новые структуры производных фуллерита, отличные от представленных в [9], что привело к изменению механических характеристик керамики.

Керамический порошковый материал был приготовлен методом планетарного размола. Спекание высокотемпературной керамики проводился методом горячего прессования в ячейках высокого давления. Синтез был осуществлен при давлениях 2–5 ГПа и температуре 1300 К. Механические свойства полученных образцов не зависели от давления синтеза. В качестве исходного материала для создания высокотемпературной высокопрочной керамики использовался фуллерен C_{60} в качестве основы для матрицы и карбид бора B_4C как наполнитель. В качестве вещества, обеспечивающего каталитический синтез углеродной матрицы из фуллерена, использовался CS_2. Полученный материал представляет из себя керамический композит, состоящий из зерен карбида бора связанного углеродным материалом, из производных фаз C_{60}. Полученные образцы были подготовлены для испытания механических свойств образцов в диапазонах от комнатной температуры до 1000 К.

На полученных образцах были измерены следующие механические свойства: микротвердость (измерялась методом индентирования пирамидой Виккерса на установке DuraScan), трещиностойкость (вычисление по длине трещин вокруг отпечатка); упругие модули (Юнга, объемного сжатия, сдвига) определялись оптоакустическим методом; прочностные характеристики (изгиб, сжатие) – на испытательной машине INSTRON.

Результаты полученных измерений представлены в этой работе.

ЛИТЕРАТУРА

1. **Th´evenot F.** J. Eur. Ceram. Soc. 1990. V. 6. P. 205.
2. **Domnich V., Reynaud S., Haber R.A., Chhowalla M.** J. Am. Ceram. Soc. 2011. V. 94. P. 3605.
3. **Kim H.W., Koh Y.H., Kim H.E.** J. Mater. Res. 2000. V. 15. P. 2431.
4. **Deng J., Zhou J., Feng Y., Ding Z.** Ceram. Int. 2002. V. 28. P. 425.
5. **Kim K.H., Chae J.H., Park J.S. et al.** J. Ceram. Process. Res. 2009. V. 10. P. 716.
6. **Popov M., Mordkovich V., Perfilov S. et al.** Carbon. 2014. V. 76. P. 250.
7. **Blank V.D., Buga S.G., Serebryanaya N.R. et al.** Carbon. 1998. V. 36. P. 665.
8. **Popov M., Gayazov R., Khadzhiyskiy F. et al.** J. Appl.Phys. 2014. V. 115. P. 153506.
9. **Popov M., Perfilov S., Ovsyannikov D. et al.** MRS Communications. 2015. V. 5. P. 71.

СОРБЦИОННЫЕ СВОЙСТВА ГОФРИРОВАННОГО ИОННОЙ БОМБАРДИРОВКОЙ УГЛЕРОДНОГО ВОЛОКНА НА ОСНОВЕ ПАН-ВОЛОКНА

Овчинников М.А.[1, 2], Борисов А.М.[2], Горина В.А.[3], Машкова Е.С.[1], Чеблакова Е.Г.[3], Черненко Д.Н.[3], Черненко Н.М.[3]

[1]Научно-исследовательский институт ядерной физики им. Д.В. Скобельцына МГУ им. М.В. Ломоносова, Москва
[2]Московский авиационный институт (национальный исследовательский университет), Москва
[3]АО «Научно-исследовательский институт конструкционных материалов на основе графита «НИИграфит», Москва

ov.mikhail.@gmail.ru

Углеродные волокнистые материалы применяют в качестве армирующих наполнителей композиционных материалов различного назначения (конструкционные материалы, теплозащита летательных аппаратов, высокотемпературное термическое оборудование, производство спортивных изделий, в медицине). При этом важной задачей является повышение адгезионного взаимодействия высокомодульных углеродных волокон, преимущественно получаемых на основе полиакрилонитрильного сырья, как армирующего компонента с матричными материалами композитов, в том числе композитов с углеродной и/или керамической матрицами. Физические и механические свойства высокомодульных углеродных волокон, получаемые в результате их ионно-индуцированной модификации согласно [1] являются, наиболее подходящими для армирования углерод-углеродных и углерод-керамических жаростойких композиционных материалов. Для углеродных волокон на основе ПАН-волокна при повышенных температурах T высокодозного облучения ионами с энергиями в десятки кэВ характерным является гофрирование поверхности волокна. Закономерности гофрирования изучали при облучении композитов КУП-ВМ и Десна, армированных углеродными волокнами марок ВМН-4 и УКН-5000 соответственно [2].

В данной работе в качестве мишени использовали углеродную нить из высокомодульного волокна и для сравнения волокно УКН-5000. Облучение углеродного волокна проводили ионами Ar^+ энергии 30 кэВ на установке масс-монохроматор НИИЯФ МГУ [3] по методике, аналогично использованной в [2]. Плотность ионного тока составляла ~0.4 мА/см^2 при поперечном сечении пучка 0.3 см^2, флуенс облучения $5 \cdot 10^{18}$ ион/см^2. Морфологию поверхности волокон до и после облучения исследовали на растровом электронном микроскопе Lyra 3 TESCAN. Эффект гофрирования поверхности волокна при температурах 250 °С и 550 °С демонстрирует рис. 1.

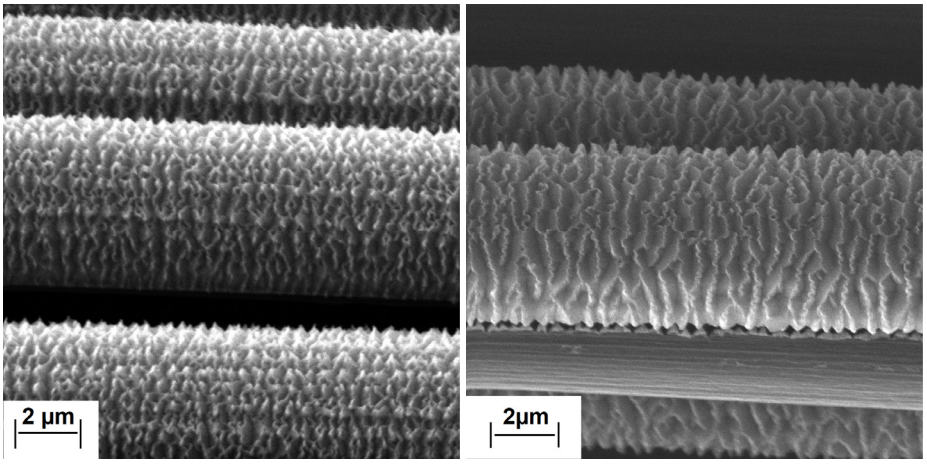


Рис. 1. РЭМ изображения углеродного волокна после облучения ионами Ar^+ энергии 30 кэВ при температуре 250 °С (слева) и 550 °С (справа)

Для исследования сорбционных свойств использовали навеску 100 мг высокомодульного углеродного волокна, облученного ионами аргона с энергией 30 кэВ при температуре 220–230 °С. Общая площадь двухстороннего облучения раскладки углеродной нити в зоне облучения составила 7.5 см^2. При такой раскладке ионному облучению подвергалось 5–7 % волокон от общего их количества волокна в навеске. Наличие необлученных волокон в навеске хорошо видно в РЭМ изображении на рис. 1 справа.

Определение удельной поверхности, сорбционной емкости и исследования распределения мезо и микропор по размерам проводили путем измерения адсорбции азота на приборе ASAP 2020 (Micromeritics, США). Удельная поверхность волокон рассчитана по методу БЭТ, распределение пор по размерам – по методу BJH, распределение микропор по размерам по методу Хорвата-Кавазое. Изотермы адсорбции-десорбции азота измеряли при температуре 77 К. Образцы предварительно проходили дегазацию при 150 °С в вакууме. На рис. 2 представлены изотермы облученного и необлученного образцов углеродных волокон.

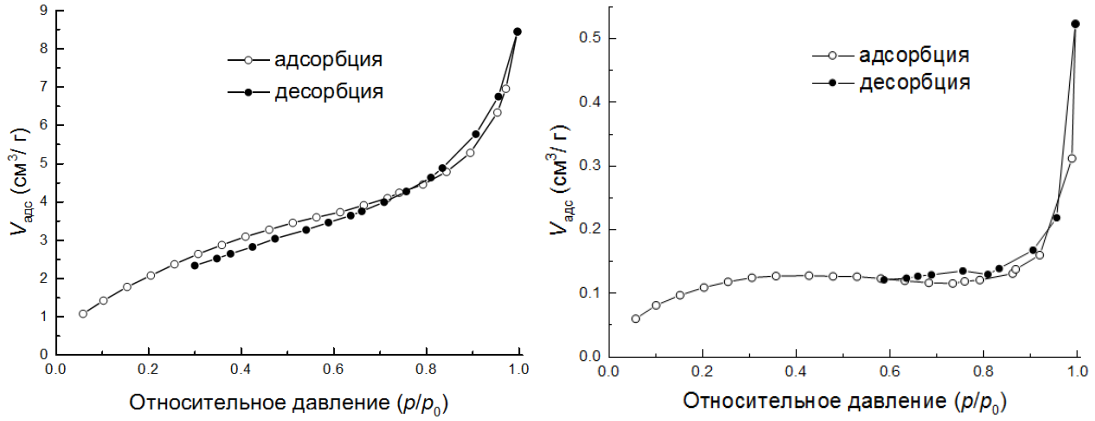


Рис. 2. Изотермы адсорбции-десорбции азота для облученного (слева) и необлученного (справа) углеродного волокна; p_0 – давление насыщения

Изотерма облученного образца имеет вид характерный для мезопористых материалов со слабовыраженным гистерезисом. На рис. 3 представлены распределения мезопор по размерам. Максимум на кривой распределения мезопор смещен в область пор небольшого размера. На графиках видны также слабовыраженные пики, соответствующие присутствию в образце нескольких групп пор одинакового размера. Для изучения микропористой структуры были сняты начальные участки изотермы адсорбции азота при относительном давлении $p/p_0 = 0.0001–0.01$. Распределения микропор по размерам представлено на рис. 4. Видно, что ионное облучение слабо влияет на микропористость, распределения имеют широкий пик, соответствующий присутствию в образце большой группы микропор размером 3,5–5 Å, а также ряд более размытых пиков. Объем микропор в облученном образце составляет небольшую долю от всего объема пор – 0.0012 см^3/г, средний диаметр микропор 4.5 Å.

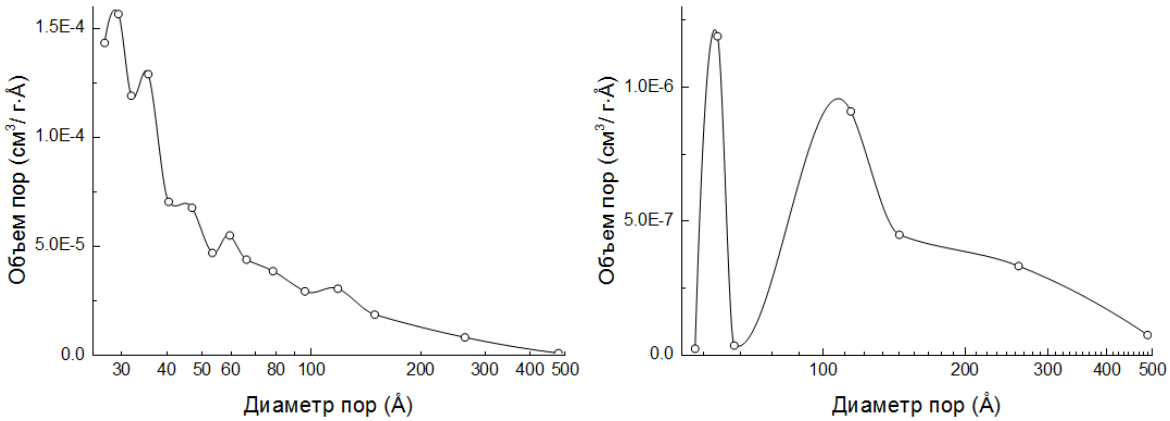


Рис. 3. Распределение мезопор по размерам для облученного (слева) и необлученного (справа) углеродного волокна

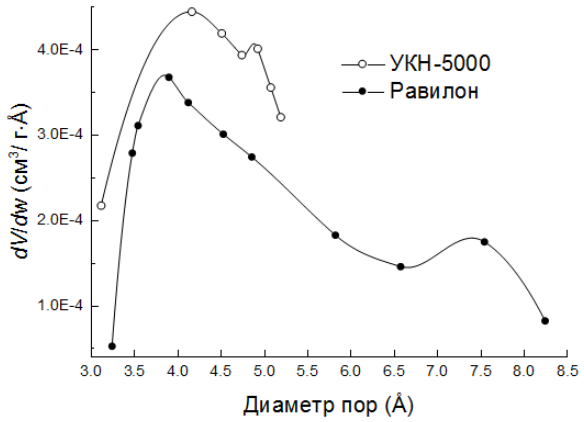


Рис. 4. Распределение микропор по размерам для облученного и необлученного (УКН-5000) углеродного волокна

Интегральные характеристики пористой структуры модифицированного высокодозным облучением высокомодульного углеродного волокна и углеродного волокна марки УКН-5000 представлены в таблице. В скобках для облученного волокна указаны значения с учетом 5–7 % доли облученного волокна в общем количестве анализируемого образца.

Таблица

Интегральные характеристики пористой структуры модифицированного высокодозным облучением высокомодульного углеродного волокна и углеродного волокна УКН-5000

Характеристика материала	Удельная поверхность, $м^2/г$	Сорбционная емкость, $см^3/г$	Относительный объем пор диаметром до 500 Å, $см^3/г$	Средний диаметр пор по десорбции, Å
Облученное высокомодульное углеродное волокно	10.6 ± 0.8 (100–200)	2.43 (24–50)	0.011 (0.1–0.2)	58
Углеродное волокно УКН-5000	0.43	0.1	0.0003	352

ЛИТЕРАТУРА

1. **Черненко Н.М., Черненко Д.Н., Бейлина Н.Ю. и др.** Патент РФ № 2560362. 2015.
2. **Andrianova N.N., Borisov A.M., Mashkova E.S. et al.** Horizons in World Physics, Nova Science Publishers. 2013. V. 280. P. 171–190.
3. **Mashkova E.S., Molchanov V.A.** Medium-energy ion reflection from solids. North Holland, Amsterdam. 1985. 444 p.

МИКРОКОНДЕНСАТОРЫ НА ОСНОВЕ СЛОЕВ ОКСИДОВ И ФТОРИДОВ ГРАФИТА

Окотруб А.В., Сысоев В.И., Городецкий Д.В., Булушева Л.Г.

Институт неорганической химии им. А.В. Николаева СО РАН, Новосибирск

spectrum@niic.nsc.ru

В последние годы большой интерес вызывают разработки гибких и миниатюрных устройств для хранения электрической энергии. Потребность в миниатюрных легких и гибких накопителях связана с возрастанием роли электронных устройств робототехники, здравоохранения, безопасности. Большинство исследований сосредоточено на изготовлении суперконденсаторов из-за простой структуры, высокой плотности мощности, хороших частотных характеристик и стабильности [1]. Графеновые материалы являются практически идеальной платформой для создания таких устройств [2]. Уникальные механические свойства графена обеспечивают сохранение структуры при растяжении, сворачивании и изгибе электрода даже без использования связующего материала. Ранее было продемонстрировано использование графеновых материалов в высокоэффективных суперконденсаторах в сэндвич- и плоских структурах [3]. Литературные данные показывают, что второй тип архитектуры дает существенный выигрыш в емкости, который достигается посредством оптимизации геометрии электродов [4].

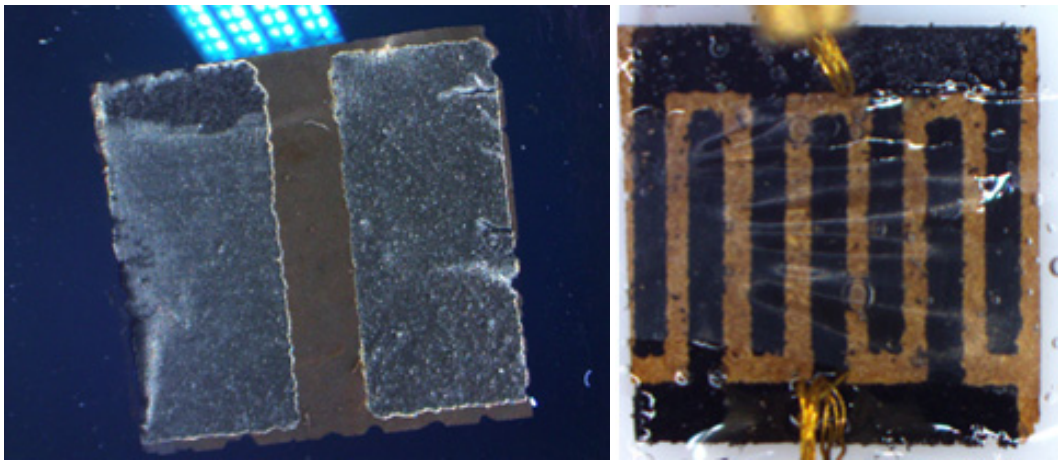
В настоящей работе были изготовлены и исследованы микроконденсаторы на основе оксида графена и фторида графена. Исходный оксид графита был получен модифицированным методом Хаммера. Образцы фторида графита были синтезированы газофазным фторированием природного графита (Завальевское месторождение, Украина) при комнатной температуре. В качестве фторирующего реагента использовали трифторид брома (BrF_3) разбавленный в броме (Br_2).

Пленки из оксида и фторида графена были получены методом вакуумного фильтрования суспензии оксида графена в воде и фторида графена в толуоле. В работе использовали трековые фильтры из полипропилен с размером пор 0,1 мкм. Полученные пленки толщиной от 1 до 10 мкм были исследованы методом растровой электронной микроскопии на микроскопе Hitachi S-3400N. Определение химического состава исходных оксида и фторида графита и пленок химически модифицированного графена проводилось методом рентгеноэлектронной спектроскопии (XPS) с использованием синхротронного излучения на станции Российско-Германской лаборатории BESSY II и на спектрометре Specslab PHOIBOS 150 с монохроматическим Al Kα возбуждением ($h\nu = 1486.6$ eV) в ИК СО РАН. Для оценки степени модификации графеновой плоскости была использована спектроскопия комбинационного рассеяния (КР). Измерения проводились на SPEX-1877 Triple-monochromator спектрометре.

Для создания электропроводящих слоев на поверхности пленок оксида и фторида графена был использование поверхности ультрафиолетовым лазерным облучением ($\lambda \approx 380$ nm). Электроды были сформированы только на одной стороне пленки. Степень восстановления графеновых листов на поверхности и проводимость электродов зависела от дозы излучения и может контролируемо изменяться от 10^{12} до $5 \cdot 10^2$ Ом на квадрат. Толщина восстановленного слоя составляла ~100 нм.

Для исследования электрохимических характеристик микроконденсаторов были использованы методы циклической вольт-амперометрии (ЦВА) и потенциостатической импедансометрии. Для электрохимических измерений использовались потенциостаты Элинс (Черноголовка) и Bio-Logic SP-300. Изготовлены конденсаторы с заполнением водными электролитами (1 M H_3PO_4, 1 M H_2SO_4, 1 M KOH), концентрированной фосфорной кислотой (H_3PO_4 (73 % масс.)) и ионной жидкостью (1-этил-3-метилимидазол этилсульфат). В случае разбавленных кислот на первом этапе циклирования наблюдались обратимые окислительно-восстановительные реакции, кроме того, вследствие испарения воды изменялась концентрация ионов, что приводило к изменению ЦВА кривой. В случае опробованной нами ионной жидкости и

раствора 1 М KOH происходило частичное электрохимическое восстановление фторида графена, который служит сепаратором.



а б

Рис. 1. Фотографии конденсаторов, сформированных из слоев оксида (а) и фторида (б) графена. Размер 5×5 мм^2

Влияние на емкость и скорость зарядки оказывает расстояние межу электродами. Наилучшие результаты были получены на конденсаторах с гребенчатыми электродами разделенных изолятором-электролитом в виде змейки (рис. 1б). Сравнение электрохимических характеристик микроконденсаторов на основе оксида и фторида графена выявили более стабильные свойства последнего типа образцов. Для пленок, полученных из фторида графена и пропитанных кислотными электролитами H_3PO_4, H_2SO_4, получены значения емкости до 10 мФ/см^2. Исследования долговременной стабильности микроконденсаторов выявили изменения емкости, которые связаны с диффузией ионов между графеновыми слоями и понижением содержания воды в объеме пленки.

Работа выполнялась при финансовой поддержке проекта РФФИ № 16-29-06144.

ЛИТЕРАТУРА

1. **Beidaghi M., Wang C.** Adv. Funct. Mater. 2012. V. 22. P. 4501–4510.
2. **Wang Y., Shi Z., Huang Y. et al.** J. Phys. Chem. C. 2009 V. 113. P. 13103–13107.
3. **Yoo J.J., Balakrishnan K., Huang J. et al.** Nano Lett. 2011. V. 11. P. 1423–1427.
4. **El-Kady M.F., Kaner R.B.** Nature Communications. 2013. V. 4. Article number 1475.

МОРФОЛОГИЧЕСКИЕ И ХИМИЧЕСКИЕ ПРЕОБРАЗОВАНИЯ В СИСТЕМЕ «НАНОГЛОБУЛЯРНЫЙ УГЛЕРОД – ХЛОРПОЛИМЕРНАЯ МАТРИЦА» В ПРОЦЕССЕ ЛАЗЕРНОГО ОБЛУЧЕНИЯ

Павлюченко П.Е.[1], Тренихин М.В.[1, 2], Кряжев Ю.Г.[1, 2], Аникеева И.В.[1], Дроздов В.А.[1]

[1]Институт проблем переработки углеводородов СО РАН, Омск
[2]Омский научный центр СО РАН, Омск

tremv778@gmail.com

Ранее нами было установлено, что при электронном, лазерном и термобарическом воздействиях на наноглобулярный углерод (НГУ) происходит формирование частиц с более упорядоченной структурой графеновых слоев (нанокапсул, нанолуковиц, розоподобных частиц), по сравнению с наноглобулами [1–3]. В случае лазерного и электронного облучения исходных частиц НГУ, могут быть получены нанокапсулы диаметрами 5–50 нм. Данный процесс обусловлен созданием высоких локальных температур ~5100 К в облучаемых слоях углерода [4].

Применение указанного подхода к порошковым дисперсиям НГУ сопровождается нежелательным «разлётом» частиц углеродного материала при воздействии импульсного электронного или лазерного излучения. Это обусловлено взаимным отталкиванием одноименно заряженных частиц (в случае электронного облучения) или вследствие их теплового расширения в момент импульсного энергетического воздействия. Данное явление можно избежать путем встраивания НГУ в полимерную матрицу, которая механически не разрушается под действием высокоэнергетических излучений и может трансформироваться в углеродные структуры, т.е. способна к радиационно-термической карбонизации. Получаемые полимер-углеродные и углерод-углеродные нанокомпозиты представляют большой практический интерес как материалы заданной геометрической формы со встроенными углеродными наночастицами и с характерным для них комплексом специфических свойств. Такое направление исследований соответствует современным тенденциям в области создания материалов с заданными свойствами.

В настоящей работе в качестве полимерной матрицы нами был выбран поливинилхлорид (ПВХ) с модифицирующей добавкой НГУ, полученный на лабораторной установке термоокислительным пиролизом газойля тяжелого каталитического крекинга. Диаметр частиц НГУ составлял от 20 до 50 нм. В качестве исходной полимерной матрицы использовали поливинилхлорид суспензионный, марки ПВХ-С-СИ-70, по ТУ-2212-012-46696320-2008, производство САЯНСКХИМПЛАСТ, г. Саянск. Для получения композитных пленок ПВХ-НГУ в 5 % раствор ПВХ в тетрагидрофуране добавляли НГУ в количестве 1 % от массы ПВХ. Пленки из полученных дисперсий формовали в чашках Петри испарением растворителя при комнатной температуре. Толщина пленок составляла 100 мкм.

Для облучения плёнок использовали твердотельный лазер Nd:YAG со следующими характеристиками $\lambda = 1064$ нм, $\tau = 8$ нс, $E_{max} = 0{,}9$ Дж, $\nu = 10$ Гц (λ – длина волны, τ – длительность импульса, E_{max} – максимальная энергия в импульсе, ν – частота следования импульсов).

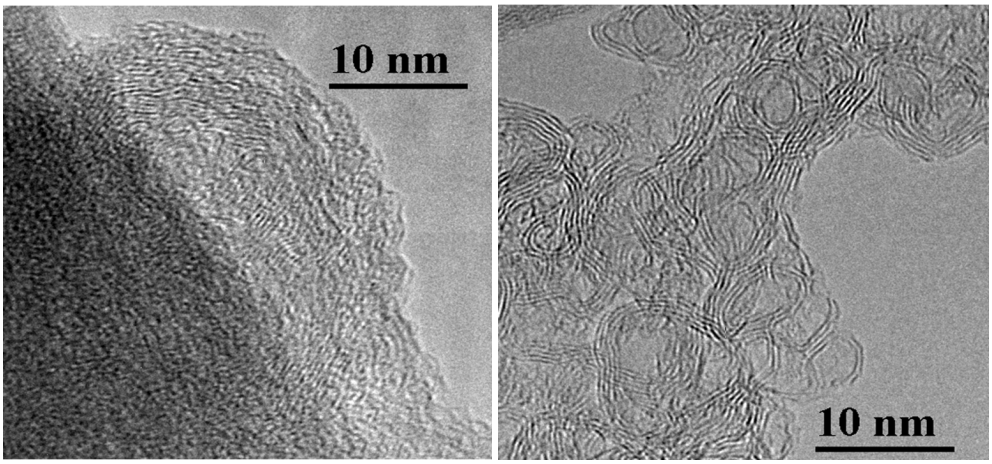
Исследования образцов плёнок до и после лазерного облучения проводили методом просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ) на приборе JEM 2100 «JEOL» (ускоряющее напряжение 200 кВ, разрешение по кристаллической решётке 0,14 нм) с энергодисперсионным рентгеновским спектрометром INCA-250 «Oxford Instruments».

Исследование обученных лазером плёнок также проводили методом сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) при помощи прибора JSM-6610LV оснащённого рентгеновским анализатором Inca-ActX «Oxford Instruments». При анализе образцов методом СЭМ ускоряющее напряжение электронного пучка составляло 20 кВ. Для регистрации ЭМ изображений использовали детектор вторичных электронов.

Согласно данным ПЭМ исходные образцы плёнок ПВХ и ПВХ-НГУ имеют структуру близкую к аморфной с не упорядоченными углеродсодержащими слоями, которые наблюдаются

на ЭМ снимках высокого разрешения. Кроме того, в аморфной полимерной матрице образцов ПВХ-НГУ имелись агломераты и агрегаты глобул НГУ. Диаметр глобул находился в диапазоне – 20–50 нм. При этом наблюдалась близкая к аморфной структура графеновых слоев составляющих глобулы. Среднее расстояние между графеновыми слоями вычислялось после обработки Фурье-преобразования изображения этих слоев и составляло 0.382 нм.

Лазерное воздействие на образцы ПВХ, ПВХ-НГУ проводили с плотностью мощности пятна 10^{11} Вт/см^2. При исследовании методом ПЭМ было установлено, что для данных образцов после облучения наблюдаются изменения в их структуре и морфологии. В случае образца ПВХ зафиксированы небольшие изменения, заключающиеся в образовании частиц глобулярной формы на краях полимерных матриц. Углеродные слои отдельных частиц проявляли признаки структурной упорядоченности (рис. 1а).



а б

Рис. 1. ЭМ изображения структуры и морфологии образцов после облучения: участок образца ПВХ с признаками структурной упорядоченности углеродных слоёв (а); нанокапсулы, в образце ПВХ-НГУ (б)

В образцах ПВХ-НГУ после облучения на ЭМ изображениях были обнаружены области, содержащие частицы с высокоупорядоченной структурой слоёв, по морфологическому виду напоминающие нанокапсулы (рис. 1б). Межслоевое расстояние в них составляло ~0.350 нм.

Отсутствие нанокапсул в облученной плёнке ПВХ может свидетельствовать о том, что данные преобразования происходят только в образцах, содержащих добавку НГУ. Как известно, лазерное воздействие на углеродные материалы, в том числе на НГУ может приводить к значительным изменениям в его структуре и морфологии [5]. Незначительные структурные изменения в образце ПВХ также могут быть связаны с низким уровнем поглощения лазерного излучения (λ = 1064 нм) материалом пленки.

Важно отметить, что, в образцах ПВХ-НГУ после облучения происходят не только структурные, но и химические трансформации. По данным энергодисперсионного анализа (ЭДА) наблюдается общая тенденция к понижению концентрации хлора в облученных образцах. Так, среднее значение концентрации хлора понижается с 35 % масс. в исходных образцах до 3 % масс. в образцах после облучения. При этом концентрация углерода повышается на 20–30 %. Кроме того, в спектрах ЭДА, полученных от областей содержащих нанокапсулы, зафиксировано существенно меньшее по сравнению с аморфной матрицей содержание хлора, либо его полное отсутствие. Подобное также наблюдалось и на рентгеновских картах распределения химических элементов (рис. 2).

Изменение химического состава также подтверждается данными ЭДА СЭМ. Среднее значение содержания хлора понижается от 40 % масс. (в необлученных образцах) до 5 % масс. (в образцах после облучения).

Для оценки толщины трансформированного слоя методом СЭМ и ЭДА была исследована поверхность излома композитной пленки ПВХ-НГУ. Результаты локального химического полуколичественного анализа и рентгеновские карты распределения химических элементов от

различных участков излома указывают на наличие в приповерхностном слое областей с пониженной концентрацией хлора и повышенной концентрацией углерода. Измеренная на ЭМ изображениях толщина приповерхностного трансформированного слоя составляет от долей до единиц микрона.

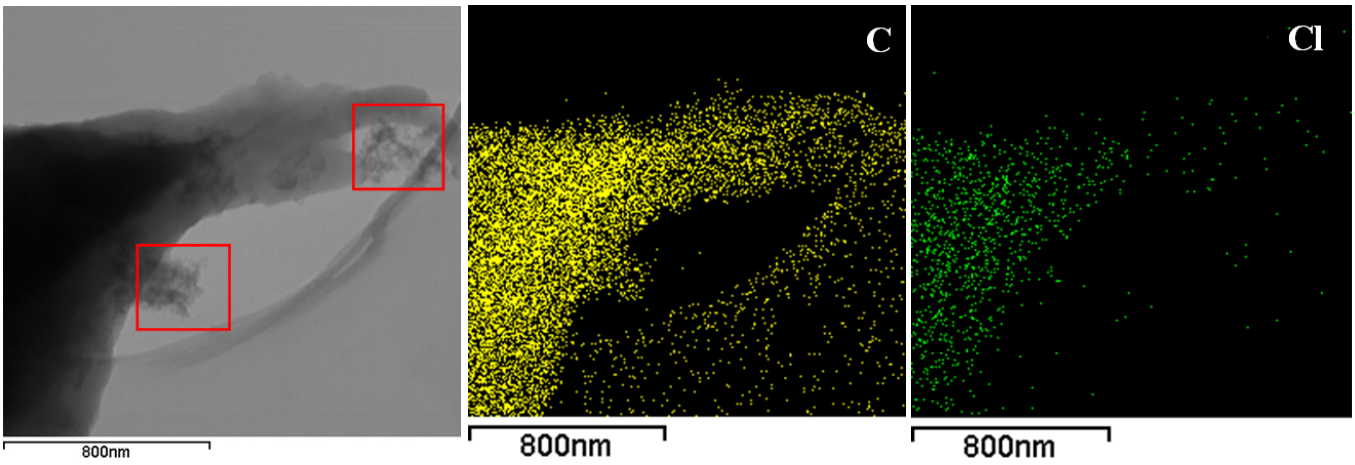


Рис. 2. Рентгеновские карты распределения химических элементов в образце ПВХ-НГУ. Выделенные области соответствуют локализации нанокапсул

Таким образом, в данной работе показано, что облучение лазером композитных пленок ПВХ-НГУ вызывает структурные и химические преобразования как НГУ, так полимерной матрицы (ПВХ). Частицы НГУ преобразуются в нанокапсулы с повышенной упорядоченностью графеновых слоев. В процессе высокоэнергетического воздействия, по-видимому, происходит дегидрохлорирование макромолекул ПВХ с образованием поливиниленов, склонных к формированию углеродных структур. Конечным результатом указанных преобразований является нанокомпозитный материал, в котором углеродные нанокапсулы распределены в аморфной углеродной матрице. Данные трансформации наблюдаются только в приповерхностном слое исходных пленок ПВХ-НГУ. Толщина структурно-преобразованного слоя составляет от долей до единиц микрона и зависит от таких факторов как поглощательная способность композитной пленки, длина волны и плотность энергии лазерного излучения.

Работа выполнена в соответствии с Программой фундаментальных научных исследований государственных академий наук на 2013-2020 годы по государственному заданию ОНЦ СО РАН по направлению V.45, проект № V.45.3.1 номер госрегистрации в системе ЕГИСУ НИОКТР АААА-А17-117041210228-5 и по государственному заданию ИППУ СО РАН по направлению V.45. Проект V.45.2.8. номер госрегистрации АААА-А17-117021450093-7.

ЛИТЕРАТУРА

1. **Кряжев Ю.Г., Воробьёв М.С., Коваль Н.Н. и др.** Письма в ЖТФ. 2016. Т. 42. Вып. 19. С. 13–19.
2. **Trenikhin M.V., Kryazhev Yu.G., Protasova O.V. et al.** Structural transformations in carbon black under the action of powerful energy beams // International Multidisciplinary Microscopy Congress. Springer Proceedings in Physics. 2014. V. 154. P. 159–164.
3. **Филоненко В.П., Зибров И.П., Тренихин М.В. и др.** Неорганические материалы. 2017. Т. 53. Вып. 5. С. 463–470.
4. **Павлюченко П.Е., Серопян Г.М., Тренихин М.В., Дроздов В.А.** РХЖ. 2018. № 1–2. С. 159–168.
5. **Hu S., Bai P., Cao S. et al.** Carbon. 2009. V. 47. N 3. P. 876–883.

МЕХАНИЧЕСКИЕ И ТРИБОТЕХНИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ ТРЕХКОМПОНЕНТНЫХ ТВЕРДОСМАЗОЧНЫХ КОМПОЗИТОВ НА МАТРИЦЕ СВЕРХВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНОГО ПОЛИЭТИЛЕНА

Панин С.В.[1, 2], Алексенко В.О.[1, 2], Корниенко Л.А.[1], Валентюкевич Н.С.[2], Иванова Л.Р.[1]

[1]Институт физики прочности и материаловедения СО РАН, Томск
[2]Национальный исследовательский Томский политехнический университет, Томск

svp@ispms.tsc.ru

Антифрикционные полимерные композиционные материалы широко применяются в составе узлов трения и в качестве уплотнительных элементов в различных видах современной техники и медицине, определяя их надежность и долговечность. Сверхвысокомолекулярный полиэтилен (СВМПЭ) занимает особое место среди полимерных смол благодаря хорошим деформационно-прочностным показателям, низкому коэффициенту трения и высокой износостойкости, химической стойкости к агрессивным средам, широкому температурному интервалу формостабильности [1–3]. Этот комплекс свойств позволяет применять СВМПЭ в изделиях, обладающих стойкостью к удару, растрескиванию и истиранию. Выбором наполнителей можно целенаправленно изменять функциональные свойства и расширять область использования СВМПЭ в машиностроении, химических технологиях, сельском хозяйстве и других областях техники. При разработке композиционных материалов на основе СВМПЭ, как правило, ориентируются на преимущественные условия их эксплуатации: сухое трение, трение в режиме граничной смазки, абразивный износ. Поэтому разработка трех- и более компонентных композитов на СВМПЭ-матрице позволяет одновременно повысить прочностные свойства композитов и износостойкость за счет введения в композицию твердосмазочных наполнителей. В частности, углеродные микроволокна позволяют обеспечить повышение модуля упругости, предела текучести и предела прочности, а мелкодисперсный политетрафторэтилен обеспечит наличие твердосмазочных включений внутри композита, с последующим их внесением в зоны трибоконтакта при эксплуатации.

В настоящей работе исследованы механические и триботехнические характеристики двух- и трехкомпонентных композитов на основе сверхвысокомолекулярного полиэтилена, наполненного короткими углеродными волокнами и мелкодисперсным политетрафторэтиленом в условиях различных нагрузок и скоростей скольжения (60 Н×0,3 м/с, 60 Н×0,5 м/с, 140 Н×0,3 м/с, 140 Н×0,5 м/с).

Использовали порошок СВМПЭ фирмы Ticona (GUR-2122) молекулярной массой 4,0 млн. и размером частиц 5–15 мкм, порошок ПТФЭ марки «Флуралит» размером <3 мкм, короткие углеродные микроволокна средней длиной ~65 мкм (Ø 7,5 мкм).

Механические характеристики определяли при разрывных испытаниях на электромеханической испытательной машине Instron 5582 при растяжении образцов в форме двойной лопатки (ГОСТ 11262-80). Испытания на износостойкость проводили на машине трения 2071 СМТ-1 по схеме «вал-колодка». Для исследования поверхностей испытанных образцов использовали оптический профилометр New View 6200 (Zygo). Надмолекулярную структуру композитов наблюдали с помощью растрового электронного микроскопа LEO EVO 50 (Carl Zeiss) при ускоряющем напряжении 20 кВ на поверхностях скола образцов с надрезом, механически разрушенных после выдержки в жидком азоте.

Исследованы механические свойства и надмолекулярная структура двухкомпонентных композитов на основе СВМПЭ с различным содержанием мелкодисперсного политетрафторэтилена (флуралита) с целью определения оптимального его содержания в композиции в условиях сохранения сферолитной надмолекулярной структуры и минимального снижения прочностных свойств СВМПЭ. Показано, что оптимальным (достаточным) содержанием указанного наполнителя следует считать 5 вес.%.

В таблице приведены механические характеристики трехкомпонентных композитов на основе СВМПЭ с различным содержанием углеродных волокон.

Таблица

Механические характеристики трехкомпонентных композитов на основе СВМПЭ с различным содержанием углеродных волокон

Наполнители, вес.%	ρ, г/см^3	Шор *D*	*E*, MPa	σ_t, MPa	σ_B, MPa	ε, %
СВМПЭ	0,928	55,6 ± 0,2	405 ± 36	22,1 ± 0,9	36 ± 1,7	482 ± 24
5 % флуралита	0,954	54,2 ± 0,3	352,3 ± 21,7	20,4 ± 0,5	32,1 ± 0,8	434,6 ± 7,8
5 % флуралита + 5 % УВ	0,987	57,2 ± 0,7	486,9 ± 11	17 ± 5,4	33,2 ± 9,6	431,2 ± 41
5 % флуралита + 10 % УВ	1,008	58,9 ± 1,1	616 ± 10	24,4 ± 0,5	29,7 ± 3,4	376 ± 60
5 % флуралита +20 %УВ	1,058	61,6 ± 0,8	765 ± 30	28,9 ± 1,0	29,4 ± 1,7	297,6 ± 31

Исследования структуры всех указанных выше композитов показали, что при содержании наполнителей до 5 вес.% флуралита и до 10 вес.% углеволокна в композитах сохраняется сферолитная надмолекулярная структура, формирующаяся в исходном высокомолекулярном полимере СВМПЭ.

Проведены триботехнические испытания всех указанных выше композитов на изнашивание при различных нагрузках и скоростях скольжения (60 и 140 Н; 0,3 и 0,5 м/с). Показано, что введение двух наполнителей (твердосмазочного и армирующего) в сверхвысокомолекулярную матрицу позволяет одновременно обеспечить повышение механических характеристик (модуль упругости, предел текучести, твердость) и износостойкости трехкомпонентных композитов на основе СВМПЭ в различных условиях эксплуатации.

При умеренных скорости и нагрузке (P = 60 Н, V = 0,3 м/с) оптимальным составом композита следует считать: «СВМПЭ + 5 вес.% флуралита + 5 вес.% УВ» (износостойкость при этом повышается вдвое). В жестких условиях испытаний (P = 140 Н×V = 0,5 м/с) двукратное увеличение износостойкости обеспечивает композит «СВМПЭ + 5 вес.% флуралита + 10 вес.% УВ».

Обсуждаются механизмы изнашивания трехкомпонентных композитов на основе СВМПЭ.

Работа выполнена в рамках Программы «Исследования и разработки по приоритетным направлениям развития научно-технологического комплекса России на 2014-2020 годы» Министерства образования и науки РФ; Соглашение № 14.604.21.0154, идентификатор проекта RFMEFI60417X0154.

ЛИТЕРАТУРА

1. **Zoo V.S., An J.-W., Lim D.-Ph., Lim D.-S.** Tribology Letters. 2004. V. 16. N 4. P. 305–309.
2. **Wei Z., Zhao Y.-P., Ruan S.L., Gao P.** Surface and interface analysis. 2006. V. 38. P. 883–886.
3. **Панин С.В., Корниенко Л.А. Алексенко В.О. и др.** Изв. вузов. Химия и хим. технология. 2016. Т. 59. Вып. 9. С. 99–105.

РАЗРАБОТКА И ПОСТАНОВКА НА ПРОИЗВОДСТВО ГРАФИТА ВПГ-ТГ, ПРЕДНАЗНАЧЕННОГО ДЛЯ КОМПЛЕКТАЦИИ РЕАКТОРНЫХ БЛОКОВ

Петров А.В.[1], Лаганова Ю.В.[1], Бейлина Н.Ю.[1], Клименко О.Л.[2], Чугунов О.К.[3], Балдин В.Д.[4]

[1]АО «Научно-исследовательский институт конструкционных материалов на основе графита «НИИграфит», Москва
[2]ЗАО «Технографит», Вязьма
[3]Национальный исследовательский центр «Курчатовский институт», Москва
[4]АО «Научно-исследовательский и конструкторский институт энерготехники им. Н.А. Доллежаля», Москва

apetrov@niigrafit.org

Эксплуатация атомных электростанций с реакторными блоками типа РБМК с графитовой кладкой в соответствии с дорожной картой Госкорпорации «Росатом» планируется вплоть до 2028 г. и далее. Таким образом, задача бесперебойного снабжения ремонтным комплектом технологических каналов и каналов СУЗ реакторных блоков РБМК останется актуальной в ближайшие десять лет.

В настоящее время единственным поставщиком ремонтного комплекта колец и втулок РБМК является компания ООО «Донкарб Графит», производящая графит марки ВПГ по техническим условиям ТУ 1915-049-00200851-2012 на основе пекового кокса и среднетемпературного каменноугольного пека. При нестабильном качестве сырьевых материалов (пекового кокса, среднетемпературного каменноугольного электродного пека) наличие производства у единственного производителя имеет высокую степень риска. Для расширения возможностей по обеспечению бесперебойных поставок изделий из графита марки ВПГ потребителем изделий из графита АО «ЧМЗ» совместно с АО «НИКИЭТ» в 2014 г. была инициирована работа по организации дублирующего производства указанных графитовых изделий. Работа проводилась на базе АО «НИИграфит» совместно с АО «НИКИЭТ», НИЦ «КИ» и ЗАО «Технографит».

На производственной площадке ЗАО «Технографит» была изготовлена опытная партия графита ВПГ-ТГ. В качестве сырья для производства графита ВПГ-ТГ использовался изотропный кокс из окисленного остатка дистилляции сланцевой смолы и высокотемпературный каменноугольный пек. Технология процесса изготовления ВПГ-ТГ отличается от традиционной не только исходным сырьем, но и процессом прессования, который обеспечивает большую однородность и изотропность графита.

Блоки опытной партии графита были исследованы в АО «НИИграфит» в соответствии с требованиями ТУ 1915-049-00200851-2012, определен состав минеральных примесей, а также определены дополнительные показатели качества графита, не нормируемые требованиями ТУ.

Проведенные в АО «НИИграфит» испытания опытной партии графита марки ВПГ-ТГ показали:

- соответствие графита ВПГ-ТГ нормам ТУ 1915-049-00200851-2012 по показателям плотности не менее 1,85 г/см^3 и зольности не более 0,04 %;
- по показателям пределов прочности графит ВПГ-ТГ более чем в 3 раза превосходит аналогичные показатели графита ВПГ – при сжатии не менее 147 МПа, при изгибе – не менее 65 МПа, при растяжении – не менее 45 МПа;
- значения теплопроводности и удельного электросопротивления графита ВПГ-ТГ соответствуют ТУ 1915-049-00200851-2012 для образцов, вырезанных перпендикулярно оси прессования (95–121 Вт/мК), и несколько ниже требований к образцам, вырезанным параллельно оси прессования (96–147 Вт/мК), что не является браковочным показателем для использования графита ВПГ-ТГ для производства колец и втулок РБМК;
- значения коэффициента линейного расширения – $(6{,}1–7{,}0)\times10^{-6}$ 1/К, измеренные в диапазоне 20–100 °С на образцах графита ВПГ-ТГ, превышают значения норм по техническим

условиям ТУ 1915-049-00200851-2012 на графит марки ВПГ, что связано с технологией производства графита ВПГ-ТГ и использованием в качестве сырья не прокаленного изотропного кокса и высокотемпературного пека. С учетом того, что проведенные ранее в АО «НИИграфит» исследования показали, что графиты с более высокими значениями ТКЛР обладают лучшей стойкостью к облучению, этот показатель не является браковочным для графита ВПГ-ТГ.

Проведенные в НИЦ «КИ» исследования физических и физико-механических свойств графита марки ВПГ-ТГ и колец, изготовленных из этого материала, показали высокую прочность и упругость этих колец. Характер деформации колец квазиупругий, с некоторой долей обратимой пластической деформации. По итогам испытаний, проведенных по расширенной программе, отмечено, что кольца из графита ВПГ-ТГ показывают более высокую прочность и выдерживают существенно бóльшие деформации без разрушения по сравнению с графитом ВПГ.

Исследование структуры графита ВПГ-ТГ (определение текстурных параметров) показало, что величины текстурных параметров графитов марок ВПГ и ВПГ-ТГ существенно отличаются (особенно для параллельного направления вырезки образцов) и это указывает на то, что и радиационное формоизменение этих графитов будет различаться.

Кроме того, текстурные параметры для образцов из различных заготовок материала ВПГ-ТГ практически не отличаются, и это свидетельствует о том, что материал ВПГ-ТГ достаточно однородный и практически изотропный.

На основе расчетного моделирования получена оценка радиационного формоизменения графита ВПГ-ТГ до флюенса $2{,}4\times10^{22}$ н/см^2 ($E_н > 0{,}18$ МэВ) при температуре облучения 350–420 °С. Исходя из полученных результатов, можно сделать вывод, что радиационное формоизменение графита ВПГ-ТГ значительно меньше, чем графита ВПГ как на стадии усадки, так и на стадии распухания во всем диапазоне экспонируемого флюенса.

Таким образом, с учетом высоких механических свойств и предварительных расчетов напряженно-деформированного состояния колец, изготовленных из ВПГ-ТГ, следует ожидать высокой радиационной и конструктивной стойкости колец из графита этой марки.

Одним из основных показателей оценивающих качество графита ВПГ является показатель физической оценки. Альтернативой измерения физ. индекса является расчет борного эквивалента по содержанию примесей в графите. Этот метод активно применяется за рубежом, а методика определения борного эквивалента прописана в стандарте ASTM C1233-09 [1]. Кроме того, в статье [2] предложено использовать метод расчета борного эквивалента по содержанию четырех элементов (B, Cd, Sm и Gd).

Следует отметить, что в настоящее время существует несколько подходов к оценке максимально допустимого значения БЭ:

1) По расчетам Виргильева Ю.С., которые он приводит в своей статье [2], максимально допустимому значению физической оценки согласно ТУ 1915-049-00200851-2012 (4,2 мбарн) соответствует содержание примесей в графите – 0,73 ppm (в переводе на борный эквивалент).

2) В монографии [3] указано, что максимальному значению физической оценки согласно ТУ 1915-049-00200851-2012 (4,2 мбарн) соответствует содержание примесей в графите ~1,0 ppm (в переводе на борный эквивалент).

3) В международном стандарте ASTM D7219-08 [4] указаны следующие нормы на максимальное содержание примесей в переводе на борный эквивалент:

- 2 ppm для высокочистых реакторных графитов, при зольности 300 ppm (0,03 %);
- 10 ppm для низко чистых реакторных графитов, при зольности 1000 ppm (0,1 %).

4) В таможенных документах всех стран мира на основе рекомендаций МАГАТЭ введен граничный показатель по содержанию борного эквивалента – 5 ppm, по которому различные материалы, в том числе и конструкционный графит, разделяют на ядерный и неядерный.

В связи с тем, что организация и содержание собственного критического стенда для проведения испытаний на определение физ. индекса является крайне затратным и сложным с организационной, технологической и кадровой точки зрения, введение борного эквивалента в качестве альтернативного физ. индексу показателя в ТУ 1915-049-00200851-2012 является, по

нашему мнению, единственным решением, позволяющим организовать дублирующее производство графита-аналога ВПГ.

В качестве максимально допустимого значения борного эквивалента предложено ввести – 5 ppm при условии, что зольность графита в среднем по партии будет не более 0,02 % масс., а для отдельных заготовок – не более 0,03 % масс.

В настоящее время планируется выпуск установочной партии графита марки ВПГ-ТГ, согласование методики определения борного эквивалента (проект методики разработан в АО «НИИграфит»), внесение изменение в ТУ 1915-049-00200851-2012 и принятие решения о выпуске серийных графитовых колец и втулок из графита марки ВПГ-ТГ.

ЛИТЕРАТУРА

1. ASTM C1233-09. Standard Practice for Determining Equivalent Boron Contents of Nuclear Materials.
2. **Виргильев Ю.С., Калягина И.П.** ХТТ. 2003. № 2. С. 76–81.
3. **Пономарев-Степной Н.Н., Глушков Е.С., Компаниец Г.В. и др.** Физические характеристики реакторного графита. Препринт РНЦ «Курчатовский институт» ИАЭ-6459/4. 2007. 53 с.
4. ASTM D7219-08. Standard specification for isotropic and near-isotropic nuclear graphites.

ГИБРИДНЫЕ НАНОСТРУКТУРЫ НА ОСНОВЕ ГРАФЕНА И ZrO_2

Поликарпов К.В.[1, 2], Трусова Е.А.[1], Кириченко А.Н.[3], Галкин А.С.[3], Ашмарин А.А.[1, 4], Яровая О.В.[2], Вартанян М.А.[2]

[1]Институт металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова РАН, Москва
[2]Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева, Москва
[3]Технологический институт сверхтвердых и новых углеродных материалов, Москва, Троицк
[4]Исследовательский центр им. М.В. Келдыша, Москва

constan94@mail.ru

В последнее десятилетие всевозрастающий интерес исследователей был обращен к графен-керамическим гибридам, как перспективным полупродуктам, предназначенным для получения новых функциональных материалов широкого спектра назначения. Улучшенные или новые свойства гибридным материалам придает присутствующий в них графен, так как он повышает их прочность, электропроводность и теплопроводность [1–4]. Однако нередко наблюдаются противоречивые эффекты от добавления графена на физико-химические свойства материалов вследствие неоднородного его распределения в объеме материала [5]. Среди химических методов получения нанопорошков оксидов металлов «мокрые» методы признаны наиболее предпочтительными благодаря низким рабочим температурам, экологичности и простоте технологической реализации [6]. В ИМЕТ РАН разработан способ получения гибридных наноструктур на основе бескислородного графена [7] и оксидов металлов с размером нанокристаллов от 3 нм. Уникальность метода заключается в сочетании золь-гель синтеза [8] и ультразвуковой эксфолиации графеновых листов с поверхности синтетического графита в органо-неорганической среде [9, 10]. Целью настоящего исследования является разработка метода синтеза в «мягких» условиях наноструктурированных гибридных систем на основе бескислородного графена и ZrO_2.

В качестве источника циркония использовали нитрат цирконила $ZrO(NO_3)_2$, который растворяли в деионизованной воде при перемешивании и подогреве на магнитной мешалке при 85–90 °С. Концентрация соли в исходном растворе составляла 0,05 моль/л. В качестве стабилизатора золя использовали N,N-диметилоктиламин (ДМОА) при мольном отношении ДМОА/Zr = 1. В качестве комплексообразователя использовали ацетилацетон (AcAc) при мольном отношении AcAc/Zr = 1. Полученный золь соединяли с суспензией графена с pH = 3, полученной по разработанному ранее способу с использованием ультразвукового воздействия на синтетический графит в эмульсии ДМОА-вода [7]. Смесь перемешивали в течение 30 мин при температуре 90 °С и скорости перемешивание 300 об/мин, затем повышали температуру до 92–95 °С и упаривали до состояния геля, термообработку которого проводили в печи в интервале температур 100–500 °С, проводя промежуточный анализ ксерогеля (220 °С), продукта разложения органо-неорганического комплекса (340 °С) и окристаллизованного продукта (500 °С, 1 ч). Синтезированные ксерогель и композит были охарактеризованы с использованием просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ), дифракции электронов, рентгеновской дифракции, масс-спектрометрии, термического анализа и элементного анализа.

По данным масс-спектрометрического анализа летучих продуктов, выделяющихся из образца в вакууме при комнатной температуре, ДМОА входил в состав органо-неорганического комплекса золя, о чем свидетельствовали пики с m/z = 44($(CH_3)_2N^+$) и 82($C_5H_8N^+$). Также пики с m/z = 207 и 190, отвечающие фрагментным ионам $[HO\text{-}ZrAcAc]^+$ и $[O = ZrOC_4H_8]^+$, соответственно, являлись доказательством присутствия Zr-ацетилацетонатного комплекса в составе ксерогеля. При этом по данным термического анализа (термогравиметрии и дифференциального термического анализа), проведенного на воздухе и в среде аргона, доля органического компонента и связанной воды в составе олигомерного ксерогеля составляла 30 вес.%. По данным элементного анализа, содержание углерода в прокаленном при 500 °С

композите графен-ZrO_2 не превышало 1 вес.% (0,8–0,9). Для сравнения следует отметить, что доля остаточного углерода в чистом нанопорошке ZrO_2, полученном из того же геля в тех же условиях термообработки (500 °С), составляла в разных опытах 0,007–0,008 вес.%.

На рис. 1а представлена микрофотография (ПЭМ) графена, который был в виде суспензии в эмульсии ДМОА-вода соединен с Zr-содержащим золем. Графеновые листы имели линейные размеры более 1 мкм, и состояли из слоев графена разного размера и направленности, о чем свидетельствуют хаотически ориентированные изгибы. Толщина листов не превышала 20 нм.

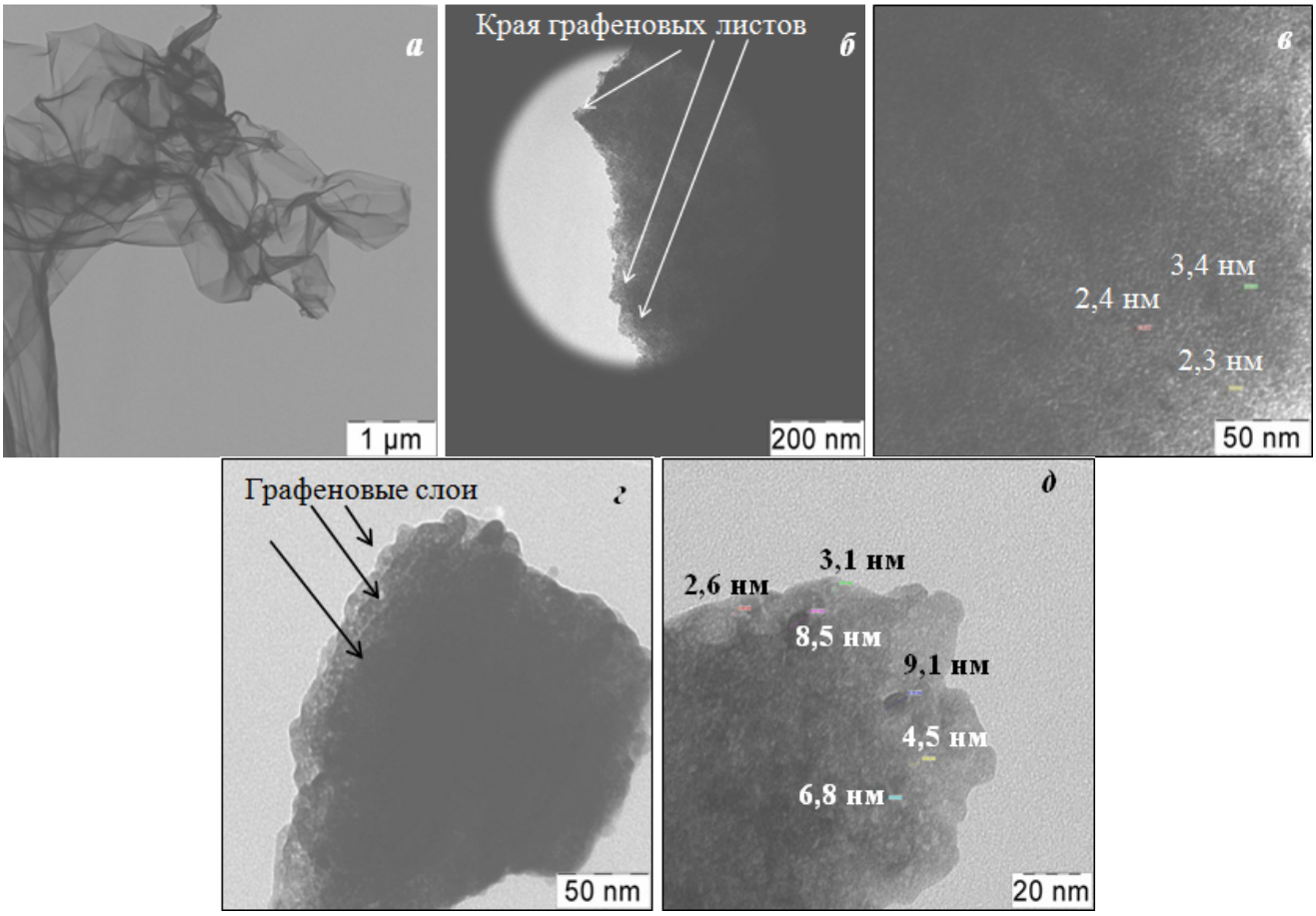


Рис. Микрофотографии, полученные с помощью ПЭМ: графена (а), гибридного ксерогеля (б, в) и прокаленного гибридного порошка (г, д)

На рис. 1б представлена микрофотография (ПЭМ) твердого субстрата, полученного после термообработки в печи на воздухе при 340 °С (1 ч). Он представлял собой систему, состоявшую из графеновых листов, в которые были инкорпорированы изолированные друг от друга частицы ксерогеля. На ней отчетливо видны края графеновых листов по периферии наноструктурированного агломерата с размерами более 600 нм. Отдельные наноструктурированные агломераты достигали размеров 1 мкм и более. Размеры включений Zr-содержащего ксерогеля в графене составляли 2–4 нм (рис. 1в). Данные ПЭМ для того же композита, прокаленного при 500 °С, представлены на рис. 1в и 1г. Сравнение данных ПЭМ для ксерогеля (рис. 1б и 1в) и прокаленного продукта (рис. 1г) показывает, что при прокаливании выше 340 °С происходит укрупнение Zr-содержащих включений внутри графеновых слоев. Размеры диспергированных в графене кристаллитов прокаленного кубического, по данным рентгеновской дифракции, ZrO_2 составляли уже 5–15 нм (рис. 1д), что превышало размеры включений золя в 2–4 раза. Дифракция электронов для гибридного порошка показывает наличие в гибридных наноструктурах разноориентированных кристаллитов ZrO_2 и хаотически расположенных графеновых фрагментов.

Таким образом, разработанный нами способ позволяет синтезировать гибридные наноструктуры на основе кристаллического ZrO_2 и графена. Показано, что ДМОА и АсАс входят в состав геля-интермедиата в химически-связанном состоянии. Установлено, что в процессе самосборки гибридной структуры в жидкой фазе, представляющей собой суспензию в эмульсии, графеновые листы играют роль текстурирующего компонента, который при термообработке формирует каркас гибридных частиц. Изолированные нанокристаллы ZrO_2 в кубической модификации оказываются инкорпорированными в листы графена, формирующие слоистую структуру гибридной системы.

Е.А. Трусова, А.Н. Кириченко и А.С. Галкин приносят благодарность РФФИ за финансовую поддержку исследования (грант № 17-02-00759а). Авторы благодарят к.х.н. А.А. Коновалова за проведение термического анализа синтезированных гелей.

ЛИТЕРАТУРА

1. **Ramirez C., Osendi M.I.** Ceramics International. 2014. V. 40. N 7. P. 11187–11192.
2. **Dhand V., Rhee K.Y., Kim H.J., Jung D.H.** J. Nanomaterials. 2013. V. 2013. ID 763953 (14 p.).
3. **Porval H., Grasso S., Reece M.J.** Advances in Applied Ceramics. 2013. V. 112. N 8. P. 443–454.
4. **Wang D., Kou R., Choi D. et al.** ASC nano. 2010. V. 4. N 3. P. 1587–1595.
5. **Dusza J., Blugan G., Morgiel J. et al.** J. Eur Ceram Soc. 2009. V. 29. N 15. P. 3177–3184.
6. **Ahmed W., Jackson M.J.** Emerging Nanotechnologies for Manufacturing (Second Edition). Oxford: Elsevier. 2015. 551 p.
7. **Trusova E., Kotsareva K., Kirichenko A. et al.** Advances in Materials Science and Engineering. 2018. V. 2018. ID 6026437 (11 p.). DOI:10.1155/2018/6026437.
8. **Trusova E.A.** IOP Conference Series: Materials Science and Engineering. 2013. V. 47. P. 012043 (6 p.).
9. **Trusova E.A., Kirichenko A.N., Kotsareva K.V. et al.** Role of graphene sheets in formation of metal oxides bases hybrid nanostructures // Proceedings of the 14th Sino-Russia Symposium on Advanced Materials and Technologies. Beijing: The Metallurgical Industry Press. 2017. P. 578–584.
10. **Trusova E.A., Kotsareva K.V., Kirichenko A.N. et al.** Synthesis of graphene-based nanostructures by the combined method comprising sol-gel and sonochemistry techniques // Diamond and Related Materials. 2018 (in press).

ПОЛУЧЕНИЕ НАНОСТРУКТУРИРОВАННЫХ НОСИТЕЛЕЙ КАТАЛИЗАТОРОВ НА ОСНОВЕ ZrO_2 И ГРАФЕНА

Поликарпов К.В.[1, 2], Трусова Е.А.[1], Кириченко А.Н.[3], Галкин А.С.[3], Яровая О.В.[2], Вартанян М.А.[2]

[1]Институт металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова РАН, Москва
[2]Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева, Москва
[3]Технологический институт сверхтвердых и новых углеродных материалов, Москва, Троицк

constan94@mail.ru

Благодаря уникальным структурным, термическим, химическим, электронным и механическим свойствам наноструктурированные формы углерода привлекают интерес исследователей новых каталитических систем для синтеза Фишера-Тропша, синтеза/разложения аммиака, гидропроцессов [1]. Наноуглеродные формы могут быть использованы как в качестве компонентов каталитически-активной фазы, так и в качестве носителей гетерогенных катализаторов [2]. Особенный интерес вызывают гибридные системы на основе графена и наночастиц оксидов металлов, причем наиболее эффективными признаны гибридные структуры, состоящие из нанокристаллов, «обернутых» листами графена, что трудно создать на практике. Поскольку графен обладает повышенной скоростью переноса заряда, в составе каталитической системы, он играет роль компонента, повышающего скорости поверхностных процессов [3] и повышает конверсию в каталитических реакциях [4]. Среди графен-металл-оксидных композитов особое место занимают гибридные материалы на основе ZrO_2 благодаря своей экологичности и высокому потенциалу применения в области (фото)катализа. В публикации [5] в качестве предшественника ZrO_2 использовали тетракис(диметиламид)циркония, синтез которого довольно сложен и дорог.

В ИМЕТ РАН проводятся систематические исследования по созданию наноструктурированных композитных керамических материалов, в том числе, содержащих графен. В настоящем сообщении представлены результаты разработки графен-ZrO_2 композита, предназначенного к использованию в качестве носителя для катализатора синтеза Фишера-Тропша. В основу метода синтеза композита положены разработанные ранее метод получения нанопорошков оксидов металлов модифицированным золь-гель синтезом [6] и графена сонохимическим методом [7].

В качестве источника металла в золь-гель синтезе ZrO_2 использовали нитрат цирконила $ZrO(NO_3)_2$ в виде 0,05М раствора в деионизованной воде. Для формирования и стабилизации золя использовали моноэтаноламин (МЭА) при мольном отношении МЭА/Zr = 1/1. Полученный при 92–95 °С гель подвергали термообработке на воздухе в печи при 500 °С в течение 1 ч. Навеску прокаленного нанопорошка ZrO_2 перемешивали в водно-спиртовой смеси при 40–43 °С и добавляли в суспензию графена, полученную эксфолиацией синтетического графита с использованием ультразвуковой ванны (200 Вт). При синтезе композита были использованы два вида графеновых суспензий, полученных при 1- и 2-часовой ультразвуковой эксфолиации синтетического графита.

Смешанный коллоид упаривали при 90–95 °С на магнитной мешалке, после чего проводили термообработку полученного субстрата в печи при 300 °С в течение 1 ч. Полученные композиты был охарактеризованы с использованием просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ), дифракции электронов, рентгеновской дифракции и элементного анализа.

На рис. 1а представлена микрофотография (ПЭМ) чистого нанопорошка ZrO_2, прокаленного при 500 °С. Он состоит, в основном, из плотных агломератов с размерами до 400 нм, образованных кристаллитами с размерами 10–20 нм и пористой поверхностью. Размер мезопор, по данным ПЭМ, составляет 3–4 нм (рис. 1б). По данным дифракции электронов, порошок состоял из разноориентированных кристаллитов.

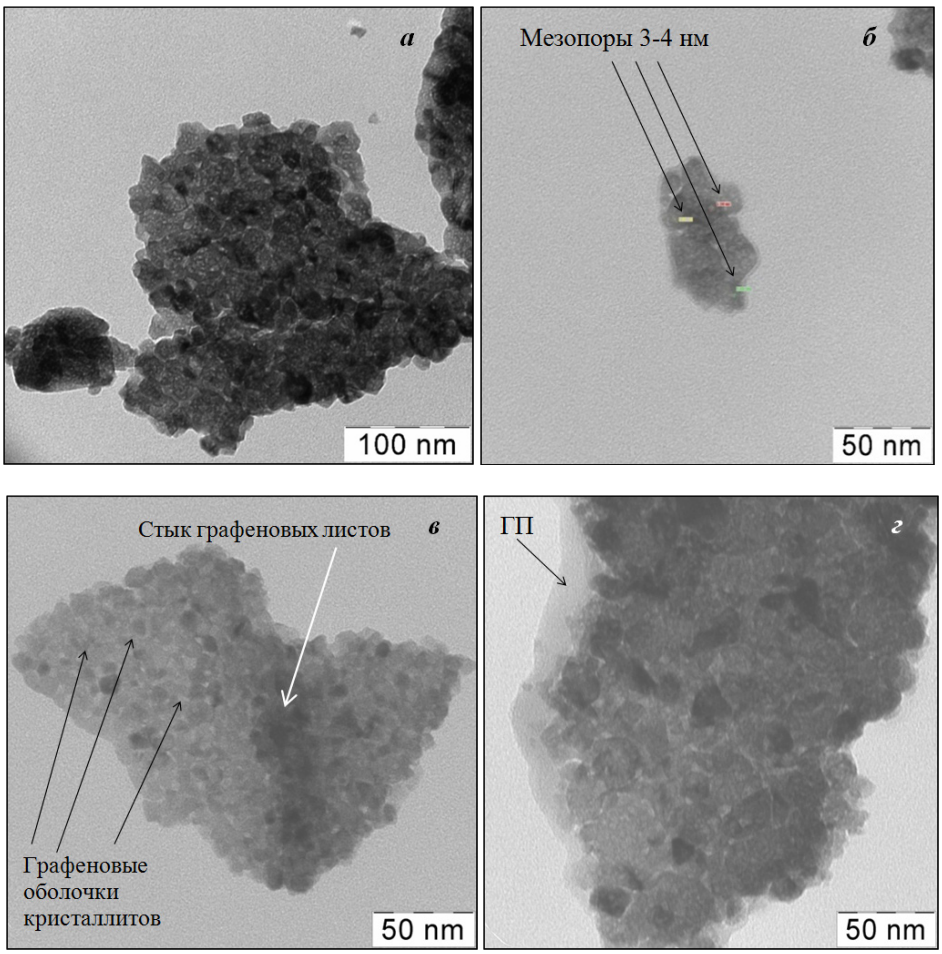


Рис. 1. Микрофотографии, полученные с помощью ПЭМ: нанопорошка ZrO_2 (а, б); графен-ZrO_2 композитов с содержанием углерода 3,6 и 7,7 вес.%, соответственно (в, г). ГП – графеновая «платформа»

При перемешивании суспензии прокаленного (500 °C) ZrO_2 в водно-спиртовой смеси агломераты оксида металла разрушались благодаря снятию статического электричества, и при последующем соединении с суспензией графена, полученной в результате ультразвуковой эксфолиации, происходило взаимодействие отдельных кристаллитов ZrO_2 с листами графена. В результате, практически каждый кристаллит ZrO_2 приобретал графеновую «оболочку», и вновь образовавшиеся при самосборке агломераты представляли собой графеновую «сетку», в которую инкорпорированы кристаллиты ZrO_2 (рис. 1в). При этом графеновые прослойки между соседними кристаллитами имели толщину 2–3 нм.

Сравнение микрофотографий на рис. 1а и 1б, с одной стороны, и рис. 1в – с другой, показывает, что агломераты композита имеют более однородную структуру, и их основу образуют листы графена, один из изгибов которых отмечен на рис. 1в. По данным элементного анализа, в представленном композите содержание углерода составляло 3,6 вес.%. Также следует отметить, что на фотографии на рис. 1в не наблюдаются мезопоры на поверхности кристаллитов ZrO_2 (ср. с рис. 1а и 1б), по-видимому, защищённые графеновыми листами, как мембранами.

Микрофотография аналогичного графен-ZrO_2 композита, содержащего, по данным элементного анализа, 7,7 вес.% углерода, представлена на рис. 1г. Этот композит был синтезирован аналогичным образом, но при использовании суспензии графена, полученной при 2-х-часовой ультразвуковой эксфолиации. Как было установлено ранее, увеличение продолжительности эксфолиации приводит к получению более крупных графеновых листов, наряду с 2D появляется и 3D форма [7]. При этом концентрация графена в суспензии при увеличении продолжительности эксфолиации с 1 до 2 ч повышается в 1,6 раза [8].

При получении обоих композитов были использованы одинаковые объемы графеновых суспензий, так что мольное отношение графен/ZrO_2 в случае использования более концентрированной суспензии значительно превосходило величину графен/ZrO_2 в случае использования суспензии после 1-часовой эксфолиации. В результате, можно видеть, что морфология агломератов композита на рис. 1г отличается от морфологии аналога с меньшим содержанием углерода. Так, во-первых, наблюдается появление графеновой «платформы» (ГП), на которой, собственно, формируется композитная часть агломерата. Она отличается от аналога (рис. 1в) неоднородностью распределения кристаллитов, а также их частичным слиянием, судя по размерам, по 2–3 кристаллита. Во-вторых, вновь становятся видны мезопоры на поверхности кристаллитов, как на фотографиях чистого ZrO_2 (рис. 1а и 1б). Это указывает на то, что в суспензии преобладают 3D графеновые блоки, которые вследствие своей жесткости не способны «обволакивать» кристаллиты ZrO_2, и взаимодействие двух суспензий происходит на уровне агломерат–агломерат.

Таким образом, представленные результаты говорят о перспективности предлагаемого способа синтеза материала носителя для гетерогенных катализаторов. Показано, что существует оптимальное количественное отношение графен/ZrO_2 для создания условий формирования наноструктурированных агломератов с равномерным распределением компонентов в объеме наноструктурированных агломератов.

Е.А. Трусова, А.Н. Кириченко и А.С. Галкин приносят благодарность РФФИ за финансовую поддержку исследования (грант № 17-02-00759_а). Авторы благодарят к.т.н. А.А. Ашмарина и к.т.н. С.С. Абрамчука за исследование синтезированных объектов методами рентгеновской дифракции и ПЭМ, соответственно.

ЛИТЕРАТУРА

1. **Serp P., Machado B.** Nanostructured Carbon Materials for Catalysis. RSC. 2015. 555 p.
2. **Wang H., Xia B., Yan Y. et al.** J. Phys. Chem. B. 2013. V. 117. N 18. P. 5606–5613.
3. **Jana A., Scheer E., Polarz S.** Beilstein J. Nanotechnol. 2017. V. 8. P. 688–714.
4. **Julkapli N.M., Bagheri S.** International Journal of Hydrogen Energy. 2015. V. 40. N 2. P. 948–979.
5. **Liu J., Meng X., Hu Y. et al.** Carbon. 2013. V. 52. P. 74–82.
6. **Trusova E.A.** IOP Conference Series: Materials Science and Engineering. 2013. V. 47. P. 012043.
7. **Trusova E., Kotsareva K., Kirichenko A. et al.** Advances in Materials Science and Engineering. 2018. V. 2018. ID 6026437 (11 p.). DOI:10.1155/2018/6026437.
8. **Коцарева К.В.** Синтез и морфология гибридных наносистем на основе графена и оксидов Ni, Co, Mo, W и Si. Дис. … к.х.н. М.: ИМЕТ РАН. 2017. 217 с.

РАЗРАБОТКА ТЕПЛОРАССЕИВАЮЩИХ ПОЛИМЕРНЫХ КОМПОЗИЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ ДЛЯ ПРИМЕНЕНИЯ В ЭЛЕКТРОНИКЕ

Пономарева Д.В.[1], **Самойлов В.М.**[1], **Данилов Е.А.**[1], **Африкян Г.Т.**[2], **Находнова А.В.**[1], **Тимощук Е.И.**[1]

[1]АО «Научно-исследовательский институт конструкционных материалов на основе графита «НИИграфит», Москва

[2]Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева, Москва

dponomareva@niigrafit.org

Основной тенденцией развития электроники является увеличение функциональности и портативности, что соответствует уменьшению размеров электронных компонентов, таких как печатные микросхемы, резисторы, сенсорные панели, чипы и т. д. При этом основная проблема – теплоотвод – решается при помощи теплорассеивающих полимерных композиционных материалов, так называемых термоинтерфейсов (Thermal Interface Material – TIM), преимущественно состоящих из полимерной матрицы и высокотеплопроводного наполнителя, в качестве которого зачастую применяются углеродные частицы различных размеров. Стоит отметить, что TIM в составе электронных устройств используется во многих областях (рис. 1а).

В настоящее время на мировом рынке широко распространены следующие классы TIM (рис. 1б):

- термопасты;
- эластомерные прокладки;
- материалы с фазовым переходом;
- припои и металлы с фазовым переходом;
- объемные TIM: теплопроводящие пластмассы, каркасные изделия из углеродных волокнистых материалов и углеродных пен, применяемые для изготовления радиаторов, и т. д.

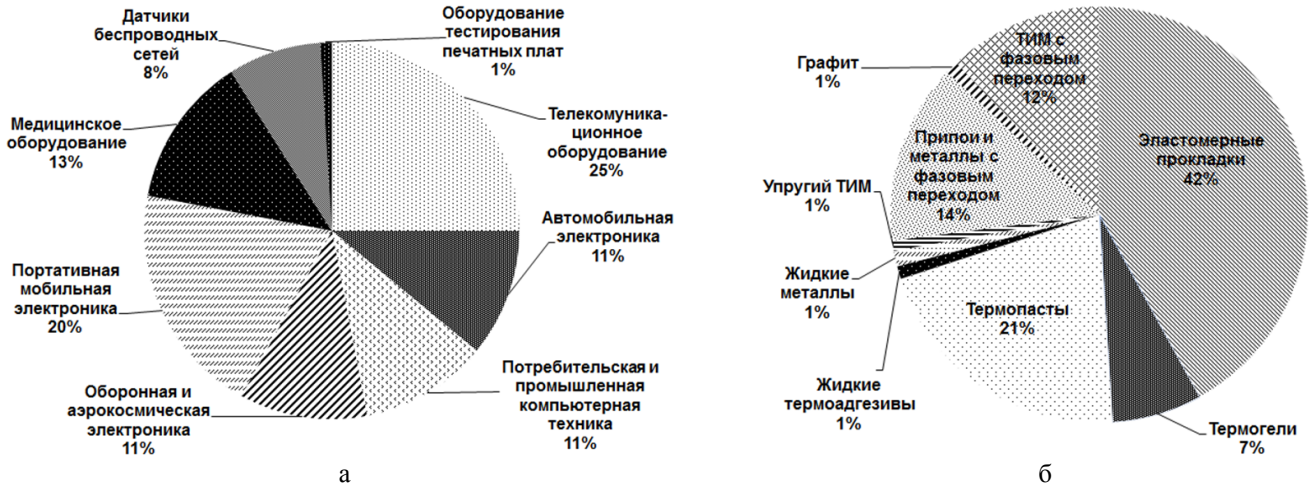


Рис. 1. Сегментирование рынка: а – компьютерной техники по областям применения [1]; б – по классам TIM [2] для 2015 г. согласно данным IDTechEx

Однако, несмотря на высокий спрос данных материалов, производство в Российской Федерации весьма ограничено и включает только два класса TIM: термопасты (КПТ-8) и объемные материалы («Спецпласт»); при этом технология изготовления термопасты не модернизировалась с 1974 г. [3]. Стоит отметить, что отечественные продукты уступают по основным свойствам, а именно коэффициенту теплопроводности и термического расширения и сопротивления, электропроводности и т. д., импортным аналогам.

В связи с этим возникает задача разработки отечественных эффективных конкурентных материалов на основе полимеров с высокими теплофизическими и эксплуатационными характеристиками для применения в составе пассивного теплоотвода в электронных системах.

В рамках решения поставленной задачи в АО «НИИграфит» проводятся экспериментальные разработки термопаст, эластомерных прокладок и объемных материалов на полимерной основе с добавками различных форм графита (естественного, искусственного, различных графенсодержащих препаратов), керамических материалов, металлов и других материалов. Достигнутый уровень свойств полученных образцов TIM по коэффициенту теплопроводности превосходит аналоги и составляет для термопаст, эластомерных прокладок и объемного материала 4 Вт/(м·К), 9 Вт/(м·К) и 20 Вт/(м·К) соответственно. Также получены образцы объемного TIM с добавками углеродных частиц, отличающихся высокой анизотропией теплопроводных свойств, при этом измеренный коэффициент теплопроводности параллельно и перпендикулярно направлению ориентации частиц данных материалов – 250 Вт/(м·К) и 22 Вт/(м·К) соответственно.

Проводятся работы, направленные на оптимизацию свойств получаемых материалов:

- проведения математического моделирования свойств конечного изделия теплоотвода для определенного вида матрицы и наполнителя;
- создание гибридного по природе и размерам частиц наполнителя;
- повышение эффективности технологического процесса путем использования модифицированных сырьевых материалов, а также совершенствования современных технологических приемов на стадии смешения и формования (по необходимости);
- адаптация технологии получения объемных TIM к аддитивным технологиям.

Также, для классов TIM отсутствует единая методика определения эффективной теплопередачи, что затрудняет оценку и сравнение изделий из различных материалов.

Таким образом, получение конкурентных теплорассеивающих полимерных композиционных материалов и изделий на их основе является актуальной задачей в рамках импортозамещения, и обеспечения необходимой продукцией внутреннего рынка электронной продукции различных областей потребления, в том числе военной и аэрокосмической, а создание высокоанизотропных материалов на основе полимеров и углеродного наполнителя позволит выпускать изделия сложной геометрии для более эффективного охлаждения воздушными потоками.

ЛИТЕРАТУРА

1. **Gordon R.** Translational Materials Research (TMR). 2015. V. 2. N 2. P. 020301 (https://doi.org/10.1088/2053-1613/2/2/020301).
2. IDTechEx research articles. Thermal Interface Materials 2015-2025: Status, Opportunities, Market Forecasts Read (https://www.idtechex.com/research/articles/opportunities-in-the-1-3-billion-thermal-interface-material-market-00008634.asp?donotredirect=true).
3. ГОСТ 19783-74.

ИССЛЕДОВАНИЕ ОСОБЕННОСТЕЙ РАЗВИТИЯ ПЛАСТИЧЕСКОЙ ДЕФОРМАЦИИ ПРИ ИЗМЕРЕНИИ МЕХАНИЧЕСКИХ СВОЙСТВ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ СФЕРИЧЕСКОГО ИНДЕНТОРА

Попков Д.О.[1, 2], **Масленников И.И.**[1]

[1]Технологический институт сверхтвердых и новых углеродных материалов, Москва, Троицк
[2]Московский физико-технический институт (государственный университет), Долгопрудный

dmitriy.popkov@phystech.edu

Возможность локального измерения диаграммы напряжение-пластическая деформация из данных индентирования сферическим телом известна достаточно давно: одна из первых работ просвещённая данной теме [1], описывающая возможность измерения диаграммы σ-ε появилась в середине прошлого века. В общем виде напряжения и пластическая деформация были связаны с диаметром индента d и приложенной нагрузкой F при помощи соотношений

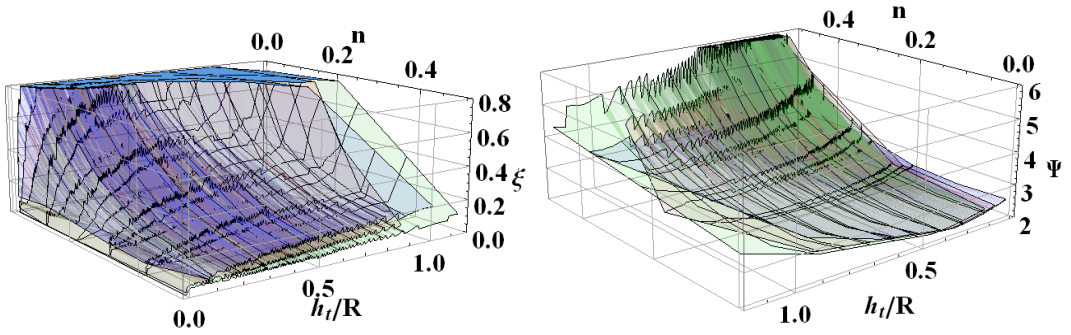
$$\varepsilon_p = \xi \cdot d / D, \qquad (1)$$

$$\sigma = F / \left(\psi \cdot \pi d^2 / 4 \right), \qquad (2)$$

F – приложенная нагрузка; ξ и ψ – параметры, вместо которых оригинальной работе использовались константы 0.2 и 3. Предполагалось что данная пара (ε_p, σ) соответствует точке, находящейся на границе контакта индентора с образцом. Параметр d измерялся оптически. В дальнейшем [2], было показано, что напряжение и деформация на краю контакта не соответствуют представленным уравнениям, для получения диаграммы σ-ε выбирались другие репрезентативные точки в объеме образца [2, 3], положение которых выбиралось исходя из требований минимальности градиентов напряжений, а также минимализация влияния трения наконечника о поверхность образца. Целью большого числа работ было именно получения алгоритма, способного получать кривую σ-ε, исходя из данных индентирования F-h, в некоторых работах поправки ξ и ψ выбирались таким образом, чтобы поправки позволили получить искомую кривую, без определения конкретной точки объема образца, которой эти данные соответствуют. Целью данной работы являлось определение пары (ε, σ) на именно границе контакта материала со сферой, а также определения области применимости данных уравнения при использовании исходных коэффициентов 0.2 и 3. Данное исследование особенно актуально с точки зрения определения физического смысла и корректности метода ABI [4], которые используют уравнения (1) и (2) практически без изменений, делая поправку лишь на незначительный участок развития пластической деформации до ее выхода на поверхность, а затем, используя постоянные коэффициенты ξ и ψ. Важной особенностью метода ABI является также то, что диаметр d, используемый в уравнении (1) рассчитывается согласно модели Герца из данных F-h, не учитывая влияния навалов.

Для определения коэффициентов ξ и ψ на границе контакта был использован метод конечных элементов. Материал индентора был задан чисто упругим, однородным и изотропным, имеющим коэффициент Пуассона, равный 0.3, а модуль Юнга – 600 ГПа, что примерно соответствует параметрам индентора из карбида вольфрама. Образец обладал однородными изотропными упруго-пластичными свойствами, определенными модулем Юнга E = 200 ГПа, коэффициентом Пуассона 0.3, а также изотропным упрочнением, определенным законом $\sigma = K \cdot \varepsilon_t^n$, где ε_t – полная деформация. Коэффициент K подбирался таким образом, чтобы кривая, определенная модулем упругости и пластическая часть кривой, определенная показателем n полностью совпадали в точке (ε_0, σ_0), определенной пределом текучести σ_0. В расчетах использовались следующие значения предела текучести: 100 МПа, 500 МПа и 1500 МПа, значения коэффициента n составили 0, 0.1, 0.2, 0.3, 0.4, 0.5. Таким образом, было проведено 18 расчетов. В каждом из них коэффициент трения бы принят равным нулю.

Следуя результатам работы [5], вычислить деформацию ε_p согласно уравнению (1) можно с учетом навалов, в таком случае параметр ξ становиться функцией показателя упрочнения: $\xi = \xi(n)$. В то же время, согласно работе [6] влияние навалов является функцией параметра $E/\sigma \cdot 4h/d_t$. В работе [7] предлагалось разделить влияние навалов и провалов, в таком случае поправка, учитывающая влияния навалов является только функцией параметра n и отношения максимальной глубины к радиусу сферы h_t/R, т. е. фактически ξ становиться функцией двух параметров: $\xi = \xi(n, h_t/R)$. Целью же данной работы целью являлось определение ξ и ψ не только для учёта навалов, при вычислении параметра d в уравнениях (1) и (2), но и с учетом того, что эти уравнения жестко соответствуют репрезентативной точке, находящейся на краю контакта. Таким образом, в качестве параметров были выбраны величины h_t/R и n, всего быстро построено 3 поверхности, соответствующие отношениям E/σ равным 200/0.1, 200/0.5 и 200/1.5. Данные поверхности приведены на рисунке.



а б

Рис. Зависимость параметров ξ (а) и ψ (б) от значений n и h_t/R при различных отношениях E/σ

Как видно из представленных на рисунке зависимостей, в случае если вычисляемые из уравнений (1) значения и соответствует именно границе контактной области, диапазон значений параметра n, при котором хотя бы с некоторой точностью выполняются равенства $\xi = 0.2$, $\psi = 3$ довольно ограничен. Более того, в данном случае указанные равенства выполняются только для заданного отношения E/σ. В случае параметра ψ существует область значений параметра n близких к нулю, при которых ψ можно считать приблизительно постоянной величиной, равной 2.5, данная область соответствует «упруго-идеально пластичным материалам».

Таким образом, в рамках данной работы была рассмотрена пластическая деформация и напряжения на границе индентирования сферическим телом, были определены факторы ψ и ξ, позволяющие применять уравнения (1) и (2) для вычисления σ и ε именно в данной точке. Численный расчет, несмотря на осцилляции связанные с большим градиентом напряжений в указанной области пространства, позволяет сделать качественные выводы, однако требует дополнительного рассмотрения, в т. ч. рассмотрения коэффициента трения отличного от нуля.

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства образования и науки Российской Федерации в рамках соглашения № 14.577.21.0274 (уникальный идентификатор проекта RFMEFI57717X0274).

ЛИТЕРАТУРА

1. **Tabor D.** Proc. R. Soc. A Math. Phys. Eng. Sci. 1948. V. 192. N 1029. P. 247–274.
2. **Lee H., Haeng Lee J., Pharr G.M.** J. Mech. Phys. Solids. 2005. V. 53. N 9. P. 2037–2069.
3. **Lee J.H., Kim T., Lee H.** Int. J. Solids Struct. Elsevier Ltd. 2010. V. 47. N 5. P. 647–664.
4. **Haggag F., Nanstad R., Hutton J. et al.** Use of automated ball indentation to measure flow properties and estimate fracture toughness in metallic materials. Appl. Autom. Technol. to Fatigue Fract. Test. ASTM 1092. Philadelphia. 1990. P. 188–208 (http://atc-ssm.com/pdf/STP1092.pdf).
5. **Ahn J.-H., Kwon D.** J. Mater. Res. 2001. V. 16. N 11. P. 3170–3178.
6. **Taljat B., Zacharia T., Pharr G.M.** Mater. Res. Soc. procedings. 1998. V. 522. P. 33–38.
7. **Kim S.H., Lee B.W., Choi Y., Kwon D.** Mater. Sci. Eng. A. 2006. V. 415. N 1–2. P. 59–65.

СВОЙСТВА УГЛЕРОДНЫХ ПОКРЫТИЙ, ПОЛУЧАЕМЫХ ИМПУЛЬСНЫМИ СИЛЬНОТОЧНЫМИ МЕТОДАМИ ВАКУУМНО-ДУГОВОГО И МАГНЕТРОННОГО РАСПЫЛЕНИЯ

Поплавский А.И.[1], Колпаков А.Я.[1], Галкина М.Е.[1], Ковалева М.Г.[1], Япрынцев М.Н.[1], Манохин С.С.[2]

[1]Белгородский государственный национальный исследовательский университет, Белгород
[2]Институт проблем химической физики РАН, Черноголовка

poplavsky@bsu.edu.ru

Первой работой по получению алмазоподобного углеродного покрытия (DLC) считают публикацию Айзенберга и Шабо [1], в которой они описали аппаратуру для получения DLC из ионного пучка. Широкое распространение получил метод получения DLC путем вакуумно-дугового распыления графита, разработанный в 1980 году советскими учеными под руководством В.Г. Падалки [2]. Практически одновременно другой группой исследователей под руководством А.И. Маслова был разработан импульсный вакуумно-дуговой метод получения DLC и аппаратура для его осуществления, однако публикация [3] появилась только в 1985 году, когда начался серийный выпуск установки для реализации этого метода (УВНИПА-1-001). В настоящее время проводятся исследования, связанные с возможностью использования импульсного магнетронного распыления высокой мощности HiPIMS (high-power pulsed magnetron sputtering) для получения DLC [4–6], учитывая положительный опыт использования этого метода для получения твердых покрытий на основе нитридов металлов [7].

Целью работы является сравнение свойств углеродных покрытий, получаемых импульсным вакуумно-дуговым методом и HiPIMS методом. Это представляет научный интерес, так как в этих методах используются два принципиально различных метода получения углеродной плазмы (катодное пятно вакуумной дуги и катодное распыление).

Углеродные покрытия толщиной порядка 1 мкм осаждали в вакууме на полированные подложки, изготовленные из инструментального твердого сплава на основе карбида вольфрама со связкой кобальта. Перед нанесением покрытия вакуумную камеру откачивали до давления 4×10^{-3} Па и проводили очистку поверхности подложки ионами аргона с использованием ионного источника при следующих режимах: напряжение разряда 2,0 кВ; ток разряда 100 мА; давление аргона 0,5 Па; отрицательное напряжение смещения на подложке 2,0 кВ; время очистки 10 мин. Технологические параметры метода HiPIMS: давление аргона в камере 0,6 Па; сбалансированный режим разряда со стабилизацией по мощности 1,8 кВт; напряжение разряда 900–1000 В; длительность импульса 60 мкс; частота следования импульсов 4,0 кГц; средний ток разряда 1,8–2,0 А; отрицательное напряжение смещения на подложке 150 В; расстоянии катод – подложка 90 мм; скорость осаждения 30 нм/мин. Технологические параметры импульсного вакуумно-дугового метода: давление в камере 8×10^{-3} Па; амплитуда импульса разряда 1 кА; длительность импульса 1,2 мс; напряжение разряда 300 В; частота следования импульсов 3 Гц; отрицательное напряжение смещения на подложку не подавалось (плавающий потенциал); скорость осаждения 0,18 нм/импульс (33 нм/мин при частоте следования импульсов 3 Гц). Температура подложки в процессе получения покрытий выше описанными методами не превышала 70 °С.

Структурные исследования проводили с использованием спектроскопии комбинационного рассеяния света на спектрометре «LabRAM HR Evolution», длина лазерного излучения 532 нм (рис.). Анализ спектров проводили по положению D и G-пиков согласно модели описывающей три стадии изменения структуры углеродных материалов [8]: идеальный графит → нанокристаллический графит → аморфный углерод (a-C) → тетраэдрический аморфный углерод (ta-C). По результатам анализа спектров структура покрытия, полученного методом HiPIMS, представляет собой промежуточное состояние между нанокристаллическим графитом и аморфным углеродом, в котором доля sp^3-фазы меньше 20 %. Структура покрытия, полученного

импульсным вакуумно-дуговым методом, представляет собой тетраэдрический аморфный углерод (ta-C), в котором доля sp^3-фазы порядка 85 %. В спектре ta-C покрытия, особый интерес вызывает природа происхождения широкой полосы около 500 $см^{-1}$. Подобная полоса наблюдается также в спектрах нанокристаллического алмаза с размером кристаллитов менее 10 нм, где ее появление связывают с аморфным углеродом в sp^3-состоянии [9]. В работе [10] на основании моделирования установлено, что пик ~500 $см^{-1}$ не связан с комбинационными колебаниями алмазных нанокристаллитов, по мнению авторов, он обусловлен дефектами, поверхностными структурами, аморфными материалами или любыми другими не алмазными материалами. Авторы работы [11], основываясь на моделировании, полосу около 500 $см^{-1}$ приписывают поперечным колебаниям углерода в форме карбиноподобных sp^1-цепей, упорядоченных в гексагональной структуре с межцепочечным расстоянием около 0,5 нм, названных линейно-цепочечным углеродом (LCC). При этом полоса ~2000 $см^{-1}$ характерная для карбина в спектре пленок LCC имеет относительно низкую интенсивность. Стоит также отметить наличие двух слабых широких полос ~300 $см^{-1}$ и ~700 $см^{-1}$ в спектре углеродного покрытия, полученного методом HiPIMS.

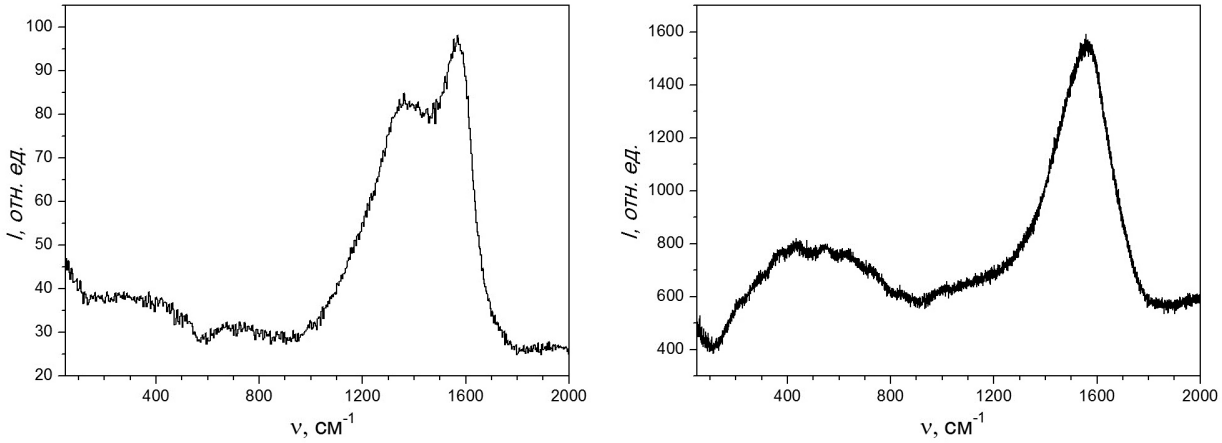


Рис. Спектры комбинационного рассеяния света углеродного покрытия, полученного методом HiPIMS (а) и импульсным вакуумно-дуговым методом (б)

В таблице представлены результаты исследований механических, трибологических и адгезионных характеристик покрытий и степени шероховатости поверхности.

Таблица

Механические, трибологические и адгезионные характеристики, степень шероховатости

Образец	H_{IT}, ГПа	E_{IT}, ГПа	R_a, нм	k_s	k_{300}	Lc1, Н	σ, ГПа
Основа – твердый сплав	21,9	590	29	–	–	–	–
Покрытие, полученное методом HiPIMS	16,2	229	50	0,27	0,31	41,6	4,7
Покрытие, полученное импульсным вакуумно-дуговым методом	43,6	522	53	0,15	0,19	25,5	10,5

Микротвердость (H_{IT}) и модуль упругости (E_{IT}) определяли методом «инструментального индентирования» (ГОСТ Р 8.748-2011) на динамическом микротвердомере Shimadzu DUH-211S, результаты, полученные при нагрузке на индентор 100 мН представлены в таблице. Также в таблице представлены значения среднеарифметического отклонения профиля поверхности (R_a), измеренные профилометром по ГОСТ 2789-73, и значения коэффициента трения по стали 12Х18Н10Т начального (k_s) и через 300 м пути трения (k_{300}). Трибологические испытания покрытий проводили на лабораторном стенде по схеме «вращающийся диск – плоский неподвижный образец с покрытием» в условиях сухого трения. Адгезионную прочность покрытий

определяли методом склерометрии на скретч-тестере REVETEST компании CSM Instruments. Момент адгезионного разрушения покрытия фиксировали после испытаний визуально с помощью оптического микроскопа, а также по изменению акустической эмиссии и коэффициента трения. В таблице приведены значения минимальной нагрузки Lc1, которая соответствует началу процесса отслаивания покрытия. Величину внутренних напряжений (σ) рассчитывали по формуле Стоуни, радиус прогиба консольно закрепленной балки после нанесения покрытия определяли лазерно-оптическим методом.

В результате проведенных исследований установлено, что HiPIMS метод позволяет получать углеродные покрытия, не уступающие по свойствам покрытиям, приведенным в публикациях [4, 5], однако по большинству характеристик эти покрытия существенно уступают покрытиям, полученным импульсным вакуумно-дуговым методом. Адгезионные характеристики покрытий, полученных HiPIMS методом в данной работе, превосходят аналогичные характеристики покрытий, полученных импульсным вакуумно-дуговым методом. Данный факт объясняется структурным различием покрытий. Преобладание sp^3-фазы углерода в покрытии, полученном импульсным вакуумно-дуговым методом, придает ему высокую твердость и модуль упругости, но делает хрупким. Поэтому в процессе склерометрии происходит не абразивный износ покрытия, а его скол с последующим разрушением, что подтверждается всплеском акустической эмиссии, сопровождающимся резким увеличением коэффициента трения, а также оптическими исследованиями. Напротив, преобладание sp^2-фазы углерода в покрытии, полученном методом HiPIMS, придает большую пластичность, что благоприятно сказывается в склерометрических испытаниях. Оба покрытия имеют приблизительно одинаковую шероховатость поверхности, так что наши ожидания более гладкой поверхности покрытий, полученных методом HiPIMS, не оправдались. Это говорит о том, что количество «макрочастиц» в продуктах эрозии графитового катода при импульсном распылении незначительно. Преимуществом покрытий, полученных методом HiPIMS, является более низкий уровень внутренних напряжений.

Наибольшие отличия в свойствах исследуемых покрытий проявляются при последующем температурном воздействии. Термостойкость покрытий, полученных импульсным вакуумно-дуговым методом, существенно превышает термостойкость покрытий, полученных HiPIMS методом. Определяющую роль в данном случае играет соотношение sp^3- и sp^2-фаз в покрытиях. Представляется, что преодолеть этот недостаток покрытий, получаемых методом магнетронного распыления, затруднительно, в основном из-за наличия рабочего газа аргона, что было доказано экспериментом с добавлением аргона в камеру при импульсном вакуумно-дуговом методе.

ЛИТЕРАТУРА

1. **Aisenberg S., Chabot R.** J. Appl. Phys. 1971. V. 42. P. 2953.
2. **Aksenov I.I., Padalka V.G., Tolok V.T. et al.** Sov. J. Plasma Phys. 1980. V. 6. N 4. P. 504–507.
3. **Маслов А.И., Дмитриев Г.К., Чистяков Ю.Д.** Приборы и техника эксперимента. 1985. № 3. С. 146–149.
4. **Оскомов К.В., Соловьев А.А., Работкин С.В.** Журнал технической физики. 2014. Т. 84. Вып. 12. С. 73–76.
5. **Huanga M., Zhanga X., Ke P. et al.** Applied Surface Science. 2013. V. 283. P. 321–326.
6. **Li F., Zhang S., Kong J. et al.** Thin Solid Films. 2011. V. 519. P. 4910–4916.
7. **Anders A.** J. Appl. Phys. 2017. V. 121. P. 171101.
8. **Ferrari A.C., Robertson J.** Phys. Rev. B. 2000. V. 61. N 20. P. 14095−14107.
9. **Тихомиров С., Кимстач Т.** Аналитика. 2011. № 1. С. 28−32.
10. **Filik J., Harvey J.N., Allan N.L. et al.** Phys. Rev. B. 2006. V. 74. N 3. P. 035423.
11. **Buntov E.A., Zatsepin A.F., Guseva M.B. et al.** Carbon. 2017. V. 117. P. 271−278.

МОДУЛЬ ОБЪЕМНОГО СЖАТИЯ И РАМАНОВСКИЕ СПЕКТРЫ АЛМАЗНЫХ КВАНТОВЫХ ТОЧЕК

Попов М.Ю.[1–3], **Чуркин В.Д.**[1, 3], **Кириченко А.Н.**[1], **Денисов В.Н.**[1, 3], **Овсянников Д.А.**[1], **Кульницкий Б.А.**[1, 3], **Пережогин И.А.**[1, 3, 4], **Аксёненков В.В.**[1], **Бланк В.Д.**[1–3]

[1]Технологический институт сверхтвердых и новых углеродных материалов, Москва, Троицк
[2]Национальный исследовательский технологический университет «МИСиС», Москва
[3]Московский физико-технический институт (государственный университет), Долгопрудный
[4]Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, Москва

mikhail.popov@tisnum.ru

Изучение свойств наноалмазов привлекает внимание исследователей на протяжении последних 30 лет. При этом упускается эффект влияния квантового ограничения на механические свойства и Рамановские спектры наноалмазов. Характерным размером, на котором проявляется эффект квантового ограничения, является Боровский радиус экситона в алмазе 1,57 нм, что соответствует размеру нанокристалла 3 нм. В нашей работе [1] показано, что наноалмазы размером 2–5 нм характеризуются Рамановским спектром (рис. 1), состоящим из 3 пиков, расположенных на 1325 см$^{-1}$, 1600 см$^{-1}$ и 1500 см$^{-1}$ (при 458 нм лазерного возбуждения). Пик 1500 см$^{-1}$ смещается на 1630 см$^{-1}$ при возбуждении лазером с длиной волны 257 нм.

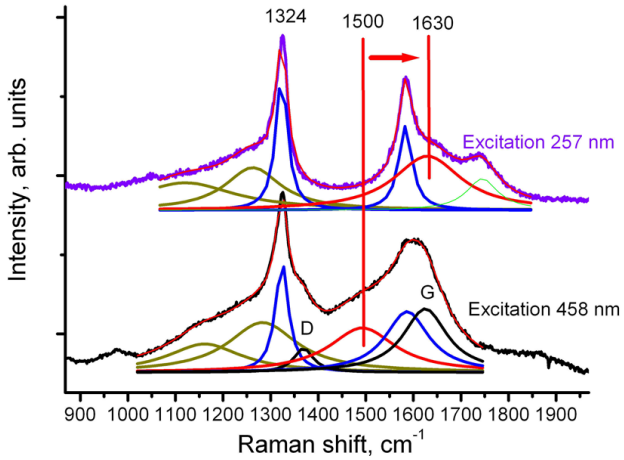


Рис. 1. Рамановский спектр наноалмаза с размером зерна 2–5 нм
при возбуждении лазером с длиной волны 458 и 257 нм

В отличие от углерода, образованного sp2 связями, относительные интенсивности пиков не зависят от длины волны возбуждающего излучения (458 нм и 257 нм), а полуширина и интенсивность пика 1600 см$^{-1}$ практически не зависит от давления, по крайней мере, до 58 ГПа (рис. 2). Отсутствие алмазной линии на Рамановских спектрах при давлении 50–58 ГПа возможно только в случае, если модуль объемного сжатия наноалмаза 2–5 нм выше 524 ГПа. Для сравнения, Рамановская линия обычного алмаза с модулем объемного сжатия 443 ГПа проявляется на спектрах, снятых через алмазные наковальни, при давлении 14 ГПа (проявление Рамановской линии алмаза, нагруженного в алмазных наковальнях, обусловлено особенностями тензора напряжений в вершине наковальни и принципами пьезоспектроскопии).

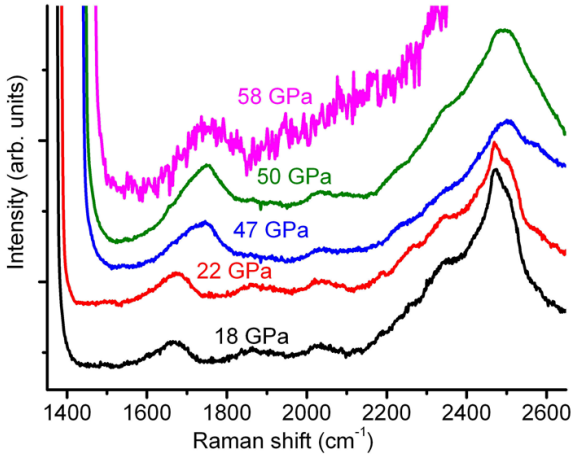


Рис. 2. Рамановские спектры наноалмаза 2–5 нм
под давлением в алмазной камере

Модуль объемного сжатия наноалмазов 2–5 нм, определенный из зависимости смещения Рамановской линии от давления, составляет 560 ГПа. Исследованные наноалмазы были очищены от загрязнений и диспергированы в Si или NaCl.

ЛИТЕРАТУРА

1. **Popov M., Churkin V., Kirichenko A. et al.** Nanoscale Research Letters. 2017. V. 12. P. 561 (1–6).

МЕХАНИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ ГРАФИТА МАРОК МПГ-7, 8

Прохоров В.М.[1], Пивоваров Г.И.[1], Дворцов В.В.[2], Федотов А.Н.[2]

[1]Технологический институт сверхтвердых и новых углеродных материалов, Москва, Троицк
[2]ЗАО «Технографит», Вязьма

pvm@tisnum.ru

Исследованы механические характеристики конструкционных графитов марки МПГ-7 и МПГ-8 изготавливаемых в ЗАО Технографит (г. Вязьма, www.technographite.ru).

Графит мелкозернистый плотный марок типа МПГ-7, 8 изготавливается по ТУ 48-4807-297-00, ТУ 1915-109-081-2004 методом «холодного» прессования пресс-порошков в матрицу и соответствуют ГОСТ 26132-84. Пресс-порошки изготавливаются на основе коксо-пековых композиций со своими технологическими особенностями на стадиях размола и смешивания компонентов. По своим свойствам графит МПГ превосходит другие мелкозернистые графиты по многим характеристикам и применяется в различных отраслях промышленности – металлургической, химической, электротехнике, электронике, энергетике, производстве полупроводников, стекла, в машино-, авиа- и аппаратостроении [1].

Для исследований механических свойств были предоставлены по два бруска графита каждой марки с размерами ~6×4×3 см^3, вырезанные из двух заготовок, обработанных согласно заводским ТУ ЗАО Технографит. Из этих брусков нарезались серии образцов для измерений физических и механических характеристик соответствующими методами. Образцы отличались плотностью, и, в дальнейшем, обозначены как МПГ-7 (ρ не менее 1.70 г/см^3) и МПГ-8 (ρ не менее 1.80 г/см^3).

Были проведены измерения химического состава с помощью электронного сканирующего микроскопа JEM 7600F с приставкой для анализа энергодисперсионного характеристического спектра (EDS) химических элементов. Рентгеноструктурный анализ производился на дифрактометре PANalytical EMPYREAN (SERIES 2). По положению дифракционных линий определялся периоды решётки образца. Данные рентгеноструктурного анализа подтверждены измерениями спектров комбинационного рассеяния (КРС) образцов, которые идентичны спектру хорошо закристаллизованного графита. Эти данные позволили определить наличие и относительную концентрацию дефектов в структуре углерода.

Плотности образцов измерены методом гидростатического взвешивания на весах «КЕРН-770-60» с приставкой для измерения плотности «Sartorius YDK 01 LP». Для образцов МПГ-7 плотность находилась в пределах 1.75–1.79 г/см^3, а плотность образцов МПГ-8 в пределах 1.84–1.99 г/см^3. Ультразвуковыми методами были измерены упругие постоянные второго порядка (модули упругости) образцов. Их усредненные значения составили (в Гпа):

МПГ-7: C_{11} = 17,3, C_{44} = 5,53, C_{12} = 6,24, и объемный модуль B = 9,92;

МПГ-8: C_{11} = 24,4, C_{44} = 6,83, C_{12} = 10,74, B = 15,3.

Отметим, что упругие постоянные у МПГ-8 значительно превышают соответствующие значения для МПГ-7.

Для определения предела прочности методом трехточечного изгиба из брусков в одном направлении вырезали геометрически подобные образцы высотой h, шириной 4h и длиной 14h. Из каждого бруска графита изготовили по 3 группы образцов, отличающихся по размерам, причем в каждой группе размеры были одинаковыми, а высота h для них была постоянной и выбиралась в диапазоне 1,4–3,5 мм.

Предел прочности при трехточечном изгибе определяли как $\sigma = 3Fl/2bh^2$, где F – критическая нагрузка; l – расстояние между опорами; b и h – ширина и толщина образца. Испытания проводили на машине Instron 5982 со скоростью деформирования 0,2 мм/мин. Полученные данные для всех групп проверяли на отсутствие возможных «выбросов» графическим методом [2]. Статистические параметры анализируемых групп образцов показаны в таблице.

Из представленных в таблице результатов следует, что обработка графита по ТУ для МПГ-8 приводит к увеличению предела прочности при статическом изгибе на ≈50-60%. Также заметно снижение прочности при увеличении объема образцов. Это указывает на необходимость учета размерного фактора при сравнении прочности графитов и прогнозирования поведения материалов при увеличении размеров изделий.

Таблица

Объем образцов и статистические оценки прочности

Марка графита	МПГ-8			МПГ-7		
№ группы	8-1	8-2	8-3	7-1	7-2	7-3
Объем образца, мм^3	2270	338	128	2140	350	143
Прочность, МПа (среднее ± станд. отклонение)	83,2 ± 2,1	108,7 ± 2,4	120,4 ± 2,7	55,9 ± 1,3	66,8 ± 1,2	74,6 ± 1,1
Дисперсия D2	43,64	50,53	78,84	14,16	12,51	15,27

Размерный эффект известен давно [3] и с позиций статистической теории прочности хрупких материалов связывает вероятность разрушения образцов с их объемом и условиями испытаний. Модуль Вейбулла (параметр формы распределения) m определяет размерный эффект: чем меньше модуль, тем больше зависит прочность от размеров. В работе [4] m называется показателем объемной плотности дефектов.

Логарифмические зависимости пределов прочности от объема для графитов МПГ-7 и МПГ-8 представляют собой прямые линии с наклоном −1/m, показанные на рис.

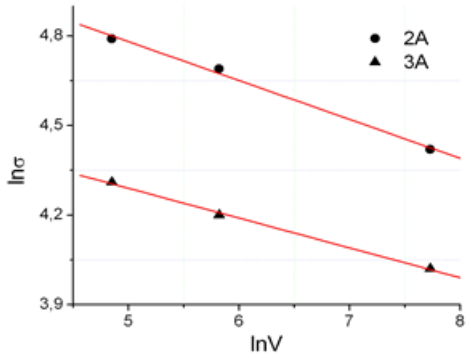


Рис. Зависимость прочности графитов МПГ-7 (▲) и МПГ-8 (●)
от объема образцов в двойной логарифмической шкале

Из этих результатов видно, что в результате обработки при изготовлении графита МПГ-8 его модуль Вейбулла m = 1/0,13 = 7,67 по сравнению с модулем графита МПГ-7 m = 1/0,11 = 9,41 уменьшился на ≈23 %. Это обуславливает более сильное снижение прочности при увеличении размеров изделий. Хотя прочность и остается достаточно высокой (например, при увеличении объема до 10000 мм^3 прочность графита МПГ-8 снизится до σ ≈ 68,7 МПа, а графита МПГ-7 до σ ≈ 45,6 МПа), такое снижение является нежелательным. Одной из возможных причин может являться изменение типа дефектов: после обработки устраняется открытая пористость, и основное влияние на прочность оказывают закрытые микротрещины, протяженные границы глобул и т. п. [1].

ЛИТЕРАТУРА

1. **Островский В.С., Виргильев Ю.С., Костиков В.И. и др.** Искусственный графит. М.: Металлургия. 1986. 272 с.
2. ГОСТ 11.008-75.
3. **Weibull W.** J. Appl. Mech. 1951. V. 18. P. 253–258.
4. **Quinn G.D.** J. Am. Ceram. Soc. 2003. V. 86(3). P. 508–510.

ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ СОЗДАНИЯ УГЛЕРОДНЫХ СОРБЕНТОВ С БИОСПЕЦИФИЧЕСКИМИ СВОЙСТВАМИ

Пьянова Л.Г.[1, 2], **Лихолобов В.А.**[1], **Седанова А.В.**[1]

[1]Институт проблем переработки углеводородов СО РАН, Омск
[2]Омский государственный технический университет, Омск

medugli@ihcp.ru

Недостатком традиционного консервативного лечения (терапии) является то, что оно не обеспечивает элиминацию широкого спектра возможных патогенных микроорганизмов, включая анаэробы и вирусы. Традиционные пути введения лекарственных препаратов не позволяют создать высокие концентрации в очаге воспаления. В связи с этим продолжительность курса профилактики и лечения увеличивается, повышая риск развития осложнений, сенсибилизации организма и формирования резистентных штаммов микроорганизмов. Кроме того, ряд фармацевтических препаратов имеют целый спектр побочных эффектов и противопоказаний.

В настоящее время проводятся исследования возможностей нетрадиционных путей профилактики и лечения инфекционных заболеваний, в частности, с использованием методов сорбционной терапии (гемосорбция, энтеросорбция, вульнеросорбция). Не нуждающиеся в использовании медикаментов, гемо-, энтеро- и вульнеросорбенты предназначены для удаления из организма токсических и патологических продуктов эндогенного и экзогенного характера с одновременным повышением чувствительности к базисной фармакотерапии. Современные средства и методы сорбционной терапии ориентированы на многопрофильное их лечебное применение.

В последние годы в Институте проблем переработки углеводородов СО РАН созданы углеродные материалы биоспецифического действия для различных целей сорбционной терапии: для избирательного извлечения провоспалительных цитокинов из плазмы крови; для снижения вирусной нагрузки (при гепатите В); антибактериального действия; антифунгицидного действия; для восстановления и защиты иммунной системы животных и др. В качестве модификаторов используют биологически активные вещества со специфическими свойствами. Предлагаемые методы закрепления модификаторов на углеродной поверхности являются оригинальными: многоцентровая прививка получаемых на углеродной поверхности сорбента полимера позволяет создать материал с биоспецифическими свойствами по отношению к патологическим соединениям.

Использование физико-химических методов является необходимым условием для получения образцов высокого качества, соответствующих медицинским требованиям. При химическом модифицировании углеродных материалов одной из главных задач является определение параметров модифицирования и условий, позволяющих получить сорбент, не содержащий токсичные примеси, установить наличие модификатора, оценить его количество на сорбенте. Исследование рельефа углеродных материалов методом растровой электронной микроскопии позволяет в целом представить характер распределения модификатора на поверхности сорбента, оценить влияние способа нанесения модифицирующего агента и его количества на морфологию получаемого образца. В зависимости от поставленной задачи и используемого направления синтеза модификатор наносится на углеродный сорбент либо неравномерно и локально в виде «островков» (например, при синтезе гемосорбентов избирательного назначения), либо по всей поверхности с заполнением пор (при создании аппликационных материалов, энтеросорбентов).

Определение текстурных характеристик, в том числе определение удельной площади поверхности, и проведение термического анализа синтезированных углеродных материалов позволяют оценить влияние процесса модифицирования и определить количество модификатора, заполнившего поры сорбента. При модифицировании углеродной поверхности наблюдается закономерное уменьшение удельной площади поверхности и объема пор, что связано с

заполнением пористого пространства сорбента биологически активными веществами, олиго/полимерами.

В докладе представлены результаты по синтезу и исследованию физико-химических и медико-биологических испытаний сорбентов с биоспецифическими свойствами. Исследования физико-химических свойств проводились на оборудовании Центра коллективного пользования Омского научного центра СО РАН (ЦКП ОНЦ СО РАН). В Омском государственном медицинском университете проведены работы по оценке эффективности биоспецифических сорбентов для медицинских целей.

Работа выполнена при финансовой поддержке ФАНО России в соответствии с Программой фундаментальных научных исследований государственных академий наук на 2013-2020 годы по направлению пункт программы 45 «Научные основы создания новых материалов с заданными свойствами и функциями, в том числе высокочистых и наноматериалов», тема № V.V.45.2.8 «Научные и технологические основы создания новых материалов на основе наноглобулярного углерода для наноиндустрии и медицины» (Номер госрегистрации в системе ЕГИСУ НИОКТР АААА-А17-117021450093-7).

ВЛИЯНИЕ ГИДРОСТАТИЧЕСКОГО ДАВЛЕНИЯ НА ЭЛЕКТРОННУЮ СТРУКТУРУ И ЭЛЕКТРОН-ФОНОННОЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ В КОМПЛЕКСЕ ГЕРМАНИЙ-ВАКАНСИЯ В АЛМАЗЕ

Разгулов А.А.[1, 2], **Ляпин С.Г.**[2], **Новиков А.П.**[2], **Екимов Е.А.**[2]

[1]Московский физико-технический институт (государственный университет), Долгопрудный
[2]Институт физики высоких давлений им. Л.Ф. Верещагина РАН, Москва, Троицк

aleksandr.razgulov@phystech.edu

Комплексы примесь-вакансия в алмазе находятся в фокусе исследовательского интереса на протяжении последних нескольких лет, что связано с перспективами практического применения алмазов, содержащих такие комплексы, в частности, с возможностью использования в качестве люминесцентных биомаркеров, или однофотонного излучателя в квантовых сетях обработки и передачи информации (подробнее [1]). На сегодняшний день наибольшее число работ посвящено комплексам азот-вакансия и кремний-вакансия. Комплекс германий-вакансия (GeV^-), с пиком люминесценции на 602 нм, был экспериментально обнаружен сравнительно недавно [2–4]. Влияние гидростатического давления на люминесценцию NV и SiV^- центров было исследовано в работах [5, 6]. Настоящая работа посвящена исследованию влияния гидростатического давления на люминесценцию GeV^-.

В представленной работе была исследована люминесценция микроразмерных алмазов, содержащих GeV^- центры. Образцы, выращенные HPHT методом [4], были помещены в ячейку высокого давления с алмазными наковальнями. В качестве среды, передающей давление, использовался гелий. Измерения проводились при T = 80 K, в диапазоне давлений до ~6 ГПа.

В низкотемпературных спектрах люминесценции комплекса германий-вакансия доминируют линия 602 нм бесфононной люминесценции (БФЛ) соответствующая переходу $0' \rightarrow 0$ (рис. 1a) и первый вибронный пик 615нм (переход $0' \rightarrow 1$, рис. 1a), связанный с квазилокальной колебательной модой (КЛКМ). Благодаря структурному совершенству исследованных образцов нам удалось в спектрах высокого разрешения наблюдать квадруплетную структуру БФЛ [3, 4] уже при 80 K (рис. 1d) и проследить её эволюцию до максимальных давлений, достигнутых в эксперименте (рис. 1c). Было обнаружено, что барические зависимости положений всех 4-х пиков БФЛ от давления линейны в диапазоне достигнутых давлений. Также было установлено, что расщепление основного состояния ΔE_1 нечувствительно к давлению, в то время как расщепление возбужденного состояния ΔE_2 демонстрирует слабый рост по линейному закону.

Эволюция пиков фононного крыла при увеличении давления представлена на рис. 2a. Пики L_1 и L_1^* представляют собой уже упомянутые квазилокальные колебательные моды [4, 7] (пик L_1 соответствует КЛКМ для перехода B, а пик L_1^* – для перехода A (рис. 1b)). Было установлено, что энергия квазилокального фонона увеличивается с ростом давления, а параметр Хуанга-Риса S, характеризующий электрон-фононное взаимодействие, уменьшается, что свидетельствует об уменьшении электрон-фононного взаимодействия при увеличении давления.

Суммируя все вышесказанное, полученные в настоящей работе результаты могут быть описаны в рамках модели Хуанга-Риса следующим образом (рис. 2b). Увеличение энергии бесфононной люминесценции с ростом давления проявляется в увеличении расстояния между нулевыми вибронными уровнями возбужденного и основного состояний. Обнаруженное увеличение энергии квазилокального фонона проявляется в увеличении расстояния между колебательными уровнями обоих состояний. А наблюдаемое уменьшение электрон-фононного взаимодействия при увеличении давления проявляется в сближении минимумов потенциалов возбужденного и основного состояний.

Работа выполнена при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (гранты №№ 17-52-50075 и 18-03-00936).

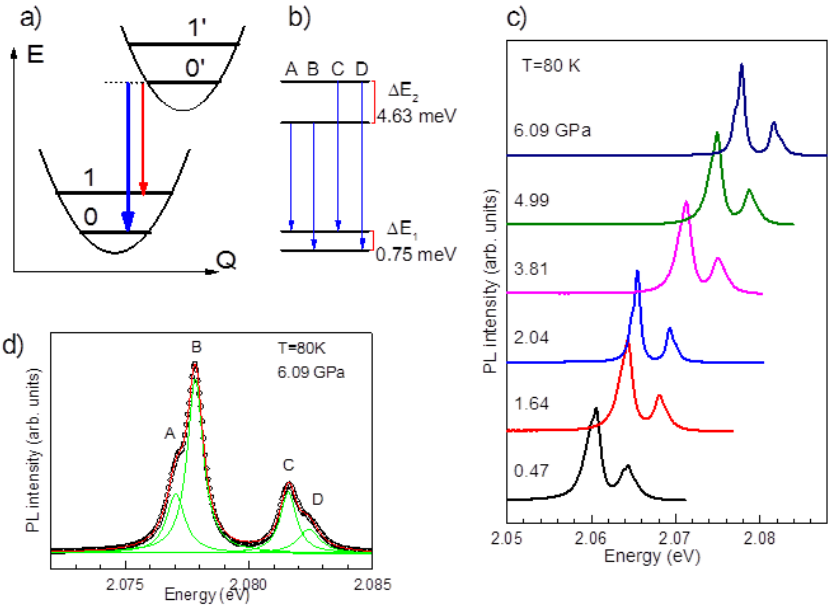


Рис. 1. Люминесцентные переходы между вибронными уровнями возбужденного и основного электронных состояний в рамках модели Хуанга-Риса (a). Схема электронных энергетических уровней с расщепленными основным и возбужденным состояниями (b), соответствующая четырем оптическим переходам, наблюдаемыми в спектре бесфононной линии (панель d). Нормированные спектры люминесценции алмаза с GeV комплексами при различных давлениях (c). Пример аппроксимации БФЛ четырьмя пиками с лоренцевским профилем линии (d)

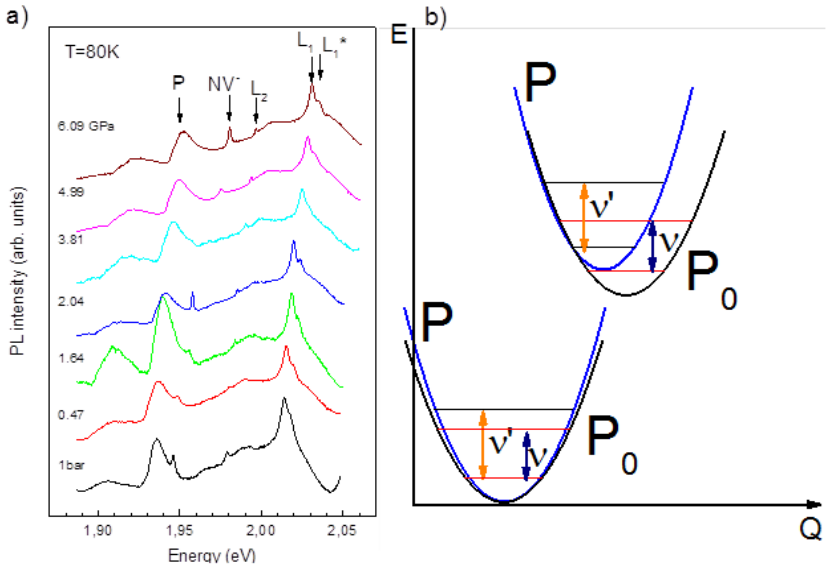


Рис. 2. Эволюция положений пиков фононного крыла при увеличении давления (a). Схематическое изображение изменений адиабатических потенциалов при увеличении давления в рамках модели Хуанга-Риса (b). Горизонтальной оси соответствует значение конфигурационной координаты (Q); вертикальной оси – значение энергии (E)

ЛИТЕРАТУРА

1. **Aharonovich I., Greentree A.D., Prawer S.** Nature Photonics. 2011. V. 5. P. 397–405.
2. **Iwasaki T., Ishibashi F., Miyamoto Y. et al.** Sci Rep. 2015. V. 5. P. 12882.
3. **Palyanov Y.N., Kupriyanov I.N., Borzdov Y.M. et al.** Sci Rep. 2015. V. 5. P. 14789.
4. **Ekimov E.A., Lyapin S.G., Boldyrev K.N. et al.** JETP Lett. 2015. V. 102. P. 701–706.
5. **Kobayashi M., Nisida Y.** Jpn. J. Appl. Phys. 1993. V. 32. Supplement 32-1. P. 279-281.
6. **Ильичев И.Д., Ляпин С.Г., Давыдов В.А. и др.** Исследование фотолюминесценции Si-V центра в алмазе под давлением // Труды 57 й конференции МФТИ. 2014. Т. 2. P. 78–79.
7. **Ekimov E.A., Krivobok V.S., Lyapin S.G. et al.** Phys. Rev. B. 2017. V. 95. P. 094113.

СИНТЕЗ И ИССЛЕДОВАНИЕ ЯЧЕИСТОГО ПЕНОУГЛЕРОДА, ПОЛУЧЕННОГО ПИРОЛИЗОМ ЛЕГКИХ АЛКАНОВ

Райская Е.А.[1], Бельская О.Б.[1, 2], Лихолобов В.А.[1, 3]

[1]Институт проблем переработки углеводородов СО РАН, Омск
[2]Омский государственный технический университет, Омск
[3]Омский научный центр СО РАН, Омск

kanewa@rambler.ru

В настоящее время проявляется большой интерес к углеродным материалам на основе пеноуглерода характеризующимся как низкой плотностью, так и большой внешней поверхностью формирующейся за счет открытой ячеистой структуры [1–3]. Такие материалы находят применение в качестве носителей катализаторов, фильтрующих элементов, электродов в электрохимии, устройств для преобразования энергии (суперконденсаторы, топливные элементы и т. д.) [4–6].

В настоящее время существует несколько способов получения углеродной пены. Так, авторы [7] описывают получение пеноуглерода добавлением вспенивающего агента к углеродсодержащему образцу с последующим нагреванием смеси и карбонизацией полученной пены в токе инертного газа. Существует способ получения углеродной пены с использованием шариков из термопластичного материала [8–9]. Шарики из полимера упаковываются в пресс-форму, покрываются смолой и затем выжигаются в атмосфере инертного газа. Известно получение пеноуглерода карбонизацией предшественника (меламина, пенополиуретана), где пропитка, а затем карбонизация темплата позволяет точно контролировать размер ячейки [10–11]. Также существуют способы получения вспененного наноструктурного углерода путем пиролиза смеси углевод-окислитель в режиме самораспространяющегося высокотемпературного синтеза [12]. Целью данной работы являлась разработка нового метода синтеза ячеистого пеноуглерода с использованием пиролиза пропан-бутановой смеси.

Предложенный двухстадийный метод включает разложение газообразного углеводородного сырья до жидких продуктов при температуре 850–900 °С в присутствии инертного газа. Далее жидкие продукты, сконденсированные в сборнике, подвергаются вспениванию в условиях высокотемпературного нагрева (850 °С).

Исследование жидких продуктов проводилось на хромато-масс-спектрометре 6890/5973N фирмы «Agilent Technologies». Было установлено, что данные продукты представляют собой смесь полициклических ароматических соединений, преимущественно (порядка 70 %) трех-, четырех цикловых, и более легких соединений, которые выполняют роль газообразователя в процессе вспенивания [13, 14].

Выявлено, что варьирование условий вспенивания (время и газовая среда) позволяет регулировать морфологию пеноуглерода.

Закрытоячеистый пеноуглерод (ячейки которого закрыты тонкой углеродной плеткой) образуется при условии вспенивания в инертной среде. Для формирования открытых ячеек необходима активация в присутствии воздуха в течение 5–15 минут. Было установлено, что окислительная обработка в течение 10 минут в присутствии воздуха является достаточной для удаления всех углеродных пленок между гранями ячейки. Дальнейшая активация образца приводит к существенному уменьшению толщины углеродных граней вследствие их выгорания. При этом потеря массы, фиксируемая при различных временах активации, является незначительной, вследствие малого вклада углеродных пленок в массу пеноуглерода.

Элементный анализ (атомно-эмиссионный спектрометр с индуктивно-связанной плазмой Varian 710-ES элементный CHNOS анализатор VARIO EL CUBE) показал, что все образцы являются углеродными материалами с содержанием углерода более 90 % мас. Кроме того

установлено, что данный материал обладает низкой насыпной плотностью составляющей 0,02 г/см^3 (рис. 1).



Рис. 1. Ячеистый пеноуглерод

Анализ электронно-микроскопических изображений (сканирующий электронный микроскоп JSM-6610LV, «JEOL») показал, что полученный в данных условиях материал представляет собой полиэдрическую углеродную пену, объемной единицей которой является полиэдр (рис. 2). Гранями выступают углеродные каналы Плато-Гиббса толщиной 6–10 мкм, образующиеся в результате соприкосновения трех пленок. Место пересечения каналов образует узел, а расстояние между узлами составляет от 75 до 600 мкм.

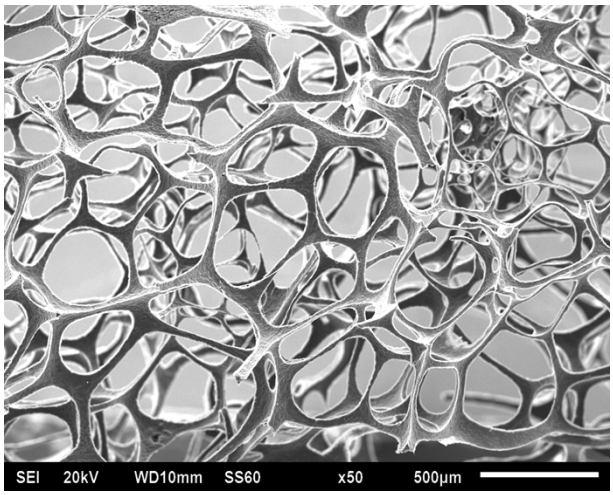


Рис. 2. Электронная микрофотография ячеистого пеноуглерода,
полученная методом сканирующей электронной микроскопии

В соответствии с данными полученными с помощью метода рентгеновской дифракции (D8 Advance, «Bruker») полученный материал является однофазным, имеющим структуру гексагональной модификации графита и характеризующимся следующими рентгеноструктурными параметрами: межплоскостное расстояние d_{002} 0,357 нм, протяженность пакета La 6,2 нм, средняя толщина пакета Lc 1,9 нм. При исследовании образцов полученного углеродного материала методом просвечивающей электронной микроскопии высокого разрешения (JEM 2100, «JEOL»), установлено, что структура открыто-ячеистого пеноуглерода представлена микрокристаллитами, на отдельных участках которых углерод имеет графитоподобную структуру.

Таким образом, предложен двухстадийный метод получения ячеистого пеноуглерода при пиролизе углеводородных газов. Показана возможность формирования как открыто- так и закрыто-ячеистых форм данного материала. Установлено, что ячеистый пеноуглерод представляет собой полиэдрическую углеродную пену низкой плотности, где гранями выступают углеродные каналы толщиной 6–10 мкм, соединяющиеся в узлах, расстояние между которыми составляет 75–600 мкм. Его структура представляет собой микрокристаллиты графитоподобного углерода с межплоскостным расстоянием 0,36 нм.

Работа выполнена при финансовой поддержке ФАНО России в соответствии с Программой фундаментальных научных исследований государственных академий наук на 2013-2020 годы по направлению V.49, проект № V.49.1.6 (номер гос. регистрации в системе ЕГИСУ НИОКТР АААА-А17-117021450100-2).

Физико-химические исследования исходных материалов и опытных образцов проведены с использованием приборной базы Омского регионального центра коллективного пользования СО РАН, г. Омск.

ЛИТЕРАТУРА

1. **Joo S.H., Choi S.J., Oh I. et al.** Nature. 2001. V. 412. P. 169–172.
2. **Han S., Kim S., Lim H. et al.** Microporous Mesoporous Mater. 2003. V. 58. P. 131–135.
3. **Qu J.Y., Han Q., Gao F., Qiu J.S.** New Carbon Materials. 2017. V. 32(1). P. 86–91.
4. **Amaral-Labat G., Gourdon E., Fierro V. et al.** Carbon. 2013. V. 58. P. 76–86.
5. **Inagaki M., Qiu J, Guo Q.** Carbon. 2015. V. 87. P. 128–152.
6. **Spradling D.M., Guth R.A.** Advanced Materials & Processes. 2003. V. 161(11). P. 29–31.
7. **Inagaki M., Ohta N., Hishiyama Y.** Carbon. 2013. V. 61. P. 1–21.
8. **Farhan S., Wanga R.M., Jiang H., Ul-Haq N.** Journal of Analytical and Applied Pyrolysis. 2014. V. 110(1). P. 229–234.
9. Патент US № 4851285.
10. **Karthik M., Faik A., Doppiu S. et al.** Carbon. 2015. V. 87. P. 434–443.
11. **He S., Hou H., Chen W.** Journal of Power Sources. 2015. V. 280. P. 678–686.
12. Патент RU № 2516542.
13. **Тихомиров В.К.** Пены. Теория и практика их получения и разрушения. М.: Химия .1983. 264 с.
14. **Кругляков М.П., Ексерова Д.Р.** Пена и пенные пленки. М.: Химия. 1990. 432 с.

МЕХАНОХИМИЧЕСКИЙ СИНТЕЗ И СТРУКТУРА МЕТАЛЛОУГЛЕРОДНЫХ КОМПОЗИТОВ НА ОСНОВЕ MAX-ФАЗ

Рудь А.Д.[1], Кирьян И.М.[1], Лахник А.М.[1], Сизоненко О.Н.[2], Зайченко А.Д.[2], Приташ Н.С.[2], Рудь Н.Д.[1]

[1]Институт металлофизики им. Г.В. Курдюмова НАН Украины, Киев, Украина
[2]Институт импульсных процессов и технологий НАН Украины, Николаев, Украина

rud@imp.kiev.ua

Развитие науки и техники требует разработки новых материалов с повышенными механическими свойствами, такими как низкая плотность, высокий модуль упругости, легкая обрабатываемость и высокая стойкость к тепловому удару и устойчивость к повреждениям. К такому классу материалов относятся MAX-фазы, которые сочетают в себе свойства керамики и металлов. MAX-фазы принадлежат к серии соединений, которые имеют формулу $M_{n+1}AX_n$, где M – переходный металл, A – элементы III или IV группы таблицы Менделеева, X – углерод или азот и обладают пространственной группой P_{63}/mmc с гексагональной элементарной ячейкой [1]. Синтез MAX-фаз осуществляется различными способами: изостатическое прессование (HIP), синтез сгорания (CS), самораспространяющийся высокотемпературный синтез (СВС), горячее прессование (HP), искроплазменное спекание (SPS) и механоактивационный синтез. Однако получить данную фазу в чистом виде очень сложно. Помимо данной фазы в синтезированном материале могут присутствовать такие соединения, как TiC, Ti_2AlC, $TiAl_x$.

В данной работе изучена возможность синтеза MAX-фаз путем механоактивационной обработки при комнатной температуре исходных крупнодисперсных порошков титана, алюминия и графита в атомном соотношении 3:1,1:2 в планетарной мельнице Fritsch Pulverisette 6 в атмосфере аргона и исследован фазовый состав продуктов синтеза в зависимости от времени обработки – 1, 3 и 4 часа. Исходная смесь Ti-Al-C массой ~23,17 г и 15 шариков загружались в размольный стальной контейнер. Скорость вращения составляла 400 оборотов в минуту в течение всех экспериментов. Соотношение массы шариков к массе образца – 20:1. Рентгеноструктурные исследования проводились на лабораторном дифрактометре в CoK_α- и CuK_α-излучениях.

На рис. 1 показаны рентгеновские дифрактограммы исходной смеси Ti_3AlC_2 и материала, полученного после механоактивационного синтеза. На дифрактограмме исходной смеси отчетливо видны линии алюминия, титана и углерода (рис. 1а). После одного часа помола линии алюминия и углерода практически исчезают (рис. 1б). Дальнейшее увеличение времени механоактивационной обработки до 3 часов приводит к формированию карбида титана TiC и искомой фазы Ti_3AlC_2 (рис. 1в). По результатам полнопрофильного анализа установлено, что синтезированный материал содержит 45 вес% и 55 вес% Ti_3AlC_2. Увеличение времени помола до 4 часов (рис. 1г), приводит к уменьшению количества фазы Ti_3AlC_2 до 51 вес% и увеличению TiC до 49 вес%.

Эксперименты по консолидации полученных нанодисперсных композиций проведены методом искроплазменного спекания (ИПС) на установке «Гефест-10», разработанной в ИИПТ НАН Украины [2]. Установка позволяет консолидировать порошки при механическом нагружении в вакууме путем пропускания через компакт суперпозиции постоянного и переменного токов амплитудой 1,1 кА с частотой переменной составляющей 10 кГц. ИПС осуществляли в графитовых матрицах (марка графита МПГ 6) с внутренним диаметром 10 мм, куда засыпали 3 г шихты. Давление подпрессовки во всех экспериментах составляло ~40 МПа, а давление спекания ~60 МПа, время изотермической выдержки от 0 до 10 мин.

Рентгеновские дифракционные исследования ИПС-консолидированных механоактивированных порошков $Ti_3Al_{1.1}C_2$, спеченных при 1100 °C в течение 5 и 10 мин показали, что при этом происходит существенное изменение их фазового состава: появляется очень сильная линия графита 002 и уменьшается относительное содержание TiC, а доля MAX-фазы Ti_3AlC_2 увеличивается (рис. 2). При этом источником углерода может быть как

карбидная фаза, так и графитовый тигель, в котором осуществляли спекание. Структурное состояние углерода, выделившегося в процессе ИПС-спекания, заслуживает дополнительного исследования.

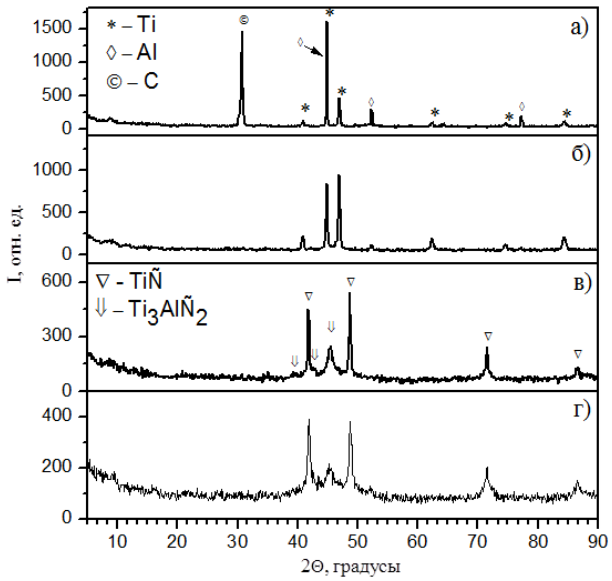


Рис. 1. Дифрактограммы исходной смеси Ti-Al-C (а) и после механоактивационной обработки: б – 1час; в – 3 часа; г – 4 часа; Co K_α-излучение

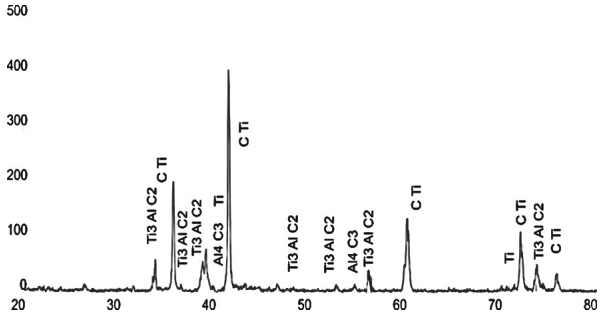


Рис. 2. Дифрактограмма ИПС-консолидированного образца $Ti_3Al_{1.1}C_2$ (1100 °C, 10 мин), Co K_α-излучение

Во втором случае проводилось ИПС спекание шихты, полученной путем высоковольтной электроразрядной обработки (ВЭР) смеси 85 % Ti + 15 % Al в реакторе установки «Гефест-10» в среде авиационного керосина при энерговводе $W_{уд}$ = 15 МДж/кг. В процессе ИПС происходит образование MAX-фазы Ti_3AlC_2 и карбидов алюминия и титана, причем углерод синтезируется из керосина в процессе ВЭР обработки исходных порошков титана и алюминия (рис. 3).

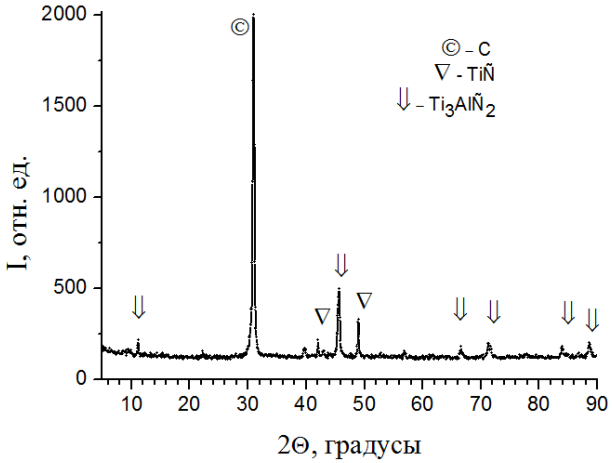


Рис. 3. Фазовый состав консолидированного композита, полученного из порошка состава 85 % Ti + 15 % Al после ВЭР обработки в керосине, Cu K_α-излучение

Полученные двумя различными методами металломатричные компакты характеризуются различными по морфологии участками, отличающиеся значениями микротвердости – до 13,8 ГПа для светлых зон и до 7 ГПа для серых зон. Кроме очень высоких значений твердости, компакты отличаются повышенной стойкостью к абразивному износу.

Работа выполнена в рамках бюджетных тем ИМФ и ИИПТ НАН Украины.

ЛИТЕРАТУРА

1. **Low I.M.** Advances in Science and Technology of Mn+1AXn phases. Elsevier. 2012. 474 p.
2. **Сизоненко О.Н., Ивлиев А.И., Райченко А.И. и др.** Патент UA № 101575. 2013.

ГЕТЕРОАЛЛОТРОПНЫЕ ЛОКАЛЬНЫЕ СТРУКТУРЫ УГЛЕРОДА

Рудь А.Д.[1], Корниенко Н.Е.[2], Кирьян И.М.[1], Кириченко А.Н.[3], Кучеров А.П.[4]

[1]Институт металлофизики им. Г.В. Курдюмова НАН Украины, Киев, Украина
[2]Киевский национальный университет им. Тараса Шевченко, Киев, Украина
[3]Технологический институт сверхтвердых и новых углеродных материалов, Москва, Троицк
[4]Институт структурных информационных технологий, Киев, Украина

rud@imp.kiev.ua

На примере углерода как модельного объекта, обладающего широким спектром аллотропных модификаций в зависимости от типа sp-гибридизации валентных электронов – графит, алмаз, карбин, фуллерены, УНТ, онионы, – и который может быть получен в аморфном состоянии [1–3] рассмотрен новый структурный класс материалов, который предлагается характеризовать как гетероаллотропные локальные структуры.

В работе исследована эволюция локального атомного окружения углерода при механоактивационной (МА) обработке графита в шаровой мельнице Fritsch Pulverisette P6 (400 об/мин, соотношение масс шаров и образца 30:1, энергонапряженность 2.42 Вт/г). Удельная энергия (доза), переданная образцам за время помола в течение 0.5, 1, 2, 3.5 и 10 ч, составляла 4.36, 8.71, 17.42, 30.48 и 87.1 кДж/г, соответственно. Из данных рентгеноструктурных исследований (Mo K_α) рассчитаны экспериментальные структурные факторы, на основе которых обратным методом Монте-Карло были реконструированы модельные атомные конфигурации механоактивированного материала. Расчеты конфигурации проводились для 4000 атомов углерода с использованием пакета программ RMCPow v.2.4. Локальное атомное окружение в модельных конфигурациях было изучено с помощью анализа полиэдров Вороного (ПВ) с использованием пакета программ, разработанных В. П. Волошиным [4]. Построенные ПВ характеризуются широким распределением топологических и метрических характеристик, что указывает на неоднородность атомного строения полученного в процессе МА аморфного материала [5]. Координационные полиэдры имеют неправильную форму и содержат большое число 5- и 3-угольных граней. Особый интерес представляет анализ коэффициента сферичности K_{sph} ПВ ($K_{sph} = 36\pi V^2/S^3$, где V и S – объем и площадь ПВ, соответственно). Заслуживает внимания тримодальный вид распределения $P(K_{sph})$ для материала после 1 и 2 ч помола. При этом наиболее интенсивный субпик находится в положении неупорядоченного графита, второй – неупорядоченной тетраэдрической сетки, соответствующий искаженной алмазной структуре (0.48), а третий – в месте, характерном для случайной системы точек (атомов). С увеличением времени помола до 3.5 ч распределение $P(K_{sph})$ становится бимодальным с преобладанием «алмазной» компоненты, а в дальнейшем происходит перераспределение интенсивности максимумов в сторону доминирования случайного распределения атомов [6, 7]. Из этого можно сделать вывод, что временные распределения $P(K_{sph})$ ПВ являются ключевой характеристикой, описывающей изменение атомного строения углерода при образовании аморфного состояния в процессе МА графита. При этом положения максимумов распределения $P(K_{sph})$ можно рассматривать в качестве параметров топологического ближнего атомного порядка аморфных веществ, которые позволяют количественно определять многообразия локальных структур в различных неупорядоченных материалах.

Таким образом, в процессе МА возникают пространственно-неоднородные конфигурации, в которых атомы углерода пребывают в различных типах sp-гибридизации, что приводит к формированию локальных гетероаллотропных (поликластерных) состояний углерода. Подобные результаты были получены для аморфных пленок, синтезированных методом осаждения потоков быстрых атомов углерода на алмазную подложку [8] и в результате термобарической обработки глобулярного углерода [9]. В литературе такие неупорядоченные материалы, характеризующиеся одновременным присутствием нескольких типов ближнего атомного порядка без явно

выраженной межфазной границы, называют также полиаморфными [10] или поликластерными [11].

Возникновение алмазоподобного состояния (АПС) при МА графита подтверждается и спектрами КР (спектрометр Horiba Jobin Yvon T64000, возбуждение 514.5 нм). Обнаружено уменьшение частот ν D- и G-полос, а также их полуширин δν от 70–80 $см^{-1}$ до 45–55 $см^{-1}$ при времени МА 3.5 ч. Это указывает на промежуточное упорядочение вещества, связанное с образованием АПС, что подтверждается возрастанием интенсивности D-полосы примерно в два раза перед последующим сильным ее уширением и ослаблением в процессе аморфизации углерода. На измененное состояние графита при его МА указывает также начальное усиление интенсивности G-полосы при мощности возбуждения 0.1 мВт. Нами обнаружено, что промежуточная алмазоподобная структура оказалась очень чувствительной к воздействию возбуждающего лазерного излучения с мощностью ~1 мВт. Поэтому эта важная особенность не наблюдалась в подавляющем большинстве предыдущих исследований.

Локальная структура МА графита была изучена также с помощью электронной микроскопии высокого разрешения (JEOL JEM-2100F) с использованием методики, позволяющей визуализировать электронные оболочки атомов (программа «Пикоскоп») [12]. Супердифракционная разрешающая способность достигается за счет получения опорного изображения с двойной дифракцией, которое удаляется из основного сигнала.

На изображениях слабоискаженного графита, полученного механактивацией в течение 0.5 ч, присутствуют гофрированные графеновые слои с межплоскостным расстоянием, немного отличающимся от характерного для идеального графита (рис. 1). Дальнейшее увеличение времени МА приводит к формированию пространственно-неоднородной структуры, состоящей из локальных участков аморфного углерода без видимых межфазных границ с межплоскостными расстояниями, свойственными как разупорядоченному графиту, так и алмазу (рис. 2). Также следует отметить, что неожиданно часть атомов углерода оказалась расположенной на расстояниях ~0.9–1.2 Å, которые существенно меньше свойственных алмазу, графену и карбину. На рис. 2 хорошо разрешаются атомы углерода (желтые), сильные ковалентные связи между ними (зеленые), слабые Ван-дер-Ваальсовские связи (голубые) и слои с нулевой проводимостью (черное межслоевое пространство). В структуре материала, полученного МА обработкой графита в течение 10 ч, присутствуют локальные участки, состоящие из двухслойных графеновых слоев (би-графит), расстояние между которыми ~0.1 нм, расположенных, в свою очередь, на расстояниях, близких к свойственным обычному графиту (рис. 3).

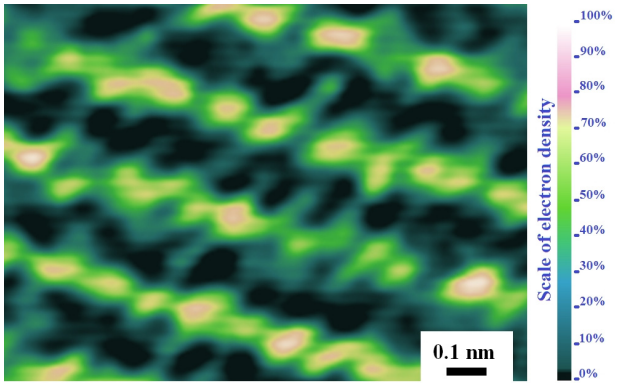


Рис. 1. Электронно-микроскопическое изображение сверхвысокого разрешения слабоискаженной структуры графита после МА в течение 0.5 ч

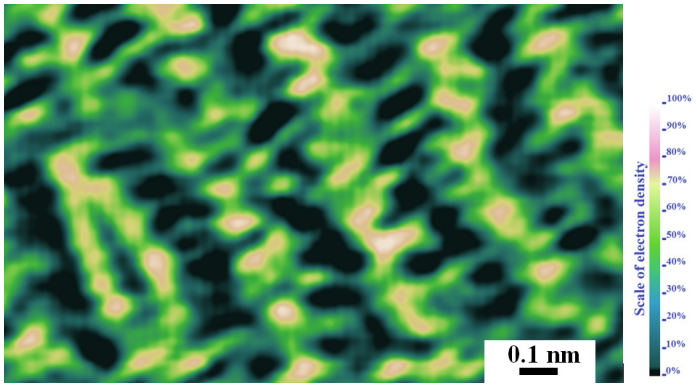


Рис. 2. Локально-неоднородная структура аморфного материала, полученного МА графита в течение 10 ч

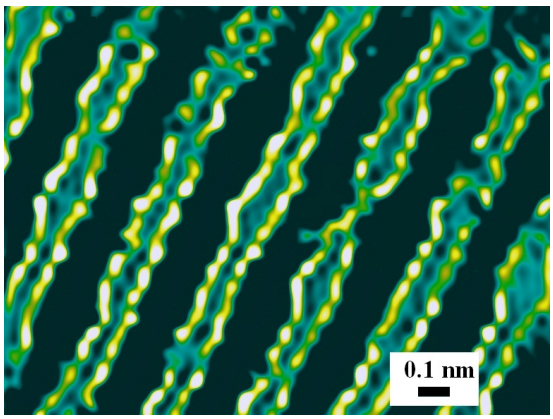


Рис. 3. Локальный участок двухслойного би-графита в структуре аморфного материала, полученного МА графита в течение 10 ч

Таким образом, в работе с использованием рентгеновских дифракционных методов, обратного Монте-Карло, полиэдрального анализа Вороного-Делоне, электронной микроскопии сверхвысокого разрешения и спектроскопии комбинационного рассеяния установлено формирование локальных гетероаллотропных (поликластерных) структур на различных этапах механоактивационной обработки графита в шаровой мельнице с образованием аморфного углерода. Синтезированный углеродный наноматериал характеризуется пространственно-неоднородной структурой, состоящей из локальных участков аморфного углерода без видимых межфазных границ с межплоскостными расстояниями, свойственными как разупорядоченному графиту, так и алмазу. При этом часть атомов углерода располагается на расстояниях ~0.9–1.2 Å, которые существенно меньше свойственных алмазу, графену и карбину. В структуре материала, полученного МА обработкой графита в течение 10 ч обнаружены локальные участки, состоящие из двухслойных графеновых слоев (би-графит), расстояние между которыми ~0.1 нм. Показано, что коэффициент сферичности полиэдров Вороного может использоваться как параметр топологического ближнего атомного порядка для количественной характеризации разупорядоченных и аморфных структур.

Работа выполнена при финансовой поддержке госбюджетной темы ИМФ им. Г.В. Курдюмова НАН Украины № 25-16, госбюджетной научно-исследовательской темы физического факультета Киевского национального университета № 16БФ051-02, а также при поддержке Минобрнауки РФ (Государственное Задание, проект № 3556).

ЛИТЕРАТУРА

1. **Nikonova R.M., Larionova N.S., Ladyanov V.I. et al.** J. Alloys Compd. 2016. V. 682. P. 61.
2. **Кускова Н.И., Рудь А.Д., Бакларь В.Ю., Иващук Л.И.** ЖТФ. 2010. Т. 80. № 9. С. 57.
3. **Rud A.D., Kuskova N.I., Ivaschuk L.I. et al.** Synthesis of carbon nanomaterials using high-voltage electric discharge techniques. In: Nanomaterials (Ed. by Prof. M. M. Rahman), InTech; Rijeka; 2011 (http://www.intechopen.com/articles/show/title/synthesis-of-carbon-nanomaterials-using-high-voltage-electric-discharge-techniques).
4. **Медведев Н.Н., Волошин В.П., Ким А.В. и др.** ЖСХ. 2013. Т. 54. № 8. С. S276.
5. **Rud A.D., Kirian I.M., Lakhnik A.M.** http://arxiv.org/abs/1412.1982.
6. **Rud A.D., Kirian I.M., Lakhnik A.M. et al.** Diamond-like local structures in the ball-milled graphite // Proceedings of the 2017 IEEE international conference on nanomaterials: applications and properties. Part 1. Symu. 2017. P. 01NNPT11 (5pp).
7. **Рудь А.Д., Корниенко Н.Е., Кирьян И.М. и др.** Локально-аллотропные структуры углерода // Сб. тез. докл. 10-й Междунар. конф. «Углерод: фундаментальные проблемы науки, материаловедение, технология». М., Троицк: ТИСНУМ. 2016. С. 373.
8. **Bakai A., Turkin Yu., Fateev M.** https://arxiv.org/abs/cond-mat/0108518v1.

9. **Филоненко В.П., Зибров И.П., Тренихин М.В. и др.** Неорганические материалы. 2017. Т. 53. № 5. С. 1–8.
10. **Палатник Л.С., Быковский Ю.А., Панчеха П.А. и др.** ДАН СССР. 1980. Т. 254. № 3. С. 632.
11. **Бакай А.С.** Поликластерные аморфные тела. Харьков: Синтекс. 2013. 352 с.
12. **Кучеров А.П., Лавровский С.Е.** Информационные технологии и специальная безопасность. 2016. № 1. С. 73.

МОДЕЛИРОВАНИЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ АТОМОВ КИСЛОРОДА И ВОДОРОДА С ТОЧЕЧНЫМИ ДЕФЕКТАМИ НА ПОВЕРХНОСТИ АЛМАЗА C(100):H

Рязанова А.И.[1, 2], **Львова Н.А.**[1, 2], **Пономарев О.В.**[1]

Технологический институт сверхтвердых и новых углеродных материалов, Москва, Троицк
Московский физико-технический институт (государственный университет), Долгопрудный

ryazanova@phystech.edu

Алмаз является многообещающим материалом для многих областей высоких технологий. Интенсивные исследования сосредоточены на синтезе алмазных моно- и поликристаллов [1]. Создание высококачественной поверхности, вплоть до атомарно-гладкой, является важным условием для производства надежно функционирующих компонентов из синтетического алмаза. Ионное реактивное травление с использованием плазмы различного состава является эффективным методом воздействия на поверхность алмаза. Активная газовая среда на основе водорода и кислорода широко используется при обработке поверхности алмаза с различной кристаллографической ориентацией. Метод уменьшения шероховатости нанокристаллических алмазных пленок ранее был разработан при использовании газовой смеси H_2/O_2, водород был основным компонентом (19:1 v/v) [2]. Активными частицами, участвующими в процессе травления, являются водород, кислород, углеводородные радикалы, а также монооксид углерода. Однако, атомные механизмы взаимодействия частиц с точечными дефектами, неизбежно возникающими при травлении поверхности, остаются мало изученными.

Известно, что выдержка алмаза в атмосфере водорода позволяет получить гладкую, полностью гидрированную упорядоченную поверхность C(100). В настоящей работе методами квантовой химии исследовалось взаимодействие водорода, кислорода, метилена и монооксида углерода с точечными дефектами на поверхности алмаза C(100):H – одиночной моновакансией, дивакансией и адатомом. Выбранные дефекты являются аналогами крупномасштабных неоднородностей рельефа – впадин и пиков, взаимодействующих в эксперименте с активной газовой средой. Проведенное исследование позволяет сделать выводы как об энергетической устойчивости положения частиц на поверхности, так и о кинетике рассматриваемых процессов адсорбции и десорбции.

Моделирование гидрированной поверхности алмаза C(100)-(2×1) проводилось на кластере $C_{195}H_{112}$ с использованием полуэмпирических квантово-химических методов, реализованных в программном пакете MOPAC [3]. Рис. 1a–c иллюстрируют модельные моно- и дивакансионные дефекты, а также адатомы на поверхности.

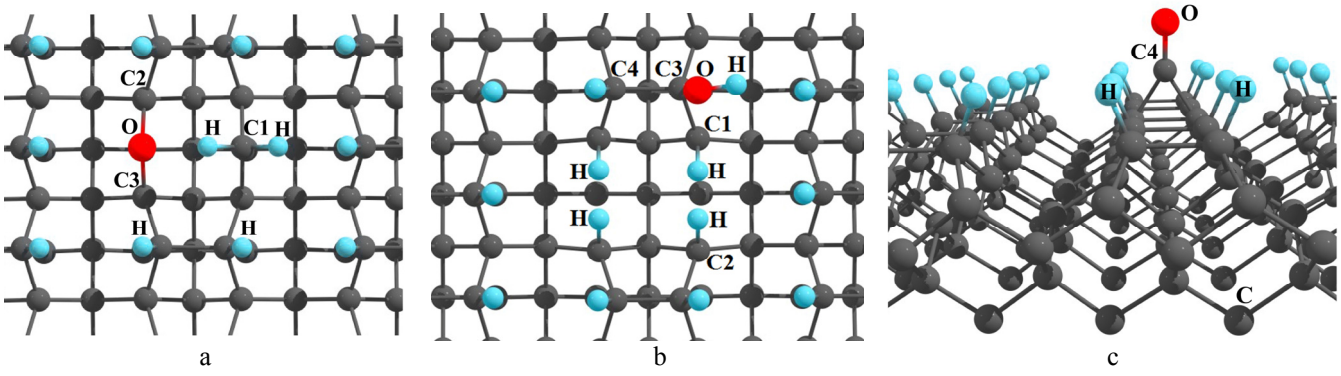


Рис. 1. Точечные дефекты с хемосорбированными частицами: моновакансия (a); дивакансия (b); адатом (c)

Результаты расчетов приведены в табл. 1–3. Обозначение E_{act} соответствует энергии активации процесса. Величина ΔE обозначает изменение полной энергии системы

«поверхность+частица» в результате адсорбции/десорбции. Положительная величина ΔE означает увеличение энергии системы.

Таблица 1

Энергетические характеристики взаимодействия частиц с моновакансией (к рис. 1a)

Частица, процесс	Реакция	Результат реакции	E_{act}, eV	ΔE, eV
O адсорбция	$C_{194}H_{152} + O \rightarrow C_{194}H_{152}O$	Хемосорбция на C1	<0.10	−9.60
O адсорбция	$C_{194}H_{152} + O \rightarrow C_{194}H_{152}O$	Хемосорбция на C2, C3	0.44	−8.93
H адсорбция	$C_{194}H_{152} + H \rightarrow C_{194}H_{153}$	Хемосорбция на C1	0.55	−4.26
H адсорбция	$C_{194}H_{152} + H \rightarrow C_{194}H_{153}$ $C_{194}H_{153} + H \rightarrow C_{194}H_{154}$	Хемосорбция на C2, C3	0.58	−3.97
CO адсорбция	$C_{194}H_{152} + CO \rightarrow C_{195}H_{152}O$	Упорядоченная пов-ть	1.27	−3.91
CH_2 адсорбция	$C_{194}H_{151} + CH_2 \rightarrow C_{195}H_{153}$	Упорядоченная пов-ть	0.60	−9.41
CO десорбция	$C_{194}H_{152}O \rightarrow C_{193}H_{152} + C1O\uparrow$	Дивакансия	6.62	+4.50
CH_2 десорбция	$C_{194}H_{154} \rightarrow C_{193}H_{152} + C1H_2\uparrow$	Дивакансия	>10	+9.09
COH десорбция	$C_{194}H_{153}O \rightarrow C_{193}H_{152} + C1OH\uparrow$	Дивакансия	7.71	+6.23

Таблица 2

Энергетические характеристики взаимодействия частиц с дивакансией (к рис. 1b)

Частица, процесс	Реакция	Результат реакции	E_{act}, eV	ΔE, eV
O адсорбция	$C_{193}H_{152} + O \rightarrow C_{193}H_{152}O$	Хемосорбция на C1, C2	0.12	−9.59
O адсорбция	$C_{193}H_{153} + O \rightarrow C_{193}H_{153}O$	Хемосорбция на C3	<0.10	−5.42
H адсорбция	$C_{193}H_{150} + H \rightarrow C_{193}H_{151}$ $C_{193}H_{151} + H \rightarrow C_{193}H_{152}$	Хемосорбция на C1, C2	0.56	−3.91
H адсорбция	$C_{193}H_{154} + H \rightarrow C_{193}H_{155}$	Дигидрид C3H	1.36	+1.31
CO адсорбция	$C_{193}H_{152} + CO \rightarrow C_{194}H_{152}O$	Моновакансия	0.85	−4.50
CH_2 адсорбция	$C_{193}H_{152} + CH_2 \rightarrow C_{194}H_{154}$	Моновакансия	0.27	−9.09
CO десорбция	$C_{193}H_{152}O \rightarrow C_{192}H_{152} + C1O\uparrow$	Пора	>10	+9.17
CO десорбция	$C_{193}H_{153}O \rightarrow C_{192}H_{153} + C3O\uparrow$	Дивакансия+моновакансия	3.11	+1.49
COH десорбция	$C_{193}H_{154}O \rightarrow C_{192}H_{153} + C3OH\uparrow$	Дивакансия+моновакансия	8.58	+4.52
CH_2 десорбция	$C_{193}H_{155} \rightarrow C_{192}H_{153} + C3H_2\uparrow$	Дивакансия+моновакансия	9.70	+6.62
CO десорбция	$C_{192}H_{152}O \rightarrow C_{191}H_{152} + C4O\uparrow$	Двойная дивакансия	4.72	+2.14
CH_2 десорбция	$C_{192}H_{154} \rightarrow C_{191}H_{152} + C4H_2\uparrow$	Двойная дивакансия	8.10	+6.70

Таблица 3

Энергетические характеристики взаимодействия частиц с адатомом (к рис. 1c)

Частица, процесс	Реакция	Результат реакции	E_{act}, eV	ΔE, eV
O адсорбция	$C_{196}H_{150} + O \rightarrow C_{196}H_{150}O$	Хемосорбция на адатом	<0.10	−9.63
H адсорбция	$C_{196}H_{150} + H \rightarrow C_{196}H_{151}$ $C_{196}H_{151} + H \rightarrow C_{196}H_{152}$	Дигидрид C4H	0.48	−4.56
CO десорбция	$C_{196}H_{150}O \rightarrow C_{195}H_{150} + C4O\uparrow$	Упорядоченная пов-ть	2.38	+1.54
CH_2 десорбция	$C_{196}H_{152} \rightarrow C_{195}H_{150} + C4H_2\uparrow$	Упорядоченная пов-ть	5.11	+6.23

Таким образом, атомарный кислород наиболее активно взаимодействует с поверхностными атомами (ненасыщенными связями). Наиболее вероятным элементарным актом травления является образование молекул CO из адатомов и кислорода газовой фазы. Наиболее вероятным процессом восстановления упорядоченной поверхности является присоединение фрагментов CH_2 к дивакансиям.

ЛИТЕРАТУРА

1. **Polyakov S., Denisov V., Mavrin B. et al.** Nanoscale Research Letters. 2016. V. 11. N 11. P. 1–9.
2. **Jaramillo-Cabanzo D., Willing G., Sunkaraa M.** ECS Solid State Letters. 2015. V. 4. N 10. P. 80–84.
3. **Stewart J.J.P.** MOPAC2016. Stewart Computational Chemistry. USA: Colorado Springs, http://OpenMOPAC.net/ (accessed 03/11/2017).
4. **Ponomarev O., Lvova N., Ryazanova A.** Surface Innovations. 2018. V. 6. N 1–2. P. 71–80.

МАЛОУГЛОВОЙ γ-ПИК РЕНТГЕНОГРАММЫ ПОРОШКА НАНОГРАФИТОВ И ЕГО ОПИСАНИЕ МЕТОДОМ ПОЛНОПРОФИЛЬНОГО АНАЛИЗА С УЧЕТОМ РАДИАЛЬНОЙ ЗАВИСИМОСТИ МЕЖАТОМНЫХ РАССТОЯНИЙ

Саенко Н.С., Зиатдинов А.М.

Институт химии ДВО РАН, Владивосток

saenko@ich.dvo.ru

Для корректной интерпретации большинства данных исследований наноразмерных объектов, в том числе наноразмерных углеродных структур, нужна как можно более точная информация об их размерах и структуре [1, 2]. Одним из методов, широко используемых для получения такой информации, является метод рентгеновской дифракции [3]. Однако профиль рентгеновского рассеяния множества (ансамбля) наночастиц, как правило, содержит всего несколько частично разрешенных широких полос (отражений), угловые значения максимумов которых не соответствуют межатомным и межплоскостным расстояниям, как это следует из условий Брэгга-Вульфа [4]. Анализ данных рентгеновской дифракции системы наночастиц усложняется также вследствие разброса частиц по размерам и возможной слабой корреляции их ориентаций (текстура) [5]. Кроме того, как оказалось, значение коэффициента пропорциональности в известной формуле Дебая-Шеррера для наночастиц существенно зависит от их размеров [4, 6]. И наконец, в микро- и наноразмерных слоистых структурах порядок упаковки слоёв может отличаться от той, которая характерна для их макроскопических аналогов. Из сказанного понятно, что общепринятые методики рентгеноструктурного анализа порошков частиц субмикронного размера, могут быть непригодны для анализа рентгеновских дифрактограмм порошков наночастиц. Всё это привело к необходимости развития новых и совершенствования существующих методик определения средних размеров и значений структурных параметров наночастиц. В данной работе мы вкратце описываем основные контуры методики полнопрофильной аппроксимации экспериментальных рентгенограмм порошков нанографитов с помощью набора профилей рентгеновской дифракции порошков модельных нанографитов и приводим некоторые результаты её практического применения.

Объектом наших исследований был порошок нанографитов, полученный из коммерческих полиакрилонитрильных активированных углеродных волокон (АУВ) с удельной поверхностью ≈1400 м^2/г следующим способом: кварцевая пробирка с АУВ при температуре ~800 K откачивалась в течение ~12 ч до 10^{-7} торр, затем, потерявшие эластичность волокна растирались в порошок в агатовой ступке, размещенной в сухом боксе. Профиль рентгеновской дифракции указанного углеродного материала был записан на приборе марки «D8 Advance» (фирма «Bruker», ФРГ) в геометрии Брэгг-Брентано с источником излучения Cu K_α (λ = 0,15418 нм). Измерения проводились в угловом диапазоне 2θ от 3° до 90° с шагом 0,1° и временем счёта 60 с на шаг.

В традиционной методике анализа, рентгенограмму порошка нанографитов, после вычета из неё полинома четвёртой степени от 1/2θ [7], отражающего вклады в спектр фонового рассеяния (малоугловое рассеяние, рассеяние на не принадлежащих нанографитам атомах углерода, рассеяние воздухом и другие факторы), можно аппроксимировать шестью лоренцианами (рис. 1). Пять из них – это хорошо известные по рентгенограммам мультислойных нанографенов отражения (002), (10), (004), (11) и (006) [8, 9]. Отметим, что отсутствие в разложении рассматриваемой рентгенограммы отражений общего вида (*hkl*) является характерным признаком турбостратной упаковки сотовидных углеродных слоев [8]. Из ширины и положения отражения (002), используя формулу Дебая-Шеррера и условия Брэгга [10], можно оценить соответственно средний размер частиц графита в направлении перпендикулярном к слоям L_c ~ 0,96 нм и среднее расстояние между ними d_c ~ 0,357 нм. Аналогично, по ширине и положению отражения (10) можно оценить соответственно средний латеральный размер частиц L_a ~ 2,32 нм и среднее расстояние между атомами углерода в слое $r_{C\text{-}C}$ ~ 0,137 нм. Шестой лоренциан, наблюдаемый при

$2\theta \approx 20°$, в литературе принято называть γ-пиком [11, 12]. Из условия Брэгга его угловому положению отвечает длина корреляции $d_\gamma \sim 0{,}437$ нм. Происхождение γ-пика различные авторы объясняют по-разному: рассеянием на алифатических боковых цепочках или на алициклических кольцах на краях нанографеновых слоев [11, 12] и рассеянием на близко расположенных частицах или на микропорах между частицами [12].

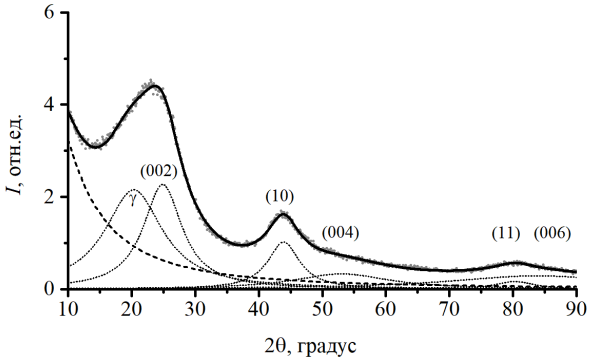


Рис. 1. Экспериментальный профиль рентгеновской дифракции порошка нанографитов (точки) и его аппроксимация шестью лоренцианами (пунктирные линии), отнесенных к γ-пику, (002), (10), (004), (11) и (006) отражениям. Штриховая линия – фоновое рассеяние, сплошная линия – сумма всех лоренцианов и фонового рассеяния

Основой предлагаемой нами методики анализа рентгенограммы порошка нанографитов является модель, в которой исследуемый порошок рассматривается как состоящий из q разновидностей модельных порошков. Каждая разновидность порошка состоит из частиц с одинаковым числом слоев (нанографенов) M, т. е. толщины всех нанографитов L_c одинаковые, а каждый нанографен содержит одинаковое число атомов N, т. е. латеральные размеры всех нанографенов L_a также одинаковые. Следовательно, одна разновидность порошка отличается от другой значениями M (L_c) и N (L_a). Интенсивность рентгеновского рассеяния $I(s)$ от такого гипотетического порошка определяется суммой удельных интенсивностей дифракции $J_i(s)$ отдельных порошков нанографитов i-й разновидности с учётом их относительных вкладов w_i:

$$I(s) = w_a f^2(s) + \sum_{i=1}^{q} w_i J_i(s), \qquad (1)$$

где $s = 2\sin\theta/\lambda$ (λ – длина волны рентгеновского источника; θ – угол скольжения падающего луча), i принимает значения от 1 до q. По аналогии с [13], в выражении (1) рассеяние на атомах углерода, не принадлежащих нанографитам, учитывается слагаемым $w_a f^2(s)$, где $f(s)$ – атомный форм-фактор углерода, а w_a – относительный вклад этой компоненты в теоретический профиль. Рассеяние на неуглеродных атомах не учитывается. При аппроксимации спектра минимизация суммы квадратов отклонений значений интенсивности экспериментального профиля, скорректированного на поглощение и поляризацию рентгеновского излучения, от значений интенсивности теоретического профиля, рассчитанного с использованием выражения (1), производится путем вариации параметров w_i и w_a [9, 14]. Нормированные значения параметров w_i и w_a, полученные в результате описанной аппроксимации, отражают процентный вклад соответствующих компонент в рассчитанный теоретический профиль. Используя параметры нанографитов $r_{C\text{-}C}$, d, L_a и L_c в модельных порошках, а также их относительные вклады w_i, были рассчитаны средние арифметические взвешенные значений этих параметров в модельном порошке и в модельных порошках нанографитов с определенным числом слоёв.

Удельная интенсивность рассеяния порошком нанографитов $J_i(s)$ определяется суммой некогерентной $J_{inc}(s)$ и когерентной $J_{coh}(s)$ составляющих. Некогерентное рассеяние на атомах углерода $J_{inc}(s)$ рассчитывалось по стандартной методике, изложенной в [4, 6, 14, 15]. Для расчёта когерентного рассеяния $J_{coh}(s)$ мы выбрали модель турбостратного нанографита с идеализированной структурой идентичных слоев. В литературе [6, 14], в качестве модельных нанографитов обычно выбирают турбостратно упакованные стопки одинаковых нанографеновых кластеров, «сконструированных» на основе бензола или пирена, и имеющих фиксированные

межатомные и межплоскостные расстояния. Ранее, развивая упомянутые подходы к расчету $J_{coh}(s)$, мы предложили учесть при аппроксимации экспериментального профиля рентгеновской дифракции зависимости межатомных и межплоскостных расстояний в модельных нанографитах от числа атомов в слое [16]. С учетом собственных и литературных данных [17] для описания зависимости d_c от N нами было получено следующее выражение: $d_c = 0{,}347 + 0{,}27 \exp(-N / 72)$ (в нм). Более сложной задачей является вывод аналитического выражения, учитывающего факторы, определяющие значение $r_{C\text{-}C}$.

Литературные данные [18] свидетельствуют о зависимости среднего значения $r_{C\text{-}C}$ от L_a (от N). Причем, в различных органических и неорганических соединениях углерода среднее значение $r_{C\text{-}C}$ коррелирует с так называемым порядком ковалентной связи η, который отражает среднее число электронных пар, принимающих участие в образовании этой связи [19]. С учетом этих данных, нами была предложена следующая зависимость межатомных расстояний от размеров слоя: $r_{C\text{-}C} = 0{,}0175 – 0{,}025 \times \eta$ (в нм). При этом в качестве реперных точек были выбраны значения межатомных расстояний в бензоле (η = 3/2) [20], коронене (η = 7/5) [21] и графите (η = 4/3) [22].

Более точные структурные исследования простейших бензоидных полициклических ароматических углеводородов [21], а также отдельных графенов [23], указывают на уменьшение в них межатомных расстояний в направлении от центра к краям частицы. В симметричных частицах эту зависимость можно считать радиальной и определить выражением: $R_n = R_{n0} (1 - f(R_{n0}))$, где R_n и R_{n0} соответственно расстояние от центра искаженного и неискаженного нанографена до данного атома; $f(R_{n0})$ – некоторая функция, задающая искажение R_0.

Из рис. 2, где представлен результат аппроксимации экспериментальной рентгенограммы порошка нанографитов с помощью выражения (1) методом полнопрофильного анализа видно, что аппроксимация с использованием теоретических профилей порошков модельных нанографитов с фиксированными значениями $r_{C\text{-}C}$ (=0,1421 нм) и d_c (=0,335 нм) является неудовлетворительной (рис. 2, кривая 2). Использование в аппроксимации профилей рентгеновской дифракции порошков модельных нанографитов, в которых межатомные и межплоскостные расстояния зависят от латеральных размеров частиц, существенно улучшает описание экспериментального профиля (рис. 2, кривая 3). Важно также отметить, что в этом случае аппроксимирующая кривая, несмотря на то, что в расчетную модель не закладывается предположение о присутствии в образце дополнительных длин корреляции, содержит пик при $2\theta \sim 20°$ (γ-пик). Недостатком этой аппроксимации является заметное количественное расхождение между экспериментальными и теоретическими профилями при больших значениях 2θ (~80°). Учет радиальной зависимости $r_{C\text{-}C}$ существенно улучшает аппроксимацию и при этих углах. Действительно, включение в расчеты указанного фактора приводит к уменьшению амплитуды рассматриваемого пика и к некоторому его смещению в сторону больших значений 2θ (рис. 2, кривая 4). Причиной оставшегося небольшого различия интенсивностей экспериментального и теоретического профилей может быть пренебрежение в расчетах выпуклой формой наружных слоев нанографита [24], влиянием тепловых колебаний атомов углерода на относительную интенсивность отражений в теоретических профилях, а также отличием форм реальных нанографитов от модельных [15]. Нормированные относительные вклады профилей порошков различных нанографитов в результирующую аппроксимирующую кривую, рассчитанные с учетом радиального искажения решетки (рис. 2, кривая 4), представлены на рис. 3.

Таким образом, нами разработана и реализована методика определения размеров, структурных характеристик и процентного содержания различных мультислойных нанографенов (нанографитов) в их трехмерно-разупорядоченных системах (порошках) путём полнопрофильного моделирования спектра рентгеновской дифракции образца набором кривых рентгеновского рассеяния модельных нанографитов с учетом радиального изменения межатомных расстояний в слое и зависимости межслоевых расстояний от среднего числа атомов в слое. С помощью указанной методики нам впервые в научной литературе удалось описать соответствующий спектр порошка нанографитов при малых углах, в том числе, так называемый, γ-пик, без дополнительных предположений о наличии в образцах «экзотических» длин корреляций.

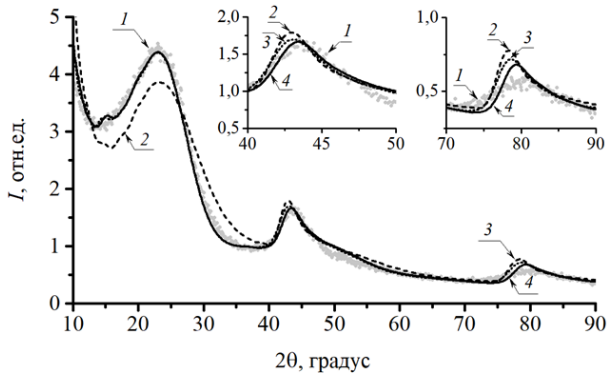


Рис. 2. Экспериментальный профиль рентгеновской дифракции порошка нанографитов (1) и его аппроксимация набором профилей рентгеновской дифракции модельных порошков нанографитов с одинаковыми (2), с зависящими от их латеральных размеров (3) и радиально убывающими (4) межатомными расстояниями

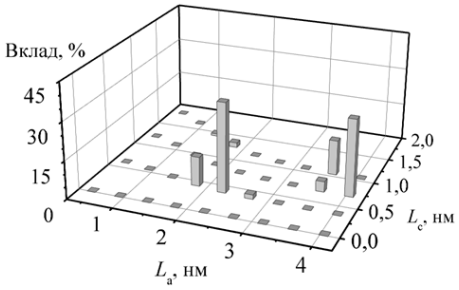


Рис. 3. Гистограмма нормированных относительных вкладов профилей порошков различных модельных нанографитов в профиль рентгеновской дифракции 4 на рис. 2

Работа выполнена при финансовой поддержке ФАНО (госзадание № АААА-А17-117030910084-4). Авторы благодарят Теплухину Л.В. и Кайдалову Т.А. за помощь при записи профилей рентгеновской дифракции порошков нанографитов.

ЛИТЕРАТУРА

1. **Krueger A.** Carbon materials and nanotechnology. Germany, Weinheim: Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. 2010. 490 p.
2. Physics and Chemistry of Graphene – Graphene to Nanographene / eds. Enoki T., Ando T. Singapore: Pan Stanford Publishing Pte Ltd. 2013. 476 p.
3. **Das R., Ali M.E., Hamid S.B.A.** Rev. Adv. Mater. Sci. 2014. V. 38. P. 95–109.
4. **Warren B.E., Bodenstein P.** Acta Crystallogr. 1965. V. 18. N 2. P. 282–286.
5. **Wilson A.J.C.** J. Appl. Cryst. 1968. V. 1. N 3. P. 194–196.
6. **Fujimoto H.** Carbon. 2003. V. 41. N 8. P. 1585–1592.
7. **Sisu C., Iordanescu R., Stanciu V. et al.** Dig. J. Nanomater. Bios. 2016. V. 11. N 2. P. 435–442.
8. **Warren B.E.** Phys. Rev. 1941. V. 59. N 9. P. 693–698.
9. **Iwashita N., Park C.R., Fujimoto H. et al.** Carbon. 2004. V. 42. P. 701–714.
10. **Fujimoto H., Mabuchi A., Tokumitsu K. et al.** Carbon. 1994. V. 32. N 2. P. 193–198.
11. **Boruah R.K., Saikia B.K., Baruah B.P. et al.** J. Appl. Crystallogr. 2008. V. 41. N 1. P. 27–30.
12. **Biennier L., Georges R., Chandrasekaran V. et al.** Carbon. 2009. V. 47. N 14. P. 3295–3305.
13. **Short M.A., Walker P.L.** Carbon. 1963. V. 1. N 1. P. 3–9.
14. **Fujimoto H., Shiraishi M.** Carbon. 2001. V. 39. N 11. P. 1753–1761.
15. **Mu S.J., Su Y.C., Xiao L.H. et al.** Chinese Phys. Lett. 2013. V. 30. N 3. P. 096101.
16. **Саенко Н.С., Зиатдинов А.М.** Изв. вузов. Химия и хим. технология. 2016. Т. 59. Вып. 9. С. 62–67.
17. **Zerda T.W., Xu W., Yang H. et al.** Rubber Chem. Technol. 1998. V. 71. N 1. P. 26–37.
18. **Belenkov E.A.** Russ. J. Appl. Chem. V. 72. N 9. P. 1612–1616.
19. **Shriver D., Weller M., Overton T. et al.** Inorganic Chemistry. USA, N.Y.: W.H. Freeman and Company. 2014. 912 p.
20. **Nayak S.K., Sathishkumar R., Row T.N.G.** CrystEngComm. 2010. V. 12. N 10. P. 3112–3118.
21. **Krygowski T.M., Cyranski M., Ciesielski A. et al.** J. Chem. Inf. Model. 1996. V. 36. N 6. P. 1135–1141.
22. **Lynch R.W., Drickamer H.G.** J. Chem. Phys. 1966. V. 44. N 1. P. 181–184.
23. **He K., Lee G.D., Robertson A.W. et al.** Nat. Commun. 2014. V. 5. P. 1–7.
24. **Li Z.Q., Lu C.J., Xia Z.P. et al.** Carbon. 2007. V. 45. N 8. P. 1686–1695.

СИНТЕЗ КОМПОЗИТОВ МАЛОСЛОЙНЫЙ ГРАФЕН–НАНОКРЕМНИЙ ДЛЯ ВЫСОКОЭФФЕКТИВНЫХ ВОЗОБНОВЛЯЕМЫХ ИСТОЧНИКОВ ЭНЕРГИИ

Сапрыкин А.И., Макотченко В.Г., Михеев А.Н., Галкин П.С.

Институт неорганической химии им. А.В. Николаева, Новосибирск

saprykin@niic.nsc.ru

Кремний является альтернативой графиту в качестве анодного материала для литий-ионного аккумулятора. Его средний разрядный потенциал находится на уровне 400 мВ относительно Li/Li+, а теоретическая удельная ёмкость составляет 4212 мАч/г, в то время как теоретическая величина удельной ёмкости для графита находится на уровне 372 мАч/г. Тем не менее, до сих пор нет надежных способов синтеза электродных композитов на основе кремния и углерода. Таким образом, проблема получения высокоэффективного кремниевого анода остаётся актуальной.

Известно, что электрическая ёмкость аккумуляторов (электрохимических ячеек), включающих аноды, изготовленные с использованием композитов на основе углерода и нанокремния, быстро падает по мере циклирования, что связано с увеличением (до 300 %) объёма сплава при литировании-делитировании кремния.

Объёмные изменения могут быть компенсированы при введении наночастиц кремния, полученных методом адиабатического сжатия [1, 2], в межслойное пространство, т. н. терморасширенного графита (ТРГ) или малослойного графена (МСГ). Поведение удельной ёмкости при циклировании ячеек с электродными композитами на основе нанокремния и ТРГ, полученного термообработкой при 400 °С оксида графита, синтезированного методом Хаммерса, и ТРГ из оксида графита, полученного анодным окислением графита в азотной кислоте и прогретого при 400 °С, существенным образом отличается (рис. 1).

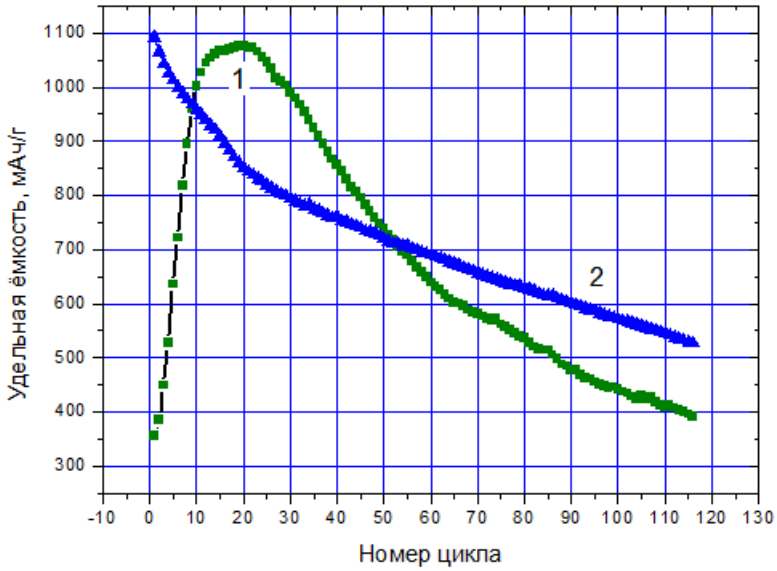


Рис. 1. Зависимость удельной ёмкости ячеек от числа зарядно-разрядных циклов:
1 – ТРГ из оксида графита, полученного методом Хаммерса и прогретого при 400 °С;
2 – ТРГ из оксида графита, полученного анодным окислением графита в азотной кислоте и прогретого при 400 °С.
Состав композита: 40 % нанокремния, 40 % ТРГ, 20 % альгината натрия

В ходе исследований разложения интеркалированных соединений полифториддиуглерода с органическими соединениями при СВЧ-нагреве было установлено, что процессы их разложения значительно различаются по скорости и температуре. Для соединений, интеркалированных бензолом и четыреххлористым углеродом подъем температуры образцов при СВЧ-нагреве характеризуется невысокой скоростью, и процесс разложения этих соединений с образованием

МСГ происходит при температурах 180–200 °С. Для соединений, интеркалированных ацетоном и ацетонитрилом при СВЧ-нагреве характерен быстрый рост температуры, который сопровождается образованием МСГ при более низкой температуре 110–130 °С (рис. 2).

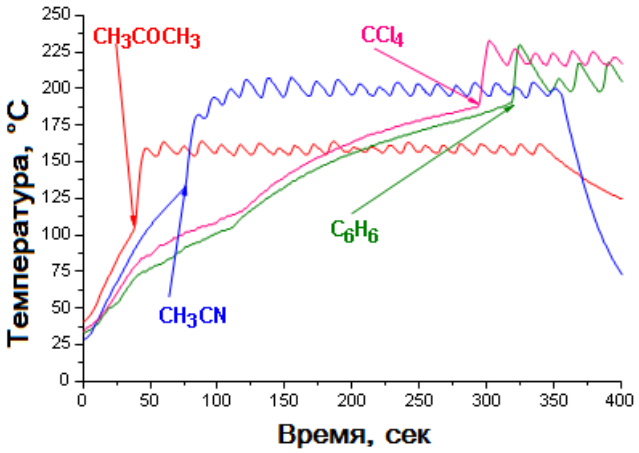


Рис. 2. Зависимость температуры от времени при СВЧ-нагреве интеркалированных соединений полифториддиуглерода с органическими соединениями: CH_3COCH_3 – ацетон, CH_3CN – ацетонитрил, CCl_4 – четыреххлористый углерод, C_6H_6 – бензол

В таблице представлены значения температуры разложения, удельной поверхности и степени расщепления МСГ исследуемых интеркалированных соединений полифториддиуглерода при микроволновом (СВЧ) и конвективном нагреве. Как видно из таблицы, МСГ, образующийся при СВЧ-нагреве, по значениям удельной поверхности и степени расщепления превосходит МСГ, образующийся при традиционном конвективном нагреве.

Таблица

Температура разложения, удельная поверхность и степень расщепления исследуемых соединений полифториддиуглерода при микроволновом (СВЧ) и конвективном нагреве

Образец	СВЧ-нагрев			Конвективный нагрев [3]		
	Темпер. разлож., Т, °С	Удельн. поверхн., $м^2/г$	Степень расщепл., нм	Темпер. разлож., Т, °С	Уд. поверхн., $м^2/г$	Степень расщепл., нм
$C_2F{\cdot}x_1ClF_3$	270–280	450	2	590–600	370	3
$C_2F{\cdot}x_2CCl_4$	190–200	410	3	405–415	330	4
$C_2F{\cdot}x_3(CH_3)_2CO$	90–100	260	3	175–185	170	4
$C_2F{\cdot}x_4CH_3CN$	115–125	230	3	190–200	140	4

Процесс терморазложения интеркалированных соединений полифториддиуглерода сопровождается значительным тепловыделением. Тепловыделение при СВЧ разложении интеркалированных соединений было использовано нами для инициирования разложения моносилана с целью получения композитов МСГ–нанокремний. Для реализации этого процесса в реактор помещали навеску (20–50 мг) интеркалированного соединения полифториддиуглерода, затем реактор откачивали до ~10 кПа и напускали моносилан до давления ~1 атм. Затем реактор помещали в СВЧ-печь и включали нагрев. Меняя навески и интеркалированные соединения, можно получать композиты МСГ–нанокремний, различающихся соотношением, формой и структурой углерода и наночастиц кремния.

На рис. 3 показаны ПЭМ-изображения кремний-углеродных композитов, полученных методом СВЧ синтеза при термическом разложении 25 мг полифториддиуглерода, интеркалированного смесью четыреххлористого углерода и диоксида азота (69 % CCl_4 + 31 % NO_2) в атмосфере моносилана (SiH_4 – 100 мл). Видно, что при таком способе получения кремний-углеродных нанокомпозитов происходит равномерное распределение

наночастиц кремния в межслоевом пространстве МСГ. Наночастицы кремния имеют сферическую форму и размеры 10–20 нм. Спектры комбинационного рассеяния (КР) света полученных кремний-углеродных композитов (рис. 4) указывают на преимущественно кристаллическую структуру наночастиц кремния, расположенных между слоями графена.

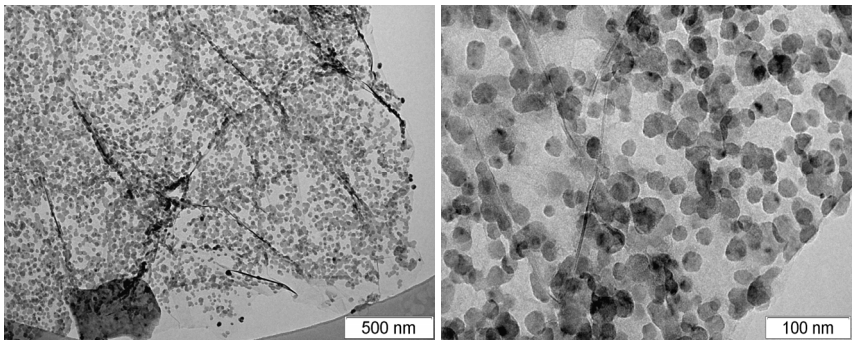


Рис. 3. ПЭМ-изображения кремний-углеродных композитов, полученных методом СВЧ синтеза, т. е. при термическом разложении моносилана в процессе получения ТРГ из интеркалированых соединений фториддиуглерода

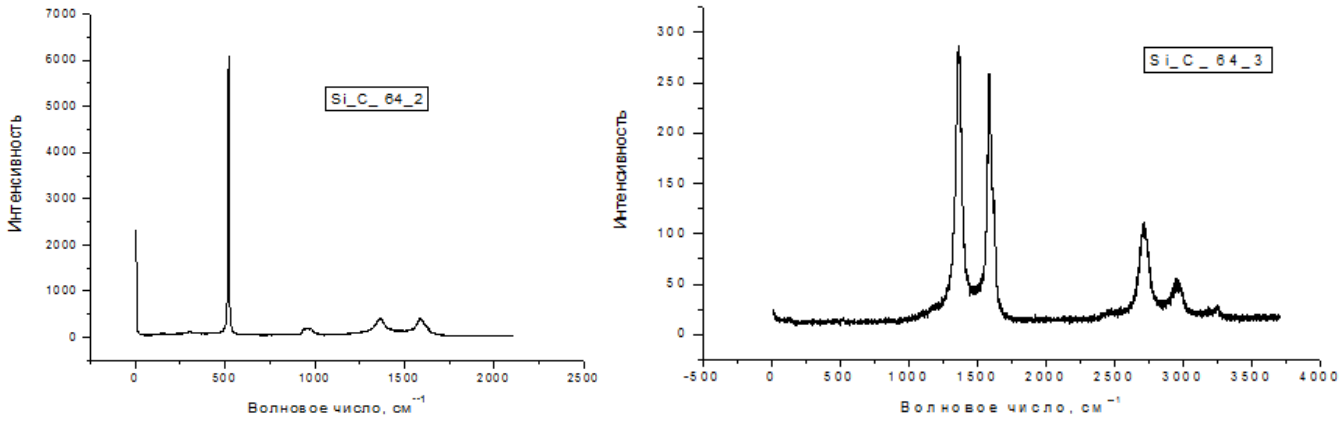


Рис. 4. Спектры комбинационного рассеяния (КР) света кремний углеродных композитов, полученных методом СВЧ синтеза, отражающие кристаллическую структуру наночастиц кремния расположенных между графеновыми слоями

Таким образом, предложенные способы получения композитов МСГ–нанокремний представляется перспективным для создания анодов литий литий-ионных аккумуляторов высокой емкости. Структура исследуемых материалов на основе МСГ предполагает также возможность создания тонких пленочных суперконденсаторов с высокой удельной емкостью.

Работа поддержана грантом РФФИ № 16-03-00846.

ЛИТЕРАТУРА

1. **Сапрыкин А.И., Поздняков Г.А., Яковлев В.Н.** Патент RU. № 2547016. 2015.
2. **Поздняков Г.А., Яковлев В.Н, Сапрыкин А.И.** ДАН. 2014. Т. 456. № 1. С. 60–63.
3. **Makotchenko V.G., Grayfer E.D., Nazarov A.S. et al.** Carbon. 2011. V. 49. N 10. P. 3233–3241.

СИНТЕЗ КОМПОЗИЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ НАНОАЛМАЗОВ, МОДИФИЦИРОВАННЫХ КРЕМНИЕМ

Сенють В.Т., Витязь П.А., Валькович И.В., Парницкий А.М., Ржецкий В.А.

Объединенный институт машиностроения НАН Беларуси, Минск, Беларусь

vsenyut@tut.by

Введение

Традиционными методами получения поликристаллических сверхтвердых материалов (ПСТМ) на основе алмаза является спекание в условиях высоких давлений и температур алмазных нано- и микропорошков как без использования активирующих добавок, так и в присутствии каталитически активных и тугоплавких металлов [1]. Данные методы получения алмазных поликристаллов реализуются, как правило, при давлениях 7–12 ГПа, что существенно удорожает производство этих материалов.

Поиск новых научных подходов и технологических решений, позволяющих добиться снижения давления спекания и, следовательно, себестоимости алмазных ПСТМ и улучшения их эксплуатационных характеристик, является сегодня одной из актуальных задач в области синтеза новых алмазных материалов. Исключение металлических примесей, катализирующих обратное превращение алмаз–графит, а также использование в качестве связующих компонентов микро- и нанопорошков тугоплавких соединений на основе карбидов, нитридов, боридов и др. позволяет активировать процесс спекания и существенно улучшить физико-механические характеристики синтезируемых алмазных композиционных и поликристаллических материалов [2].

Постановка задачи

Для прочного связывания зерен алмаза необходимо, чтобы связка имела хорошую адгезию с поверхностью алмаза. Как показано в [1], смачивание алмаза наблюдается в том случае, если расплавленный металл интенсивно реагирует с углеродом и образует карбиды. Таким образом, в качестве связки при спекании алмазных поликристаллов могут быть использованы карбидообразующие элементы в чистом состоянии или в составе сплава, в котором присутствует некарбидообразующий элемент.

Кремний традиционно используется как активирующая спекание алмаза добавка: он обладает хорошей жидкотекучестью, в расплавленном состоянии интенсивно реагирует с углеродом с образованием тугоплавкого карбида, обладающего низким коэффициентом термического расширения и высокой твердостью [3]. Введение добавок кремния в шихту на основе порошков алмаза приводит к формированию карбида кремния в системе углерод–кремний при термобарической обработке, что будет способствовать спекаемости зерен сверхтвердых материалов при более низких давлениях.

Цель работы – синтез композиционных материалов на основе наноалмазов после их вакуумного отжига, модифицирования кремнием и спекания, изучение структуры полученных композиционных наноматериалов.

Исходные материалы и методики исследований

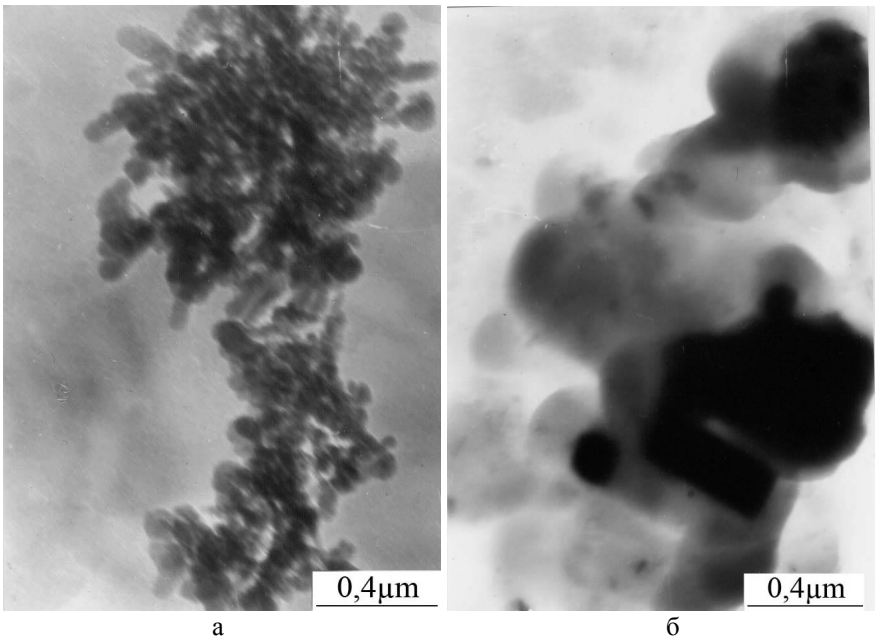
В качестве исходного материала использовались порошок наноалмазов детонационного синтеза производства НП ЗАО «Синта» (г. Минск, Беларусь), очищенный от примесей и неалмазных форм углерода. Модифицирование наноалмазов заключалось в их отжиге в условиях вакуума и в восстановительной атмосфере. Методом химико-термической обработки проводили модифицирование порошков наноалмазов кремнием, который применяют в качестве активной добавки при получении композиционных материалов на основе алмаза [4]. Термобарическую обработку наноалмазов осуществляли в аппарате высокого давления типа «наковальня с лункой» в диапазоне давлений (1,0–2,5 ГПа), в условиях, соответствующих области термодинамической стабильности, как графита, так и алмаза.

Модифицирование наноалмазов. Вакуумная термообработка наноалмазов

Один из методов изменения фазового состава поверхности наноалмазов заключается в их вакуумной термообработке, в результате которой происходит графитизация наноалмазов и формирование на их поверхности наноструктурного графитового покрытия [5]. В результате отжига наноалмазов в вакууме величиной 10^{-2} мм рт.ст. при температуре 900 °С их цвет изменяется с зеленоватого на черный, что связано с образованием графита на поверхности наноалмазов. Дополнительно об этом свидетельствует снижение плотности прессованных компактов с 1,4 до 1,2 г/см^3, а также данные рентгеноструктурного анализа. Параметр решетки наноалмазов после отжига остается без изменения (a = 0,3562 нм). По данным просвечивающей электронной микроскопии порошок состоит из беспористых агрегатов величиной около 100 нм. В процессе отжига с поверхности частиц порошка удаляются функциональные группы, адсорбированная и хемосорбированная вода, а также кислород, стимулирующий процесс графитизации алмаза. Уменьшение массы порошка после отжига достигает 20–30 мас.% за счет удаления кислородсодержащих поверхностных функциональных групп, физически и химически адсорбированной воды.

Химико-термическое модифицирование наноалмазов

В наших исследованиях осуществляли химико-термическое модифицирование наноалмазов кремнием путем их отжига в восстановительной атмосфере в диапазоне температур 600–1000 °С в присутствии галогенидов кремния [6]. Повторное спекание в вакууме полученного порошка позволяет получить агрегаты частиц наноалмазов различной морфологии, обладающие абразивной способностью, рис. 1а, б. Размер полученных агрегатов частиц находится в пределах от 0,1 до 5 мкм. Кроме алмаза, в полученном порошке отмечается наличие карбида кремния (α-SiC), который образуется в процессе взаимодействия кремния и углерода в условиях вакуумного отжига.



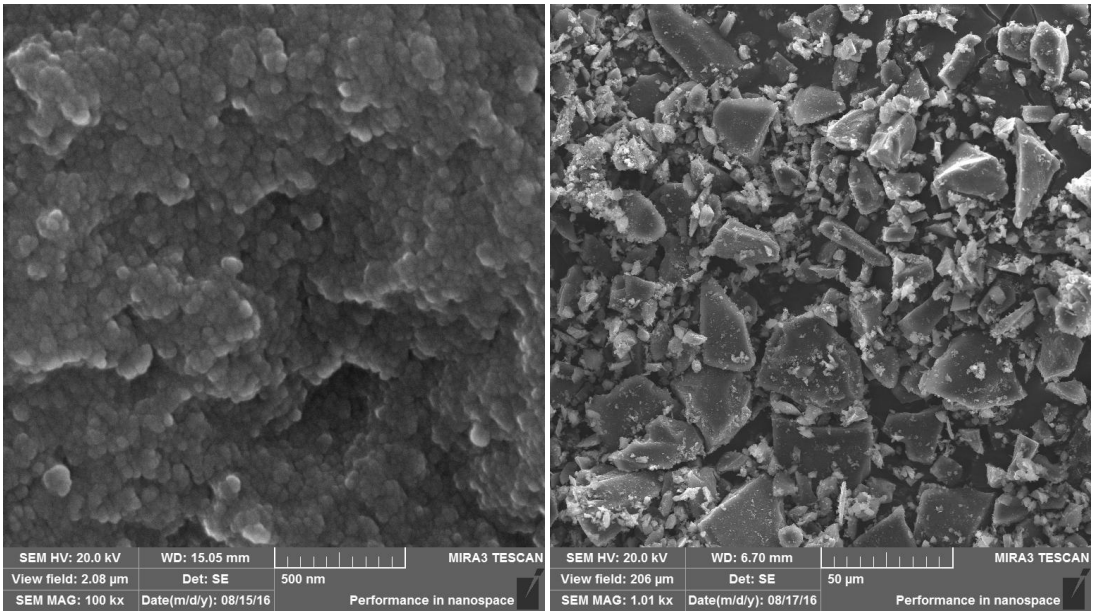
а б

Рис. 1. ПЭМ изображения наноалмазов после модифицирования кремнием и вакуумной термообработки: а – агрегат дендритного типа; б – беспористый агрегат

Термобарическое спекание

После вакуумного отжига на модифицированных кремнием нанопорошках алмазов формируется покрытие из наноструктурного карбида кремния (α-SiC), которое способствует защите алмазных частиц от графитизации [7]. Последующее спекание композиционного наноструктурного порошка алмаз–SiC проводили в аппарате высокого давления с матрицами из быстрорежущей стали Р6М5 в диапазоне давлений 1,0–2,5 ГПа.

Структура композиционного материала из наноалмазов после вакуумного отжига, модифицирования кремнием и спекания под давлением показана на рис. 2а, б. Полученный материал представляет собой, спек на основе поликристаллических зерен алмаза величиной 0,2–0,5 мкм с хорошо сформированными границами, состоящих в свою очередь из дисперсных алмазных кристаллитов размером 50–100 нм. Синтезированные компакты механически измельчали до состояния порошка, рис. 2б.



а б

Рис. 2. Структуры композиционного материала на основе модифицированных кремнием наноалмазов, спеченных под давлением: а – структура излома композиционного материала; б – продукты размола спеченного материала

Заключение

На основе модифицированных углеродом и кремнием наноалмазов в условиях вакуумного отжига синтезирован композиционный наноструктурный порошок наноалмаз–SiC с размером частиц от 0,1 до 5 мкм. В результате термобарического спекания такого порошка в диапазоне давлений 1,0–2,5 ГПа на его основе формируется компактный алмазный композиционный материал, состоящий из наноструктурных зерен размером 0,2–0,5 мкм. Механический размол синтезированных компактов позволяет получить поликристаллический алмазный микропорошок с размером частиц до 50 мкм, характеризуемый субмикро- и нанокристаллической структурой.

ЛИТЕРАТУРА

1. **Богатырева Г.П., Гриценко Э.И., Гурвич Р.А.** Инструменты из сверхтвердых материалов. М.: Машиностроение. 2005. 555 с.
2. **Витязь П.А., Грицук В.Д., Сенють В.Т.** Синтез и применение сверхтвердых материалов. Минск: Белорусская наука. 2005. 359 с.
3. **Шульженко А.А., Воронин Г.А., Осипов А.С.** Патент РФ № 1729086. 1995.
4. **Витязь П.А., Жорник В.И., Ильющенко А.Ф. и др.** Наноалмазы детонационного синтеза: получение и применение. Минск: Беларус. навука. 2013. 381 с.
5. **Vul′ A.Ya.** Characterization and physical properties of UNCD particles // Ultrananocrystalline diamond: synthesis, properties and applications. NY: William Andrew Publishing. 2006. P. 379–404.
6. **Сенють В.Т.** Вестник ПГУ. Серия В. Промышленность. Прикладные науки. Машиноведение и машиностроение. 2014. № 3. С. 43–52.
7. **Ковалевский В.Н., Гордеев С.К., Корчагина С.Б. и др.** Огнеупоры и техническая керамика. 2005. № 5. С. 8–14.

СВОЙСТВА КАРБИДОВ В ТВЕРДОМ И ЖИДКОМ СОСТОЯНИИ (ОТ 2000 ДО 6000 К)

Середкин Н.Н.[1], Онуфриев С.В.[2], Савватимский А.И.[2], Мубояджян С.А.[3], Евдокимов С.А.[3]

[1]Национальный исследовательский ядерный университет «МИФИ», Москва
[2]Объединенный институт высоких температур РАН, Москва
[3]Всероссийский научно-исследовательский институт авиационных материалов, Москва

nikser12@yandex.ru

Известно, что наиболее тугоплавким веществом является графит. Основные результаты измерения высокотемпературных свойств углерода, как последних лет, так и прежних, начиная с 1911 г., изложены в [1, 2]. Эксперименты с графитом марки HOPG показали, что температура плавления графита составляет 4850 ± 50 К, и что плавление графита возможно только при давлении выше 120 атмосфер. Поэтому изучаются тугоплавкие соединения на основе карбидов и нитридов.

Результаты исследования свойства тугоплавких карбидов в наиболее широком диапазоне температур, важны как для авиации (покрытия газотурбинных трактов и сопел ракет), так и для атомной энергетики, так как ядерное топливо в виде сферических микро-твэлов покрывается защитными слоями карбидов и графита.

Нашей задачей является исследование теплофизических свойств графита и тугоплавких соединений (карбидов, нитридов) в наиболее широком диапазоне температур, начиная от 2000 К и до нескольких тысяч градусов, практически до 6000 К. Наиболее высокую температуру плавления среди изученных нами Zrc, ZrN и TaC показал TaC (4100 К).

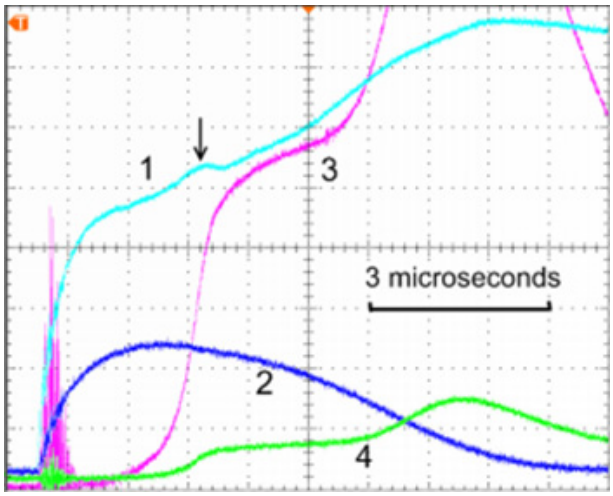


Рис. 1. Осциллограммы опыта с импульсным нагревом нитрида циркония:
1 – напряжение; 2 – импульс тока;
3 – излучение из клиновидной модели черного тела на длине волны 856 нм (высокая чувствительность);
4 – то же самое излучение (низкая чувствительность)

Метод исследования свойств в данной работе – быстрый нагрев (5–8 микросекунд) импульсом электрического тока, что позволило определить объемные теплофизические свойства сплава (электросопротивление, теплоемкость и введенная (джоулевая) энергия) до высоких температур. Температура измерялась при значении излучательной способности $\varepsilon = 0{,}6$. Краткий обзор работ по микросекундному нагреву веществ однократным импульсом электрического тока и получению высокотемпературных свойств опубликован в [3].

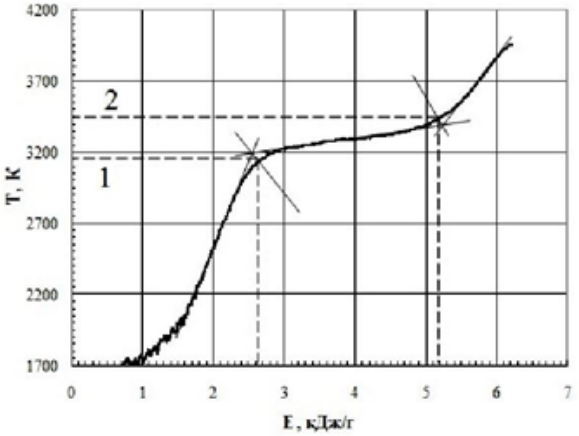


Рис. 2. Определение температур в зависимости от введенной энергии

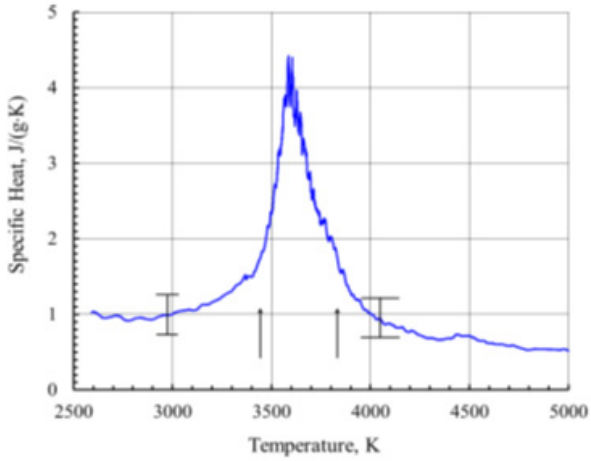


Рис. 3. Удельная теплоемкость для образцов ZrC

Быстрый микросекундный нагрев проводящих материалов током не приводит к «перегреву» в точке плавления: температура плавления остается равновесной. Однако обнаружено, что перед началом плавления теплоемкость круто возрастает как для графитов и металлов, так и для карбидов и нитридов. Данное явление интерпретируется, как образование неравновесных точечных дефектов Френкеля при быстром нагреве, на образование которых идет дополнительная энергия.

Такой же эффект повышенной теплоемкости (за 200–300 К до начала плавления) наблюдался нами ранее и для металлов, причем температура плавления оставалась неизменной и равной равновесному значению [4]. После плавления наблюдается релаксация теплоемкости за короткое время. Объяснить наблюдаемый эффект увеличением концентрации равновесных вакансий не удается, т. к. равновесные вакансии по Шоттки не успевают диффундировать с поверхности зерен в их глубину за ~10^{-6} секунды. Для плавления любого вещества образование дефектов необходимо для обеспечения потери дальнего порядка, и в случае недостатка вакансий появляются парные дефекты Френкеля [5, 6]. Образование парных дефектов сопровождается дополнительной затратой энергии, при этом температура плавления графита остается неизменной 4800–4900 К (если не иметь в виду ее рост за счет высокого давления).

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (грант № 17-19-01099).

ЛИТЕРАТУРА

1. **Савватимский А.И.** Плавление графита и свойства жидкого углерода. М.: Физматкнига. 2014. 257 с.
2. **Savvatimskiy A.I.** Carbon at High Temperatures. Series in Materials Science. 2015. V. 134. 246 p.
3. **Савватимский А.И., Онуфриев С.В.** Ядерная физика и инжиниринг. 2015. Т. 6. № 11–12. С. 622–642.
4. **Onufriev S.V., Savvatimskiy A.I., Kondratyev A.M.** High Temperatures-High Pressures. 2014. V. 43. N 2–3. P. 217.
5. **Frenkel Ya.I.** Kinetic Theory of Liquids. Clarendon Press, Oxford. 1946.
6. **Frenkel Ya.I.** Introduction to the Theory of Metals, 4th ed. Leningrad: Nauka. 1972 (in Russian).

ИССЛЕДОВАНИЕ СВОЙСТВ ПОКРЫТИЙ НА ОСНОВЕ АЛЮМИНИЯ, УПРОЧНЕННОГО УГЛЕРОДНЫМИ НАНОВОЛОКНАМИ, ПОЛУЧЕННЫХ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ МЕТОДА ХОЛОДНОГО ГАЗОДИНАМИЧЕСКОГО НАПЫЛЕНИЯ

Скворцова А.Н.[1], Толочко О.В.[2], Бобкова Т.И.[1], Кольцова Т.С.[2], Старицин М.В.[1]

[1]НИЦ «Курчатовский институт» – ЦНИИ КМ «Прометей», Санкт-Петербург
[2]Санкт-Петербургский политехнический университет Петра Великого, Санкт-Петербург

[1]npk3@crism.ru
[2]annelet@yandex.ru

Развитие и доступность качественных и высокопрочных углеродных волокон в конце 1970-х годов послужили толчком для исследования композитов из углеродного волокна, о чем свидетельствует быстрый рост количества публикаций в 1980-х годах. Были разработаны композиты с металлической матрицей, содержащие частицы, а также армирующие волокна, обладающие высокотемпературной способностью, высокой теплопроводностью, низким коэффициентом теплового расширения и высокой удельной жесткостью и прочностью. Они уже находят применение в современных автомобилях, космических антеннах, интегральных схемах, авиационных тормозах, спортивных товарах, таких как теннисные ракетки и бейсбольные биты.

Углеродные нановолокна были получены методом газофазного синтеза путем осаждения непосредственно на поверхность алюминиевого порошка [1].

Для нанесения покрытий использовался метод холодного газодинамического напыления (ХГДН) [2]. Метод ХГДН основан на эффекте образования прочного металлического слоя при набегании двухфазного (твердое тело – газ) сверхзвукового потока на поверхность. Температура нагрева воздуха при ХГДН составляла от 400 °С до 500 °С при скорости воздушного потока от 600 м/с до 650 м/с соответственно [3–5]. Характерные микрофотографии шлифа покрытия, полученного с использованием метода ХГДН представлены на рисунке.



Рис. СЭМ изображения поверхности покрытий, полученных с помощью метода ХГДН

В работе проводились исследования покрытий на модуль упругости и микротвердости с помощью сканирующего атомно-силового нанотвердомера НаноСкан-3D. Данный исследовательский комплекс НаноСкан-3D сочетает в себе функции твердомера и сканирующего зондового микроскопа [6].

Экспериментально установлено, что формирование композиционных порошков на основе матрицы алюминия с 1 масс. % УНВ, позволяет при напылении методом ХГДН формировать покрытия с равномерной по сечению микротвердостью и износостойкостью.

Разработанные физические модели и технологические подходы введения углеродных нановолокон перспективны для эффективного использования в тяжело нагруженных узлах трения

судового оборудования и арматуры, элементов корпусных конструкций современного автомобилестроения, элементов систем управления, подвергающихся интенсивным механическим воздействиям, агрессивным химическим реагентам и биоповреждениям. Благодаря своим уникальным физико-химическим свойствам, даже небольшие добавки углеродных нановолокон в различные металлические матрицы позволит значительно улучшить механические, коррозионностойкие свойства.

ЛИТЕРАТУРА

1. **Bakshi S.R., Lahiri D., Agarwal A.** International Materials Reviews. 2010. V. 55. N 1. P. 41.
2. **Bakshi S.R., Singh V., Balani K. et al.** Surface & Coatings Technology. 2008. V. 202. P. 5162–5169.
3. **Бобкова Т.И., Деев А.А., Быстров Р.Ю., Фармаковский Б.В.** Металлообработка. 2012. № 5–6. С. 45–49.
4. **Laha T., Agarwal A.** Mater. Sci. Eng. A. 2008. V. 480. P. 323–332.
5. **Zhang D., Shipway P.H., McCartney D.G.** J.Therm. Spray Technol. 2005. V. 14. P. 109–116.
6. **Гоголинский К.В., Львова Н.А., Усеинов А.С.** Завод. Лаборатория. Диагностика материалов. 2007. Т. 73. № 6. С. 28–36.

ЛОКАЛЬНОЕ ФТОРИРОВАНИЕ ГРАФЕНА

Скокан Е.В., Чилингаров Н.С., Жиров М.С.

Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, Москва

skokan@mail.ru

Одной из основных проблем создания элементной базы наноэлектроники на основе графена является обеспечение возможности формирования на графеновых листах областей с высоким омическим сопротивлением в заданных геометрических границах. Уже в ранних исследованиях группы Гейма–Новосёлова было показано, что необходимые значения сопротивления могут быть достигнуты переводом графеновых областей во фторированное состояние – фторграфен. Таким образом, решение проблемы заключается в поиске способа локального фторирования графена в заданных геометрических границах. Известные до настоящего времени подходы не предполагают избирательного фторирования на определённых участках поверхности графенового листа.

В нашей работе для геометрически селективного фторирования был использован открытый нами эффект стока атомарного фтора от фторагента (с понижением степени фторирования переходного или редкоземельного металла) по поверхности металла (конкретно – Pt) к объекту, обладающему большим сродством к фтору.

Для достижения этой цели три задачи: 1) разработка, изготовление, и апробация установки для CVD-синтеза графена на медной подложке; 2) поиск оптимального способа формирования реплик твёрдого фторирующего реагента на металлическом носителе; 3) поиск оптимального способа локального твердофазного фторирования графена.

1. Сконструирована, собрана, и внедрена в эксплуатацию установка для CVD-синтеза графеновых листов при атмосферном давлении. Реализован способ формирования графена на медной подложке при термическом разложении метана на её поверхности. Установка представляет собой реактор проточного типа, состоящий из кварцевой трубы, средняя часть которой нагревается электрической печью сопротивления до температуры T = 1050 °C. Величины потоков поступающих в реактор газовых смесей {Ar + H_2, 2.5 %} и {Ar + CH_4, 0.1 %} таковы, что соотношение концентраций H_2 и CH_4 в реакторе составляет 300. В ходе CVD-синтеза на поверхности медных подложек, размещённых в медном экране в средней части реактора, формируется графеновая структура. Анализ морфологии и состава слоя графена осуществлялся методами СЭМ/ЭДМА (сканирующая электронная микроскопия, совмещённая с энергодисперсионным микроанализом) и КР-спектроскопии. В итоге, найдены условия формирования графена на всей поверхности медной подложки, причём в отдельных областях однослойного и двухслойного графена.

2. Для формирования реплик твёрдого фторирующего реагента выбраны тетрафториды платины и церия. Реплики CeF_4 и PtF_4 формировались на поверхности платины (носитель) с использованием обнаруженного ранее и подтверждённого в экспериментальных исследованиях в рамках настоящего проекта эффекта перемещения адсорбированного атомарного фтора, $F_{адс}$, за счёт поверхностной диффузии. Для получения реплик использовались комбинированные Pt/Ni-пластины. Реплика CeF_4 формировалась в два этапа: (1-й) образование слоя CeF_3 при T = 873 K в условиях конденсации CeF_4 на поверхность платины и оттока атомов $F_{адс}$ к восстановителю (Ni); (2-й) газофазное фторирование CeF_3 до CeF_4 при T = 623 K атомарным фтором. Реплика PtF_4 формировалась в один этап при T = 623 K в условиях газофазного фторирования атомарным фтором за счёт притока атомов $F_{адс}$ на поверхность платины с поверхности профторированного никеля (NiF_2/Ni). Морфология, толщина слоя и состав реплик контролировались методами СЭМ/ЭДМА.

3. Для локального твердофазного фторирования графена сконструирован специальный фиксатор, обеспечивающий надёжный контакт реплики твёрдого фторагента с графеновым слоем, сформированным на плоской медной подложке методом CVD. В наших экспериментах контакт

достигался за счёт использования специальной формы носителя с репликой – полуцилиндр с радиусом кривизны ~0,15 мм. Фторирование проводилось в эффузионной ячейке при постепенном подъёме температуры и масс-спектральном контроле состава газовой фазы. Пороговая температура фторирования, отвечающая началу перехода в газовую фазу простых летучих продуктов реакции (фторуглеродов, например, CF_4) определялась по появлению в масс-спектре сигнала осколочных ионов CF_3^+. Идентификация областей локального фторирования, а также их границы определялись методами СЭМ/ЭДМА и КР-спектроскопии. При ширине областей локального фторирования ~10 мкм размер границы с областью чистого графенового слоя не превышал 200 нм. Таким образом, предложенный способ позволяет получать контрастные области фторированного графена, размеры и форма которых определяются геометрией контакта «реплика фторагента-графен».

ПЕРКОЛЯЦИОННЫЕ СТРУКТУРЫ НАНОГРАФИТОВ И ТОНКИЕ ПЛЕНОЧНЫЕ СТРУКТУРЫ ИХ КОМПОЗИТОВ: СТРОЕНИЕ И СВОЙСТВА

Скрыльник П.Г., Зиатдинов А.М.

Институт химии ДВО РАН, Владивосток

skrylnik@ich.dvo.ru, ziatdinov@ich.dvo.ru

Физические свойства функциональных материалов определяются природой атомов, входящих в их состав и характером их взаимодействия между собой. Это ограничивает достижимые характеристики материала. В то же время, возможна организация материала таким образом, чтобы обеспечить взаимодействие не отдельных атомов, а их больших групп, формирующих отдельные фазы. Подобная структурная организация реализуется, например, в композиционных материалах, в которых наполнителем служат наночастицы. В частности, добавление нанографитов в различные матрицы в качестве наполнителя может не только существенно изменить присущие им свойства, но и привести к формированию материала с качественно новыми характеристиками [1–8].

Так, включение нанографитов в материалы с изменяющейся фазой улучшает их теплопроводность, что важно для технологии хранения энергии с использованием этих материалов [7]. Небольшие добавки нанографитов в препреги углерод-углеродных композитов (<1.5 % массовой доли) улучшают их механические свойства на десятки процентов [2]. Функционализация мезопористой углеродной пены нанографитами улучшает электропроводность её перколяционной сетки и превращает её в композиционный электродный материал, перспективный для применения в двухслойных конденсаторах и литий-ионных батареях [5]. Включение нанографитовых частиц в композиты $BaTiO_3$/поливинилдифторид существенно увеличивает их диэлектрическую проницаемость, что делает их перспективными объектами для использования в качестве гибких конденсаторов и преобразователей [8]. Покрытый тонкой пленкой железа и никеля нанографит, поверхность которого перед соосаждением металлов функционализируется кислотой, эффективно абсорбирует микроволновое поле в диапазоне от 300 МГц до 1.5 ГГц, благодаря чему он представляет интерес для различных оборонных приложений [3]. Использование композитных пленок на основе полианилина и нанографита в качестве противоэлектрода для сенсибилизированных красителем солнечных элементов обеспечивает эффективность преобразования энергии, практически совпадающую с аналогичными ячейками с противоэлектродом из платины [4]. Добавление нанографита в качестве наполнителя при изготовлении гибридных нанокомпозитов (стекловолокно–эпоксидная смола) увеличивает их ударопрочность при небольшом весе, что важно для материалов, применяемых для баллистической защиты [1]. Композит полиизопрена и нанографитов является перспективным материалом для конструирования мультисенсоров [6].

Нами, в рамках работ, направленных на поиск новых областей применения нанографитов были разработаны и реализованы методы выращивания под давлением на различных подложках тонких нанокомпозитных пленок, сформированных *in situ* полимеризацией смол в присутствии армирующих агломератов нанографитов, очищенных от естественных ферромагнитных примесей (рис. 1а, б) [9]. Набором физических методов мы изучили строение и свойства этих пленок, в том числе методом электронного спинового резонанса (рис. 1в, кривые в1–в3), определили критические концентрации наполнителя, при которых в них формируются электрически связанные (перколяционные) структуры нанографитов (совершается перколяционный фазовый переход металл-изолятор) и установили формы проявления перколяционных кластеров в данных исследований пленок. Были обнаружены влияние краевых π-электронных состояний (топологических нулевых мод) нанографитов на свойства перколяционных структур и электропроводность пленок. Рассмотрены возможность и условия объединения нанографитов с

краевыми спин-поляризованными состояниями в магнитно-связанные перколяционные структуры. Полученные результаты убедили нас в необходимости дальнейшего развития работ, нацеленных на получение композитов с перколяционными сетками производных графена с топологическими нулевыми модами, проявляющих уникальные свойства элементов сетки (топологически защищенную квантованную проводимость, сверхпроводимость, ферромагнетизм и др.).

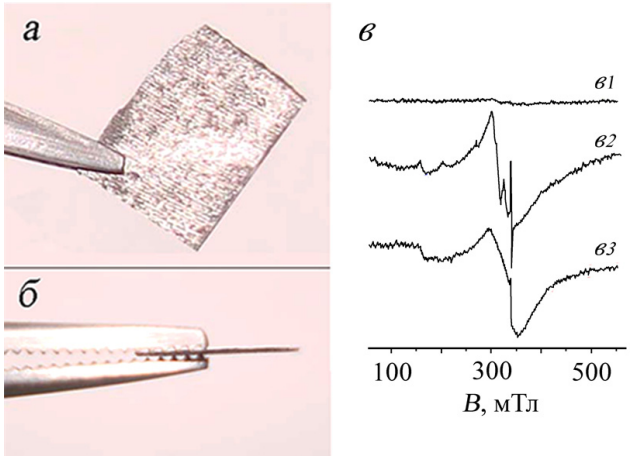


Рис. 1. Нанокомпозитная пленка толщиной 0,005 см, сформированная *in situ* полимеризацией эпоксидной смолы в присутствии армирующих нанографитов под давлением:
а и б – соответственно снимки пленки перпендикулярно и параллельно ее плоскости;
спектры ЭПР (в): исходной смолы (кривая *в1*),
нанокомпозитной пленки с содержанием наполнителя 0,16 % масс. (кривая *в2*) и 1,6 % масс. (кривая *в3*)

ЛИТЕРАТУРА

1. **Avila A.F., Neto A.S., Nascimento H.** Int. J. of impact engineering. 2011. V. 38. N 8–9. P. 669–676.
2. **Bansal D., Pillay S., Vaidya U.** Carbon. 2013. V. 55. P. 233–244.
3. **Bhattachryya A., Joshi M.** Int. J. Nanosci. 2011. V. 10. N 04n05. P. 1125–1130.
4. **Huang K.C., Huang J.H., Wu C.H. et al.** J. Mater. Chem. 2011. V. 21. N 28. P. 10384–10389.
5. **Jo C., An S., Kim Y. et al.** Phys. Chem. Chem. Phys. 2012. V. 14. N 16. P. 5695–5704.
6. **Knite M., Zavickis J., Šakale G. et al.** Advanced smart polymer/nanographite composites for environmental pollution control. In: Green Design, Materials and Manufacturing Processes: Proceedings of the 2nd International Conference on Sustainable Intelligent Manufacturing (SIM 2013). Ferreira T. (ed.). London: Taylor & Francis Group. 2013. P. 587–592.
7. **Li M.** Appl. Energy. 2013. V. 106. P. 25–30.
8. **Li Y., Li R.K.Y., Tjong S.C.** Dielectric properties of binary $BaTiO_3$ /PVDF and graphite doped GN/$BaTiO_3$/PVDF nanocomposites // 3rd International Nanoelectronics Conference (INEC 2010). Hong Kong, PRC. 2010. P. 680–681.
9. **Скрыльник П.Г. Зиатдинов А.М.** Композиты нанографитов и их пленочные структуры // Сб. тез. докл. 10-ой Междунар. конф. «Углерод: фундаментальные проблемы науки, материаловедение, технология». М.: ТИСНУМ. 2016. С. 406–407.

УГЛЕРОДНЫЕ КОМПОЗИЦИОННЫЕ НАНОВОЛОКОННЫЕ МАТЕРИАЛЫ, ПОЛУЧЕННЫЕ МЕТОДОМ ЭЛЕКТРОСПИННИНГА, ДЛЯ ГАЗОДИФФУЗИОННЫХ ЭЛЕКТРОДОВ ТОПЛИВНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ

Скупов К.М.[1], Пономарев И.И.[1], Наумкин А.В.[1], Жигалина О.М.[2, 3], Разоренов Д.Ю.[1], Басу В.Г.[2, 4], Волкова Ю.А.[1], Пономарев Ив.И.[1], Букалов С.С.[1], Вольфкович Ю.М.[5], Сосенкин В.Е.[5]

[1]Институт элементоорганических соединений РАН им. А.Н. Несмеянова, Москва
[2]Институт кристаллографии им. А.В. Шубникова Федерального научно-исследовательского центра «Кристаллография и фотоника» РАН, Москва
[3]Московский государственный технический университет им. Н.Э. Баумана, Москва
[4]Национальный исследовательский центр «Курчатовский институт», Москва
[5]Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина РАН, Москва

kskupov@gmail.com

Альтернативная энергетика в перспективах своего развития направлена на решение проблем, связанных с изменением климата, глобальным потеплением, загрязнением окружающей среды и исчерпанием природного углеводородного топлива. Совершенствование различных видов топливных элементов вносит существенный вклад в развитие альтернативной энергетики, в частности, водородной энергетики. Весьма перспективными представляются высокотемпературные топливные элементы на полимерной протонообменной полибензимидазольной мембране (ВТ-ПОМТЭ), где в качестве мембраны используется полимерно-электролитный комплекс полибензимидазол – фосфорная кислота. Данный тип топливного элемента предназначен для работы при 150–200 °С, что, в отличие от низкотемпературных, не требует использования высокоочищенного водорода (99,999 %) и позволяет работать, например, с риформинговым водородом, загрязненным CO. Рабочий интервал температур ВТ-ПОМТЭ существенно ниже температур работы твердооксидных топливных элементов (>600 °С), что потенциально расширяет области их использования.

В настоящее время платина, нанесенная на сажу, является основным типом электрокатализатора для ВТ-ПОМТЭ, что приводит к ограничению его работоспособности ввиду электрохимической деструкции сажи в условиях высокой температуры и кислотной среды. Замена сажи на кинетически более устойчивые и структурно упорядоченные материалы, такие как углеродные нанотрубки, фуллерены или углеродные нановолокна, должна привести к повышению длительной работоспособности каталитических слоев и частичному преодолению данной проблемы [1].

В представляемой работе в качестве носителя электрокатализатора предлагается использовать нетканые углеродные нановолоконные материалы (маты), полученные электроспиннингом полиакрилонитрила или различных гетероциклических полимеров с последующими стабилизацией (окислением) на воздухе (250–350 °С) и пиролизом (900–1000 °С) в вакууме. Композиционные электроды могут быть созданы в случае добавления солей металлов (например, циркония или никеля) в электроспиннинговый раствор полимера. С помощью электронной микроскопии было показано, что в процессе пиролиза нановолоконная структура мата сохраняется [2]. Вышеупомянутые углеродные материалы являются макропористыми, достаточно прочными, целостными нановолоконными матами, пригодными к нанесению электрокатализатора платины для использования в качестве газодиффузионных электродов (как анода, так и катода) ВТ-ПОМТЭ [3, 4].

Углеродные нановолоконные материалы и электроды с нанесенной платиной охарактеризованы с помощью просвечивающей и сканирующей электронной микроскопии, рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии, спектроскопии комбинационного рассеяния. Исследованы их электропроводность, элементный анализ и удельная поверхность (метод

эталонной контактной порометрии). Помимо полиакрилонитрила, в качестве исходных полимеров для получения электроспиннинговых нановолоконных матов использовались другие гетероциклические полимеры (потенциально способные улучшать графитизацию при пиролизе за счет наличия гетероциклов), а именно, мета-полибензимидазол, полимер с внутренней микропористостью («PIM-1»), поли(N-фениленбензимидазол) [5].

Для созданных в ходе работы новых платинированных углеродных нановолоконных газодиффузионных электродов были собраны мембранно-электродные блоки и получены их поляризационные кривые, а также кривые спектроскопии электрохимического импеданса в режиме работы ВТ-ПОМТЭ.

Анализ полученных результатов позволяет говорить о существенном приближении характеристик работы предлагаемого мембранно-электродного блока на основе платинированных углеродных электроспиннинговых нановолоконных материалов к электрохимическим показателям коммерческого мембранно-электродного блока Celtec® P1000 с электродами на основе сажи Vulcan® XC72.

Работа выполнена при поддержке Российского научного фонда (грант № 18-13-00421).

ЛИТЕРАТУРА

1. **Li Q., Aili D., Hjuler H.A. et al.** High Temperature Polymer Electrolyte Membrane Fuel Cells: Approaches, Status and Perspectives. Cham, Heidelberg, New York, Dordrecht, London: Springer. 2016. 545 p.
2. **Zhigalina V.G., Zhigalina O.M., Ponomarev I.I. et al.** CrystEngComm. 2017. V. 19. P. 3792–3800.
3. **Ponomarev I.I., Skupov K.M., Razorenov D.Y. et al.** Russ. J. Electrochem. 2016. V. 52. P. 735–739.
4. **Skupov K.M., Ponomarev I.I., Razorenov D.Yu. et al.** Russ. J. Electrochem. 2017. V. 53. P. 728–733.
5. **Skupov K.M., Ponomarev I.I., Razorenov D.Y. et al.** Macromol. Symp. 2017. V. 375. P. 1600188 (6 pp).

СИНТЕЗ УДА ДЛЯ МОДИФИКАЦИИ ЭНЕРГОНАСЫЩЕННОГО ГЕТЕРОГЕННОГО КОМПОЗИЦИОННОГО МАТЕРИАЛА

Смирнов Г.В.[3], Ильющенко А.Ф.[1, 2], Кривонос О.К.[1], Петюшик Е.Е.[1]

[1]Государственное научно-производственное объединение порошковой металлургии, Минск, Беларусь
[2]Институт порошковой металлургии, Минск, Беларусь
[3]Обособленное хозрасчетное структурное подразделение «Научно-исследовательский институт импульсных процессов с опытным производством», Минск, Беларусь

lab414@mail.ru

Введение. Энергонасыщенные гетерогенные композиционные материалы (ГКМ) являются источниками энергии целого ряда технических систем, работающих на основе использования реактивной тяги, создаваемой в процессе контролируемого горения материала этого класса. В зависимости от особенностей технологии изготовления ГКМ и требуемых характеристик в его состав могут вводиться энергетические и технологические добавки, пластификаторы, стабилизаторы и антиоксиданты, которые в настоящее время представлены широким набором химических веществ и соединений [1].

Постановка задачи исследования. В целях повышения эксплуатационных характеристик ГКМ в его состав в качестве энергетической добавки вводят мелкодисперсные порошки высокоэнергетических металлов, их сплавов, гидридов или боридов, а также цикличные нитрамины (например, 1,3,5-тринитро-1,3,5-триазациклогексан $(CH_2)_3N_3(NO_2)_3$ или 1,3,5,7-тетранитро-1,3,5,7-тетраазациклооктан $(CH_2)_4N_4(NO_2)_4$) или другие высокоэнергетические вещества [2]. Наряду с традиционными подходами ряд производителей ГКМ для повышения удельного импульса и получения безметальных композиционных составов используют наноразмерные алмазы.

Вопрос модифицирования ГКМ УДА исследован в ЗАО «Петровский научный центр «ФУГАС» (г. Москва) [3]. В ходе проведенного исследования изучена целесообразность введения в состав ГКМ ультрадисперсных алмазов (УДА) и предложены базовые составы композиционного материала. В развитие этой гипотезы в [4] подтвержден прирост энергетических и эксплуатационных характеристик ГКМ за счет введения в его состав УДА.

Востребованность УДА, как элементов ГКМ, обусловливает необходимость разработки достаточно недорогой технологии их получения. В качестве такой технологии можно рассматривать процесс их получения методом детонационного синтеза из взрывчатого вещества, получаемого в ходе промышленной утилизации боеприпасов.

Исследовательская часть. На сегодняшний день в Государственном научно-производственном объединении (г. Минск, Беларусь) накоплен значительный опыт по утилизации боеприпасов тротил-гексогенового наполнения. Для решения этой задачи создано два предприятия, осуществляющих промышленную утилизацию боеприпасов с истекшим сроком хранения. Разработаны оснастка и оборудование для переработки боеприпасов тротил-гексогенового наполнения и получения наиболее оптимальной их композиции.

Получаемая в ходе утилизации тротил-гексогеновая взрывчатка используется для синтеза УДА. Для решения этой задачи в ОХП «Научно-исследовательский институт импульсных процессов с опытным производством» ГНУ «Институт порошковой металлургии» создан участок детонационного синтеза (рис. 1). По итогам исследования детонационных и энергетических характеристик составов, особенностей процессов детонационного синтеза, разработаны рекомендации по переработке утилизируемого сырья в качестве продуктов для получения алмазосодержащей шихты, разработаны технологии «сухого» и «мокрого» синтеза.



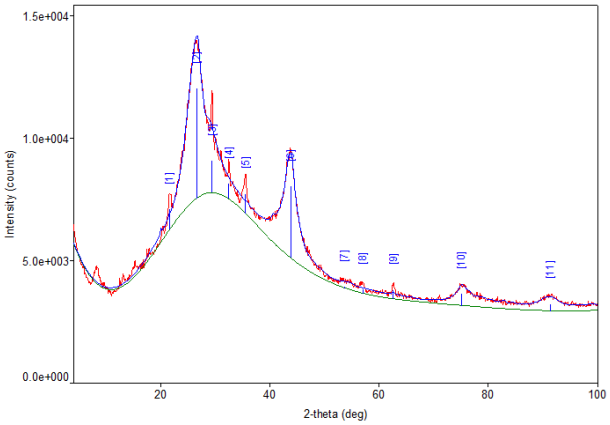
Рис. 1. Вид участка детонационного синтеза УДА

Созданное производство по синтезу УДА в Республике Беларусь включает полный технологический цикл детонационного («сухого») синтеза в ГНПО порошковой металлургии, химической очистки, дополнительной и глубокой очистки и модифицирования свойств алмазной поверхности в ООО «СИНТА».

Детонационный синтез алмазов осуществляется в специализированных взрывных камерах объемом 20 м^3 с внутренним слоем из коррозионностойкого сплава, рассчитанных на подрыв заряда до 2 кг, системы каталитической очистки шихты и сушки продукта. Эвакуация шихты из камер производится после серии взрывов.

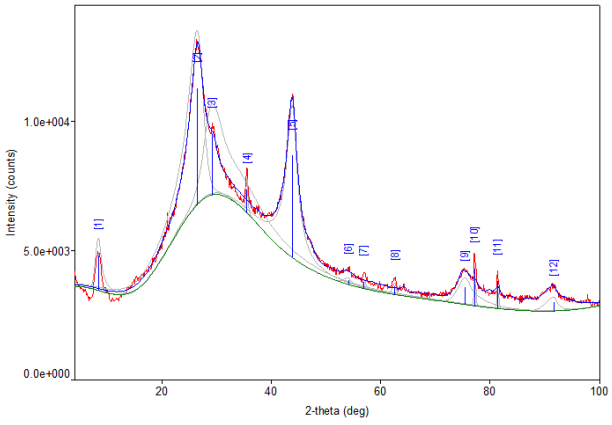
Отработанная технология детонационного синтеза обеспечивает выход УДА в шихте более 50 %. В целях подтверждения заявленных характеристик осуществлялся забор проб после серии подрывов конверсионного взрывчатого вещества (TNT/RDX – 30/70), полученного после промышленной утилизации противотанковых авиационных бомб, и сейсмического заряда ЗС – 70И (TNT/RDX – 50/50). Исследования отобранных проб проводились в испытательном центре ГНУ «Институт порошковой металлургии» на рентгеновском дифрактометре «Ultima IV» фирмы «Rigaku». Результаты исследования (фазовый состав) представлены на рис. 2.

TNT/RDX – 30/70



Алмаз (Diamond, syn) – 71 %;
Графит (Graphite-2H) – 26 %;
Углерод (Carbon) – 3 %

TNT/RDX – 50/50



Алмаз (Diamond, syn) – 64 %;
Графит (Graphite-2H) – 18 %;
Углерод (Carbon) – 18 %

Рис. 2. Результаты проведенных измерений отобранных проб

Проведенные измерения отобранных проб (рис. 2) показали наличие в шихте от 60 до 71 % УДА. В целях отделения УДА от других аллотропных модификаций углерода, содержащихся в шихте, проводится операция химической очистки. Химическая очистка проводится методом баротермического селективного окисления неалмазных форм углерода до газообразных оксидов под действием азотной кислоты. Статистически вся продукция после процесса баротермической очистки соответствует требованиям стандарта. Технические характеристики получаемого продукта после химической очистки приведены в таблице.

Таблица

Характеристики УДА, получаемых после химической очистки

Наименование показателей	Единица измерения	Величина показателя образца
Зольность	%	не более 1,1
Влажность	%	не более 4
Размер поликристаллов (агрегатов)	мкм	40–63 – 25 %; 63–100 – 30 %; более 100 – остальное
Вариативность поверхностного заряда (ξ потенциал)	мВ	минус 50 – минус 70
Насыпная плотность	г/см^3	0,116–0,124
Пикнометрическая плотность	г/см^3	3,1–3,2
Удельная площадь поверхности	м^2/г	250–450
Температура начала окисления на воздухе	°С	450
Функциональный состав поверхности		-COOH, -CHx, -C6Hx, -NH, -C-N, -C=N, -C-OH, -C=C-, -ONO, -ONO2

Проведенные измерения практического выхода ДНА после химической очистки показывают некоторые отклонения (до 20 %) от значений, полученных в результате измерений на рентгеновском дифрактометре. Практический выход ДНА после химической очистки составляет, как правило, около 50 % для взрывчатого вещества типа TNT/RDX – 50/50.

В целях увеличения практического выхода УДА в ГНПО порошковой металлургии отработана технология «мокрого» синтеза, которая, как показала практика, позволяет увеличить выход шихты и алмазов в шихте до 60–65 % с гарантированной размерностью кристаллов 4–8 нм. В тоже время в процессе «мокрого» синтеза возможно появление более крупных кристаллов или прочных поликристаллов из-за увеличения времени воздействия высокого давления в зоне активности. С учетом этих особенностей технология «мокрого» синтеза требует проведения дальнейших исследований.

Выводы. Созданное в ГНПО порошковой металлургии производство обеспечивает проведение синтеза УДА для поставок его в качестве модификатора ГКМ. В тоже время при кажущемся приросте эксплуатационных свойств, модифицирование ГКМ за счет введения УДА, по-прежнему остается лабораторным (достаточно экзотическим) явлением. Основной причиной этому является недостаточная обоснованность и научная проработанность происходящих процессов при эксплуатации модифицированного ГКМ. Данное обстоятельство обусловливает необходимость проведения дальнейших исследований свойств модифицированного ГКМ, в том числе проведения его стендовых и натурных испытаний. Итогом этих исследований может стать промышленная технология изготовления ГКМ, имеющего в своем составе УДА.

Наряду с модифицированием ГКМ перспективно использование УДА в составе других конденсированных систем, угле- и стеклопластиковых композиционных материалов, прочих полимерных композиций. Это может существенно улучшить их характеристики, обеспечив потребности аэрокосмической отрасли в новых энергонасыщенных и конструкционных материалах.

Решение этих научных задач создаст основы для дальнейшего развития производств по детонационному синтезу УДА из промышленных взрывчатых веществ, получаемых в ходе утилизации боеприпасов.

ЛИТЕРАТУРА

1. **Талавар М.Б., Сивабалан Р., Аннияпан М. и др.** Физика горения и взрыва. 2007. Т. 43. № 1. С. 72–85.
2. **Аликин В.Н. и др.** Твердые топлива реактивных двигателей Топлива. Заряды. Двигатели. Т. 4. М.: Машиностроение. 2011. 380 с.
3. **Горбачев В.А., Убей-Волк Е.Ю., Шевченко Н.В., Голубев А.А.** Изв. вузов. Химия и химическая технология. 2016. Т. 59. Вып. 8. С. 96–100.
4. **Горбачев В.А., Горбачев О.В.** Инженерные методы расчета энергомассовых характеристик и формирования оптимальных составов безметальных смесевых твердых ракетных топлив и взрывчатых веществ. М.: ООО «Сам Полиграфист». 2017. 548 с.

КОМПОЗИЦИОННЫЕ ПЛЕНКИ НА ОСНОВЕ ПОЛИВИНИЛОВОГО СПИРТА И ДЕТОНАЦИОННЫХ НАНОАЛМАЗОВ С МОДИФИЦИРОВАННОЙ ПОВЕРХНОСТЬЮ

Соболева О.А., Породенко Е.В., Чернышева М.Г., Коробков В.И., Мясников И.Ю., Бадун Г.А.

Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, Москва

Oxana_Soboleva@mail.ru

Наноалмазы детонационного синтеза (ДНА) обладают такими ценными свойствами как малым размером частиц, наличием химически стабильного ядра и высоко реакционно-способной оболочки (что открывает широкие перспективы для функционализации поверхности), биосовместимостью, коммерческой доступностью. Перечисленные свойства делают наноалмазы весьма ценными в качестве наполнителя в полимерные материалы. Основная цель, которая достигается введением наполнителя – увеличение прочностных свойств полимерных материалов при небольшом содержании добавки. Композиционные материалы на основе ДНА и полимеров разного типа (эпоксидная смола, полисульфон, полиакрилонитрил, фторэластомеры, поливиниловый спирт и др.) обладают заметно большим модулем упругости и прочностью по сравнению с материалом в отсутствие ДНА [1–4]. Помимо изменения механических свойств, добавки наночастиц могут привести к изменению свойств поверхности композиционного материала за счет концентрирования наночастиц в поверхностном слое пленки и изменения вследствие этого геометрии и химического состава поверхности. Цель работы заключалась в выявлении влияния модификации поверхности ДНА на механические свойства композиционных пленок на основе поливинилового спирта (ПВС) и на распределение наночастиц в пленках.

В работе использовали ДНА производства НПО «Технолог» (Санкт-Петербург, Россия), которые предварительно окисляли кислородом воздуха при 420 °С в течение двух часов. О наличии функциональных кислотных групп на поверхности ДНА судили по данным методов ИК спектроскопии, титрования и измерения ζ-потенциала частиц в зависимости от pH раствора. Наночастицы модифицировали адсорбционными слоями олеиламина (ОЛА). Получены данные об адсорбции ОЛА на ДНА, проведена характеризация модифицированных наночастиц методами ИК спектроскопии, межфазной тензиометрии, титрования, смачивания. Установлено, что ОЛА адсорбируются необратимо за счет образования ионных пар между карбоксильными группами на поверхности ДНА и аминогруппами ОЛА. Модифицированные частицы имеют гидрофобную поверхность и в водной среде формируют агрегаты.

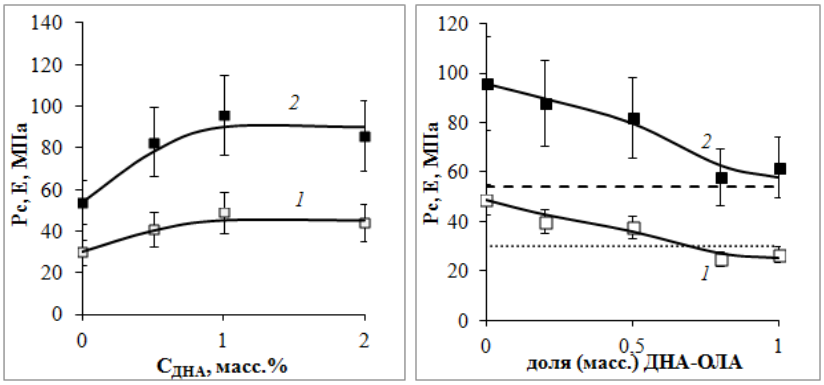
Композиционные пленки на основе ПВС и ДНА формировали из водной дисперсии, полученной ультразвуковым методом. Дисперсию ДНА в водном растворе ПВС высушивали в чашке Петри при 40 °С двое суток (до постоянства массы пленки), вакуумировали и дополнительно выдерживали в сушильном шкафу при 110 °С в течение двух часов. Концентрация ДНА в пленке составляла 0.5, 1 и 2 вес.%. Для изучения влияния модификации поверхности ДНА на механические свойства пленок, в качестве наполнителя использовали смесь исходных ДНА и ДНА, модифицированных ОЛА; массовую долю модифицированных наноалмазов варьировали от 0.2 до 1.0, общая концентрация ДНА составляла 1 %.

Механические свойства композиционных пленок изучали в условиях одноосного растяжения; из деформационных кривых определяли модуль упругости (Е) и прочность на разрыв (Рс) пленок в зависимости от концентрации и состава добавки.

Для изучения поверхностного распределения ДНА в композиционной пленки использовали метод авторадиографии с меченными тритием ДНА. Введение тритиевой метки в ДНА проводили методом термической активации трития согласно методике, описанной в [5]. Пленку, сформированную с использованием меченых тритием ДНА, помещали между двумя авторадиографическими детекторами фирмы Kodak; были получены картины распределения ДНА с обеих сторон пленки. Проводили две серии экспериментов, в которых тритиевую метку

содержали либо исходные, либо модифицированные ДНА (ДНА-ОЛА). После обработки авторадиограмм было рассчитано количество исходных и модифицированных ДНА в поверхностных слоях пленки.

Получено, что с ростом концентрации окисленных ДНА в композиционной пленке модуль Юнга и прочность на разрыв увеличиваются на 80 % и 50 %, соответственно (рис. 1а). С увеличением доли ДНА-ОЛА в композиционной добавке, как модуль упругости, так и прочность снижаются, достигая величин, характерных для пленок в отсутствие добавок (рис. 1б).



а б

Рис. 1. Зависимость модуля упругости (1) и прочности (2) композиционных пленок от концентрации ДНА (а) и от доли ДНА, модифицированных ОЛА (б), пунктирными линиями обозначены величины прочности (- - -) и модуля упругости (·····) в отсутствие ДНА

С помощью метода авторадиографии было установлено, что добавки модифицированных ДНА приводят к неравномерному распределению ДНА по толщине пленки: общее количество ДНА на границе пленка/чашка примерно в 4 раза выше, чем на границе пленка/воздух. Это происходит вследствие усиления агрегирования ДНА в пленке при гидрофобизации поверхности частиц с последующей седиментацией агрегатов. Массовая доля модифицированных ДНА в агрегатах возрастает при увеличении доли ДНА-ОЛА в дисперсии, из которой получали пленку. На границе пленка/воздух в поверхностном слое содержится примерно равное количество исходных и модифицированных наноалмазов, состав слоя практически не меняется при изменении состава исходной дисперсии. Определение поверхностных свойств композиционных пленок методом смачивания показало, что условия смачивания и, соответственно, поверхностная энергия пленок не меняются при добавлении в пленку ПВС как исходных, так и модифицированных ДНА.

Таким образом, добавки окисленных ДНА приводят к заметному упрочнению композиционных пленок. Гидрофобизация поверхности ДНА способствует коагуляции частиц на стадии формирования пленки, седиментации агрегатов и неравномерному распределению наночастиц в пленке, а также ослаблению адгезии наночастиц к полимерной матрице. Все перечисленные факторы приводят к уменьшению прочности композиционного материала.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проект № 16-08-00780).

ЛИТЕРАТУРА

1. **Shakun A., Vuorinen J., Hoikkanen M. et al.** Composites. Part A. 2014. V. 64. P. 49–69.
2. **Mochalin V.N., Gorotsi Yu.** Diamond and Relat. Mat. 2015. V. 58. P. 161–171.
3. **Герасин В.А., Антипов Е.М., Карбушев В.В. и др.** Успехи химии. 2013. Т. 82. № 4. С. 303–332.
4. **Соболева О.А., Породенко Е.В., Сергеев В.Г.** Журн. общей химии. 2017. Вып. 7. С. 1192–1199.
5. **Badun G.A., Chernycheva M.G., Yakovlev R.Yu. et al.** Radiochimica Acta. 2014. V. 102. N 10. P. 941–946.

ЭЛЕКТРОННАЯ СТРУКТУРА И ПРОВОДИМОСТЬ УГЛЕВОДОРОДНЫХ ПЛЕНОК, ПОЛУЧЕННЫХ В ПЛАЗМЕННЫХ РАЗРЯДАХ ТОКАМАКА Т-10

Соколина Г.А.[1], Архипов И.И.[1], Свечников Н.Ю.[2], Грашин С.А.[2]

[1]Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина РАН, Москва
[2]Национальный исследовательский центр «Курчатовский институт», Москва

gasokolina@gmail.com

При эксплуатации отечественных и зарубежных токамаков – термоядерных установок, в которых высокотемпературная водородная (H, D или T) плазма удерживается с помощью сильного магнитного поля и пространственно ограничена графитовыми диафрагмами, происходит образование аморфных углеводородных пленок [1, 2]. Механизм формирования пленок связан с соосаждением продуктов распыления графита в водородной плазме (в основном, это атомы углерода и углеводородных радикалов) и атомов водорода на поверхности внутренних стенок вакуумной камеры токамака.

Образование различных типов углеводородных пленок может приводить к возникновению нежелательных эффектов при работе токамака. Например, осаждение проводящих пленок вызывает короткое замыкание между элементами конструкции камеры, а покрытие металлических поверхностей диэлектрическими пленками способствует накоплению статического заряда, и, как следствие, дугообразованию и срыву плазменного разряда. Несмотря на то, что состав, структура и большинство физико-химических свойств углеводородных пленок, извлеченных из токамаков, подробно изучены, данных по электрофизическим свойствам пленок, которые связаны с электронной структурой, наличием примесей и дефектов не достаточно [1, 3]. При этом следует отметить, что изотопный состав водорода (H, D или T) в пленках не влияет на параметры электронной структуры.

В настоящей работе представлены данные по электропроводности углеводородных пленок, полученных на подложках монокристаллического кремния Si(100) в двух различных режимах работы токамака Т-10 (НИЦ «Курчатовский институт»). Первый (рабочий) режим относится к серии импульсных (примерно, 1 секунда) индукционных высокоэнергетичных разрядов в дейтерии с омическим нагревом в сильном магнитном поле. Второй режим, который служит для очистки стенок камеры токамака от примесей, представляет собой индукционный низкочастотный низкоэнергетичный разряд в дейтерии длительностью несколько часов [4]. В обоих случаях происходит образование углеводородных пленок. В рабочем разряде источником углерода являются в основном графитовые диафрагмы, а в чистящем разряде к ним добавляется распыление углеводородных пленок, уже имеющихся на внутренних элементах вакуумной камеры токамака.

С помощью методов спектрофотометрии и эллипсометрии были определены значения коэффициентов преломления (n) пленок на кремниевых подложках. По величине показателя преломления, пленки, полученные в первом режиме, относятся к так называемым «твердым» ($n = 2.31 \pm 0.02$), а во втором режиме к «мягким» ($n = 1.58 \pm 0.02$) углеводородным пленкам [5].

Для изучения электрических свойств полученных пленок использовался метод измерения температурной зависимости статической проводимости G(T). Зависимость G(T) была измерена в диапазоне температур 300–500 К по двухэлектродной схеме для образцов с электродами из аквадага в сэндвич структуре: пленка-кремниевая подложка. В работе использовался электрометрический усилитель с пределами измерения по току 10^{-4}–10^{-15} А. Для устранения тока утечек эксперименты проводились в вакууме 10^{-3} Тор.

На основании анализа зависимости G(T), были определены значения величин энергии активации проводимости E_a в различных диапазонах температур и получена информация о возможном механизме транспорта носителей заряда в исследуемом материале. Кроме того, в работе представлены важные для интерпретации G(T) данные о зонной структуре пленок, полученные с помощью методов рентгеновской фотоэлектронной (РФЭС) и оже-спектроскопии.

Эти данные позволили оценить ширину запрещенной зоны E_g и соотношение sp^2/sp^3 углеродных состояний в пленках.

На основании проведенных экспериментов установлено, что вольтамперные характеристики (ВАХ) пленок имеют вид типичный для токов ограниченных пространственным зарядом при инжекции носителей заряда в диэлектрик с ловушками, когда линейная зависимость тока от напряжения (омический участок) сменяется степенной зависимостью [6]. Показано, что в исследованном интервале температур, G(T), измеренная на омическом участке ВАХ, определяется двумя значениями энергий активации E_{a1} и E_{a2}. В диапазоне 293–400 К, E_{a1} имеют примерно одинаковые значения для твердых и мягких пленок, а в диапазоне 400–550 К, E_{a2} существенно различаются.

Обнаружено, что величина удельного сопротивления твердых пленок на 2–3 порядка больше, чем у мягких пленок. При этом величина E_g и доля sp^2-состояний углерода ($sp^2 + sp^3 = 100$ %) составляют $E_g = 3{,}12 \pm 0{,}04$ эВ, $sp^2 = 14 \pm 1$ % и $E_g = 2{,}40 \pm 0{,}05$ эВ, $sp^2 = 38 \pm 1$ % для твердых и мягких пленок, соответственно. Таким образом, чем больше величина E_g, тем меньше доля sp^2-состояний и ниже проводимость, что подтверждается данными других работ [7, 8].

РФЭС спектры валентной зоны исследуемых пленок показали присутствие плотности электронных состояний в хвостах валентной зоны и внутризонных состояний, то есть, наличие дефектных и примесных состояний расположенных внутри E_g и вблизи уровня Ферми, которые участвуют в осуществлении проводимости пленок. Кроме того, в твердой пленке обнаружено небольшое количество (менее 0,1 ат.%) оксидов d-металлов (Cr и Mn), которые могли появиться в результате воздействия рабочих разрядов на стенки камеры.

Полученные данные по проводимости G(T) рассматриваются в рамках представлений о зонной структуре разупорядоченных веществ, развитых Робертсоном и Моттом [5, 9]. В них разрешенные зоны с делокализованными состояниями (валентная зона E_v и зона проводимости E_c), как и в кристаллических материалах, разделены запрещенной зоной E_g, в которой из-за разупорядоченности системы возникают локализованные состояния у границ разрешенных зон (хвосты плотности состояний) и локализованные состояния возле уровня Ферми. Поэтому, при обсуждении результатов работы в рамках этих моделей, рассматривается проводимость по разрешенным зонам G_1, в хвостах плотности состояний G_2 и по состояниям возле уровня Ферми G_3. Кроме того, проводится сопоставление экспериментальных данных по энергиям активации проводимости E_a и проводимости пленок, измеренных в различных диапазонах температур, с вариантами возможных электронных переходов в рассматриваемых моделях. Из сравнения полученных величин E_{a1} и E_{a2} пленок со значениями E_g этих же пленок, делается вывод о том, что определяющие проводимость энергетические уровни находятся внутри запрещенной зоны E_g.

Обычно в качестве критерия при выборе реализуемого механизма транспорта носителей заряда используют данные по частотной зависимости проводимости $G_{ac}(f)$, измеренной на переменном напряжении. При этом исходят из того, что величина G_1 не зависит от частоты (вплоть до $f > 10^8$ Гц), тогда как G_2 и G_3, происходящие за счет прыжков между локализованными состояниями, меняются с частотой по степенному закону $G_{ac} \sim f^s$, где $s \approx 0{,}8$ [6]. В данной работе, при комнатной температуре, для твердой пленки наряду со статической проводимостью G_s была измерена динамическая проводимость G_{ac} на переменном напряжении в диапазоне частот $f > 10^2$–10^5 Гц. Полученный степенной характер частотной зависимости проводимости $G_{ac} \sim f^{0,75}$ со значением s, близким к 0,8, свидетельствует в пользу представлений о механизме прыжковой проводимости, реализуемому вблизи комнатной температуры.

На основании того, что для активации носителей в хвостах плотности локализованных состояний (расположенных вблизи разрешенных зон), необходима энергия, соизмеримая с найденной величиной E_g ~2–3 эВ, которая значительно больше определенной экспериментально E_{a1}, делается вывод о том, что вблизи комнатной температуры происходит перенос носителей по состояниям вблизи уровня Ферми.

ЛИТЕРАТУРА

1. **Arkhipov I., Klimov N., Svechnikov N. et al.** J. Nucl. Mater. 2013. V. 438. P. S1160–S1163.
2. **De Temmerman G., Pitts R.** Fusion Eng. Des. 2008. V. 83. P. 30–35.
3. **Свечников Н.Ю., Станкевич В.Г., Архипов И.И. и др.** ВАНТ. Сер. Термоядерный синтез. 2012. Вып. 3. С. 3–18.
4. **Vershkov V.A., Andreev V.F., Grashin S.A. et al.** Nucl. Fusion. 2011. V. 51. P. 094019 (14 p.).
5. **Robertson J.J.** Mat. Sci. and Engineering. 2002. V. R37. P. 129–281.
6. **Ламперт М., Марк П.** Инжекционные токи в твердых телах. М.: МИР. 1973. 416 с.
7. **Свечников Н.Ю., Станкевич В.Г., Колбасов Б.Н. и др.** Поверхность. Рентгеновские, синхротронные и нейтронные исследования. 2017. № 12. С. 3–11.
8. **Свечников Н.Ю., Станкевич В.Г., Меньшиков К.А. и др.** Поверхность. Рентгеновские, синхротронные и нейтронные исследования. 2008. № 12. С. 14–24.
9. **Мотт Н, Дэвис Э.** Электронные процессы в некристаллических веществах. М.: МИР. 1982. 664 с.

ВЛИЯНИЕ ТЕМПЕРАТУРЫ НА ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ СВЯЗОК Sn-Cu-Co-W С АЛМАЗОМ ПРИ СПЕКАНИИ АЛМАЗОСОДЕРЖАЩИХ КОМПОЗИТОВ

Соколов Е.Г., Озолин А.В.

Кубанский государственный технологический университет, Краснодар

e_sokolov.07@mail.ru

Алмазно-абразивные инструменты с металлическими связками находят широкое применение в строительной индустрии и в машиностроении. Эксплуатационные свойства таких инструментов во многом зависят от прочности удержания алмазов в металлической связке и от стойкости связки к абразивному износу. Прочность удержания алмазов в связке достигается введением в ее состав компонентов, адгезионно-активных к алмазу, таких как Ti, V, Zr, Cr, Si, W, Fe, Co [1–2]. Образование тонких карбидных прослоек между алмазами и связкой способствует повышению прочности закрепления алмазов в связке [2]. На свойства алмазосодержащих композитов с металлическими связками неоднозначно влияет температура спекания. Увеличение температуры спекания, как правило, приводит к получению прочных износостойких связок. Вместе с тем, при высоких температурах спекания наблюдается графитизация алмазов, снижающая их режущие свойства и прочность удержания в связке.

В работах [3–4] предложены связки Sn-Cu-Co-W нового состава, с повышенным содержанием легкоплавкой составляющей, позволяющие формировать алмазосодержащие слои на сложных фасонных поверхностях инструментов. Цель настоящей работы – определить оптимальные температуры спекания алмазосодержащих композитов со связками Sn-Cu-Co-W, и получить алмазосодержащие композиты с повышенными эксплуатационными свойствами.

С этой целью проведены следующие исследования. Пастообразную смесь металлических порошков и алмазов наносили слоем толщиной 2 мм на ролики диаметром 20 мм из стали Ст3. Соотношение порошков технически чистых металлов было следующим, % (масс.): 20 Sn, 43 Cu, 30 Co, 7 W. В смесь металлических порошков вводили алмазы АС150 с размером зерна 315–400 мкм из расчета получения 25 %-ного их содержания по объему. В качестве связующего вещества в смесь добавляли водный раствор поливинилового спирта в количестве 12 % от массы металлических порошков. Образцы с нанесенной алмазосодержащей смесью высушивали и спекали в вакууме при температурах 820 °С, 900 °С, 1000 °С и 1100 °С с выдержкой 40 мин. После спекания одну партию образцов использовали для исследования структуры композитов, а из другой извлекали алмазы путем растворения связки в смеси концентрированных азотной и соляной кислот («царская водка»).

Изучение структуры и микрорентгеноспектральный анализ проводили с помощью растрового электронного микроскопа JSM-7500 F (фирмы Jeol). Фазовый состав образцов исследовали с помощью рентгеновского дифрактометра D8 Discover (Bruker-AXS).

Результаты исследования фазового состава композитов, спеченных при различных температурах, представлены в таблице. Металлические связки Sn-Cu-Co-W, спеченные при температурах 820–1100 °С, состоят из следующих фаз: частицы кобальта и вольфрама, твердый раствор на основе меди (Cu), интерметаллидная фаза ε (Cu3Sn). Спекание связок протекало с образованием значительного количества жидкой фазы, при этом частицы вольфрама и кобальта находились в твердом состоянии. Твердый раствор (Cu) и интерметаллид ε образовались при охлаждении в результате кристаллизации жидкой фазы. По данным микрорентгеноспектрального анализа содержание кобальта в (Cu) и ε составляет 2 % и 3 % (масс.) соответственно.

Вольфрам присутствует в структуре связок только в виде вольфрамовых частиц, в твердых растворах он не обнаружен. После спекания в интервале температур 820–900 °С частицы вольфрама сохраняют свою первоначальную равноосную форму и размеры, что свидетельствует о незначительной растворимости вольфрама в жидкой фазе при этих температурах. После спекания

в интервале температур 1000–1100 °С в структуре связок наблюдаются вольфрамовые включения игольчатой формы, выкристаллизовавшиеся из жидкой фазы.

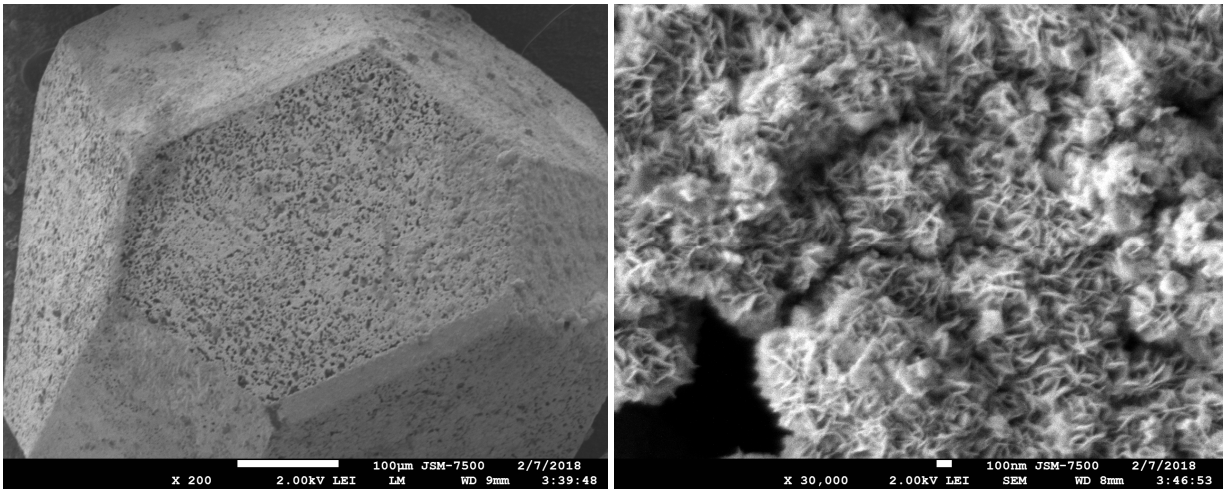
Таблица

Фазовый состав композитов со связкой Sn-Cu-Co-W в зависимости от температуры спекания

Температура спекания, t, °С	Фазовый состав композита
820	β-Co, (Cu), ε, β-W, алмаз
900	β-Co, (Cu), ε, β-W, алмаз
1000	β-Co, (Cu), ε, β-W, алмаз, WC, графит
1100	β-Co, (Cu), ε, β-W, алмаз, WC, графит

Результаты фазового анализа, представленные в табл., показывают, что характер взаимодействия металлической связки с алмазом изменяется при увеличении температуры спекания от 900 °С до 1000 °С. По-видимому, в этом интервале температур растворимость вольфрама в жидкой фазе существенно возрастает и происходит перенос вольфрама через жидкую фазу к поверхности алмаза.

Образование графита на поверхности алмаза при 1000–1100 °С происходит путем каталитической графитизации [5] под действием смачивающей алмаз жидкой фазы, содержащей растворенные кобальт и вольфрам. На рис. 1 показана поверхность алмаза, извлеченного из композита после спекания при температуре 1100 °С. Хрупкий графитизированный слой, образовавшийся на поверхности, очевидно, снижает прочность закрепления алмаза в связке.



а б

Рис. 1. Графитизация поверхности алмаза при температуре спекания композита 1100 °С:
а – увеличение ×200; б – увеличение ×30 000

При температурах спекания 820–900 °С графитизация алмазов не наблюдалась. На рис. 2 показана необработанная внешняя поверхность композиционного материала со связкой Sn-Cu-Co-W, спеченного при 820 °С. Алмазы хорошо охвачены связкой. По рисунку видно, что при спекании жидкая фаза смачивала поверхность алмазов, что объясняется наличием в жидкой фазе растворенного кобальта [4]. Полученная связка Sn-Cu-Co-W имеет высокую твердость 96–98 HRB, что обеспечивает ее стойкость к абразивному износу.

Таким образом, спекание алмазосодержащих композитов со связкой Sn-Cu-Co-W следует вести при температурах 820–900 °С. При указанных температурах спекания, жидкая фаза смачивает алмаз, при этом на поверхности алмаза не образуется непрочный графитизированный слой.

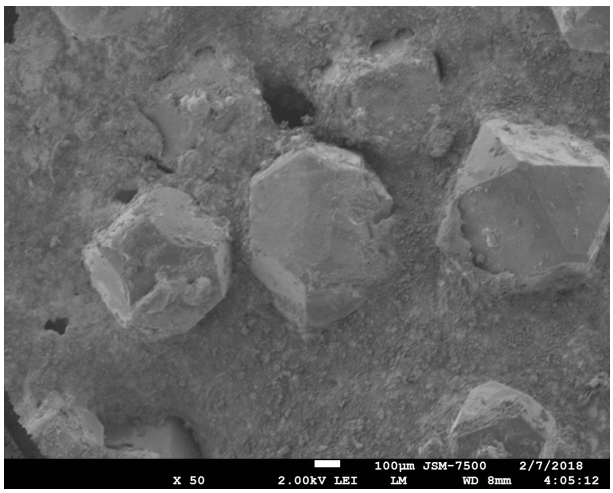


Рис. 2. Поверхность алмазосодержащего материала со связкой Sn-Cu-Co-W, спеченного при 820 °С

ЛИТЕРАТУРА

1. **Найдич Ю.В., Колесниченко Г.А., Лавриненко И.А., Моцак Я.Ф.** Пайка и металлизация сверхтвердых инструментальных материалов. Киев: Наукова думка. 1977. 188 с.
2. **Rabinkin A., Shapiro A.E., Boretius M.** In: Advances in Brazing: Science, Technology and Applications. Cambridge: Woodhead Publishing. 2013. P. 160–193.
3. **Соколов Е.Г.** Технология металлов. 2015. № 6. С. 28–32.
4. **Соколов Е.Г., Артемьев В.П., Озолин А.В.** Изв. вузов. Химия и химическая технология. 2016. Т. 59. Вып. 8. С. 56–59.
5. **Ножкина А.В., Костиков В.И., Дудаков В.Б.** Породоразрушающий и металлообрабатывающий инструмент – техника и технология его изготовления и применения. 2012. Вып. 15. С. 351–358.

ТЕМПЕРАТУРНЫЕ ЗАВИСИМОСТИ ЭЛЕКТРИЧЕСКОГО СОПРОТИВЛЕНИЯ УГЛЕРОДНЫХ НАНОТРУБОК ПРИ ДАВЛЕНИЯХ ДО 50 ГПа

Соколовский Д.Н.[1, 2], Зеленовский П.С.[2], Волкова Я.Ю.[2]

[1]Уральский государственный медицинский университет Минздрава России, Екатеринбург
[2]Уральский федеральный университет имени первого Президента России Б.Н. Ельцина, Екатеринбург

sokolovskyd1@gmail.com

Благодаря своей высокой электро- и теплопроводности, а также механической и химической стабильности, углеродные нанотрубки (УНТ) являются одними из наиболее перспективных объектов наноэлектроники. Однако, несмотря на многочисленные исследования, коммерческого распространения устройства на основе УНТ до сих пор не получили. Это связано с тем, что современные методы синтеза не позволяют добиваться определенных геометрических параметров нанотрубок, которые определяют электронные свойства УНТ. Также, синтезируемые современными методами нанотрубки имеют высокую концентрацию структурных дефектов, которые оказывают серьёзное влияние на проводимость [1].

Известно, что углеродные нанотрубки входят в число перспективных структур, подходящих для создания высокопрочных композитов, и различных материалов, сочетающих хорошие транспортные характеристики и высокую прочность [2]. Поэтому, исследование транспортных свойств материалов на основе нанотрубок, также представляет значительный интерес.

Давление является эффективным средством для создания метастабильных фаз углерода сильно зависящих от кристаллической структуры и гибридизации атомов. Одностенные и двустенные нанотрубки во время осевого сжатия, претерпевают ряд изменений формы поперечного сечения. Деформация нанотрубок малых диаметров (менее 1 нм) происходит непрерывно, в остальных случаях наблюдается гистерезис по давлению и фазовые переходы первого рода [3]. При более высоких давлениях происходят необратимые изменения с образованием новых 2D, 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 [3].

Объектами исследования являлись одностенные углеродные нанотрубки диаметром от 0,8 до 1,5 нм, и двустенные УНТ с внешним диаметром до 2 нм и длиной 1–5 мкм. Нанотрубки были синтезированы методом химического парофазного осаждения (CVD).

Для создания высоких давлений использовалась камера высокого давления (КВД) с алмазными наковальнями типа «закругленный конус-плоскость» Верещагина–Яковлева. Для установления шкалы давления по реперным точкам был использован ряд фазовых переходов с изменением электросопротивления на несколько порядков, связанных с переходом в металлическое состояние. Погрешность определения давления не превышала 5 % при давлениях более 35 ГПа. Диаметр образца составлял приблизительно 200 мкм, толщина порядка 10 мкм. Сопротивление образцов измерялось в диапазоне температур 77−400 K. Методика позволяет изучать образец при последовательном увеличении и снижении давления, выдерживать его под нагрузкой в течение длительного времени [4].

Измерение проводимости может дать информацию о возникновении фазовых переходов различного типа, однако, для определения природы этих переходов необходимы структурные, например, рентгеновские исследования, или КР спектроскопия. В то же время, поведение проводимости в точке фазового перехода показывает, что переход происходит во всем объеме исследуемого вещества, тогда как структурные исследования дают информацию о локальной трансформации фаз.

На рис. 1 показаны температурные зависимости электросопротивления одностенных УНТ в диапазоне давлений 20–44 ГПа. Температурные зависимости $R(T)$ имеют активационный характер с двумя энергиями активации. Изменение наклона наблюдается при различных температурах, в зависимости от давления. Так при давлении 20 ГПа изменение в наклоне кривой происходит при температуре 295 K; при давлениях 20, 24 и 30 ГПа при 220 K; при давлении 44 ГПа – 250 K.

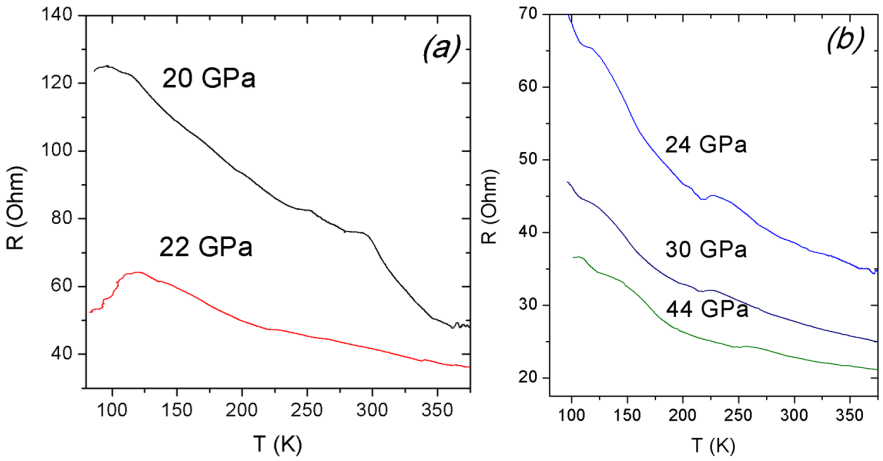


Рис. 1. Температурные зависимости электросопротивления одностенных углеродных нанотрубок: (*a*) – при давлениях 20 и 22 ГПа; (*b*) – при давлениях 24, 30, 44 ГПа

На рис. 2 показаны температурные зависимости электросопротивления двустенных УНТ в диапазоне давлений 22–50 ГПа. В области температур до 210–225 K (для разных давлений) наблюдается тот же активационный характер зависимости, что и в случае одностенных нанотрубок. Однако при дальнейшем повышении температуры зависимость $R(T)$ приобретает более сложный вид. Например, при 22 ГПа появляются два локальных максимума: около 250 и 350 K. В области давлений 35–40 ГПа при температурах выше 270–290 K (для разных давлений) наблюдается «металлоподобный» характер проводимости. Подобный переход «металл-полупроводник» может быть связан с изменениями в структуре нанотрубок [5].

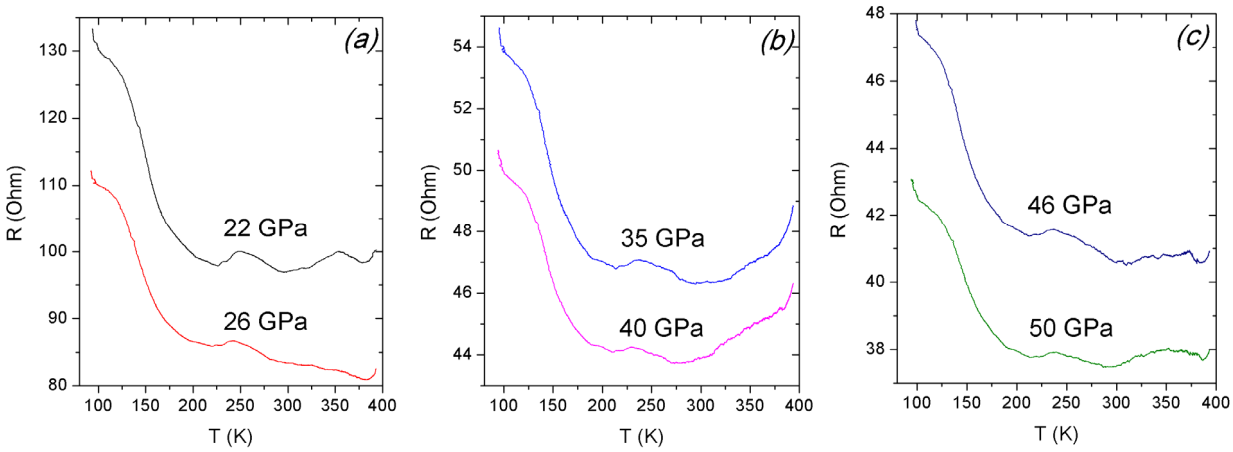


Рис. 2. Температурные зависимости электросопротивления двустенных углеродных нанотрубок: (*a*) – при давлениях 22, 26 ГПа; (*b*) – при давлениях 35, 40 ГПа; (*c*) – при давлениях 46, 50 ГПа

Как предполагалось ранее, наблюдаемая картина может свидетельствовать о процессах разрушения структуры углеродных нанотрубок. В то же время, подобный характер зависимостей может объясняться образованием 2D или 3D структур на основе углеродных нанотрубок [3]. Интерпретация полученных температурных зависимостей требует проведения подробных структурных исследований. В настоящее время продолжается дальнейшее изучение фазовых

преобразований, происходящих в углеродных нанотрубках при высоких давлениях, с помощью других методов анализа.

Работа выполнена при поддержке гранта РФФИ (№ 16-02-01137).

ЛИТЕРАТУРА

1. **Елецкий А.В.** Успехи физических наук. 2009. Т. 179. № 3. С. 225–242.
2. **Елецкий А.В.** Успехи физических наук. 2007. Т. 177. № 3. С. 233–274.
3. **Zhao Z.S. et al.** Journal of Superhard Materials. 2013. V. 34. N 6. P. 371–385.
4. **Babushkin A.N.** High Press. Res. 1992. V. 6. P. 349–356.
5. **Ebbesen T.W. et al.** Nature (London). 1996. V. 382. P. 54–56.

CARBON NANOTUBES UNDER SHOCK COMPRESSION: STRUCTURAL INTEGRITY LIMITS AND BEYOND

Soldatov A.V.

Department of Engineering Sciences and Mathematics, Luleå University of Technology, Luleå, Sweden

alexander.soldatov@ltu.se

Since the discovery of fullerene in 1985 followed by synthesis of other molecular forms of carbon – e.g., nanotubes and graphene - these intrinsically nanostructured systems have attracted attention of the scientific community. This is due to rich assortment of outstanding chemical, optical, electrical and mechanical properties these materials exhibit: ultra-hardness and stiffness, very high current density limits and charge carrier mobility, exceptional light emitting characteristics, to name just a few. Intermolecular interaction in these systems is governed by weak Van der Waals forces thus high pressure is used as a suitable parameter to tune their physical properties and to create new carbon-based nanostructural compounds. In this talk we review our recent results on single, double- and multi-walled carbon nanotubes dynamically (shock) compressed up to 0.5–1 MBar to probe their structural integrity and explore new forms of nanostructured carbon derived from the crushed nanotubes. The recovered after shock material was characterized by multi-wavelength Raman spectroscopy and HRTEM. Unexpectedly, no traces of diamond-like carbon were found by HRTEM. Raman spectra of certain areas of the samples indicate on formation of hard-elastic carbon. We discuss particulars of the CNT transformation and compare nanotubes' behavior at dynamic vs static pressure.

УГЛЕРОДНЫЕ НАНОТРУБКИ ПРИ УДАРНОМ СЖАТИИ: ОГРАНИЧЕНИЯ И ПРЕДЕЛЫ СТРУКТУРНОЙ ЦЕЛОСТНОСТИ

Солдатов А.В.

Технологический университет Лулео, Факультет инженерных наук и математики, Лулео, Швеция

alexander.soldatov@ltu.se

С момента открытия фуллеренов в 1985 г. с последующим синтезом других молекулярных форм углерода, например, нанотрубок и графена, эти наноструктурные системы привлекли внимание научного сообщества. Это связано с широким набором уникальных химических, оптических, электрических и механических свойств, которые демонстрируют эти материалы: сверхтвердость и жесткость, очень высокие пределы плотности тока и мобильность носителей заряда, исключительные светоизлучающие характеристики и многие другие. Межмолекулярное взаимодействие в этих системах определяется слабыми силами Ван-дер-Ваальса, поэтому высокое давление часто используется в качестве изменяемого параметра для управления их физическими свойствами и создания новых наноструктурных соединений на основе углерода. В моем докладе будут рассмотрены недавние результаты по одно-, двух- и многослойным углеродным нанотрубкам, динамически сжатыми (ударной волной) до 0,5–1 МБар, а также исследование их структурной целостности и изучение новых форм наноструктурированного углерода, полученных из измельченных нанотрубок. Восстановленный после ударной волны материал был изучен многоволновой спектроскопией комбинационного рассеяния и HRTEM. К удивлению, HRTEM не показал наличия даже следов алмазоподобного углерода. При этом, КР-спектры некоторых участков образцов указывают на образование формы твердого и упругого углерода. Также будут рассмотрены особенности трансформации УНТ и проведено сравнение поведения нанотрубок при динамическом и статическом давлении.

ГИПЕРЗВУКОВЫЕ АКУСТИЧЕСКИЕ ВОЛНЫ В СЛОИСТЫХ ПЬЕЗОЭЛЕКТРИЧЕСКИХ СТРУКТУРАХ НА ПОДЛОЖКАХ ИЗ СИНТЕТИЧЕСКОГО АЛМАЗА

Сорокин Б.П., Квашнин Г.М., Новосёлов А.С.

Технологический институт сверхтвердых и новых углеродных материалов, Москва, Троицк

bpsorokin1953@yandex.ru

Одна из основных тенденций в физической акустике, актуальная как с фундаментальной, так и прикладной точки зрения – это продвижение в область предельно возможных частот возбуждения и распространения акустических волн в твёрдых телах. Известные пьезоэлектрические материалы, например кварц, ниобат лития и др., успешно применяемые в акустоэлектронных устройствах на объёмных (ОАВ) и поверхностных (ПАВ) акустических волнах, на частотах уже в единицы ГГц показывают неприемлемо высокий уровень акустического затухания, величина которого, как правило, возрастает пропорционально квадрату частоты (по механизму Ахиезера).

В последние десятилетия, включая начало XXI века, актуальными объектами исследования в гиперзвуковой акустике и акустоэлектронике становятся пьезоэлектрические слоистые структуры (ПСС), состоящие из тонкоплёночного пьезоэлектрического преобразователя (ТПП), нанесённого на подложку из материала, обладающего низкими акустическими потерями на сверхвысоких частотах (СВЧ), например, из синтетического лейкосапфира, иттрий-алюминиевого граната (ИАГ) и немногих других. Главный интерес представляют обертоны объёмных акустических волн, как правило, продольного типа. На основе ПСС разрабатываются высокодобротные СВЧ резонаторы на объёмных акустических волнах (далее – ОАВ-резонатор). Отметим, что ОАВ-резонаторы имеют определённые преимущества по сравнению с ПАВ-устройствами благодаря меньшему акустическому затуханию, а также в силу более низких технологических требований к производству. Композитные акустоэлектронные устройства, созданные на основе слоистых пьезоэлектрических структур, не только позволяют поднять потолок рабочих частот, но и расширить возможности приложений, например, в качестве высокочувствительных физико-химических и микробиологических сенсоров. Поэтому освоение диапазона частот до 20 ГГц уже представляет актуальную проблему для физической акустики как с точки зрения выбора соответствующих материалов с низкими акустическими потерями на СВЧ для подложек, так и применения новых высокоэффективных пьезоэлектриков.

Нанесение металлических и пьезоэлектрических плёнок на алмазные подложки осуществляли с помощью установки для магнетронного осаждения AJA ORION, которая при бомбардировке металлических мишеней ионами Ar позволяла получать тонкие металлические плёнки толщиной 100–200 нм и пьезоэлектрические плёнки – толщиной 350–5500 нм. Контроль толщины осуществляли с помощью встроенного кварцевого измерителя. Весь технологический цикл изготовления образцов пьезоэлектрических слоистых структур (ПСС) производился в локальной чистой зоне. Синтез пьезоэлектрических плёнок осуществляли с предварительной откачкой до высокого вакуума в атмосфере азота и последующего распыления мишеней из алюминия. Скорость роста пьезоэлектрических плёнок обычно составляла величину 1–1.2 нм/мин.

Для экспериментальных исследований распространения ОАВ и ПАВ в образцах ПСС «Al/AlN/Mo/алмаз» и «ВШП/AlN/алмаз» были разработаны высокодобротные СВЧ резонаторы на ОАВ, однопортовый ПАВ-резонатор и ПАВ-линия задержки. Использовали пластинки из синтетического монокристаллического алмаза IIa типа[1] с ориентацией главных поверхностей (100), (110) и (111). СВЧ-измерения основных характеристик ОАВ-резонаторов как двухполюсников и ПАВ-устройств как четырёхполюсников выполняли с помощью векторного

[1] Монокристаллы алмаза были произведены в ФГБНУ ТИСНУМ

анализатора цепей Agilent 5071C (300 кГц – 20 ГГц и рабочей станции М-150. На рис. 1, а показан внешний вид ПСС «Al/AlN/Mo/(100) алмаз», где на одной алмазной подложке размещены восемь миниатюрных ОАВ-резонаторов. На рис. 1б и 1в представлены частотные зависимости нагруженной добротности Q и параметра качества $Q{\cdot}f$ в интервале частот 1–20 ГГц. Следует отметить основные результаты: немонотонный рост нагруженной добротности, происходящий с увеличением частоты до значения Q ~13000 вплоть до границы измерений ~20 ГГц; значительное увеличение параметра качества от $0.3{\cdot}10^{14}$ до $2.7{\cdot}10^{14}$ Гц; наличие полосы частот 10–14 ГГц, где возбуждение ОАВ-резонаторов не происходит.

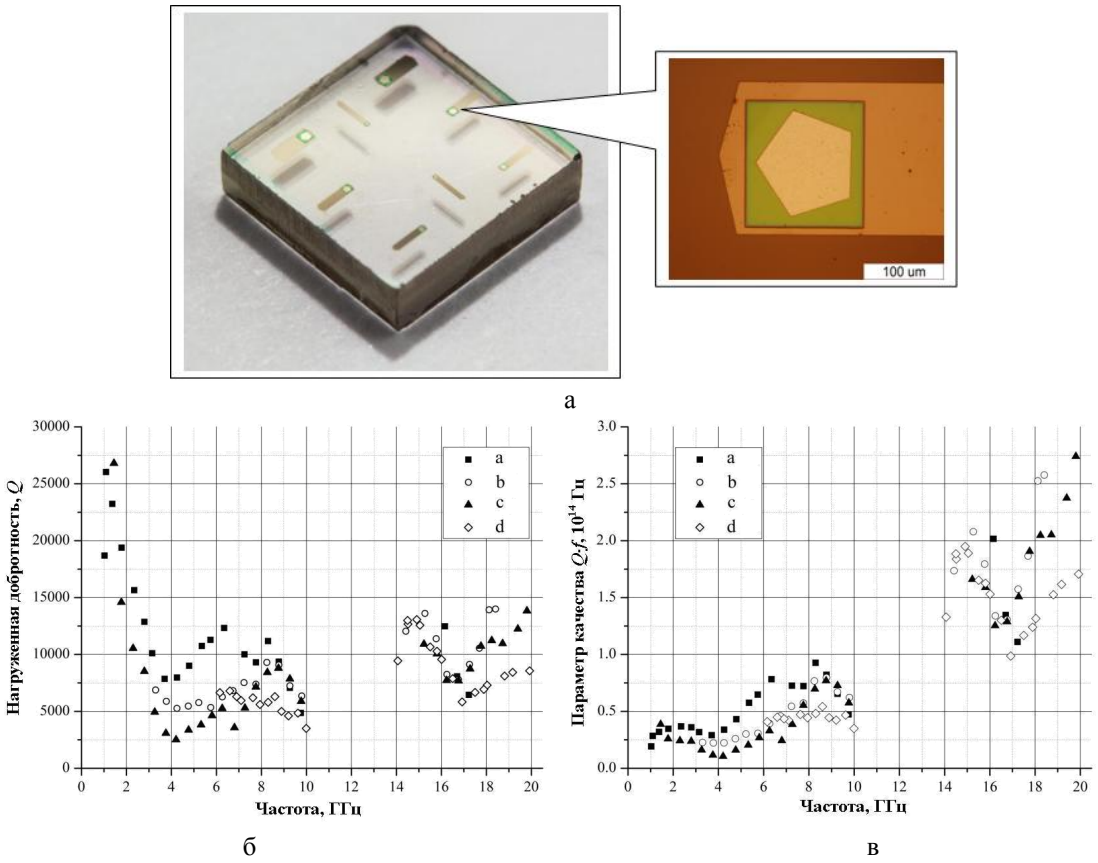


Рис. 1. Образец А № 25.3 ПСС «Al/AlN/Mo/(100) алмаз» (а), имеющий восемь индивидуальных ОАВ-резонаторов с площадями внешнего электрода: a, ■ – 20 000; b, ○ – 10 000; c, ▲ – 5 000 и d, ◊ – 1250 мкм^2, и частотные зависимости нагруженной добротности Q (б) и параметра качества $Q{\cdot}f$ (в). Толщина подложки – 1075 мкм, плёнок AlN – 425 нм, Mo – 136 нм, Al – 182 нм

На рис. 2 показаны амплитудно-частотные характеристики (АЧХ) в ПСС «ВШП/AlN/(100) алмаз» при комнатной температуре.

В качестве тестового устройства исследовали образец А № 28.3.1 с 4-мя однопортовыми ПАВ-резонаторами на одной подложке и при одинаковой толщине нитрида алюминия 2.79 мкм. Период ВШП и МПО был равен d = 10 мкм. Отдельные ПАВ-резонаторы отличались числом пар штырей N в МПО от 16 до 128. Число пар штырей МПО в данном примере составляло N = 32. Были обнаружены 3 резонансные ПАВ-моды с резонансными частотами: f(R1) = 465 МГц, f(R2) = 672 МГц и f(R3) = 1412 МГц. Отметим рост добротности до значения ~1100 на частоте 1.412 ГГц для ПАВ моды Сезавы при увеличении числа пар штырей до 128, что соответствует меньшим потерям энергии ПАВ и уменьшению полосы пропускания АЧХ.

На рис. 3 показаны частотные зависимости S-параметров ПАВ-линии задержки на образце ПСС А № 33.4 на основе ПСС «ВШП/AlN/(110)» со средней частотой в полосе пропускания 486 МГц. В данном случае реализуется ПАВ-мода Рэлея. Обращая внимание на частотную зависимость коэффициента прохождения сигнала S_{12}, можно указать на соответствие данной зависимости типичной АЧХ линии задержки.

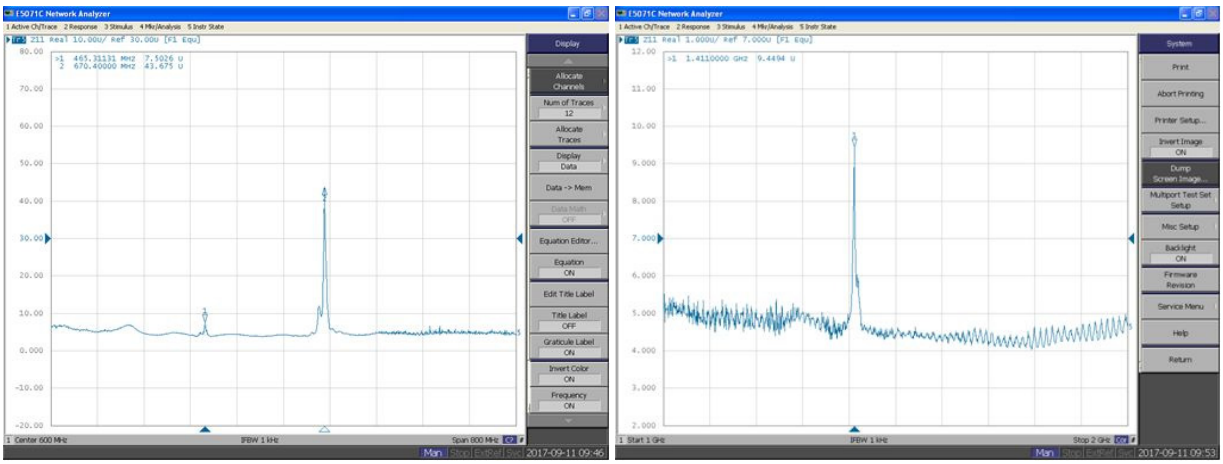


Рис. 2. Амплитудно-частотные характеристики в ПСС «ВШП/AlN/алмаз» при комнатной температуре. Тестовое устройство – образец ОАВ-резонатора А № 28.3.1. Число пар штырей в МПО $N = 32$. Резонансные частоты ПАВ-мод: f(R1) = 465 МГц, f(R2) = 672 МГц (а); f(R3) = 1412 МГц (б)

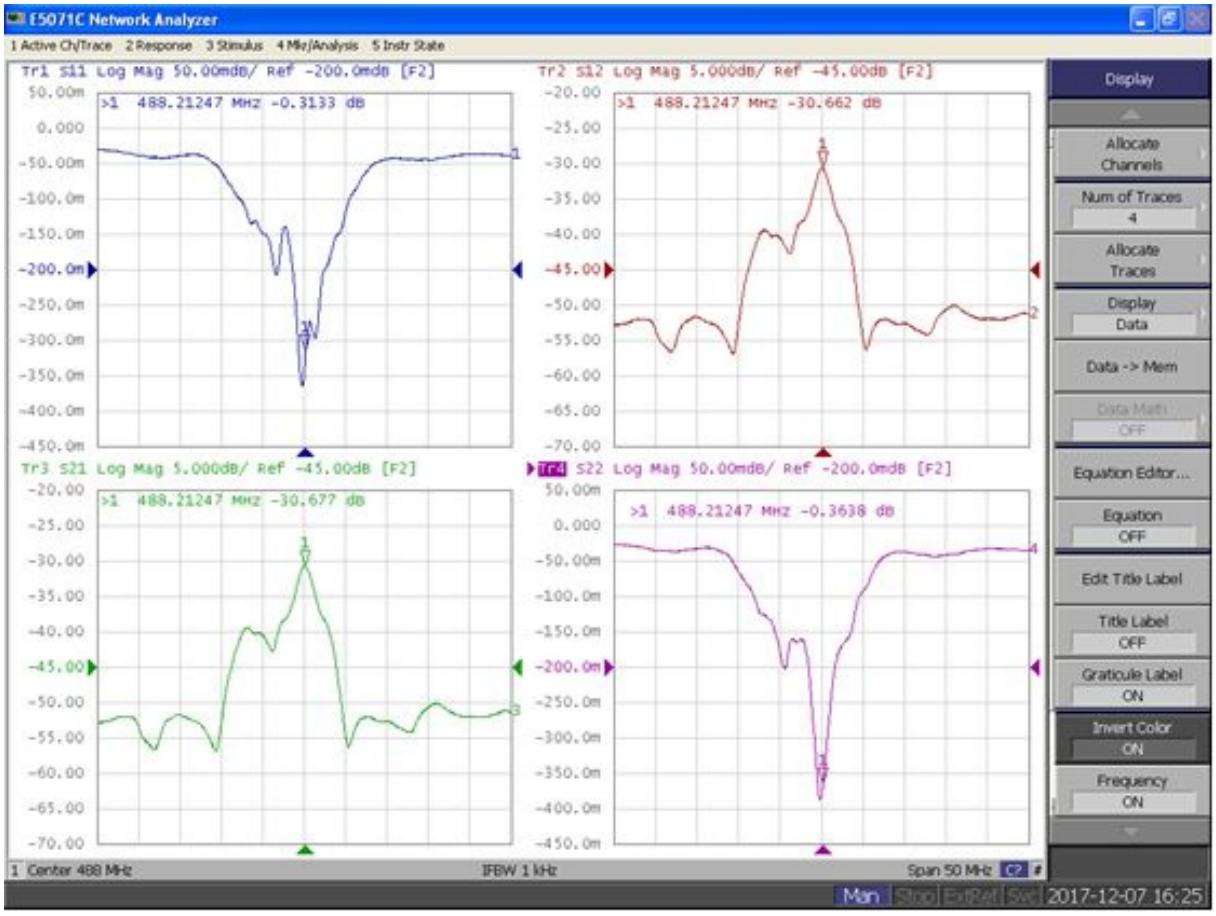


Рис. 3. Частотные зависимости S-параметров ПАВ-линии задержки на образце ПСС А № 33.4 в окрестности частоты 486 МГц

На основе пьезоэлектрической слоистой структуры «Al/AlN/Mo/алмаз» разработаны СВЧ акустические резонаторы с рекордными характеристиками, не достигнутыми на других известных материалах подложки. Композитный многочастотный ОАВ-резонатор является уникальным устройством для исследований физических свойств подложки и плёнок. Миниатюрные размеры позволяют проводить акустические исследования в локальных областях образца и в широком диапазоне частот и температур.

На основе пьезоэлектрической слоистой структуры «ВШП/AlN/алмаз» разработаны и исследованы ПАВ-устройства типа ПАВ-резонатора и ПАВ-линии задержки. С помощью ПАВ-резонатора получено возбуждение ПАВ Сезавы на частоте 1.412 ГГц. Дальнейшее продвижение в область более высоких частот связано с уменьшением периода решетки ВШП.

В заключение подчеркнем, что выбор синтетического алмаза в качестве подложки композитных акустоэлектронных устройств позволил существенно поднять их операционные частоты. Изменяя толщину плёнки нитрида алюминия, можно выбирать операционные частоты ОАВ- и ПАВ-резонаторов в заданном интервале. Потенциал применения исследованных материалов далеко не исчерпан, и для ОАВ-устройств можно получить операционные частоты выше 20 ГГц.

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

ТЕРМОХИМИЯ НАНОКРИСТАЛЛОВ АЛМАЗА

Спицын Б.В., Жевненко С.Н.

Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина РАН, Москва

bvspitsyn@gmail.com

1. Введение

В связи с неуклонно растущей и расширяющейся активностью в исследованиях и применении наноразмерных и наноструктурированных материалов особый теоретический и практический интерес представляет нанодисперсное состояние алмаза. Одна из главных причин – простая кристаллическая структура материала, образованная атомами одного элемента-углерода. Весьма существенным также является широко известное сочетание у алмаза непревзойденных механических, физических и химических свойств, которые в значительной мере могут сохраняться и в наноразмерном состоянии. Наконец, на поверхности алмаза исключено образование фазового состояния соединения углерода с иными атомами, а могут быть лишь различные по химическому составу функциональные группы. Этим поверхность алмаза, в том числе находящегося в наноразмерном состоянии, будет отличаться от многих других наносистем.

2. Термохимия наноалмаза

Этой проблеме посвящено немалое число работ (напр. [1]), но лишь в немногих учитывается особое энергетическое и химическое состояние поверхностных атомов углерода в нанокристаллах алмаза.

Неоднократно отмеченная повышенная термодинамическая стабильность наночастиц алмаза, по-видимому, отсутствует при высоких температурах, поскольку по экспериментальным данным температура начала графитизации наноалмаза (обычно через образование «луковичного» углерода) находится на уровне 1000 °C, в то время как объемный алмаз в средах, не содержащих кислорода и его соединений, устойчив вплоть до 1600 °C [2].

Поэтому нам представлялось актуальным рассмотреть термохимию нанокристаллов алмаза.

При наноразмерах главный вклад в энергию образования нанокристалла алмаза дает поверхностная энергия. По энергии поверхности алмаз также входит в число экстремальных материалов. Это подтверждают ряд оценок и расчетов, а также эксперименты по определению работы когезии [3]. В классической работе Харкинса [4] оценки для алмаза в рамках простого учета числа разорванных химических связей на единицу площади поверхности приводят к значениям поверхностной энергии для (100) и (111) граней алмаза в 9,4 и 5,4 Дж/м^2. соответственно. Этот расчет не учитывает релаксацию поверхности, которая, как известно, имеет место в случае алмаза. Экспериментальные результаты для плоскости (111), полученные методом скалывания, приводят к величине порядка 6 Дж/м^2 [3].

2.1. Одним из наиболее простых и обоснованных подходов является рассмотрение термохимии правильных нанооктаэдров алмаза с размером ребра от 3 до 100 нм, с тремя основными состояниями их поверхности:

- идеальная нереконструированная поверхность октаэдра [4],
- поверхность (111), реконструированная по Пандья (т. е. с перемежающимися ординарными и двойными связями между атомами углерода),
- нереконструированная поверхность (111) в состоянии моногидрида.

Оценки величин стандартных энтальпий образования нанооктаэдров алмаза были выполнены в приближении энергии разрыва и образования химических связей, для которых приняты следующие величины: H-H 104 ккал/моль (435.1 кДж/моль), C-C 85 ккал/моль (355.6 кДж/моль), C=C 136 ккал/моль (569.0 кДж/моль), C-H 96.5 ккал/моль (403.8 кДж/моль).

Объем и поверхность октаэдра составляют $V = a^3 \cdot 2^{1/2}/3 = 0.4714 \cdot a^3$ и $S = 2a^2 3^{1/2} = 3.464 \cdot a^2$, соответственно. Плотность атомов углерода в единице объема алмаза равна $1.762 \cdot 10^{23}$ см$^{-3}$ и плотность атомов углерода на грани (111) – $1.8 \cdot 10^{15}$ см$^{-2}$.

Графически результаты расчета величин стандартной энтальпии образования в координатах: (логарифм стандартных энтальпий образования – логарифм числа атомов углерода в объеме) для нанооктаэдров алмаза с указанными выше тремя видами терминации, а также с четвертым видом – монофторида (см. ниже – разд. 2.2) и с величиной ребра *a* 3, 10, 30 и 100 нм, представлены на рисунке.

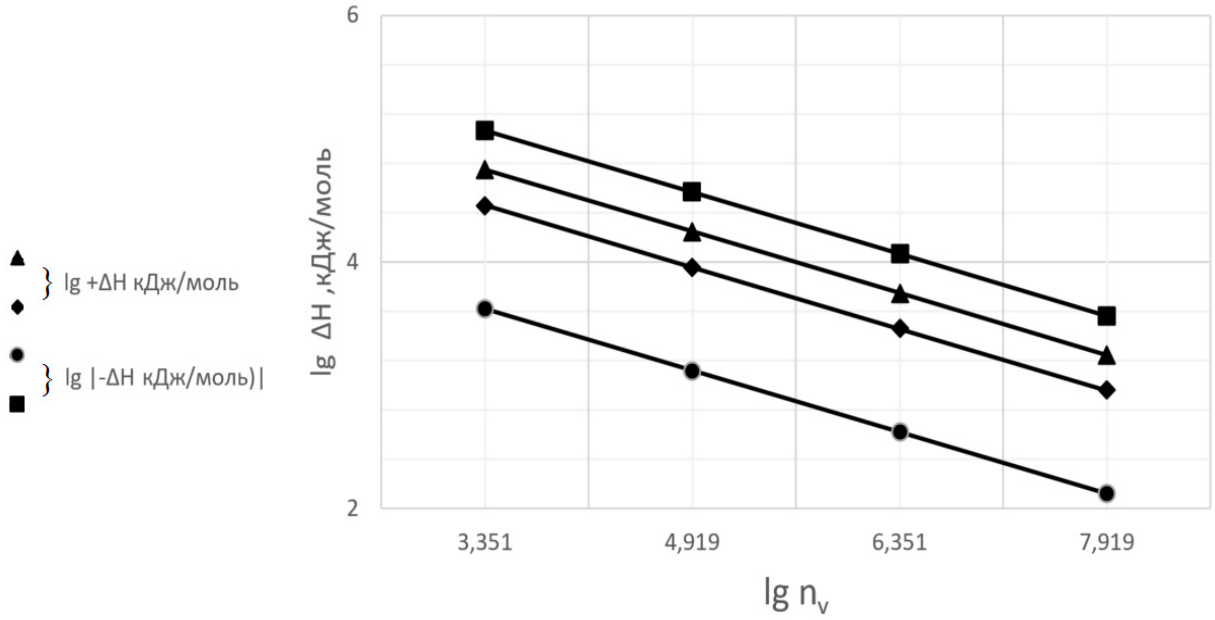


Рис. Данные расчета величин стандартной энтальпии образования нанооктаэдров алмаза с различным видом терминации, снизу вверх: (111)-моногидрид; (111) поверхность, реконструированная по Пандья; идеальная (111) поверхность; (111)-монофторидрид

2.2. В том же приближении величин энергии разрыва и образования простых химических связей может быть рассмотрена и термохимия нанооктаэдров алмаза с размером ребра от 3 до 100 нм, с монослойным покрытием граней (111) связями C-F. Это, по-видимому, самые прочные одинарные связи с участием атомов углерода, с энергией разрыва 117 ккал/моль (490 кДж/моль). По этой причине, а также вследствие аномально низкой энергии диссоциации молекулы фтора, составляющей 38 ккал/моль (159 кДж/моль), подобные нанооктаэдры должны обладать существенно большей термической устойчивостью, что находит и экспериментальное подтверждение.

3. Заключение

С учетом полученных расчетных данных представляется вполне объяснимой наблюдаемая экспериментально в сравнении с массивным кристаллом алмаза, пониженная температура начала графитизации наночастиц алмаза, которая, по-видимому, будет обусловлена в значительной степени и терминацией их поверхности.

Авторы выражают признательность за помощь при оформлении текста М.А. Овчинникову-Лазареву.

ЛИТЕРАТУРА

1. **Winter N.S., Ree F.H.** Journal of Computer-Aided Materials Design. 1998. V. 5. N 2–3. P. 279–294.
2. **Field J.E.** (ed.). The Properties of Diamond. London: Academic Press. 1979. 674 p.
3. **Ножкина А.В.** Дисс. …д.т.н. М.: ВНИИАлмаз. 1985.
4. **Harkins W.D.** Journal of Chemical Physics. 1942. V. 10. N 5. P. 268–272.

ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССА СМАЧИВАНИЯ ГРАФЛЕКСА КРЕМНИЕМ

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

Национальный исследовательский технологический университет «МИСиС», Москва

ovchmaria@mail.ru

Физико-химические процессы, лежащие в основе синтеза марок алмазов из углеродных материалов, а также в основе непрерывной разливки жидких металлов через графитовые кристаллизаторы являются процессами взаимодействия жидкого металла с углеродным веществом. Данные процессы включают атомарное растворение и диспергирование углеродной составляющей. Процессу взаимодействия предшествуют смачивание, растекание, капиллярная пропитка. Также параллельно процессу взаимодействия протекает процесс перекристаллизации неупорядоченной составляющей. 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. Диспергирование твердого тела на межфазной границе с химически активным расплавом зависит от величины внутренних напряжений [1]. Проникновение расплава, сопровождаемое диспергированием на отдельные структурные фрагменты, происходит в местах наибольшей концентрации напряжений по границам блоков кристаллитов [2].

В работе изучается процесс смачивания графлекса (прессованного силицированного графита). Исследовался процесс образования карбида кремния при жидкофазном силицировании графлекса с целью определения 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 пропитываемую деталь. Образование зародышей кремния в расплаве может происходить за счет гомогенной и гетерогенной нуклеации из пересыщенного раствора углерода в кремнии и на микрогруппировках углерода в расплаве кремния соответственно, и также посредством поверхностной диффузии атомов кремния по дефектным участкам межкристаллитных границ и по графеновым слоям. Процесс нуклеации карбида кремния может осуществляться как в твердой фазе путем атомарной поверхностной диффузии кремния, так и в жидкой фазе из микрогруппировок углерода. Полное понимание механизма образования карбида кремния при жидкофазном силицировании углеродных материалов имеет теоретическое 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.

В работе были проведены опыты с использованием 10 образцов, где в качестве подложки представлен силицированный графлекс и 3 образца с не силицированным графлексом. Установка была предварительно прокалибрована по температуре с использованием японского оптического пирометра. Наблюдалось снижение температуры плавления кремния, что связано с процессом его науглероживания в момент нагрева подложки и металла. Затем образцы разрезали на отрезном станке с алмазным кругом для изготовления шлифов и проводили рентгеноструктурный анализ поверхности капли и зоны взаимодействия. Шлифы готовили на оборудовании фирмы «Struers», металлографический анализ проводили на исследовательском инвертированном микроскопе Axio Observer A1m фирмы «Zeiss». Были рассчитаны краевые углы смачивания при различных температурах и времени выдержки.

При проведении экспериментов наблюдается высокая скорость пропитки углеродного материала, о чем позволяют судить проведенные расчеты краевых углов смачивания при различных температурах и времени выдержки материала. При взаимодействии жидкого кремния с

графлексом в первоначальный момент происходит интенсивный процесс переноса кремния в твердой фазе. В результате экспериментов наблюдается высокая скорость процесса растекания кремния по графлексу и по силицированному графлексу, что позволяет сделать вывод о применении графлекса для регулирования потока кремния на пропитываемую силицируемую деталь. Зародыши карбида кремния в данном случае образуются путем гетерогенной нуклеации. Рост же крупных кристаллов происходит путем слияния отдельных зародышей карбида кремния.

ЛИТЕРАТУРА

1. **Поляков В.П., Ножкина А.В., Чириков Н.В.** Взаимодействие металлов с углеродом // Алмазы и сверхтвердые материалы. М.: Металлургия. 1990. 325 с.
2. **Фиалков А.С.** Углерод, межслоевые соединения и композиты на его основе. М.: Аспект пресс. 1997. 718 с.

БИОАКТИВНЫЕ СУПРАМОЛЕКУЛЯРНЫЕ СИСТЕМЫ НА ОСНОВЕ ФУНКЦИОНАЛИЗИРОВАННЫХ ФУЛЛЕРЕНОВ. ПОЛУЧЕНИЕ И СВОЙСТВА

Суворова О.Н., Раснецов Л.Д., Будруев А.В., Шварцман Я.Ю.

ЗАО «Интелфарм», Нижний Новгород
Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского, Нижний Новгород

osuvor@mail.ru

В настоящее время целенаправленная модификация фуллеренов с целью получения новых соединений с прогнозируемыми биологическими, фотоэлектрическими, электрофизическими, каталитическими, адсорбционными и другими полезными свойствами является основным направлением разработки фуллеренсодержащих наноматериалов.

За последние годы проведен большой объем исследований, показавших, что многие органические производные фуллерена проявляют биологическую активность и могут быть использованы для получения лекарственных препаратов [1–5].

Широкий спектр биологической активности фуллерена обусловлен уникальной структурой углеродного сфероида, его способностью присоединять различные функциональные группы, обладающие, тем или иным видом биологической активности.

К настоящему времени получен целый ряд водорастворимых производных фуллеренов, содержащих функциональные группы, важные с точки зрения практического применения в медицине (фуллеренолы, фуллерен-аминокислоты, фуллерен-карбоксилаты, фуллерен-карбогидраты, фуллерен-протеины и др.).

На базе разработанного нами оборудования по производству фуллеренов C_{60} и C_{70} в компании «Интелфарм» успешно развивается научное направление по синтезу и исследованию биохимических свойств органических производных фуллеренов одновременно с разработкой фармацевтических субстанций на их основе. В рамках этого направления получены уникальные результаты по формированию супрамолекулярных систем на основе водорастворимых производных фуллерена.

В синтезе C_{60} и C_{70} нам удалось подобрать оптимальные параметры испарения электродов (давление, состав атмосферы, ток, диаметр электродов), при которых достигается наибольший выход продуктов [6]. На рис. 1 представлен фрактально структурированный кристалл фуллерита C_{60}, полученный методом осаждения из газовой фазы.

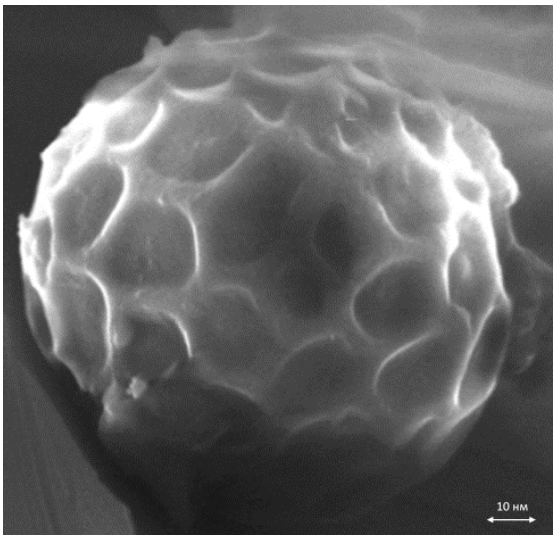


Рис. 1. Фотография кристалла фуллерита C_{60} (СЭМ). Размер частиц – 100 нм

Применение фуллеренов для получения фармацевтических субстанций требует их глубокой очистки, особенно, от органических растворителей и поликонденсированных ароматических соединений, образующихся в процессе синтеза. Нам удалось разработать эффективный способ выделения высокочистых C_{60} и C_{70} с использованием колоночной хроматографии на специальных модифицированных угольных адсорбентах.

Реакции нуклеофильного присоединения имеют большое значение для функционализации фуллерена. Действие нуклеофила NP^- приводит к образованию аниона NPC_{60}^-, стабилизирующегося последующим присоединением электрофила E^+ (чаще всего H^+) с образованием аддукта $C_{60}(E)NP$, который может реагировать далее с образованием полиаддуктов. Вследствие легкой окисляемости гидридов фуллерена, присоединение HNP может включать стадию окислительного дегидрирования (например, кислородом воздуха) с образованием продуктов типа $C_{60}NP_n$.

Поскольку в большинстве растворителей в реакцию нуклеофильного присоединения вступают не индивидуальные молекулы фуллерена, а агрегированные наночастицы, процесс приводит к функционализации поверхности наночастиц и, следовательно, к не симметричной модификации отдельных молекул фуллерена (рис. 2).

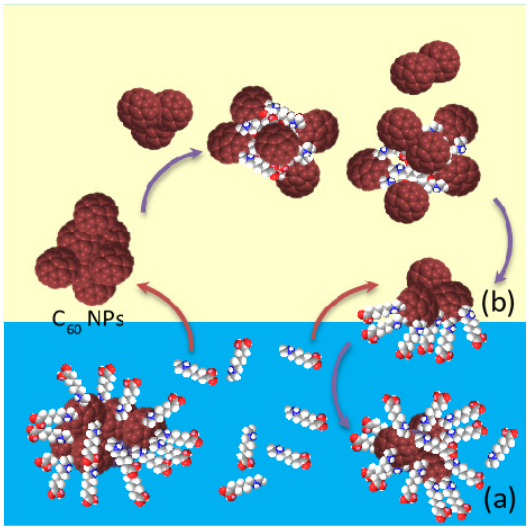


Рис. 2. Образование и перестройка агрегатов кластеров водорастворимых производных фуллерена в гидрофильных (a) и липофильных (b) средах

Получаемые полифункциональные производные фуллеренов также образуют в водном растворе наноагрегаты. Свойства этих наноагрегатов, их структура и стабильность, прежде всего, необходимо учитывать при разработке лекарственных форм клинических фармацевтических препаратов с использованием фуллеренсодержащих наночастиц.

Амфифильный характер молекул $C_{60}NP_n$ с выраженной гидрофобной фуллереновой и гидрофильной частями позволяет в зависимости от природы и полярности растворителя формировать наночастицы с гидрофильной или гидрофобной внешней поверхностью. Динамический процесс образования и перестройки этих наночастиц в воде определяться такими факторами, как pH-среды, ионная сила раствора и природа основания – факторов, изменяющих гидрофильность поверхности наночастиц. В используемом нами методе синтеза получаемые продукты представляют собой сольватированные макромолекулярные системы, содержащие молекулы изомеров производных фуллерена, связанных между собой ионными или водородными связями и π-электронным взаимодействием фуллереновых фрагментов.

Основные направления наших исследований:

1. Разработка технологии синтеза фуллеренсодержащих фармацевтических субстанций. Систематическое исследование токсичности и противовирусной активности полученных

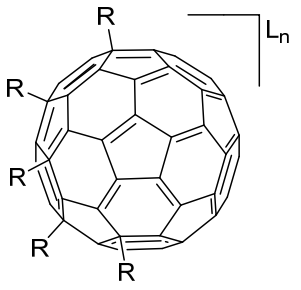
производных фуллеренов и конъюгатов на их основе. Изучение зависимости свойств соединений от их структуры и выявление наиболее перспективных для медицинского применения веществ.

2. Изучение их токсичности и антивирусной активности *in vitro* и *in vivo*.

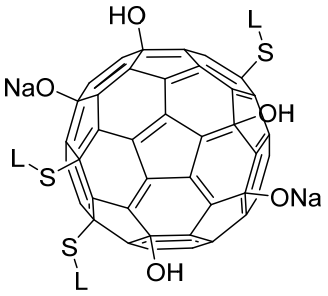
3. Разработка состава фармацевтических субстанций и технологии получения лекарственных форм на основе фуллереновых производных.

4. Исследование влияния размера наночастиц фуллереновых производных и природы органических ингредиентов фармацевтических субстанций на биохимическую активность комплексов.

5. Синтез и исследование свойств супрамолекулярных ансамблей – полимолекулярных систем, возникающих в результате самосборки компонентов в специфическую мицеллярную фазу на основе функционализированных фуллеренов:



1



2

Супрамолекулярные комплексы типа (1) получены нами на основе фуллерен-аминокислот (R), образующих устойчивые наносистемы с биологически активными соединениями L, где L – аденозин, лизин, аргинин, аминоглюкоза, метиламиноглюкоза.

Комплексы типа (2) получены на основе фуллеренолятов натрия различного состава, бифункциональных спейсеров S и биологически активных соединений L (аминокислоты, карбогидраты).

Перспективы построения все более сложных суперструктур с использованием нековалентного взаимодействия зависят от нашего понимания того, как отдельные компоненты будущей системы связаны между собой, как можно управлять этим связыванием с точки зрения супрамолекулярных взаимодействий и внешнего воздействия.

Изучение синтеза, устойчивости и динамики искусственных многокомпонентных супрамолекулярных ансамблей является важным элементом для понимания процессов самоорганизации и молекулярного распознавания в природе.

Этот подход позволяет получать новые классы фуллерен содержащих биоматериалов и композиций для фармацевтических технологий наномедицины будущего.

ЛИТЕРАТУРА

1. **Zarubaev I.V., Anfimov P., Rasnetsov L.D. et al.** Antiviral Research. 2010. V. 86. P. A50–A51.
2. **Partha R., Conyers J.L.** Int. J. Nanomedicine. 2009. V. 4. P. 261–275.
3. **Bakry R., Vallant R.M., Najam-ul-Haq M. et al.** Int. J. Nanomedicine. 2007. V. 2(4). P. 639–649.
4. **Nelsen G.D.** Basic Clin. Pharmacol. Toxicol. 2008. V. 103. P. 197–208.
5. **Rasovic I.** Mater. Sci. Technol. 2017. V. 33. N 7. P. 777–794.
6. **Раснецов Л. Д., Шварцман Я.Ю., Карнацевич В.Л. и др.** Патент RU № 2341452. 2007.

ИССЛЕДОВАНИЕ СВОЙСТВ НАНОКОМПОЗИТОВ НА ОСНОВЕ ТЕХНИЧЕСКОГО УГЛЕРОДА И МАТРИЦ РАЗЛИЧНОГО ПРОИСХОЖДЕНИЯ

Суровикин Ю.В.[1], Резанов И.В.[1], Сырьева А.В.[1], Дмитриев А.В.[2]

[1]Институт проблем переработки углеводородов СО РАН, Омск
[2]Челябинский государственный университет, Челябинск

suruv@ihcp.ru

Выход на новый уровень работ по развитию рынка систем получения и хранения электроэнергии в РФ, а также разработка необходимых отечественных электрохимических устройств (например, «Большая батарейка», «Вечная батарейка», «Аккумулирование в водородном цикле») требует создания производства специальных высокопористых электродных материалов (с удельной поверхностью более 1000 $м^2$/г). К таким перспективным материалам относятся нанокомпозиты на основе технического углерода, которые возможно конструировать для совмещения с электролитами различного происхождения [1, 2].

В настоящем докладе рассмотрены углерод-углеродные нанокомпозиты (УУНК) на основе технического углерода, получаемого термоокислительным высокоскоростным пиролизом жидких углеводородов в реакционном устройстве специальной конструкции. Матричная составляющая нанокомпозитов получена из углеродсодержащих веществ различного фазового состояния.

Одной из разновидностей УУНК являются гранулированные нанокомпозиты, полученные по технологии «матричного синтеза» [3] при термическом разложении пропан-бутановой фракции в подвижном слое технического углерода при температуре 900 °С и образовании низкотемпературной пироуглеродной матрицы. Другая разновидность УУНК получена смешением порошков среднетемпературного каменноугольного пека и технического углерода, прессованием заготовки (диаметром 30 мм) и обжигом в условиях промышленной печи при температуре 1200 °С. В обоих случаях использовался один и тот же технический углерод при одинаковом соотношении коксовая или пироуглеродная матрица / армирующий наполнитель (1:3).

Развитие пористой структуры исходных нанокомпозитов осуществляли в лабораторных условиях водяным паром при температуре 900 °С и различных временах контакта в подвижном слое узкого фракционного состава (0,63–1,00 мм) УУНК. В зависимости от степени термоокислительной модификации (относительной потере массы единицы объема до 75 %) исследуемые УУНК имели развитую удельную поверхность по БЭТ от 600 до 1700 $м^2$/г.

Для измерения текстурных и структурных характеристик высокопористых УУНК использовали традиционные для углеродных материалов методы: низкотемпературной адсорбции азота, дифракции рентгеновского излучения, ИК и КР спектроскопии, а также просвечивающей электронной микроскопии высокого разрешения.

Рассмотрены результаты сравнительной оценки текстурных и структурных характеристик, а также их взаимосвязь с электрохимическими свойствами порошков нанокомпозитов.

Удельную ёмкость порошков УУНК оценивали с помощью двухэлектродной ячейки типа Swagelok с использованием в качестве электролита 2М раствора H_2SO_4. Циклические вольт-амперные кривые в диапазоне напряжений 0–0,8 В при скоростях развертки 5, 10, 20, 50 мВ/с снимали с помощью потенциостата-гальваностата Elins P-20X. Электрическое сопротивление порошков технического углерода измеряли с помощью установки, состоящей из диэлектрического цилиндра и двух стальных электродов, универсального измерительного моста Р4883 при сжатии порошка в диапазоне давлений до 200 атм [4].

Работа выполнена при финансовой поддержке ФАНО России в соответствии с Программой фундаментальных научных исследований государственных академий наук на 2013-2020 годы по направлению V.45, проект № V.45.2.8., этап 2 (Номер госрегистрации в системе ЕГИСУ НИОКТР АААА-А17-117021450093-7).

ЛИТЕРАТУРА

1. **Surovikin Yu.V.** Procedia Engineering. 2015. V. 113. P. 511–518.
2. **Суровикин Ю.В.** Функциональные нанокомпозиты на основе технического углерода // Сб. тез. докл. 10-ой Междунар. конф. «Углерод: фундаментальные проблемы науки, материаловедение, технология». Троицк: ТИСНУМ. 2016. С. 437–439.
3. **Суровикин В.Ф., Суровикин Ю.В., Цеханович М.С.** Рос. хим. журн. 2007. Т. LI. № 4. С. 111–118.
4. **Суровикин Ю.В., Шайтанов А.Г., Резанов И.В. и др.** ЖПХ. 2017. Т. 90. Вып. 12. С. 1646–1653.

ИССЛЕДОВАНИЕ МЕХАНИЧЕСКИХ СВОЙСТВ ПОЛИКРИСТАЛЛА АЛМАЗА С ДЕФЕКТАМИ ДВОЙНИКОВАНИЯ

Суханова Е.В.[1, 2], **Сорокин П.Б.**[1–3]

[1]Технологический институт сверхтвердых и новых углеродных материалов, Москва, Троицк
[2]Московский физико-технический институт (государственный университет), Долгопрудный
[3]Национальный исследовательский технологический университет «МИСиС», Москва

yekaterina.sukhanova@phystech.edu

Выдающиеся свойства кристалла алмаза делают его крайне привлекательным как для фундаментальных исследований, так и прикладных приложений. Алмаз является самым твердым кристаллом, он обладает высоким модулем упругости, самым низким коэффициентом сжимаемости, исключительно высокой теплопроводностью. Инструменты, выполненные из алмаза, широко используются при изготовлении деталей из различных твердых материалов, например, керамики или твердых сплавов.

Уже долгое время важным направлением исследования является поиск материалов, обладающих твердостью большей, чем алмаз. Перспективным материалом выступает лонсдейлит – гексагональная полиморфная модификация алмаза. Основное различие между структурами алмаза и лонсдейлита – порядок упаковки углеродных атомных плоскостей. Для алмаза характерна трехслойная упаковка типа *ABCABC*, в то время как для лонсдейлита – *ABAB*. Следовательно, дефекты упаковки в алмазе содержат в себе атомные слои лонсдейлита [1]. Характеристики поликристалла зависят от размера кристаллитов, от толщины и типа границы раздела между зернами. В работе [2] было получено, что наночастицы алмаза с дефектами двойникования обладают механической твердостью, превышающей твердость алмаза примерно в два раза.

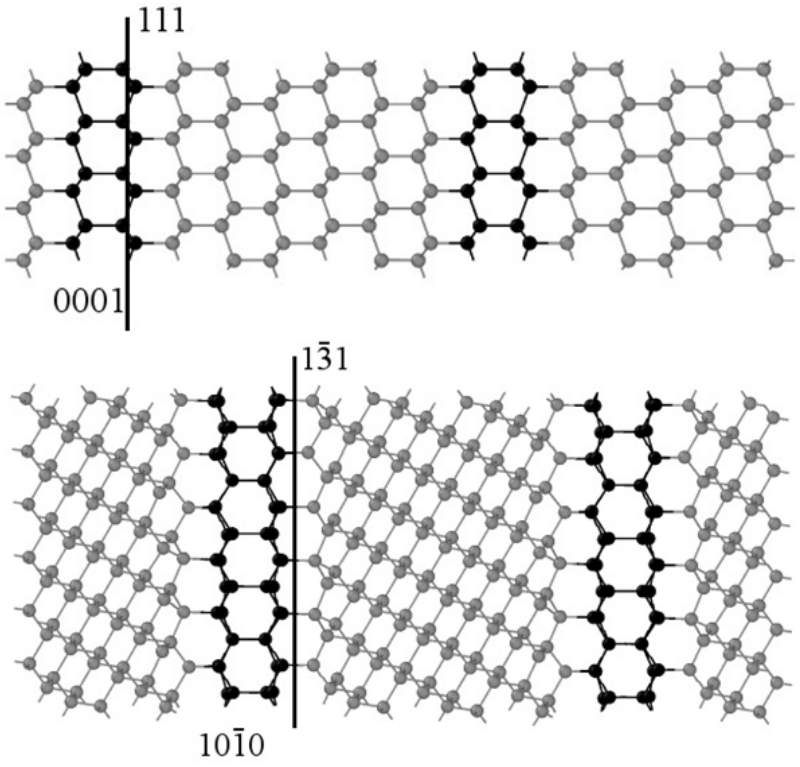


Рис. Граница раздела между плоскостями алмаза, имеющая структуру лонсдейлита.
Вверху: соединение плоскостей [111] алмаза и [0001] лонсдейлита;
внизу: соединение плоскостей алмаза [1$\bar{3}$1] и лонсдейлита [10$\bar{1}$0]

В данной работе проводилось теоретическое исследование механических свойств поликристалла алмаза с дефектами двойникования. Для исследования структур использовался метод на основе теории функционала электронной плотности (DFT), реализованный в программном пакете VASP. Данная программа позволяет проводить квантово-механические расчёты из первых принципов (*ab initio*). Все вычисления были выполнены в приближении локальной плотности (LDA) для обменной и корреляционной энергий, которое позволяет вычислить электронный функционал, считая все точки системы изолированными друг от друга.

Были найдены возможные плоскости соединения различных плоскостей алмаза через слои лонсдейлита, получена оптимальная атомная структура границ раздела. Были рассчитаны энергии границ раздела плоскостей алмаза и лонсдейлита. С помощью метода Вульфа была найдена оптимальная форма кристаллитов, на основании этих вычислений был построен поликристалл. Была рассмотрена зависимость механических свойств поликристалла алмаза от размера и формы кристаллитов.

ЛИТЕРАТУРА

1. **Németh P., Garvie L.A.J., Aoki T. et al.** Nat. Commun. 2014. V. 5. P. 5447.
2. **Huang Q., Yu D., Xu B. et al.** Nature. 2014. V. 510. P. 250.

УГЛЕРОДСОДЕРЖАЩИЕ ЭЛЕКТРОЛИТИЧЕСКИЕ НИКЕЛЕВЫЕ ПОКРЫТИЯ

Титаренко В.В., Заблудовский В.А., Штапенко Э.Ф.

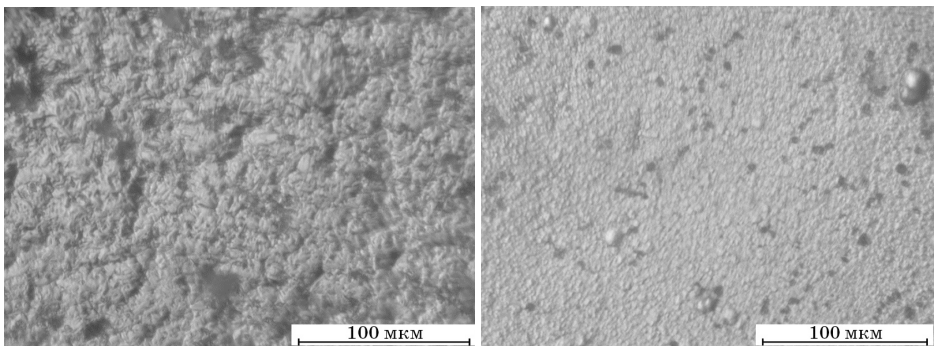
Днепропетровский национальный университет железнодорожного транспорта
им. акад. В. Лазаряна, Днепр, Украина

dudkina2@ukr.net

Композиционные электролитические покрытия (КЭП) получают при совместном осаждении металлов с дисперсными частицами из водных растворов электролитов [1–3]. В настоящее время активно исследуются КЭП, модифицированные наночастицами различной природы. Эта тенденция связана как с появлением новых материалов (наноалмазы [4], фуллерены [5], углеродные нанотрубки [6–8], онионы [9] и др.), так и с возможностью существенного улучшения функциональных свойств покрытий при включении в металлическую матрицу различных наночастиц. Особый интерес представляют КЭП с упрочняющими частицами, относящимися к классу сверхтвёрдых материалов, такими как ультрадисперсный алмаз (УДА). Сверхтвёрдые материалы кроме высокой твердости обладают высокими износостойкостью, теплопроводностью, коррозионной стойкостью, низким коэффициентом трения [4]. Комплексным решением проблемы улучшения функциональных свойств поверхности в данной работе является модификация металлической матрицы частицами УДА с получением КЭП на основе никеля и применение нестационарных режимов электролиза.

Электроосаждение композиционных покрытий проводили на подложку из малоуглеродистой стали из сульфатного электролита никелирования следующего состава: $Ni_2SO_4 \cdot 7H_2O$ – 300 г/л, H_3BO_3 – 30 г/л, $Na_2SO_4 \cdot 10H_2O$ – 50 г/л, при pH – 5, температуре 293…298 K и концентрации частиц ультрадисперсного алмаза ($C_{УДА}$) в водном растворе электролита 2 г/л. Осаждение проводили прямоугольными импульсами тока с частотой (f) 50 Гц, скважностью импульсов (Q) 50 и средней плотностью тока (j) 100 А/м^2. Микроструктуру пленок никеля исследовали с помощью оптического микроскопа "Neophot-21". Микротвердость покрытий (H_μ) определяли на микротвердомере ПМТ-3 при нагрузке на индентор 0.196 Н. Испытания образцов на износ проводили на машине трения с возвратно-поступательным движением образцов в условиях сухого трения о сталь 45 ГОСТ 1050-74 под нагрузкой 1.7 Н по ГОСТ 23.204-78. Износостойкость оценивали по потере массы покрытия. Элементный состав поверхности покрытия определяли микрорентгеноспектральным анализом с помощью растрового электронного микроскопа РЕММА-102-02. Ускоренные коррозионные испытания соответствовали ГОСТ 9308-85 и заключались в погружении образцов в 3 % раствор хлористого натрия. Определение скорости коррозии осуществляли гравиметрическим методом (по потере массы металлического покрытия). Внешний осмотр образцов проводился ежедневно до появления первых признаков коррозии с оценкой по 10-балльной шкале по ГОСТ 9.041-74 п. 1.5.2.

Результаты микрорентгеноспектрального анализа и проведенные расчеты [10] показали, что композиционные никелевые покрытия, полученные с помощью импульсного тока, характеризуются более равномерной и высокой плотностью распределения частиц УДА на поверхности. Кроме того, степень заполнения поверхности частицами УДА почти в два раза больше, по сравнению с композиционными никелевыми покрытиями, полученными с помощью постоянного тока [11]. Это приводит к формированию мелкозернистых более плотноупакованных покрытий (рис. 1) с меньшим количеством пор (табл.), что препятствует возникновению очагов коррозии. Результаты коррозионных испытаний покрытий (рис. 2) показали, что никелевые покрытия, осажденные с помощью постоянного тока, относятся к группе «Стойкие» с балом 4, а применение импульсного режима электроосаждения способствует получению композиционных никелевых покрытий, которые относятся к группе «Весьма стойкие» с балом 3.



а) б)

Рис. 1. Морфология поверхности композиционных электролитических никелевых покрытий:
а) постоянный ток; б) импульсный ток

Таблица

Влияние режимов осаждения на механические и защитные свойства никелевых и углеродсодержащих никелевых покрытий

Режим осаждения	j, А/м^2	f, Гц	Q	$C_{УДА}$, мас.%	H_{μ}, МПа	Средний износ, мг/ч	Среднее коррозионное проникновение, мм/год	Количество пор на 1 см^2
Постоянный ток	100	–	–	–	1800 ± 40	1.8	0.011÷0.014	24
		–	–	2.24	2100 ± 40	1.6	0.008÷0.013	22
Импульсный ток		50	50	–	2530 ± 30	1.3	0.006÷0.011	19
				4.45	3177 ± 30	0.6	0.005÷0.010	10

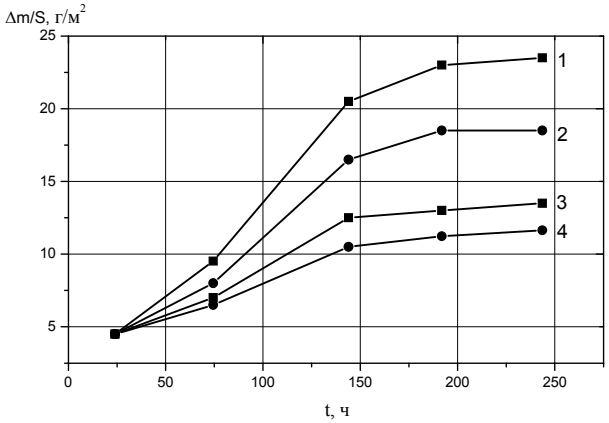


Рис. 2. Зависимости изменения массы никелевых электролитических покрытий:
1 – без включений наноалмазов, постоянный ток; 2 – без включений наноалмазов, импульсный ток;
3 – с включениями наноалмазов, постоянный ток; 4 – с включениями наноалмазов, импульсный ток

Изменения структуры сказываются на механических свойствах композиционных никелевых покрытий, например, микротвердости и износостойкости (табл.). Так покрытия никеля, полученные с помощью постоянного тока, за 5 часов износа теряют 10 % своей массы. При переходе от режима осаждения с помощью постоянного тока к импульсному режиму осаждения микротвердость увеличивается на 75–77 %, а износ уменьшается до 3 %.

ЛИТЕРАТУРА

1. **Сайфуллин Р.С.** Неорганические композиционные материалы. М.: Химия. 1983. 304 с.
2. **Гурьянов Г.В.** Электроосаждение износостойких композиционных покрытий. Кишинев: Штиинца. 1985. 240 с.
3. **Антропов Л.И., Лебединский Ю.Н.** Композиционные электрохимические покрытия и материалы. Киев: Техника. 1986. 200 с.
4. **Долматов В.Ю.** Ультрадисперсные алмазы детонационного синтеза. Получение, свойства, применение. СПб.: Изд-во СПбГПУ. 2003. 344 с.
5. **Безмельницын В.Н., Елецкий А.В., Окунь М.В.** Успехи физических наук. 1998. Т. 168. № 11. С. 1195–1220.
6. **Целуйкин В.Н., Корешкова А.А., Неверная О.Г. и др.** Конденсированные среды и межфазные границы. 2013. Т. 15. № 4. С. 466–469.
7. **Ткачев А.Г., Литовка Ю.В., Дьяков И.А., Кузнецова О.А.** Гальванотехника и обработка поверхности. 2010. Т. 18. № 1. С. 17–21.
8. **Литовка Ю.В., Дьяков И.А., Кузнецова О.А. и др.** Гальванотехника и обработка поверхности. 2011. Т. 19. № 4. С. 29–33.
9. **Рудь А.Д., Кускова Н.И., Богуславский Л.З. и др.** Изв. вузов. Химия и хим. технология. 2013. Т. 56. № 7. С. 99–104.
10. **Заблудовский В.А., Титаренко В.В., Штапенко Э.Ф.** Металлофизика и новейшие технологии. 2017. Т. 39. № 1. С. 93–104.
11. **Титаренко В.В., Заблудовский В.А.** Металлофизика и новейшие технологи. 2016. Т. 38. № 4. С. 519–529.

РАЗРАБОТКА ГРАФЕНОВЫХ НАНОМАТЕРИАЛОВ: ТЕХНОЛОГИИ ИХ СИНТЕЗА И ОБЛАСТИ ПРИМЕНЕНИЯ

Ткачев А.Г.

Тамбовский государственный технический университет, Тамбов
ООО «НаноТехЦентр», Тамбов

nanotam@yandex.ru

Проведение научно-исследовательских, а затем опытно-конструкторских работ по наноуглеродной тематике в г. Тамбове, начавшееся в 2004 году, позволило к настоящему моменту сформировать на территории региона консорциум организаций, ориентированных на решение задач синтеза и применения углеродных наноструктур.

Научно-исследовательский потенциал консорциума сосредоточен на кафедрах ФГБОУ ВО «Тамбовский государственный технический университет» и, в первую очередь, на кафедре «Техника и технологии производства нанопродуктов». В формировании фундаментальных основ синтеза углеродных наноматериалов (углеродных нанотрубок, графенов, гибридных наноструктур), а также продуктов на их основе, принимает участие коллектив учёных, включающий академиков РАН (Бузника В.М. и Мясоедова Б.Ф.), 8 докторов наук и около 20 кандидатов наук различных отраслей знаний.

В университете успешно работает Центр коллективного пользования с самым передовым оборудованием для характеризации нанообъектов, ряд исследовательских лабораторий, в т. ч. по исследованию процессов синтеза углеродных наноматериалов (УНМ) различной структуры, изучению сорбционных свойств наноуглерода, созданию функционализированных форм наноуглерода и др.

Создана опытно-промышленная основа для организации производства графенсодержащих материалов и полупродуктов на их основе, которая базируется на ООО «НаноТехЦентр» (г. Тамбов). Годовая производительность имеющегося оборудования составляет: более 2000 кг многослойных углеродных нанотрубок, несколько десятков килограммов графеновых нанопластинок и мезопористых углерод-углеродных материалов. Организован производственный участок по функционализации УНМ производительностью до 300 кг в год с возможностью расширения объёмов производства. Комплект оборудования, на котором реализуются разработанные технологии функционализации наноматериалов, работает в автоматическом режиме и предусматривает возможность расширения линейки обрабатываемых продуктов.

Для получения наномодифицированных концентратов на основе полимерных материалов (полипропилен, фторопласт, АБС, полиэтилен и др.) организован участок, оснащённый дозирующим, экструзионным, измельчающим и др. оборудованием, с мощностью, достаточной для производства опытных партий нанопродуктов различных областей применения.

В рамках реализации стратегии дальнейшего развития имеющегося научного и промышленного потенциала проводятся работы по созданию принципиально новых наноструктур, требования к которым определяются предприятиями – потенциальными потребителями этих материалов.

Так, была создана установка для синтеза линейки мезопористых углерод-углеродных материалов с высокой (более 3000 $м^2$/г.) удельной поверхностью и возможностью получения заданных размеров нано- и мезопор производительностью 400 г в смену. Заинтересованность в таких наноматериалах проявили предприятия-производители суперконденсаторов и ОАО «Корпорация «РОСХИМЗАЩИТА» (г. Тамбов) для создания принципиально-новых средств индивидуальной защиты.

В феврале 2018 года запущена в опытную эксплуатацию установка синтеза оксида графена с производительностью 400 грамм/технологический цикл.

Использован существенным образом модернизированный метод Хаммерса–Оффемана на оригинальном оборудовании с применением компьютерных средств контроля и управления технологическим процессом в автоматическом режиме. Использованные технологии и аппаратурное оформление предусматривают возможность значительного увеличения масштаба производства, последующую функционализацию оксида графена на уже имеющемся оборудовании.

Хочется констатировать значительное повышение интереса отечественных организаций к вопросу использования УНМ в целях улучшения качественных показателей выпускаемых ими продуктов.

На протяжении ряда лет нами проводились работы по использованию графена как основного компонента модификатора пластичных смазок и моторных масел. Положительный эффект был подтверждён в ходе испытания резьбоуплотнительных смазок в ООО НИПП «Вальма» (г. Самара), пластических смазок – ОАО «ЭлИНП» (г. Новокуйбышевск), ООО «ИНТЕСМО» (г. Волгоград) и др. Смазочные композиции с использованием гибридных форм наноуглерода проходят испытание в ГНИИХТЭОС (г. Москва), ФАО «25 ГОСНИИ химмотологии» МО РФ и в Институте химии и химической технологии СО РАН (г. Красноярск).

Для получения опытных партий этого модификатора была создана установка производительностью до 1,8 кг/час, обеспечивающая получение гомогенизированного продукта высокого качества.

На стадии внедрения в производство находятся модифицирующие добавки, сертифицированные в системе добровольной сертификации «Наносертифика», в балластные бетоны, производимые ООО «БТСВАП» (г. Астрахань) и ООО «Трубопроводные покрытия и технологии» (г. Волжский).

Для ПО «Машиностроительный альянс» (г. Челябинск) разработан клеевой состав специального назначения с высокими характеристиками пластичности, адгезии и электропроводности (0,06 См).

Электропроводящие электродные материалы для 3D печати на различной полимерной основе проходят испытания на АО «ЦНИТИТехномаш» (г. Москва), ФГУП «ВИАМ» ГНЦ РФ (г. Москва), ООО «ПринтПродакт» (г. С.-Петербург).

В интересах японских партнёров (VisionDevelopmentLtd.) совместно с ФТИ им. А.Ф. Иоффе ведутся работы по созданию композита Al/УНМ.

Модифицированные формы углеродных нанотрубок в составе резиновых смесей массивных шин двойного назначения испытаны с положительным эффектом в ООО «НПКЦ Веском» и испытательном центре ПАО «Нижнекамскшина».

С рядом научных и производственных организаций РФ, а также китайскими партнёрами, проводятся работы по созданию новых электродных материалов накопителей энергии и наноструктурированных композиционных материалов конструкционного назначения.

ПОЛУЧЕНИЕ УГЛЕРОДНЫХ НАНОТРУБОК С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ РАЗЛИЧНЫХ МЕТАЛЛОЦЕНОВЫХ КАТАЛИЗАТОРОВ

Токсумаков А.Н.[1], **Караева А.Р.**[2], **Мордкович В.З.**[2]

[1]Московский физико-технический институт (государственный университет), Долгопрудный
[2]Технологический институт сверхтвердых и новых углеродных материалов, Москва, Троицк

vj-tan@hotmail.com

Свойства углеродных нанотрубок (УНТ) могут меняться в большом диапазоне в зависимости от их структуры, что, в свою очередь определяется методами и условиями получения нанотрубок. Среди известных методов получения УНТ, метод CVD наиболее популярен из-за простоты, относительно низкой температуры, энергоемкости и дешевизны.

Метод CVD основан на каталитическом разложении предшественников углерода и позволяет синтезировать УНТ как на твердом катализаторе (substrate supported catalyst), так и на летучем (floating catalyst). Важную роль в синтезе УНТ играет природа атомов катализатора, подготовка и способ подачи. Довольно активно катализируют рост коротких УНТ твердые катализаторы, а рост длинных УНТ – летучие катализаторы.

Процесс разложения предшественников углерода и рост нанотрубок происходит на поверхности активных частиц катализатора (железа, кобальта, никеля и др.), нанесенных на подложку, которую размещают непосредственно в зону синтеза [1–3]. В качестве подложки может служить окисленный монокристаллический кремний, кварцевое стекло, графит, а также вещества с развитой поверхностью – SiO_2, MgO, Al_2O_3, $CaCO_3$, цеолиты.

Разложение предшественников углерода с последующим ростом нанотрубок на летучем катализаторе происходит на поверхности активных частиц во взвешенном состоянии (аэрозольный способ) [3–5]. В качестве летучих предшественников катализаторов используют пары металлоценов, карбонилов, фталоцианинов и др. Летучие катализаторы дают возможность получать каталитически активные вещества непосредственно в зоне реакции. Аэрозольный способ с летучими катализаторами достаточно прост в сравнении с твердыми катализаторами, поскольку не требует таких дополнительных стадий как подготовка катализатора, нанесение на носитель, восстановление и очистка от носителя катализатора.

Анализ научно-технической литературы по синтезу УНТ на металлоценовых катализаторах показал, что в основном публикации посвящены росту нанотрубок с использованием ферроцена [6–9]. Работ по синтезу УНТ с использованием кобальтоцена и никелоцена очень мало [5, 10, 11]. По условиям синтеза и характеристикам получаемого продукта данных недостаточно. В качестве предшественника углерода используют метан [5] и бензол [10, 11]. В работе [10] образуются толстые нанотрубки диаметром 200–500 нм. Авторы [11] отмечают, что применение металлоценовых смесей индуцирует уменьшение диаметра нанотрубки и приводит к высокому выходу выровненных углеродных нанотрубок.

Целью работы является получение углеродных нанотрубок с использованием различных металлоценовых катализаторов и исследование их характеристик.

В настоящее время проводятся экспериментальные работы по синтезу УНТ с использованием в качестве сырья этанола, активатора роста тиофена, а в качестве предшественников катализатора металлоцены – ферроцен, кобальтоцен и никелоцен.

ЛИТЕРАТУРА

1. **Раков Э.Г, Гришин Д.А., Гаврилов Ю.В. и др.** Журнал физ. хим. 2004. Т.78. № 12. Р. 2222–2227.
2. **Фитцер Э.** Углеродные волокна и углекомпозиты. М.: Мир. 1988. 336 с.

3. **Ткачев А.Г., Золотухин И.В.** Аппаратура и методы синтеза твердотельных наноструктур. М.: Машиностроение-1. 2007. 316 с.
4. **Kumar M.** Carbon nanotube synthesis and growth mechanism // Carbon Nanotubes – Synthesis, Characterization, Applications (Yellampalli S., Ed.). Chapter 8. Nanotechnology and Nanomaterials. InTech. 2011. P. 147–170.
5. **Hoecker C., Smail F., Pick M. et al.** Scientific Reports. 2017. V. 7. N 1. P. 14519.
6. **Rajarao R., Ramachandra Bhat B.** Journal of metals, Materials and minerals. 2012. V. 22. N 2. P. 1–5.
7. **Reguero V., Alemań B., Mas B., Vilatela J.** Chem. Mater. 2014. V. 26. N 11. P. 3550–3557.
8. **Adnan N.L., Ismail I., Hashim M.** Australian Journal of Basic and Applied science. 2015. V. 9. P. 109–113.
9. **Reynaud O., Nasibulin A.G., Anisimov A.S. et al.** Chem. Engin. Journal. 2014. V. 255. P. 134–140.
10. **Sen R., Govindaraj A., Rao C.N.R.** Chem. Phys. Let. 1997. V. 267. N 3–4. P. 276–280.
11. **Mayne M., Grobert N., Terrones M. et al.** High yield synthesis of carbon nanotube arrays by pyrolysis of benzene/metallocene aerosols // In The American Carbon Society Carbon Conference. Omnipress. 2001. Session 26. N 26.5 (http://acs.omnibooksonline.com).

ОЦЕНКА ЭФФЕКТИВНОСТИ ПРИМЕНЕНИЯ НАНОМОДИФИКАТОРОВ В КОМПОЗИТАХ СТРОИТЕЛЬНОГО НАЗНАЧЕНИЯ МЕТОДАМИ РЕНТГЕНОФАЗОВОГО АНАЛИЗА

Толчков Ю.Н., Михалева З.А., Ткачев А.Г.

Тамбовский государственный технический университет, Тамбов

Tolschkow@mail.ru

В промышленном сегменте производства и применения композитов строительного направления значительно возрастает функциональная потребность и роль материалов специального назначения. Основное отличие таких материалов заключается в существенном превышении показателей качества и широкими сферами практического применения в сравнении с существующими аналогами. Композиты являются многокомпонентными системами на основе вяжущих материалов, управление свойствами которых выполняется в большинстве случаев за счет модификации различными добавками, в том числе наноуровня, роль и применение, которых существенно возрастает. При модификации строительных материалов используют нанообъекты различной природы, в том числе углеродные наноматериалы искусственного синтеза и природного получения. Среди углеродных наноматериалов можно выделить следующие формы: графен, фуллерены, углеродные нанотрубки (УНТ), а в последнее время зафиксированы разработки по модификации строительных материалов гибридными наномодификаторами. В качестве модификаторов нашли широкое применение углеродные нанотрубки в основе применения их лежат уникальные поверхностные эффекты, заложенные в этих веществах и относительно недорогая стоимость УНТ (60–120 руб/г):

- адсорбция с образованием граничных слоев вещества (матрицы), окружающего частицы с измененной структурой и свойствами,
- хемосорбция – химические реакции окружающей дисперсионной среды с поверхностью наночастиц [1],
- топологический эффект – локализация наночастиц в дефектах и ультрамикропустотах кристаллизующейся дисперсной системы [2].

Рядом авторов [3–6] отмечается, что использование добавок на основе углеродных нанотрубок оказывает влияние на увеличение прочности (сжатие, изгиб) прирост показателей достигает 30–50 % при сравнении с контрольными составами, представленные значения также подтверждаются собственными наработками [6, 7]. Присутствие в структуре композита УНТ влияет на формирование структурных элементов, размер которых уменьшается, что сопровождается образованием нитевидных структур, формирование последних происходит в результате трех мерных контактов межу наночастицами и межфазовыми зонами материала, эти факторы способствуют повышению эксплуатационных характеристик модифицированной композиции.

В данной статье представлены результаты влияния наномодификаторов, на основе УНТ на структуру цементного камня, фазовый состав и продукты гидратации. В качестве основных модифицирующих нанокомпонентов были использованы углеродные наноматериалы (УНМ) серии «Таунит», предприятие производитель – ООО «Нанотехцентр», г. Тамбов. Многослойные трубки имеют в среднем наружный диаметр – 40 нм, внутренний – 5 нм. Плотность 560 кг/м^3, средняя длина одиночных нанотрубок составляет – 2 мкм. Применяемый в работе наномодификатор представляет собой коллоидную систему, синтез, которой осуществлен за счет ультразвуковой обработки УНТ в водной среде дополнительно содержащей поверхностно-активные вещества. После чего вода, активированная углеродными нанотрубками, совмещалась с тестом минерального вяжущего. Таким образом, решалась проблема равномерного распределения наноструктур в строительном композите. Оценка фазового состава образцов цементного камня анализировалась рентгенографическим методом (прибор производства компании Bruker, D2

PHASER, LYNXEYE detector). Применение рентгеновского излучения для изучения композиционных материалов (в том числе строительных) основывается на принципе, что его длина волны сопоставима с расстоянием между упорядоченно расположенными атомами в решетке кристаллов.

Рентгенометрическое исследование кинетики процесса твердения наномодифицированного цементного камня, позволили сформулировать некоторые выводы и выявить обнаруженные закономерности. Процесс гидратации наномодифицированного цементного камня протекает значительно быстрее, так как уже при ранних сроках твердения зафиксировано существенное количество гидросиликатных фаз; при этом образованная структура принципиально отличается от аналогичной в системах без использования наномодифицирующей добавки, в качестве преобладающей фазы выделено преобладание низкоосновных гидросиликатов кальция (рис., табл.). С увеличением длительности твердения содержание данной фазы возрастает; при этом уменьшается количество фазы $3CaO{\cdot}SiO_2$, и более активно происходит рост содержания фаз $(CaO)_x{\cdot}SiO_2{\cdot}nH_2O$. Исследуемые рентгенографические пики характеризуются более широкими значениями относительно рентгенограмм цементного камня без использования наномодификатора. Более широкие пики, свидетельствуют о том, что формирующиеся новообразования цементного камня являются высокодисперсными. Согласно рентгенометрических данных (рис.), введение наномодификатора воздействует на концентрацию портландита $Ca(OH)_2$, линии дифракционных интенсивностей портландита значительно сокращаются, что на наш взгляд говорит о высокой активности модификатора. Формирование зародышей новой фазы и переход промежуточных стадий вещества в стабильные кристаллизационные формы протекает на ранних стадиях поликонденсации, что способствует локализации химических процессов в пределах границ поверхностного слоя.

Таблица

Степень гидратации цементного камня при использовании наномодификаторов

№ п/п	Название системы	Процент содержания УНТ в наномодификаторе, %	Степень гидратации				
			1 сут.	3 сут.	7 сут.	14 сут.	28 сут.
1	Ц-В	0	30	32,9	34,6	38,5	46,8
2	Ц-В-SMM	0,0006	53,9	59,2	65,2	63,5	64
3	Ц-В-SMTK	0,0006	21,4	28	60,6	63,1	63,1
4	Ц-В-SM24	0,0006	46,8	51,1	51,4	55	62,3

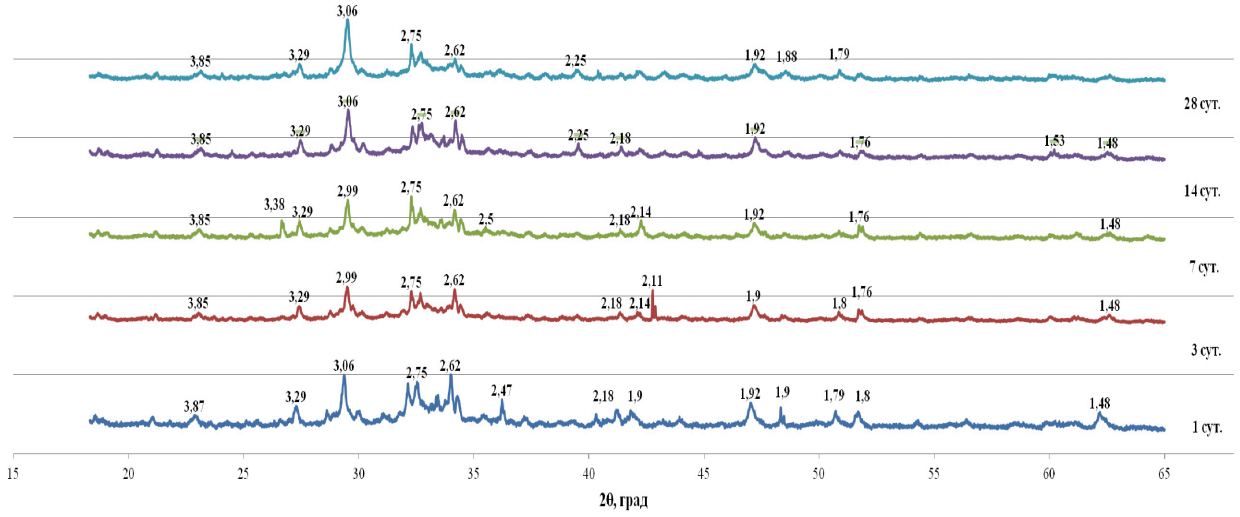


Рис. Рентгенометрические исследования процесса гидратации наномодифицированного цементного камня: $2CaO{\cdot}SiO_2$ (d = 3,38; 3,01; 2,74; 2,6; 2,32); $3CaO{\cdot}SiO_2$ (d = 2,75; 2,61; 2,18; 1,76; 11,48); $Ca(OH)_2$ (d = 2,62; 2,44; 1,92; 1,79; 1,63;); $2CaO{\cdot}SiO_2{\cdot}H_2O$ (d = 3,85; 3,28; 3,11; 2); $2CaO{\cdot}SiO_2{\cdot}0{,}5H_2O$ (d = 3,29; 3,11; 2,79; 1,8)

ЛИТЕРАТУРА

1. **Комохов П.Г.** Строительные материалы. 2006. № 9. С. 14–15.
2. **Яковлев Г.И., Первушин Г.Н., Корженко А.А. и др.** Строительные материалы. 2011. № 2. С. 47–51.
3. **Королев А.С., Хакимова Э.Ш.** Бетон и железобетон. 2008. № 6. С. 13–15.
4. **Чернышов Е.М.** Нанотехнологии в строительстве: научный интернет-журнал. 2009. Т. 1. № 1. С. 45–59.
5. **Староверов В.Д.** Структура и свойства наномодифщированного цементного камня: автореф. дис. на соиск. учен. степ. канд. техн. наук: СПБГАСУ. 2009. С. 19.
6. **Толчков Ю.Н., Михалёва З.А., Ткачёв А.Г., Попов А.И.** Нанотехнологии в строительстве: научный интернет-журнал. 2012. Т. 4. № 6. С. 57–67.
7. **Панина Т.И., Толчков Ю.Н., Ткачёв А.Г. и др.** Нанотехнологии в строительстве: научный интернет-журнал. 2016. Т. 8. № 5. С. 116–132.

КОНТРОЛИРУЕМОЕ СОЗДАНИЕ NV-ЦЕНТРОВ В СИНТЕТИЧЕСКОМ HPHT-АЛМАЗЕ

Трофимов С.Д.[1, 2], Бормашов В.С.[1], Тарелкин С.А.[1], Трощиев С.Ю.[1], Лупарев Н.В.[1], Голованов А.В.[1], Буга С.Г.[1, 2], Кириченко А.Н.[1], Дроздова Т.Е.[1], Бланк В.Д.[1, 2]

[1]Технологический институт сверхтвердых и новых углеродных материалов, Москва, Троицк
[2]Московский физико-технический институт (государственный университет), Долгопрудный

trofimovsergei97@yandex.ru

Центры люминесценции в алмазе являются комбинацией дефектов кристаллической решетки, в основном комбинацией примесных атомов и вакансий. Из большого числа центров люминесценции лишь некоторые можно наблюдать на уровне одиночных дефектов. Азот-вакансионный (NV) центр стал первым исследованным дефектом такого типа [1]. Эти центры отличаются долгоживущими спиновыми состояниями и хорошо определенными оптическими переходами. В то же время кристаллическая структура позволяет управлять состоянием центров, поэтому они стали одним из наиболее перспективных кандидатов на внедрение квантовых технологий, в частности на использование в методах квантовой обработки информации (основа для квантового компьютера) [2].

NV-центр состоит из атома азота в позиции примеси замещения и вакансии в одной из четырех соседних позиций так, что их пространственная группа симметрии C_{3v} по отношению к оси азот-вакансия (рис. 1).

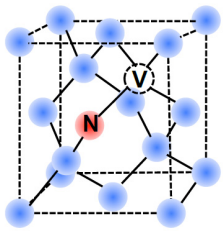


Рис. 1. Структура NV-центра

NV-центр часто заряжен отрицательно (NV^-). Такие центры в дальнейшем и будем называть NV-центрами. Структура энергетических уровней представлена на рис. 2. **Ошибка! Источник ссылки не найден.**Возбуждая NV-центр в состояние ^3E можно наблюдать люминесценцию на длине волны 637 нм, что является способом определения наличия NV-центров в данной работе.

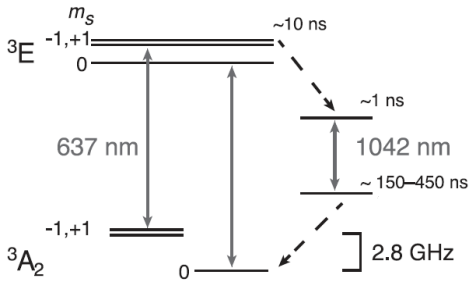


Рис. 2. Структура энергетических уровней NV-центра

Целью данной работы является создание одиночных NV-центров в синтетическом монокристаллическом HPHT-алмазе методом ионной имплантации. Перед описанием процесса создания NV-центров в данной работе, рассмотрим кратко остальные методики.

Электронное или позитронное облучение приводит к созданию вакансий в кристаллической решетке алмаза. Распределение вакансий в этом случае является равномерным по глубине

кристалла, поэтому такой метод обычно используется для создания достаточно плотных скоплений NV-центров.

Легирование азотом в процессе синтеза методом газофазного осаждения (CVD) позволяет создавать NV-центры, не внося дополнительные дефекты в кристаллическую решетку. Кроме того, концентрация азота в таком алмазе может быть сделана очень маленькой. Однако из-за того, что распределение концентрации NV-центров в этом можно контролировать только по одной из трех осей координат, и сильных внутренних напряжений характеристики NV-центров значительно ухудшаются.

В данной работе использовался метод ионной имплантации в кристалл выращенный методом HPHT. В экспериментах использовались три алмазные пластины с номерами NV01, NV02, NV03. Азот присутствует в образцах в качестве примеси с концентрацией $\sim 10^{15}$–10^{16} см$^{-3}$. Вакансии создавались в процессе облучения кристалла ионами гелия. Из-за эффективного торможения тяжелых частиц в кристаллической решетке распределение вакансий является сильно неоднородным с ярко выраженным максимумом. Энергия ионов определяет глубину максимального количества образующихся вакансий. Образцы NV02, NV03 подвергались имплантации ионов гелия с энергией 50 кэВ и дозой 10^{10} ионов на квадратный сантиметр. Для локализации NV-центров на этих образцах были нанесены литографические маски с отверстиями в форме кругов различных диаметров (рис. 3).

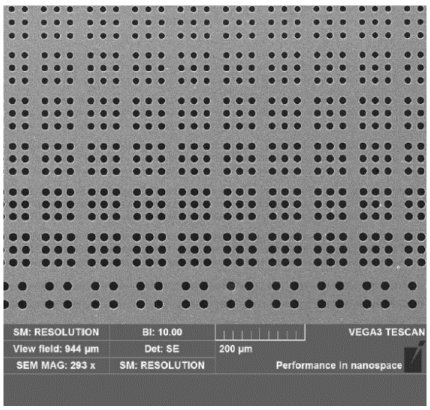


Рис. 3. Фотография защитной имплантационной маски из никеля

Затем образец NV02 подвергался вакуумному отжигу при температуре 800 °C в течение 30 минут. Образец NV03 был отожжен при температуре 700 °C в течение 30 минут. Анализ наличия NV-центров проводился методом люминесценции. Образцы облучались лазером на длине волны 532 нм и в них происходило возбуждение состояния ^{3}E NV-центров (в случае, если они там были). После этого были построены карты люминесценции на длинах волн 636–640 нм. Из полученных карт видно, что даже в областях с минимальным размером отверстий (0,5 мкм) в маске люминесценция наблюдается в нескольких «пикселях», что может свидетельствовать о том, что в них локализовано более одного NV-центра (рис. 4).

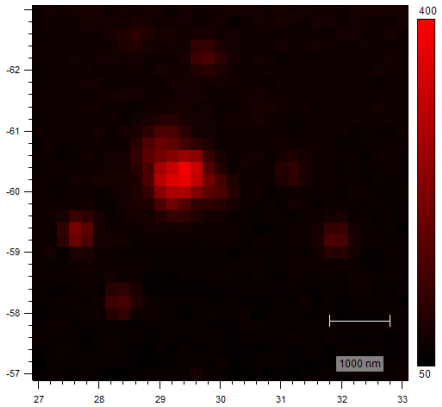


Рис. 4. Область образца, содержащая NV-центры

Однако при оценке количества NV-центров следует учитывать также конечную ширину лазерного луча (~0,5 мкм), которая в нашем случае совпадает с шириной центров, наблюдаемых в экспериментах в самых малых отверстиях. Таким образом, по картине люминесценции однозначного вывода об одиночности NV-центров сделать нельзя.

Количество NV-центров исследовалось с помощью автокорреляционной функции $g^{(2)}(\tau)$. Анализ этой функции показал, что в исследуемой области содержится около пяти NV-центров (рис. 5).

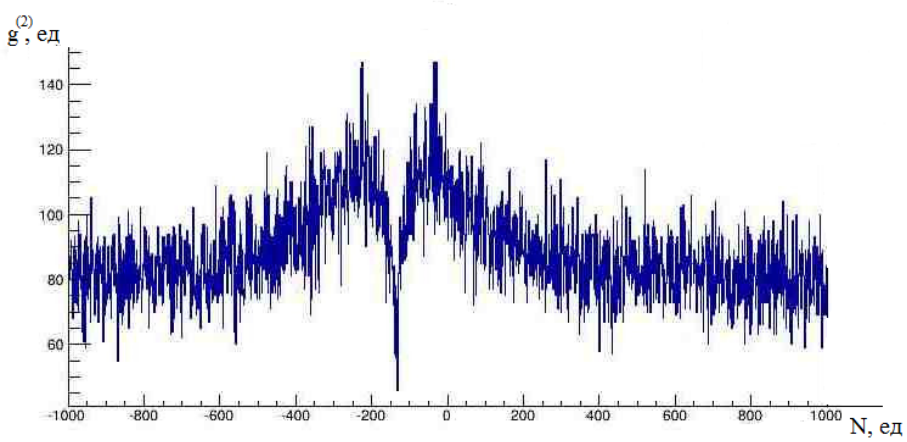


Рис. 5. Автокорреляционная функция для одной из областей с NV-центрами. N – время, выраженное в числе отсчетов детектора

В процессе исследования также было установлено, что концентрация NV-центров зависит от ростового сектора алмаза, в который происходила имплантация. Так, в кубическом секторе {001} концентрация NV-центров самая низкая, что вызвано низкой исходной концентрацией азота в этом секторе. Таким образом, в результате оптимизации параметров имплантации, отжига и уменьшения размеров отверстий за счет использования электронной литографии данный метод позволит создавать одиночные NV-центры. В таком случае для эффективного обнаружения одиночных NV-центров и уменьшения потерь необходимо использовать иммерсионный объектив или твердые микроскопические линзы на поверхности алмаза над местами имплантации. Иммерсионные системы, однако, обладают несколькими недостатками:

- жидкость закипает при высокой интенсивности возбуждающего лазерного излучения;
- жидкость должна содержаться в какой-либо ванночке;
- жидкость может выливаться при манипуляциях с алмазной пластиной.

Таким образом, было решено использовать твердые иммерсионные линзы, созданные также из алмазного материала. Подробные детали по созданию таких линз представлены в отдельном докладе данной конференции (*Голованов А.В. Изготовление твёрдых иммерсионных микролинз из синтетического алмаза методом фотолитографии и реактивного ионного травления для исследования NV-центров*).

ЛИТЕРАТУРА

1. **Gruber A., Dräbenstedt A., Tietz C. et al.** Science. 1997. V. 276. N 5321. P. 2012–2014.
2. **Prawer S. (ed.), Aharonovich I. (ed.)** Quantum information processing with diamond: principles and applications. Woodhead Publishing series in electronic and optical materials, Band 63. Oxford: Elsevier Ltd. 2014. P. 330.

ВЗАИМОСВЯЗЬ РЕЖИМОВ ТЕРМОМЕХАНИЧЕСКОЙ ОБРАБОТКИ И ГЕТЕРОГЕННОЙ СТРУКТУРЫ УГЛЕРОДНОГО ВОЛОКНА

Тюменцев В.А.[1], **Фазлитдинова А.Г.**[1], **Подкопаев С.А.**[2]

[1]Челябинский государственный университет, Челябинск
[2]ООО «Завод углеродных и композиционных материалов», Челябинск

tyum@csu.ru

Углеродные волокна (УВ), получаемые на основе полиакрилонитрила, широко применяются при производстве конструкционных композиционных материалов, обеспечивающих технический прогресс. В процессе перекристаллизации материала термостабилизированной нити в инертной среде при высокой (1500–3000 °С) температуре формируется конечная структура, определяющая свойства УВ. Исследованию взаимосвязи режимов термомеханической обработки и структурных характеристик (средних размеров областей когерентного рассеяния, межслоевого расстояния d_{002} и параметров текстуры), а также структуры и упруго-прочностных свойств волокна посвящено большое количество работ. Однако на рентгенограммах УВ наблюдается существенная асимметрия максимумов 002, 004, 006. Это, как отмечается в [1], может быть обусловлено одновременным присутствием в материале компонент, заметно отличающихся по величине межслоевого расстояния и размерам ОКР. Поэтому вычисляемые по интегральной ширине и положению центра тяжести таких асимметричных максимумов данные не отражают реальную структуру материала. Новые данные о тонкой структуре УВ могут быть получены путем анализа профиля асимметричных дифракционных максимумов 002, 004 и 006. Показано, что в материале углеродного волокна формируется дискретный набор ОКР (компонент), отличающихся межслоевым расстоянием и средними размерами.

Следует отметить, что дискретные состояния углеродного материала, отличающиеся значением d_{002}, обнаружены при исследовании влияния добавки углеродных нанотрубок в исходный полимер на процесс формирования конечной структуры при низкотемпературной (~1100 °С) графитации ПАН [2]. Методом просвечивающей электронной микроскопии высокого разрешения выявлены области когерентного рассеяния, образовавшиеся в непосредственной близости от нанотрубок, межплоскостное расстояние d_{002} которых находится в пределах от ~0,337 до ~0,37 нм. Наличие дискретных состояний, отличающихся значением d_{002}, отмечается в работах [3–6], в которых рассмотрен процесс перехода углеродных материалов в графит.

Таким образом, приведенные литературные данные указывают на возможность формирования гетерогенной структуры углеродных материалов в процессе высокотемпературной обработки. Показано также, что анализ асимметричных профилей рентгеновских дифракционных максимумов позволяет получить новые данные о тонкой структуре УВ. В данной работе методом рентгеноструктурного анализа изучена взаимосвязь между режимами получения при высокой температуре и тонкой структурой УВ.

Для исследования использовали УВ на основе полиакрилонитрила (жгут содержит 7200 филаментов), полученное при ~2300 °С. В процессе дополнительной термомеханической обработки в атмосфере аргона при температуре ~3000 °С к жгуту волокна была приложена постоянная вытягивающая нагрузка P = 1,5 кг. При проведении эксперимента температуру печи устанавливали таким образом, чтобы обеспечить увеличение длины жгута $\ell/\ell 0$ в интервале 5,5–7,5 % (продолжительность термообработки оставалась одинаковой).

Рентгеноструктурные исследования углеродного волокна выполнены с помощью рентгеновского дифрактометра D8 ADVANCE, фильтрованное CuK_α-излучение. Для обеспечения условия самофокусировки дифрагированного пучка по Брэггу-Брентано всем исследуемым объемом углеродного волокна, его располагали в виде тонкого (~0,1 мм) слоя нитей. При получении данных о текстуре материала по заданной программе с шагом 1° записывали дифракционные максимумы 002 ОКР, ориентированных относительно оси нити в угловом

интервале $\varphi = \pm 10^{o}$. Разделение асимметричных дифракционных максимумов 002 и 004, формируемых ОКР, ориентированными относительно оси нити под углом φ от 0° до 6°, на минимальное количество симметричных, описываемых функцией Гаусса, проводили используя Origin 8. Межплоскостное расстояние и средние размеры ОКР вычисляли по центру тяжести и интегральной ширине экспериментально наблюдаемых и выделенных симметричных компонент (полагали, что физическое уширение максимума обусловлено только дисперсностью).

На рентгенограммах исходных и прошедших дополнительную высокотемпературную обработку углеродных волокон отчетливо фиксируются асимметричные дифракционные максимумы 002, 004. По интегральной ширине и положению центра тяжести максимумов были вычислены средние размеры ОКР и межплоскостные расстояния. Показано, что средние размеры ОКР по мере повышения температуры дополнительной термомеханической обработки (увеличения относительного удлинения при постоянной нагрузке) возрастают на ~27 %. При этом среднее значение d_{002} уменьшается от 3,459 до 3,414 Å.

Параметр Z характеризующий аксиальную текстуру УВ, почти линейно уменьшается от 4,6° до 3° при увеличении вытяжки жгута от 5,5 % до 7,5 % и сокращается в два раза по сравнению с исходным волокном.

Таким образом, при повышении температуры обработки в условиях действия вытягивающей нагрузки наблюдается увеличение средних размеров ОКР, происходит существенное текстурирование материала, среднее значение межслоевого расстояния d_{002} уменьшается. Однако при таком стандартном анализе полученных экспериментально данных теряется информация о тонкой структуре углеродного волокна, об особенностях рекристаллизации наноструктурированного материала в процессе термомеханической обработки при различных температурах.

Поскольку для всего исследуемого объема углеродного волокна выполняется условие самофокусировки дифрагированного пучка, будем считать, что асимметрия максимумов 002 и 004 обусловлена только структурными особенностями – одновременным присутствием в углеродном материале нескольких метастабильных состояний (областей когерентного рассеяния, отличающихся, как минимум, значением d_{002}). В работах [3–6] отмечается, что в углеродном материале могут реализоваться состояния, которым соответствуют фиксированные значения межслоевого расстояния: $d^1_{002} = 0{,}335$, $d^2_{002} = 0{,}337$, $d^3_{002} = 0{,}340$, $d^4_{002} = 0{,}3425$, $d^5_{002} = 0{,}3440$ и $d^6_{002} = 0{,}355/0{,}368$ нм. Поэтому аналогично [1] провели разделение асимметричных дифракционных максимумов на минимальное количество симметричных компонент, описываемых функцией Гаусса, и сопоставили вычисленные значения d_{002} с данными, приведенными в [3–6]. Рассмотрим первоначально результаты анализа профилей асимметричных дифракционных максимумов ОКР, ориентированных параллельно оси нити ($\varphi = 0°$).

Максимумы 002 и 004 ОКР углеродных волокон, полученных при наиболее высокой в условиях эксперимента температуре (вытяжка жгута 7,5 %) хорошо разлагаются на три компоненты, отличающиеся положением центра тяжести, значением интегральной ширины и площади. Суммарный максимум компонент отчетливо совпадает с экспериментально наблюдаемым, в том числе и при асимптотическом приближении к линии фона, (коэффициент детерминации R^2 ~0,9998). Эти компоненты обозначили $К_2$, $К_3$ и $К_5$, поскольку вычисленные значения межслоевых расстояний наиболее близки к приведенным в [3–6] $d^2_{002} = 0{,}337$, $d^3_{002} = 0{,}340$, $d^5_{002} = 0{,}3440$. При вытяжке 7,0 % сформировались компоненты $К_2$, $К_4$ и $К_5$, при 6,5 % и 6,0 % – компоненты $К_3$, $К_4$ и $К_5$, при 5,5 % – $К_3$, $К_5$ и $К_6$. Размеры ОКР L_{002} компонент уменьшаются по мере увеличения межслоевого расстояния таких метастабильных состояний.

Наиболее существенные изменения компонентного состава и размеров L_{002} при увеличении угла φ ориентировки ОКР относительно оси нити от 0° до 6° наблюдаются в углеродном волокне, относительное удлинение которого составило 7,5 %. В интервале углов φ от 0° до 2° регистрируются ОКР, которые по значениям межплоскостных расстояний можно отнести к компонентам $К_2$, $К_3$ и $К_5$, в интервале φ от 3° до 6° – $К_3$, $К_4$ и $К_5$.

В результате термомеханической обработки при более низкой температуре, соответствующей вытяжке 7,0 %, в угловых интервалах ориентировок φ от 0° до 2° и от 3° до 6° в

УВ формируются ОКР, значения межслоевых расстояний которых наиболее близки к компонентам $К_2$, $К_4$, $К_5$ и $К_3$, $К_4$, $К_5$ соответственно.

В процессе термообработки при относительном удлинении жгута 6,5 % сформировались ОКР двух компонент, ориентированные в угловом интервале φ от 0° до 6°, которые по значениям d_{002} можно отнести к компонентам $К_3$ и $К_4$. Третьей компонентой являются $К_5$ (ОКР которой ориентированы в угловом интервале φ от 0° до 3°) и $К_6$ (ОКР ориентированы в интервале φ от 4° до 6°). Компонентный состав УВ, полученного при относительном удлинении жгута 6,0 %, близок к таковому выше описанного волокна.

При самой низкой температуре дополнительной обработки (удлинение 5,5 %) компонента $К_3$ сформировалась только при ориентировке ОКР параллельно оси нити. Углеродный материал в угловом интервале ориентировок φ от 0° до 6° состоит из ОКР, которые по значениям d_{002} можно отнести к компонентам $К_4$, $К_5$ и $К_6$.

Следует отметить, что во всех исследованных образцах углеродных волокон наблюдается тенденция уменьшения размеров L_{002} одной и той же компоненты по мере увеличения угла φ.

Таким образом, полученные данные по анализу профиля максимумов 002 и 004 исследованных волокон и опубликованные ранее результаты [1] позволяют предполагать, что в углеродном материале формируются метастабильные состояния, отличающиеся значением межслоевого расстояния. Углеродный материал волокон гетерогенен.

Повышение температуры обработки в условиях действия вытягивающей нагрузки стимулирует более активный рост размеров ОКР, ориентированных параллельно оси нити (направлению действия нагрузки). При увеличении угла φ наблюдается уменьшение размеров ОКР компонент, а также изменение компонентного состава в сторону образования метастабильных состояний, соответствующих большим значениям d_{002}.

ЛИТЕРАТУРА

1. **Тюменцев В.А., Фазлитдинова А.Г.** Журнал технической физики. 2016. Т. 86. Вып. 3. С. 62–69.
2. **Zhang Y., Tajaddod N., Song K., Minus M.L.** Carbon. 2015. V. 91. P. 470–493.
3. **Lachter J., Bragg R.M.** Phys. Rev. B. 1986. V. 33. N 12. P. 8903–8905.
4. **Tadjani M., Lechter J., Kabret T.S., Bragg R.H.** Carbon. 1986. V. 24. N 4. P. 447–449.
5. **Kawamura K., Bragg R.H.** Carbon. 1986. V. 24. N 3. P. 301–309.
6. **Aladekomo J.B., Bragg R.H.** Carbon. 1990. V. 28. N 6. P. 897–906.

ДИСПЕРГИРОВАНИЕ ГОРЮЧЕГО-СВЯЗУЮЩЕГО ВЕЩЕСТВА С ДЕТОНАЦИОННЫМ НАНОАЛМАЗОМ ДЛЯ ВВЕДЕНИЯ В СОСТАВ ТВЕРДОГО РАКЕТНОГО ТОПЛИВА

Убей-Волк Е.Ю.[1], Горбачев В.А.[1], Наумов С.П.[1], Шевченко Н.В.[1], Голубев А.А.[2]

[1]АО «Петровский научный центр «ФУГАС», Москва
[2]Технологический институт сверхтвердых и новых углеродных материалов, Москва, Троицк

pncfugas@bk.ru

Обеспечение качества продукции для повышения эффективности составов твердого ракетного топлива содержащего детонационные наноалмазы (ДНА), требует комплексного решения технологических вопросов, связанных с разработкой способов введения данных частиц в широкий класс изделий, в том числе в горючие-связующие вещества (ГСВ), повышением производительности данных способов и достижением равномерного распределения ДНА в конечной продукции.

При использовании ДНА проблемным вопросом является подготовка наночастиц и введение в состав материала, поскольку функциональные характеристики широкого класса изделий из них, способны обеспечить качественный скачок в улучшении основных технических характеристик [1]. Данный процесс находится в прямой зависимости от качества смешивания и компактирования образующих их компонентов. В связи с этим, важным требованием к применяемым способам введения ДНА является условие надежного и равномерного распределения наночастиц в гетерогенной композиции, которые исключают коагуляцию частиц в структуре вещества и предотвращают их агломерацию в ходе выполнения технологических операций [2, 3]. Обобщенным характеристическим показателем композиции является ее вязкость, обеспечивающая ее механические свойства.

В настоящей работе были исследовано влияние концентрации ДНА на изменение вязкости ГСВ и свойств топливных композиций зарядов твердого ракетного топлива (ТРТ) различного состава.

Регистрация показателей вязкости проводились на ротационном вискозиметре Fungilab SMART. Данный прибор обеспечивал определение динамической вязкости при температуре T = 20 °C. При использовании адаптер малых проб 8–13 мл, точность измерения составляла не более ±1 %. Электронные микрофотографии исследованных составов получены на сканирующем электронном микроскопе JEOL JSM-7600F с приставкой для определения примесей.

Для применения ДНА в энергетических конденсированных системах (ЭКС) и изучения их свойств АО «Петровский научный центр «ФУГАС» разработан способ введения и применения данного нанокомпонента в составе топливных композиций. При этом равномерное распределение частиц в структуре связующего обеспечивалось путем предварительного формирования коллоидных паст с нанодисперсными порошками на основе штатных пластификаторов и поверхностно активных веществ (ПАВ) в инертной среде. Полная замена высокодисперсного горючего, на ДНА предполагает достаточно высокое содержание его в пасте. При этом компонентный состав топливной композиции не изменяется с сохранением соотношения компонентов и энергетических характеристик ЭКС. Соблюдение данных условий обеспечивалось ультразвуковой пробоподготовкой, путем применения механического и химического воздействий на поверхность компонентов ЭКС и их энергичного перемешивания. Результаты диспергирования суспензии шихты показали, что после воздействия УЗК, происходит дробление и измельчение конгломератов, обеспечивающее последующую химическую обработку.

Ультразвуковое воздействие на суспензию наноалмазов сопровождается интенсивным перемешиванием и диспергированием материала, протеканием звукохимических реакций, которые позволяют интенсифицировать процесс подготовки пробы. Оптимальные параметры

ультразвуковых колебаний УКЗ-воздействия: частота – 20–22 кГц; интенсивность – 2–3 Вт/см^2; время воздействия УКЗ – 10–15 мин.

При изготовлении зарядов ТРТ важно, чтобы топливо обладало такой вязкостью, при которой оно могло бы сохранять текучесть на протяжении нескольких часов после заливки в литейную форму. Когда полимер сформирован, его подвергают процессу желатинирования. Существует температура желатинирования, при которой полимер превращается из вязкой жидкости в твердообразное состояние – эластичный гель. Реакция полимеризации продолжается и после операции желатинирования. В ее завершенности можно убедиться, проверяя, остаются ли механические свойства топлива постоянными.

Исследования изменений значений вязкости смесевых образцов ГСВ с детонационными наноалмазами выявили существенный рост показателей вязкости в топливной композиции в диапазоне концентраций ДНА от 0 % до 30 %. В дальнейшем рост значений показателя вязкости прекращался, что свидетельствовало о насыщении содержания ДНА. Результаты проведенных исследований представлены в табл. 1.

Таблица 1

Влияние содержания ДНА на вязкость топливной композиции

№	Образец №	% содержание ДНА в ГСВ	Вязкость, пуаз
1	Образец № 0	0	0,22
2	Образец № 1	3	0,27
3	Образец № 2	6	0,32
4	Образец № 3	12	0,41
5	Образец № 4	24	1,94
6	Образец № 5	28	2,25

Выявленные действующие концентрации ДНА характеризовались линейными изменениями на начальном участке кривой, соответствующие минимальной вязкости при содержании ДНА ниже 12 %. Данный диапазон концентраций позволяет исследовать свойства композиции, изменение её состава при наличии возможности введения дополнительных компонентов ТРТ. Разработка эффективных составов невозможна без оптимизации компонентов, входящих в топливную композицию.

В настоящее время наиболее эффективный способ повысить энергомассовые характеристики СТРТ является введение новых энергоемких и высокоплотных компонентов отечественного производства, одним из которых является детонационный наноалмаз.

Для более рационального и высокоэффективного использования компонентов, и оценки достижимых уровней энергомассовых характеристик перспективных СТРТ, были выбраны наиболее энергоемкие и высокоплотные компоненты, из доступных и используемых в настоящее время, составлены бинарные топливные композиции и проведена их оптимизация по плотности и скорости истечения продуктов сгорания (удельному импульсу) [4]. С учетом неоднозначного влияния металлического горючего (мелкодисперсного алюминия) на энергомассовые характеристики СТРТ, в качестве альтернативного компонента рассмотрим детонационный наноалмаз, имеющий положительную энтальпию образования и высокую плотность равную $\rho = 3{,}23$ г/см^3. Введение в состав топливной композиции ДНА, позволяет создать безметальное СТРТ, отказаться от использования в топливе алюминия или его гидрида, что в свою очередь ведет к снижению потерь удельного импульса на двухфазность истечения. Применяя данный подход, с использованием математической модели, были разработаны перспективные топливные композиции на основе безметальных составов. Полученные результаты представлены в табл. 2.

Анализ полученных результатов показал, что предельно достижимый уровень удельного импульса безметальных СТРТ в настоящий момент соответствует $J_s = 200{,}0–220{,}0$ кгс·с/кг, а для содержащих металлическое горючее около $J^s = 250{,}0–260{,}0$ кгс·с/кг, без учета потерь на двухфазность истечения [5, 6].

Таблица 2

Результаты оптимизации бинарных топливных композиций

№	Топливная композиция	Соотношение компонентов, %	T, K	ρ, г/см^3	J_s, кгс·с/кг	J_v, кгс·с/дм^3
1	ПХА	88	3008	2,051	229,6	470,8
	ДНА	12				
2	ПХА	10	3281	1,905	254,5	484,8
	Октоген	90				
3	ПХА	37	3119	1,654	242,1	400,4
	ГСВ	63				

Исходя из принципиального состава СТРТ и ограничений накладываемых технологическими, энергомассовыми и эксплуатационными требованиями можно составить эффективные топливные композиции с максимальными энергомассовыми характеристиками [7]. Результаты расчетов оптимальных топливных композиций с перспективными компонентами представлены в табл. 3.

Таблица 3

Результаты оптимизации бинарных топливных композиций

№	Топливная композиция	Оптимальное соотношение компонентов, %	T, K	ρ, г/см^3	J_s, кгс·с/кг	J_v, кгс·с/дм^3
1	ГСВ/ПХА	67/37	3119	1,654	242,1	400,4
2	ДНА/ПХА	12/88	3008	2,05	229,6	470,8
3	ДНА/ПХА/ГСВ	8,5/73,5/18	3111	1,92	233,2	447,7
4	ДНА/ГСВ/ПХА/октоген	4,5/18/47,5/30	3179	1,87	241,6	451,7

Полученные результаты расчетов бинарных топливных композиций ГСВ/ПХА и ДНА/ПХА указывает на оптимальное соотношение компонентов, с соответствующими энергомассовыми характеристиками. Введение ДНА, в бинарную композицию с АГСВ, требует увеличения содержания ПХА, при фиксированном содержании АГСВ, формируя трехкомпонентный состав: ГСВ – 18 %, ПХА – 73,5 %, ДНА – 8,5 %, дающий максимально эффективные характеристики.

Формирование топливной композиции, имеющей в своем составе октоген, определяется технологическими особенностями введения данного компонента с учетом полученных оптимальных соотношений бинарных смесевых композиций. Данный подход обеспечивает формирование эффективных топливных композиций, на основе ГСВ, имеющих в своем составе ДНА.

Проведенное моделирование составов СТРТ и анализ полученных результатов показали (табл. 3), что детонационные наноалмазы, обладают широким спектром свойств соответствующих требованиям к компонентам твердых ракетных топлив и непревзойденной для органических соединений стойкостью и инертностью по отношению к агрессивным химическим проявлениям окислителей.

Полученные результаты исследований подтверждают возможность выбора перспективных смесевых составов использующих ДНА в качестве эффективного компонента СТРТ, что представляет практический интерес для проектирования и изготовления перспективных твердых ракетных топлив содержащих наночастицы.

ЛИТЕРАТУРА

1. **Даниленко В.В.** Синтез и спекание алмаза взрывом. М.: Энергоатомиздат. 2003. 272 с.
2. **Gorbachev V., Shevchenko N.** Influence of nanodiamond on combustion of anozite // XII Internatonal simpozium of explosive production of new matirials. Cracow. 2014. P. 191–192.

3. **Шевченко Н.В., Горбачев В.А., Убей-Волк Е.Ю. и др.** Конструкции из композиционных материалов. 2014. № 3. С. 33–39.
4. **Жуков Б.П.** Энергетические конденсированные системы. Краткий энциклопедический словарь. М.: Янус К. 2000. 596 с.
5. **Павловец Г.Я., Цуцуран В.И.** Физико-химические свойства порохов и ракетных топлив. М.: Министерство обороны РФ. 2009.
6. **Цуцуран В.И., Петрухин Н.В., Гусев С.А.** Военно-технический анализ состояния и перспективы развития ракетных топлив. М.: Министерство обороны РФ. 1999. 332 с.
7. **Горбачев В.А., Убей-Волк Е.Ю., Агульчанский К.А.** Известия РАРАН. 2014. Вып. 2. С. 37–42.

ДОПОЛНИТЕЛЬНАЯ ПРОФЕССИОНАЛЬНАЯ ОБРАЗОВАТЕЛЬНАЯ ПРОГРАММА ПОВЫШЕНИЯ КВАЛИФИКАЦИИ В ОБЛАСТИ ПРОИЗВОДСТВА УГЛЕРОД-УГЛЕРОДНЫХ И УГЛЕРОД-КЕРАМИЧЕСКИХ МАТЕРИАЛОВ, ИЗДЕЛИЙ ИЗ СВЕРХТВЕРДЫХ МАТЕРИАЛОВ

Удинцев П.Г.[1], Полушин Н.И.[2], Лаптев А.И.[2], Сорокин Е.Н.[2]

[1]АО «Уральский научно-исследовательский институт композиционных материалов», Пермь
[2]Национальный исследовательский технологический университет «МИСиС», Москва

laptev@misis.ru

Программа дополнительного профессионального образования (далее – программа) была разработана по заказу АО «УНИИКМ» при финансовой поддержке Фонда инфраструктурных и образовательных программ «РОСНАНО» и предназначена для специалистов в области изготовления изделий из углеродонаполненных и полимерных композиционных материалов. Назначением программы является формирование профессиональных компетенций у специалистов с высшим техническим образованием в области производства углерод-углеродных, углерод-керамических, полимерных композиционных и сверхтвердых материалов в соответствии с требованиями развивающегося рынка.

Целью данной программы является повышение квалификации специалистов для выполнения ими нового вида профессиональной деятельности, а именно: разрабатывать, внедрять и контролировать технологические процессы по изготовлению габаритных изделий из углерод-углеродных и углерод-керамических композиционных материалов с целью достижения требуемых размерных и технологических свойств; разрабатывать, внедрять и контролировать технологические процессы по изготовлению углепластиков и других полимерных композиционных материалов с целью достижения требуемых свойств; разрабатывать технологические процессы производства инструмента из сверхтвердых наноструктурных материалов для обработки композиционных материалов.

Программа состоит из общеобразовательного цикла (базового и подготовительного модулей), включающего 11 Междисциплинарных курсов (МДК) и Профессионального цикла, включающего 3 профессиональных модуля (ПМ). Были разработаны три образовательные траектории для следующих целевых групп:

I – инженеры-технологи производства изделий из УУКМ с габаритными размерами до 2200 мм в диаметре и до 3000 мм по высоте.

II – инженеры-технологи производства изделий из углепластиковых и полимерных композиционных материалов.

III – инженеры-технологи производства лезвийного и абразивного инструмента из наномодифицированных сверхтвердых материалов (алмаз, кубический нитрид бора) для обработки углеродных композиционных материалов.

У специалистов этих целевых групп должны быть сформированы 5 профессиональных компетенций:

ПК1. Корректировать технологические параметры изготовления углерод-углеродных композиционных материалов для достижения заданных размерных и качественных характеристик.

ПК2. Разрабатывать технологические процессы изготовления изделий из углепластиковых и полимерных композиционных материалов для достижения заданных размерных и качественных характеристик.

ПК3. Корректировать параметры изготовления алмазно-гальванического инструмента для обработки углерод-углеродных, углепластиковых и полимерных композиционных материалов в зависимости от типа наноразмерных легирующих добавок.

ПК4. Разрабатывать технологические процессы изготовления лезвийного инструмента для обработки углерод-углеродных, углепластиковых и полимерных композиционных материалов в зависимости от типа сверхтвердых материалов и назначения режущего инструмента.

ПК5. Корректировать параметры изготовления методом спекания под давлением алмазных шлифовальных инструментов для обработки углерод-углеродных, углепластиковых и полимерных композиционных материалов в зависимости от состава алмазно-абразивного слоя.

Минимальный срок освоения программы составляет 350 часов при смешанной форме подготовки. Программа предусматривает возможность выбора обучающимися модулей для освоения. Максимальный срок обучения – 650 часов.

Для повышения мобильности образовательного процесса был разработан Электронный учебный курс (ЭУК), позволяющий освоить результаты МДК общеобразовательного цикла в дистанционном режиме.

После освоения МДК общеобразовательного цикла слушатели будут допускаться к освоению Профессиональных модулей, затем после прохождения слушателями производственной практики планируется выполнение индивидуальных выпускных квалификационных работ (ВКР). Темы работ исследовательского или технологического характера будут сформулированы специалистами АО «УНИИКМ» в соответствии с требованиями производственных процессов. Защиту работ планируется проводить на комиссии по заранее разработанным в Программе требованиям.

К разработке программы был привлечен иностранный специалист в области наноматериаловедения Александр Синицкий, заведующий лабораторией наноматериалов Университета Небраски, США, (University of Nebraska – Lincoln, Assistant Professor of Chemistry, H-index = 20). А.С. Синицкий является автором серии работ в высокорейтинговых международных журналах, таких как Nature (IF 42), Science (IF 31) и ACS Nano (IF 12).

Разработанная Программа прошла экспертную проверку, в настоящее время проходит пилотную реализацию при обучении трех групп слушателей АО «УНИИКМ». После пилотной реализации и доработки Программа будет зарегистрирована в Реестре Фонда инфраструктурных и образовательных программ.

ИССЛЕДОВАНИЕ ПОЛИФАЗНЫХ АПОУГОЛЬНЫХ ИМПАКТНЫХ АГРЕГАТОВ МЕТОДОМ ПРОСВЕЧИВАЮЩЕЙ ЭЛЕКТРОННОЙ МИКРОСКОПИИ

Уляшев В.В.[1], Шумилова Т.Г.[1], Кульницкий Б.А.[2], Пережогин И.А.[2]

[1]Институт геологии Коми научного центра УрО РАН, Сыктывкар
[2]Технологический институт сверхтвердых и новых углеродных материалов, Москва, Троицк

vaskom77@mail.ru

Механизм твердофазной трансформации, осуществляемый в последовательности графит → лонсдейлит → алмаз, изучен весьма детально [1, 2, 7]. Подобные преобразования углеродного вещества широко распространены в природе и вызывают особый интерес ввиду образования импактных алмазов, в процессах ударного метаморфизма [3]. В то же время импактному воздействию, может подвергаться не только графитовое вещество земной коры, но и слабоупорядоченный углерод с турбостратной структурой, а также углеродистые вещества битумного ряда (в т. ч. и угли), что было описано в связи с импактитами Карской астроблемы [4, 5]. Среди множества астроблем на данный момент известны лишь две – Карская и Усть-Карская, в которых были выявлены алмазы, образовавшиеся по углю. Работы по изучению импактных алмазов данных астроблем проводились в 80-х годах двадцатого века [4, 5] и были возобновлены нами на современном исследовательском уровне в последние годы [6].

В работе В.А. Езерского [4, 5] при изучении карских импактитов, были описаны продукты импактного преобразования углистого вещества и выделены три типа углеродных веществ – A, B и C, различающиеся по окраске, прозрачности, блеску и температуре сгорания. Фазовый состав был определен методом Лауэ, типы B и C были диагностированы, как алмазы. Особый интерес вызывал тип A.

В.А. Езерским вещество A типа было диагностировано фазой с промежуточным состоянием между углем и алмазом. К нему были отнесены черные, смолянисто-черные частицы, непрозрачные с металлическим блеском, температура начала экзотермического эффекта 520–550 °C. Данные зерна царапали стекло и оставляли черный след на корундовой пластине, некоторые были тверже корунда. Вещество A типа В.А. Езерский относил к природному высокобарному углеродному полимеру и предлагал считать самостоятельным минеральным видом, который получил название «тогорит» по месту нахождения в устье ручья Тохорейяха на территории Карской астроблемы [4].

В результате изучения ударно метаморфизованного углеродного вещества было установлено, что некоторые импактные апоугольные углеродные частицы действительно имеют специфические структурные характеристики. В ходе экспериментов по изучению фазового состояния внутреннего строения углеродных частиц A типа путем анализа с послойным сжиганием путем лазерного воздействия было выявлено, что некоторые частицы стеклоподобного углерода являются полифазными и имеют алмазное ядро [6], это позволило сделать вывод о том, что тогорит представляет собой не отдельную фазу, а плотные срастания стеклоподобного углерода с импактным алмазом, в которых последний придает агрегатам более высокую плотность и твердость, что было отмечено В.А. Езерским для так называемого «тогорита» [4].

Для того чтобы исключить возможность фазового перехода стеклоподобного углерода в алмаз при лазерном воздействии, использованном для вскрытия алмаза в проведенных экспериментах [6], мы провели исследования импактных полифазных апоугольных агрегатов с помощью просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ) избегая высокоэнергетического воздействия, тем самым исключая возможность фазовой трансформации в процессе наблюдений.

В ходе детального изучения обломков частиц черного цвета при помощи ПЭМ посредством электронной дифракции и снимков высокого разрешения было установлено, что действительно данные зерна представляют собой полифазные агрегаты – срастания стеклоподобного углерода, нанокристаллического алмаза, графита. Полученные данные подтверждают результат,

полученный в работе [6], и полностью исключают возможность фазовой трансформации стеклоподобного углерода в ходе проведения экспериментальной работы. Кроме того в ходе проведенных исследований с помощью ПЭМ дополнительно было установлено, что в полифазных частицах также имеется и графитовая фаза.

По результатам данных высокоразрешающей просвечивающей электронной микроскопии (ВПРЭМ) отчетливо наблюдаются пространственные взаимоотношения стеклоподобного углерода с алмазом. Фазовая граница между ними является четкой, без структурных дефектов, развитие нанокристаллитов алмаза происходит вдоль изогнутых графитовых плоскостей. Стеклоподобный углерод представлен, беспорядочно расположенными графеноподобными многослойными криволинейными структурами, а алмаз характеризуется нанокристаллическим строением.

Таким образом, в результате детальных исследований нами подтверждено, что углеродное вещество типа А, которое предполагалось считать новым самостоятельным природным высокобарным углеродным полимером, названное тогоритом, действительно является сложным полифазным агрегатом и представляет собой плотное срастание стеклоподобного углерода, алмаза и графита. Впервые проанализированы пространственные взаимоотношения между стеклоподобным углеродом и алмазом на наноуровне. Основной вещественной компонентой исследованных композитов является стеклоподобный углерод, в подчиненном количестве содержатся кристаллические фазы алмаза и графита. Наличие полифазности апоугольных импактных агрегатов в малом объеме вещества свидетельствует о сильно неравновесном процессе импактного метаморфизма на микро- и нанометровом уровне.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ, проект № 17-05-00516.

ЛИТЕРАТУРА

1. **Курдюмов А.В., Островская Н.Ф. Пилянкевич А.Н.** Порошковая металлургия. 1988. № 1. С. 34–40.
2. **Курдюмов А.В., Бритун В.Ф., Ярош В.В. и др.** Сверхтвердые материалы. 2012. № 1. С. 27–37.
3. **Масайтис В.Л., Мащак М.С., Райхлин А.И. и др.** Алмазоностные импактиты Попигайской астроблемы. СПБ.: Изд-во ВСЕГЕИ. 1998. 179 с.
4. **Езерский В.А.** Метеоритика. 1982. Вып. 41. С. 134–140.
5. **Езерский В.А.** Записки Всесоюзного минералогического общества. 1986. Вып. 1. С. 26–33.
6. **Shumilova T.G., Isaenko S.I., Ulyashev V.V. et al.** European Journal of Mineralogy. 2018. DOI: 10.1127/ejm/2018/0030-2715.
7. **Turneaure S.J., Sharma S.M., Volz T.J. et al.** Science Advances. 2017. DOI: 10.1126/sciadv.aao3561.

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ПАРАМЕТРОВ ОБЪЕМНЫХ, ПОВЕРХНОСТНЫХ И ЛИНЕЙНЫХ НАНОРАЗМЕРНЫХ СТРУКТУР АЛЛОТРОПНОГО УГЛЕРОДА ПО ДИФРАКЦИОННЫМ СПЕКТРАМ ПОТЕРЬ ЭНЕРГИИ ОЖЕ-ЭЛЕКТРОНОВ

Филиппова В.П.[1], Глезер А.М.[1, 2], Перлович Ю.А.[3], Крымская О.А.[3]

[1]Центральный научно-исследовательский институт черной металлургии им. И.П. Бардина, Москва
[2]Национальный исследовательский технологический университет «МИСиС», Москва
[3]Московский физико-технический институт (государственный университет), Долгопрудный

varia.filippova@yandex.ru

В отличие от традиционных дифракционных методов (рентгеновского структурного анализа, нейтронографии, электронографии) [1, 2], в спектроскопии потери энергии фото- или Оже-электронов (AEELFS), источником анализируемого сигнала являются сами атомы исследуемого материала. Это связано с физикой возникновения фото- и Оже-электронов, которые формируются при бомбардировке твердого тела ускоренными электронами или рентгеновским излучением. Суть метода AEELFS и основные детали эксперимента, изложены в [3]. Особенностью метода AEELFS, по сравнению с другими дифракционными методами является небольшая глубина выхода анализируемого сигнала (электронов), сравнимая с размером в несколько атомов (0,5–1,0 нм), и достаточно высокая точность определения межатомных расстояний (ошибка составляет около 0,02 нм [3]), что дает методу AEELFS преимущество при изучении поверхности, по сравнению с большинством дифракционных методов, и делает его уникальным для изучения тонких эпитаксиальных пленок и наноразмерных образований.

В целом, в теоретическом обосновании и способах обработки экспериментальных данных (на основе гармонического анализа с использованием Фурье-преобразования), метод AEELFS схож с методами малоуглового рассеяния (МУР), рентгеновского, нейтронного, электронного. Математически обработанные экспериментальные результаты в конечном виде сопоставляют с функциями радиального распределения (ФРР) элементов структуры материала (атомов, дефектов или частиц исследуемых фаз). В настоящей работе рассматривается теоретическое построение ФРР атомов применительно к расшифровке дифракционных спектров потерь энергии Оже-электронов (AEELFS) аллотропных углеродных фаз. Предлагаемый подход основан на следующих трех позициях: 1) известные кристаллические структуры, образуемые атомами углерода можно подразделить на объемные ((алмаз, графит, фуллерены, углеродные нанотрубки и др.), поверхностные (графен, графан) и линейные (карбин); 2) для пар атомов углерода в аллотропных фазах существует ограниченное число типов ковалентных связей (одинарной, двойной и тройной кратности); 3) существует корреляция между длиной ковалентной связи (межатомным расстоянием) и ее кратностью (количеством электронов, участвующих в связи).

В общем случае, ФРР атомов рассматривается как величина $N(r)$ пропорциональная количеству атомов N_r, располагающихся на расстоянии r от центрального атома, в расчете на единицу площади сферы радиусом r: $N(r) = N_r/4\pi r^2$. Атомы, расположенные на одинаковом расстоянии r от центра, лежат на поверхности так называемой «координационной сферы». Минимальный радиус имеет первая координационная сфера, затем идет вторая и т. д. Радиус координационной сферы r и количество атомов N_r, расположенных на расстоянии r от атома, выбранного в качестве центрального, рассчитывается для различных структур, исходя из типа кристаллической решетки. Как показано в [4], межатомные расстояния r в произвольной кристаллической решетке могут быть выражены через длины базисных векторов ($a \neq b \neq c$) и углы между ними ($\alpha \neq \beta \neq \gamma$), следующим образом:

$$r = \left(a^2k^2 + b^2l^2 + c^2m^2 + 2abkl \cdot \cos\alpha + 2bclm \cdot \cos\beta + 2akcm \cdot \cos\gamma\right)^{1/2},$$

где k, l, m = 0, ±1, ±2, ... (целые числа).

Теоретическое построение ФРР любого типа кристаллической структуры, состоящей из одинаковых атомов, включает следующие этапы: 1) рассчитывается весь набор расстояний r от

произвольно выбранного центрального атома до остальных атомов кристаллической решетки; 2) подсчитывается и запоминается количество атомов N_r, находящихся на одинаковом расстоянии r от центра координационной сферы (рис. 1а); 3) вычисляется плотность расположения атомов, $N(r) = N_r/S$, для объемных структур $S = 4\pi r^2$ (площадь сферы), для двумерных (эпитаксиальных) структур $S = 2\pi rh$ (площадь поверхности цилиндра), для одномерных структур $S = L$ (площадь поперечного сечения одномерной, линейной, структуры); 4) производится сглаживание $N(r)$ по определенно заданному закону с целью «размытия» ФРР, для имитации тепловых колебаний и другие смещений атомов из положения равновесия, имеющих место в реальной кристаллической решетке.

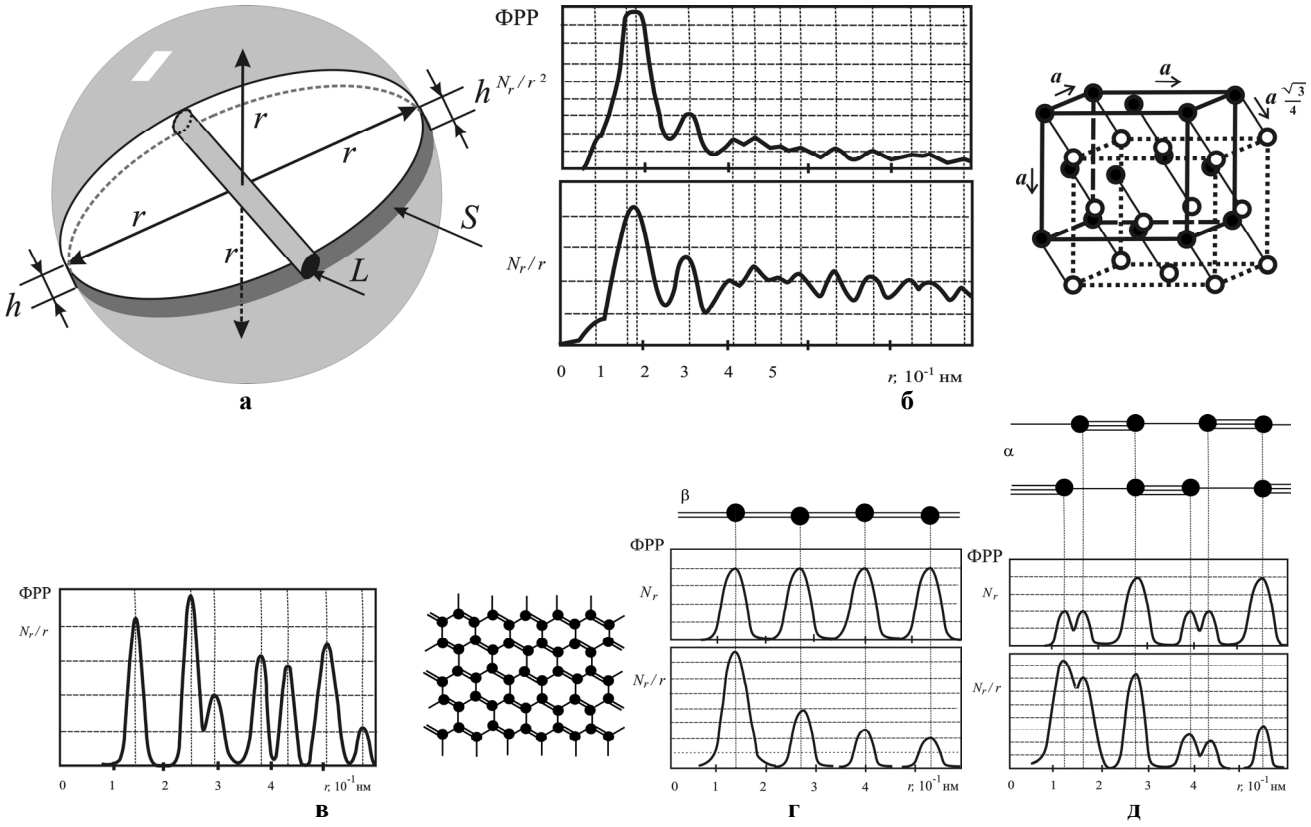


Рис. 1. Схема координационной сферы (а), иллюстрирующая зависимость плотности атомов $N(r)$ от координационного числа N_r и радиуса r: $N(r) \sim N_r/4\pi r^2$ для трехмерных (объемных) структур; $N(r) \sim N_r/2\pi rh$ для двумерных (эпитаксиальных) структур ($S = 2\pi rh$); $N(r) \sim N_r/L$ для одномерных структур (L – площадь поперечного сечения одномерной, линейной, структуры).
Теоретические ФРР для алмаза (б) (структура – двойная решетка ГЦК): ФРР $\sim N(r)/r^2$, для объемных структур; ФРР $\sim N(r)/r$, для тонкого поверхностного слоя.
Теоретическая ФРР для однослойной (поверхностной) структуры графена (в): ФРР $\sim N(r)/r$.
Теоретические ФРР для β-карбина (г): ФРР $\sim N(r)$, когда цепочка атомов вытянута вдоль одного направления; ФРР $\sim N(r)/r$, когда цепочка атомов закручивается («размазывается») по поверхности.
Теоретические ФРР для α-карбина (д): ФРР $\sim N(r)$, когда цепочка атомов вытянута вдоль одного направления; ФРР $\sim N(r)/r$, когда цепочка атомов закручивается («размазывается») по поверхности

На рис. 1б–д представлены теоретические ФРР для алмаза, графена, β- и α-карбина, соответственно, рассчитанные с учетом размерности структур по предложенной схеме (рис. 1а) и кристаллических параметров, взятых из [5].

Для *двухмерных* структур, в отличие от *объемных*, атомы, находящиеся на одинаковом расстоянии от центрального, располагаются не на поверхности координационной сферы (как показано на рис. 1а), где плотность атомов $N(r) \sim N_r/4\pi r^2$, а на поверхности цилиндра, высота которого (h) совпадает с толщиной исследуемой двухмерной структуры. Площадь поверхности цилиндра S (выделенная на рис. 1а, темно-серым цветом) линейно зависит от его радиуса ($S = 2\pi rh$), поэтому количество атомов на единицу площади будет обратно пропорционально

радиусу r: $N(r) \sim N_r/2\pi rh$. Аналогичная ситуация, по-видимому, имеет место, когда исследуется объемная структура, но глубина выхода спектрального сигнала – не велика, как в методе AEELFS. В последнем случае атомы также располагаются на поверхности цилиндра, высота которого совпадает с глубиной выхода анализируемого сигнала (l). При этом количество атомов на единицу площади также должно быть обратно пропорционально радиусу r: $N(r) \sim N_r/2\pi rl$. Следуя предложенной логике (рис. 1), можно предположить, что при исследовании трехмерного объекта методом AEELFS, имеющим малую глубину выхода анализируемого сигнала (l), при $r \geq l$ будет наблюдаться обратная зависимость от r: ФРР $\sim N_r/2\pi rl$, а при $r < l$ будет наблюдаться обратная квадратичная зависимость: ФРР $\sim N_r/4\pi r^2$.

При теоретическом построении ФРР для *одномерных* (линейных) структур, к которым условно относится карбин (без учета изгибов атомной цепочки и «размазывания» по поверхности), необходимо иметь в виду, что количество атомов на единицу площади вообще не должно зависеть от r. Последнее проиллюстрировано на рис. 1а, где выделенная черным площадь эллипса L равна площади поперечного сечения линейной структуры ($L = const$), имеет место: $N(r) \sim N_r/L$.

Экспериментальные структурные исследования нескольких атомно-кристаллических модификаций углерода проводили методом AEELFS, с использованием электронного спектрометра марки «ЭСКАЛАБ МК-2» фирмы VG (Великобритания). Исходные экспериментальные Оже-электронные спектры, представляющие собой зависимость количества регистрируемых вторичных электронов от их энергии, реконструировали в функции от межатомного расстояния, используя математическое Фурье-преобразования (с применением компьютерной обработки), как описано в [3]. Положение пиков на преобразованных спектрах соответствует радиусу координационных сфер (расстоянию от центрального атома), а высота пиков коррелирует с плотностью атомов на них. Полученные таким образом спектры, называемые экспериментальными Фурье-трансформантами (ЭФТ) представлены на рис. 2.

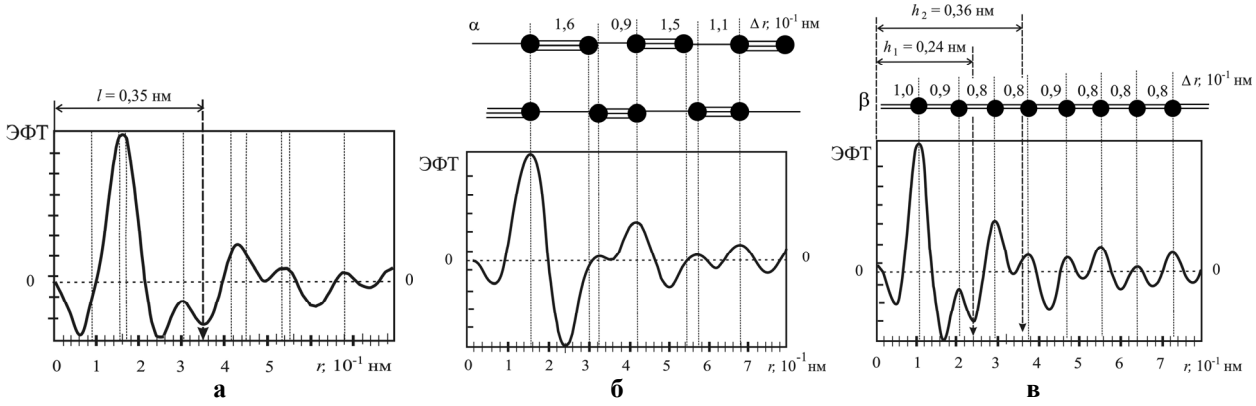


Рис. 2. ЭФТ объемного образца алмаза (размер порядка ~1 мм^3) (а). ЭФТ углеродной фазы, полученной трением графитового карандаша об индиевую пластину в обычной атмосфере при комнатной температуре (б). ЭФТ карбина, полученного напылением углерода на медную проволоку, нагретую до 573 К в водородной атмосфере (в)

На рис. 2а представлена экспериментально полученная радиальная функция ЭФТ для объемного образца алмаза (размером порядка ~1 мм^3). Сравнивая ее с рассчитанными ФРР на рис. 1б, где $N(r) \sim 1/r^2$ и $N(r) \sim 1/r$, можно заметить, что соотношение пиков на экспериментальной кривой ЭФТ занимает промежуточное положение между кривыми теоретических ФРР: $N(r) \sim 1/r^2$ (для $r < l$) и $N(r) \sim 1/r$ (для $r > l$). Указанная на рис. 2а величина $l \approx 0{,}35$–$0{,}36$ нм, согласно представленной ранее схеме на рис. 1а, должна соответствовать глубине выхода анализируемого сигнала, т. к. на этом расстоянии наблюдается изменение зависимости высоты пиков от r (радиуса координационной сферы) с обратно-квадратичной ($N(r) \sim 1/r^2$) на обратно-линейную ($N(r) \sim 1/r$). Это обстоятельство, как обсуждалось выше, рис. 1а, связано с тем, что глубина выхода Оже-электронов, дифракция которых фиксируется в методе AEELFS, меньше толщины исследуемого объемного материала, который в нашем случае представлен образцом алмаза.

Сравнение экспериментальных результатов, полученных для углеродной структуры на индиевой подложке (рис. 2б) с теоретическими (рис. 1б–д) позволяет сделать следующие выводы. Нет видимого совпадения экспериментальных результатов ЭФТ (рис. 2б) с теоретически смоделированной ФРР для графена (рис. 1в). В тоже время, соотношения расстояний между пиками рассматриваемой ЭФТ на рис. 2б соответствуют чередованию тройных и одинарных ковалентным связей в цепочке α-карбина, показанных на теоретических ФРР, рис. 1г. При этом на рис. 2б и рис. 1г наблюдается наилучшее совпадение соотношений между величинами пиков, а именно: последовательность пиков состоит из двух «больших», между которыми располагаются два «маленьких» пика (слившиеся в один широкий на рис. 2б). Таким образом, можно сделать вывод, что углеродная структура, полученная трением графитового карандаша об индиевую пластину (в обычной атмосфере при комнатной температуре) близка к линейной структуре α-карбина. При этом, наблюдаемое уменьшение высоты пиков ЭТФ по мере увеличения радиуса координационной сферы (r) на рис. 2б, которого не должно быть для линейной структуры согласно схеме, представленной на рис. 1а свидетельствует о том, что углеродный слой распределен по поверхности подложки.

При сравнении теоретических ФРР на рис. 1г и рис. 1д с экспериментальными результатами для углеродной структуры на медной подложке, полученными методом AEELFS и представленными в виде ЭФТ на рис. 2в, наблюдается следующее. Приблизительно одинаковые расстояния между пиками ЭФТ (рис. 2в) соответствуют двойным ковалентным связям цепочки β-карбина, представленной на теоретической ФРР (рис. 1д). При этом, изменение интенсивности пиков ЭФТ на рис. 2в по сравнению с отсутствием такового на теоретических ФРР рис. 1д для линейной структуры может объясняться несколькими причинами, одна из которых – наличие изгибов и перегибов атомных цепочек реального β-карбина, приводящих к распределению его по поверхности подложки. Кроме того, на расстоянии $h_1 \approx 0{,}24$ нм, отмеченном на ЭФТ рис. 2в, наблюдается переход зависимости величины пиков от координационного радиуса r: с обратно-квадратичной, $N(r) \sim 1/r^2$, на обратно-линейную, $N(r) \sim 1/r$. Этот переход на кривой ЭФТ, согласно схеме рис. 1а, может быть связан с тем, что β-карбиновые цепочки собраны в пучки, и *толщина* исследуемого пучка β-карбиновых цепочек меньше глубины выхода анализируемого сигнала AEELFS (см. рис. 2а, где величина $l \approx 0{,}35$–$0{,}36$ нм). Второй переход радиальной зависимости с обратно-квадратичной, $N(r) \sim 1/r^2$, на обратно-линейную, $N(r) \sim 1/r$, наблюдаемый для величины пиков ЭФТ на рис. 2в на расстоянии $h_2 \approx 0{,}36$ нм, вероятнее всего, связан с *шириной* пучка атомных цепочек β-карбина, близкой к глубине выхода анализируемого сигнала AEELFS ($l \approx 0{,}35$–$0{,}36$ нм, см. рис. 2а). Рассматривая диаметр атома углерода равным 12 нм, согласно [5], можно предположить, что пучок состоит из 6 атомных цепочек, 2×3: две в высоту и три в ширину.

Полученные результаты показывают, что разработанная математическая модель построения ФРР объемных, двумерных и линейных структур, применительно к Оже-спектроскопии, позволяет оценить толщину исследуемого объекта и глубину выхода анализируемого сигнала с точностью до одного диаметра атома.

Работа выполнена при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проект № 16-08-00599).

ЛИТЕРАТУРА

1. **Свергун Д.И., Фейгин Л.А.** Рентгеновское и нейтронное малоугловое рассеяние. М.: Наука. 1986. 279 с.
2. **Векилова Г.В., Иванов А.Н.** Кристаллография, рентгенография и электронная микроскопия: Учебное пособие. Ч. 3. М.: МИСиС. 2007. 25 с.
3. **Wainstein D.L., Kovalev A.I.** Surface and Interface Analysis. 2002. V. 34. P. 230–233.
4. **Филиппова В.П., Кунавин С.А., Пугачев М.С.** Материаловедение. 2014. № 6. С. 3–6.
5. **Эмсли Дж.** Элементы. М.: Мир. 1993. 256 с.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ ДОКАЗАТЕЛЬСТВА И ФИЗИКА ИНТЕРКАЛЯЦИИ ТВЕРДОГО H_2 В ГРАФИТОВЫЕ НАНОВОЛОКНА, В СВЯЗИ С ПРОБЛЕМОЙ ХРАНЕНИЯ ВОДОРОДА «НА БОРТУ АВТОМОБИЛЯ»

Филиппова В.П., **Нечаев Ю.С.**

Центральный научно-исследовательский институт черной металлургии им. И.П. Бардина, Москва

varia.filippova@yandex.ru, Yuri1939@inbox.ru

На основе подходов и результатов [1–7] рассматриваются экспериментальные доказательства и физика (термодинамика) интеркаляции нанофазы газообразного молекулярного водорода высокой плотности в поверхностные графеновые наноблистеры в эпитаксиальном графене (рис. 1) и пиролитическом графите (рис. 2), а также физика интеркаляции нанофазы твердого молекулярного водорода высокой плотности в графитовые нановолокна (рис. 3), применительно к проблеме компактного и эффективного хранения водорода «на борту автомобиля» и другим проблемам водородной энергетики.

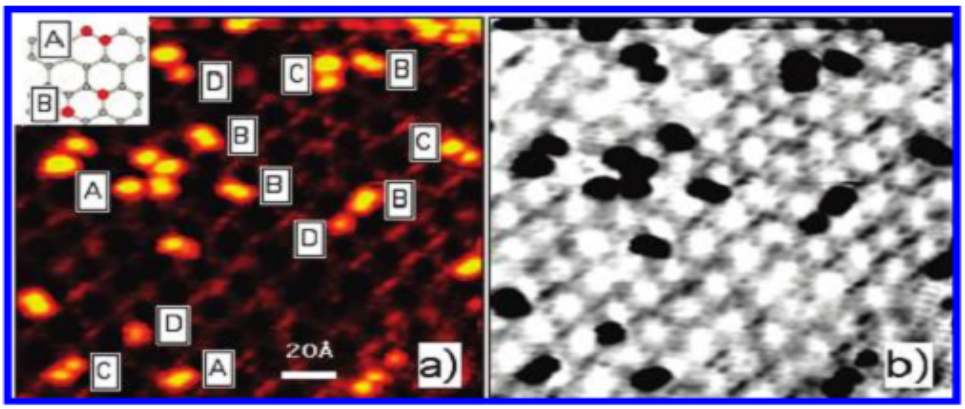


Рис. 1 (из [2, 3]). СТМ изображение: a – гидрированного графена на SiC (Balog et al. (2009)); b – то же изображение (a) в обратных лучах, показывающее зоны преимущественной водородной адсорбции на поверхности SiC. Водородная доза $P_{(Hgas)} \approx 0.1$ mPa при $T_{(в\ пучке)} = 1600$ K; $t = 5$ с; $F = 10^{12}$–10^{13} атомов/см^{2}с

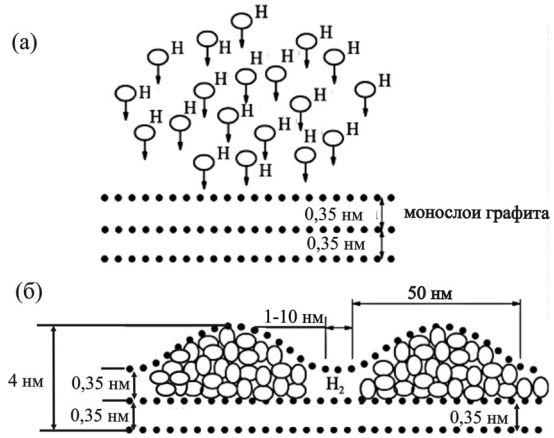


Рис. 2 (из [2, 3]). Модель (Waqar (2007), STM-AFM data) интеркаляции водорода в высоко ориентированном пиролитическом графите посредством образования поверхностных графеновых наноблистеров: а – начальная стадия процесса, т. е. до воздействия атомарного водорода (H) на поверхностный слой графита; б – конечная стадия процесса, т. е. после воздействия атомарного водорода (с давлением $P_{H(газ)} \sim 10^{-4}$ Па) на поверхностный слой графита, приводящего к образованию поверхностных графеновых наноблистеров, заполненных интеркалированным газообразным молекулярным водородом с плотностью ~0.045 г/см^3 (при 300 K), отвечающей сжатию молекулярного водорода до $P_{H2(газ)} \sim 10^8$ Па (~10^3 бар) (за счет энергии ассоциации атомарного водорода в графеновых наноблистерах)

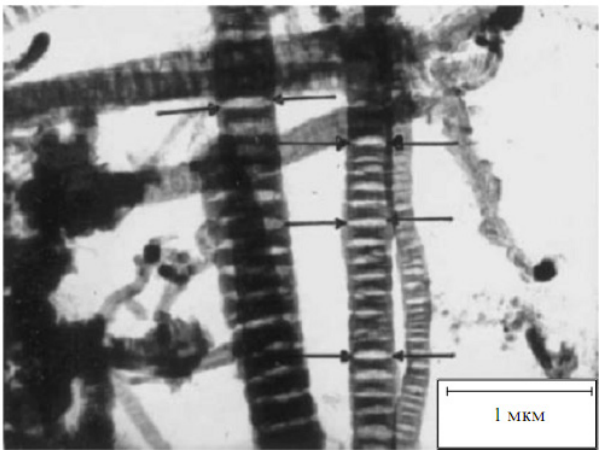


Рис. 3 (из [2, 3]). Микрофотография (Gupta et al. (2004)) гидрированных графитовых нановолокон, состоящих из чередующихся графитовых (полиграфеновых) нанофрагментов (темные полосы на снимке) и разделяющих их щелевидных линзообразных нанополостей (светлые полосы, в т. ч. отмеченные стрелками).
В щелевидных нанополостях, согласно анализу [2, 3], находился интеркалированный твердый молекулярный водород (~17 масс.% H_2) высокой плотности (~0.5 г/см^3), отвечающей «мегабарному» сжатию при 300 K (за счет энергии ассоциации атомарного водорода в закрытых щелевидных нанополостях).
Наблюдаемая на микрофотографии линзообразная форма щелевидных нанополостей указывает на наличие остаточной деформации полиграфеновых нанофрагментов, возможной только при высоком поверхностном давлении

Сформулирован призыв к соответствующей Международной кооперации и/или совместному научному проекту [4].

ЛИТЕРАТУРА

1. **Nechaev Yu.S., Yürüm A., Tekin A. et al.** American Journal of Analytical Chemistry. 2014. V. 5. N 16. P. 1151–1165 (https://doi.org/10.4236/ajac.2014.516122).
2. **Nechaev Yu.S., Veziroglu T.N.** International Journal of Chemistry. 2015. V. 7. P. 207–212 (https://doi.org/10.5539/ijc.v7n2p207).
3. **Nechaev Yu.S., Veziroglu T.N.** International Journal of Physical Sciences. 2015. V. 10. P. 54–89 (https://doi.org/10.5897/IJPS2014.4212).
4. **Nechaev Yu.S., Makotchenko V.G., Shavelkina M.B.** Open Journal of Energy Efficiency. 2017. V. 6. P. 73–79 (http://www.scirp.org/journal/ojee).
5. **Нечаев Ю.С., Филиппова В.П.** РЕНСИТ. 2015. Т. 7. № 2. С. 145–152.
6. **Нечаев Ю.С., Филиппова В.П.** Термодинамические характеристики и атомные механизмы гидрирования-дегидрирования графеновых структур; О физике нтеркаляции водородной фазы высокой плотности в гидрированных графитовых наноструктурах // Сб. тез. докл. Первой российской конференции «ГРАФЕН: молекула и 2D-кристалл». Новосибирск: ИНХ СО РАН. 2015. С. 58; с. 136.
7. **Нечаев Ю.С., Филиппова В.П., Шурыгина Н.А., Симбухов И.А.** Термодинамические характеристики и атомные механизмы взаимодействия водорода с графитом и графеном. Экстраординарное проявление эффекта Курдюмова и спилловер-эффекта // Сб. тез. докл. 10-ой Междунар. конф. «Углерод: фундаментальные проблемы науки, материаловедение, технология». М., Троицк: ТИСНУМ. 2016. С. 300–302.

КРИСТАЛЛЫ cBN И АЛМАЗА С ВЫСОКОЙ СТЕПЕНЬЮ ЛЕГИРОВАНИЯ

Филоненко В.П.[1], Зибров И.П.[1], Ляпин С.Г.[1], Анохин А.С.[1], Тренихин М.В.[2]

[1]Институт физики высоких давлений РАН, Москва, Троицк
[2]Институт металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова РАН, Москва
[3]Институт проблем переработки углеводородов СО РАН, Омск

filv@hppi.troitsk.ru

Возможность легирования алмаза и кубического нитрида бора изучается достаточно активно. Так, замещение в решетке алмаза атомов углерода бором приводит к появлению проводимости и сверхпроводимости с Tc ~ 4 K [1]. В природных и синтетических алмазах также есть азот, количество которого может быть больше одного процента. Характерной формой его присутствия в структуре является азотная пара. Содержание в алмазной решетке более крупных атомов (Si, Ge, P) не превышает сотых долей процента. Они образуют примесно-вакансионные комплексы с различными люминесцентными характеристиками [2, 3]. Как правило, атомы замещения незначительно повышают параметр алмазной решетки.

Максимальное увеличение ячейки при легировании алмаза бором было зафиксировано в работах [4, 5]. В них синтез проводился при температурах выше 2000 °C, а в результате термобарической обработки формировались сверхпроводящие поликристаллические агрегаты. При этом параметр решетки алмаза повышался с 3,567 Å до 3,574–3,577 Å, а содержание бора оценивалось в 3–4 ат.%.

Легирование кубического нитрида бора редкоземельными элементами приводит к появлению люминесценции [5], но их количества в решетке незначительны. Сильно легировать алмазоподобный нитрид бора (cBN) удалось путем реакционного синтеза из смесей порошков бора с наноразмерным нитридом углерода при давлении около 8,0 ГПа. Элементный состав таких кристаллов был определен как $B_{0.92}C_{0.14}N_{0.94}$ [6], то есть в узлах решетки кубического нитрида бора находится около 7 ат.% углерода. Ячейка таких гетероалмазов больше, чем у cBN почти на 1 %. Такое большое увеличение параметра сложно объяснить наличием в решетке только атомов углерода. С учетом того, что в реакционной смеси было много кислорода, хемосорбированного на поверхности частиц C_3N_4, он также был введен в расчеты по уточнению структуры с использованием полнопрофильного анализа. Результат уточнения показал, что в структуре может находиться до 4 ат.% кислорода, причем он может замещать только атомы азота. Тем не менее, данных, подтверждающих наличие большого количества кислорода в решетке нитрида бора, было недостаточно.

В настоящей работе представлены новые экспериментальные результаты по легированию кристаллов cBN и алмаза при использовании камер тороид в диапазоне давлений 7,0–8,0 ГПа и температур 1400–1600 °C. Время выдержки при максимальной температуре не превышало 60 секунд. Синтез гетероалмазов вели из смесей субмикронного рентгеноаморфного бора с меламином ($C_3N_6H_6$) или нитридом углерода стехиометрического состава C_3N_4. При получении алмазов из графита растворителем-катализатором был борид кобальта, а для синтеза без металлического катализатора использовали смеси наноразмерного глобулярного углерода с М-карбораном ($B_{10}C_4H_{16}O_2$).

На рис. 1 представлены дифрактограммы порошков легированного нитрида бора, полученные из смесей различного состава. Видно, что максимальное увеличение параметра решетки достигается при высоком содержании бора, причем в смесях с нитридом углерода эффект значительно сильнее. Полученные экспериментальные результаты подтвердили наше предположение об определяющем влиянии кислорода на увеличение элементарной ячейки cBN. Причем для значимого занятия кислородом позиций азота в базовой решетке нитрида бора в реакционном объеме камеры высокого давления необходимо создать высокое парциальное давление кислорода при дефиците азота по отношению к бору.

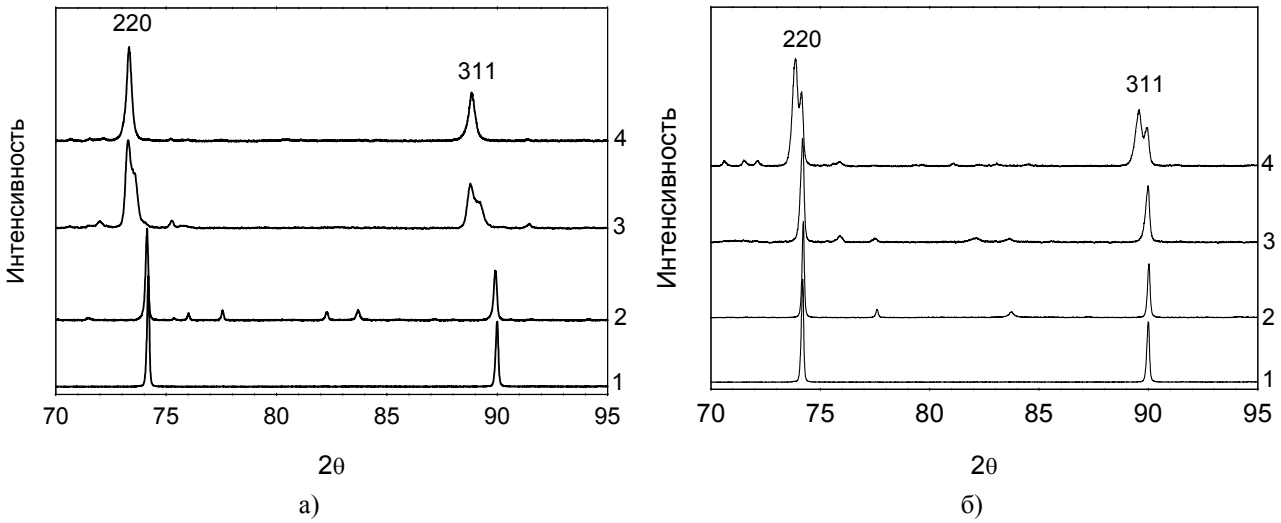


Рис. 1. Дифрактограммы порошковых образцов гетероалмазов после реакционного синтеза из смесей бора с нитридом углерода (а) и меламином (б): 1 – cBN; 2 – 30 % бора; 3 – 40 % бора; 4 – 50 % бора

При использовании для синтеза гетероалмазов смесей с высоким содержанием нитрида углерода или меламина избыточный углерод может кристаллизоваться в форме графита или алмаза. Как правило, алмазные частицы имеют хорошую огранку и размеры до 10 мкм (рис. 2а). Рентгеновский анализ нескольких образцов показал, что параметр решетки таких кристаллов находится в диапазоне 3,572–3,575 Å, то есть содержание бора в них достаточно высокое. В тоже время при синтезе алмазов из графита с катализатором Co_3B параметр решетки увеличивается незначительно – до 3,569 Å.

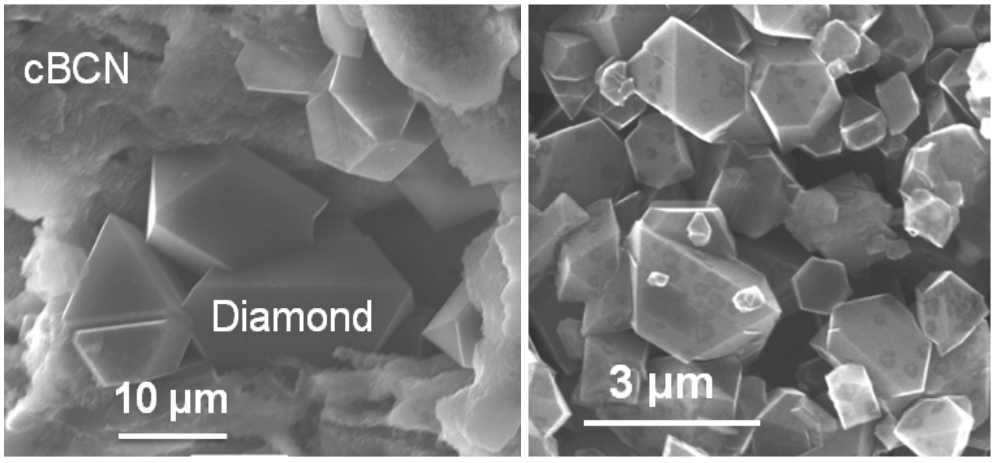


Рис. 2. Морфология кристаллов алмаза, легированных бором:
а – синтез из смеси меламина с бором; б – синтез из смеси глобулярного наноуглерода с М-карбораном

Максимальную степень легирования бором алмазной решетки удалось получить на смесях турбостратного глобулярного углерода с размерами частиц около 25 нм и М-карборана. В процессе термобарической обработки выбранный углеродный материал хорошо упорядочивается с образованием пачек графеновых слоев и зарождением наноалмазов [6]. Наши эксперименты при давлении около 8,0 ГПа показали, что в смеси с М-карбораном наноразмерный углерод может быть частично или полностью (рис. 3а) переведен в алмаз с размерами кристаллов до нескольких микрометров (рис. 2б). Параметр решетки у таких алмазных частиц достигает 3,580 Å, что должно соответствовать содержанию в них бора более 4 ат.%.

Спектры комбинационного рассеяния, представленные на рис. 3, также подтверждают различную степень легирования алмазных кристаллов бором.

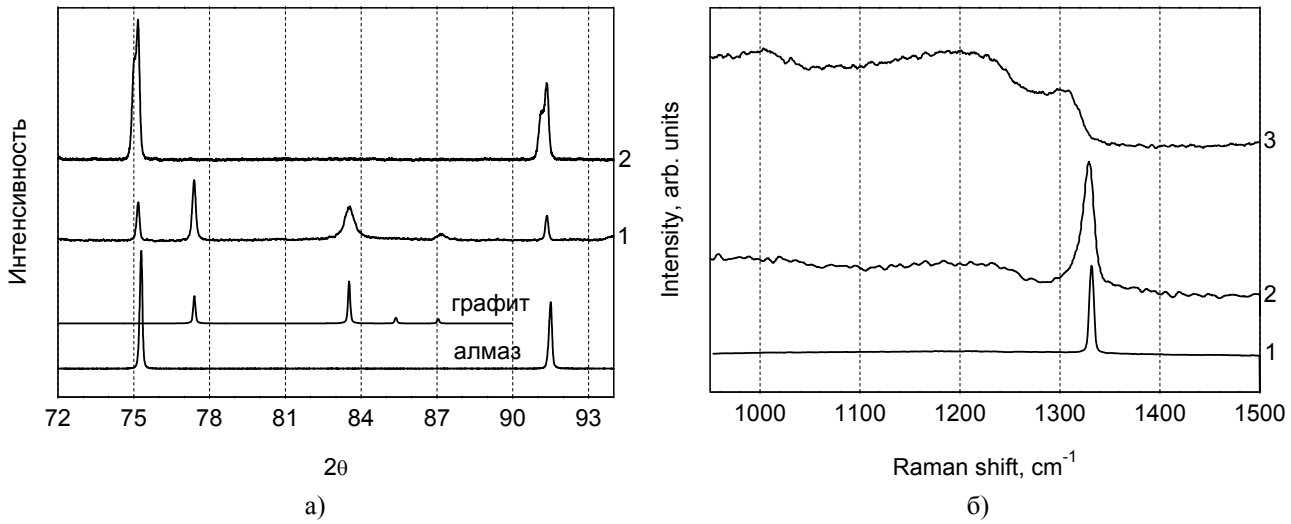


Рис. 3. Анализ микрокристаллов алмаза с высокой степенью легирования:
а – дифрактограммы порошков, синтезированных из смеси наноразмерного углерода с М-карбораном:
1 – 7,0 ГПа, 1400 °С, 30 сек; 2 – 8,0 ГПа, 1600 °С, 20 сек;
б – Рамановские спектры: 1 – алмазный микропорошок; 2 – алмаз, синтезированный из графита с катализатором Co_3B;
3 – алмаз, синтезированный из смеси наноразмерного углерода с М-карбораном

Таким образом, использование реакционных смесей с разлагающимися в процессе термобарического воздействия компонентами позволяет синтезировать индивидуальные кристаллы кубического нитрида бора и алмаза с высокой степенью легирования. Такие кристаллы могут быть использованы для повторного спекания в компакты желаемого размера или для применений в различных композициях.

Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта № 17-02-01285.

ЛИТЕРАТУРА

1. **Ekimov E.A., Sidorov V.A., Bauer E.D. et al.** Nature. 2004. V. 428. N 6982. P. 542–545.
2. **Ekimov E.A., Lyapin S.G., Boldyrev K.N. et al.** JETP Letters. 2015. V. 102. N 11. P. 701–706.
3. **Давыдов В.А., Рахманина А.В., Ляпин С.Г. и др.** Письма в ЖЭТФ. 2014. Т. 99. № 10. С. 673–678.
4. **Dubrovinskaia N., Eska G., Sheshin G.A., Braun H.** J. of Appl. Phys. 2006. V. 99. P. 033903.
5. **Ekimov E.A., Ralchenko V., Popovich A.** Diam. & Relat. Materials. 2014. V. 50. P. 15–19.
6. **Филоненко В.П., Зибров И.П., Тренихин М.В. и др.** Неорганические материалы. 2017. Т. 53. № 5. С. 1–8.

ИЗУЧЕНИЕ СОСТАВА ПАРА ПРИ ЛАЗЕРНО-ИНДУЦИРОВАННОМ ИСПАРЕНИИ ГРАФИТА В ДИАПАЗОНЕ ТЕМПЕРАТУР 4000–4500 К С ПОМОЩЬЮ ВРЕМЯПРОЛЕТНОЙ МАСС-СПЕКТРОМЕТРИИ

Фролов А.М., Шейндлин М.А.

Объединенный институт высоких температур РАН, Москва

matotz@gmail.com

Необходимость получения экспериментальных данных о сублимации графита при весьма высоких температурах связана с прогнозированием поведения углеродных материалов при воздействии экстремально высоких тепловых нагрузок. Сублимация углерода и соответствующий молекулярный состав пара достаточно активно исследовались с помощью методов стационарного нагрева [1], позволивших получить относительно надежные данные о сублимации углерода. Однако эти методы имеют ограничение по температуре (около 3000 К) из-за возможных химических реакций контейнера с исследуемым веществом и ограничений, связанных с использованием традиционных методов нагрева.

Лазерный нагрев позволяет преодолеть это ограничение за счет быстрого и локального нагрева поверхности. В ряде работ по исследованию молекулярного состава пара при сублимации графита удалось достичь температур свыше 4000 К [2]. Но в них зачастую использовались косвенные методы определения температуры, что ставит под вопрос достоверность этих измерений. В работе [3] для исследования испарения тугоплавких веществ был предложен метод времяпролетной масс-спектрометрии с нагревом миллисекундными лазерными импульсами. Для определения температуры была использована высокоскоростная пирометрия, что позволило реализовать прямые измерения температуры и получить температурную зависимость парциальных давлений компонент пара. В работе [3] удалось изучить состав пара вплоть до 4100 К. Однако дальнейшее увеличение температуры было невозможным из-за образования парового облака над образцом, которое приводило к существенному нарушению сублимации в квази-свободномолекулярном режиме.

В настоящей работе используется метод исследования, в целом аналогичный примененному в [3]. Особенностью примененной в данной работе аппаратуры является существенно уменьшенный, по сравнению с [3] диаметр пятна нагрева, а также более высокая скорость изменения мощности лазера в ходе импульса нагрева. Это, наряду с применением более совершенных методов измерения, позволило расширить границу измерений до температуры порядка 4500 К. Нагрев образца осуществлялся дисковым лазером постоянного действия с максимальной мощностью до 5 кВт. Мощность лазера могла программироваться произвольным образом с постоянной времени около 100 мкс. В работе использовались пятна нагрева с диаметрами 400 и 600 мкм. Температура измерялась высокоскоростным пирометром с лавинным кремниевым фотодиодом. Пятно визирования пирометра составляло около 150 мкм, эффективная длина волны – $\lambda = 895$ нм, а постоянная времени – менее 1 мкс.

На рис. 1 представлен характерный масс-спектр паров углерода при температурах свыше 4300 К.

Так как скорость регистрации спектров составляла 50 кГц, то из временных зависимостей интенсивностей отдельных молекулярных линий и термограммы нагрева были получены относительные парциальные давления отдельных компонент, согласно [4]. На рис. 2 приведена зависимость парциального давления молекулы C_5, из которого видно, что зависимость близка к линейной и давление C_5 зависит только от температуры: данные полученные на участке нагрева и охлаждения совпадают. Это косвенно свидетельствует в пользу сохранения квази-свободномолекулярного режима сублимации вплоть до температуры 4500 К. Из линейной аппроксимации графиков парциальных давлений отдельных компонент были найдены их энтальпии сублимации, значения которых хорошо согласуются со значениями, полученными в

предыдущих работах [3] и из термодинамических оценок [5], выполненных на основе данных, полученных при относительно низких температурах. Из интенсивностей линий соответствующих компонент пара были рассчитаны относительные давления согласно [4].

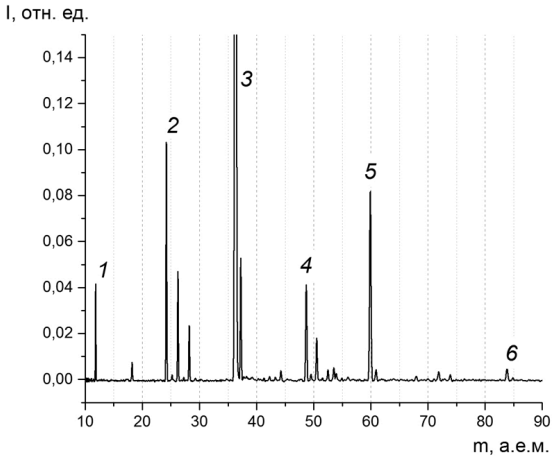


Рис. 1. Характерный масс-спектр паров углерода: *1* – C; *2* – C_2; *3* – C_3; *4* – C_4; *5* – C_5; *6* – C_7

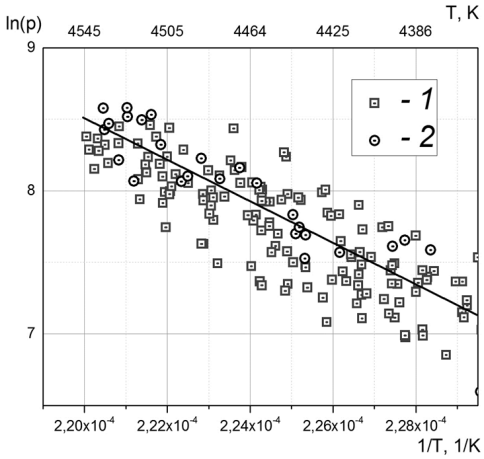


Рис. 2. Температурная зависимость парциального давления молекулы C_3:
1 – нагрев; *2* – охлаждение

На рис. 3 приведены результаты расчетов относительного давления C_5/C и результаты термодинамических расчетов для свободномолекулярного режима испарения [5]. При температурах свыше 4000 К наблюдался довольно резкий рост доли молекулы C_5 и появление молекулы C_7, что согласуется с термодинамическими расчетами.

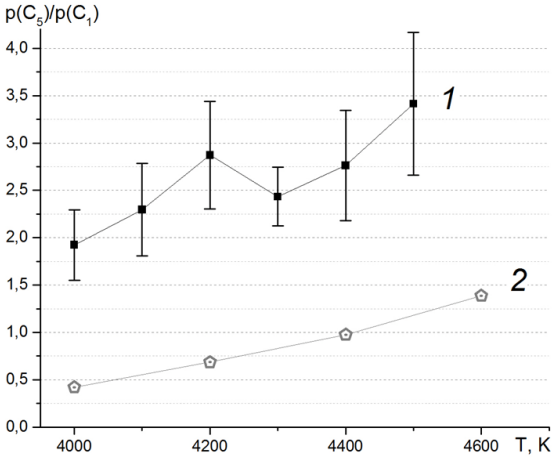


Рис. 3. Температурная зависимость относительного давления C_5 к C:
1 – экспериментальные данные; *2* – результаты термодинамических расчетов [5]

Таким образом, основные теоретические предположения о характере изменения молекулярного состава пара при сублимации углерода были впервые подтверждены экспериментально вплоть до 4500 К.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (грант РНФ № 14-50-00124).

ЛИТЕРАТУРА

1. **Burns R.P., Jason A.J., Inghram M.G.** J. Chem. Phys. 1964. V. 40. N 4. P. 1161.
2. **Berkowitz J., Chupka W.A.** J. Chem. Phys. 1964. V. 40. N 9. P. 2735–2736.
3. **Pflieger R., Sheindlin M.A., Colle J.-Y.** Int. J. Thermophys. 2005. V. 26. N 4. P. 1075–1093.
4. **Drowart J., Chatillon C., Hastie J., Bonnell D.** Pure Appl. Chem. 2005. V. 77. N 4. P. 683–737.
5. База данных ИВТАНТЕРМО (IVTANTHERMO).

ВЛИЯНИЕ СОДЕРЖАНИЯ ВОЛОКОН SiC НА ПРОЧНОСТНЫЕ СВОЙСТВА КЕРАМИКИ НА ОСНОВЕ КАРБИДА КРЕМНИЯ

Фролова М.Г.[1], Каргин Ю.Ф.[1], Лысенков А.С.[1], Перевислов С.Н.[2], Титов Д.Д.[1]

Институт металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова РАН, Москва
Санкт-Петербургский государственный технологический институт (технический университет), Санкт-Петербург

frolovamarianna@bk.ru

Карбид кремния является перспективным материалом, обладающим совокупностью свойств, таких как высокая прочность, низкий коэффициент термического расширения, что позволяет широко использовать его в качестве электроизоляционных и радиотехнических изделий, магнитопроницаемой керамики, броневой керамики, режущего инструмента, а так же, подшипников скольжения [1]. Сочетание электрофизических и механических свойств предоставляет огромное множество возможностей для использования карбида кремния в качестве материала для широкого диапазона устройств и датчиков – особенно в работе с высокими температурами или в агрессивных средах [2].

В России за последнее десятилетие было проведено множество исследований по разработке композиционных материалов, на основе соединений углерода, карбида и нитрида кремния, где выше перечисленные могут являться как матрицей, так и армирующим наполнителем в виде непрерывных или дискретных волокон, усов, вискерсов. Данные материалы обладают высокими прочностными характеристиками, износостойкостью, жаропрочностью, малой плотностью, что находит широкое применение в авиации и космической технике в качестве высокотемпературных конструкционных материалов, элементов роторных двигателей, для изготовления элементов газовых турбин, дизельных двигателей, теплообменников, в триботехнике [3].

Для спекания материалов методом горячего прессования подготовлены составы SiC + YAG + SiC_w, с различным массовым соотношением SiC и SiC_w (таблица 1).

Таблица 1

Составы материалов для горячего прессования

Номер состава	SiC, масс. %	YAG, масс. %	SiC_w, масс. %
1	90	7	3
2	88		5
3	86		7
4	83		10

Смешение порошков осуществляли в планетарной мельнице в среде спирта в течение 4 часов. Сушку порошков производили в сушильном шкафу. Далее загружали в графитовую цилиндрическую форму для горячего прессования. Горячее прессование производили на установке Thermal Technology Inc. HP20-3560-20 при температуре 1800 °С с выдержкой 10 мин при давлении 50 МПа.

Образцы для исследований выпиливали в форме балочек размером 5×5×25 мм. Физико-механические свойства материалов, полученных методом горячего прессования, представлены в таблице 2.

Проведены исследования по изучению структуры и анализу физико-механических свойств горячепрессованных материалов на основе карбида кремния. Введение в состав материала нитевидных кристаллов карбида кремния, армирует структуру и придает высокие механические свойства. Увеличение содержания карбидкремниевых волокон приводит к увеличению механических свойств полученного материала до следующих значений: $\sigma_{изг} = 631 \pm 10$ МПа; $E_{упр} = 378 \pm 5$ ГПа.

Таблица 2

Физико-механические свойства горячепрессованного SiC

Номер состава	Плотность ρ, г/см^3	Пористость, %	Модуль упругости $E_{упр}$ ± 5, ГПа	Прочность при изгибе $\sigma_{изг}$ ± 10, МПа
1	2,97	10,74	233,7	308
2	3,05	3,83	262,1	498
3	3,16	1,23	300,5	582
4	3,20	0,82	378,3	631

Работа выполнялась по государственному заданию № 007-00129-18-00.

ЛИТЕРАТУРА

1. **Гузман И.Я.** Химическая технология керамики. М.: Стройматериалы. 2003. 496 с.
2. **Перевислов С.Н., Лысенков А.С., Титов Д.Д., Томкович М.В.** Неорганические материалы. 2017. Т. 53. № 2. С. 206–211.
3. **Гаршин А.П., Гропянов В.М., Зайцев Г.П. и др.** Керамика для машиностроения. М.: Научтехлитиздат. 2003. 384 с.

ИССЛЕДОВАНИЕ МЕХАНИЧЕСКИХ СВОЙСТВ НАНОКЛАСТЕРОВ АЛМАЗА СО СЖАТЫМ ЯДРОМ

Хабибрахманов А.И.[1, 2], **Сорокин П.Б.**[1–3]

[1]Московский физико-технический институт (государственный университет), Долгопрудный
[2]Технологический институт сверхтвердых и новых углеродных материалов, Москва, Троицк
[3]Национальный исследовательский технологический университет «МИСиС», Москва

almaz.khabibrakhmanov@phystech.edu

Как известно, кристалл алмаза является самым твердым природным материалом в мире. Поэтому материалы тверже, чем алмаз, всегда приковывают к себе внимание со стороны научного сообщества. Каждое экспериментальное подтверждение существования сверхтвердых (твердость сопоставима с величиной для алмаза) и ультратвердых (по твердости превосходит алмаз) материалов порождает новую волну исследований в этом направлении. В частности, в ТИСНУМ был проведен ряд успешных экспериментальных работ по синтезу ультратвердых материалов [1, 2], в которых сообщалось об успешном получении так называемого «тиснумита» – ультратвердого материала, состоящего из 3D-полимеризованных молекул фуллерена C_{60}.

В настоящее время также активно ведутся исследования по поиску материалов с объемным модулем упругости, превышающим величину объемного модуля алмаза. Большой интерес представляют теоретические исследования в данной области, позволяющие предсказывать материалы, превосходящие алмаз по своей механической жесткости. В работе [3], где изучались столкновения кластеров наноалмазов со сжатым ядром, было показано, что в сжатом ядре запасается значительная энергия упругой деформации связей, которая высвобождалась при столкновениях. Помимо этого, ряд работ предполагают, что материалы [4] с превосходящей алмаз механической жесткостью содержат в себе напряженные области. Эти работы послужили предпосылкой для проведения в данной работе теоретического исследования механических свойств новых наноструктур, представляющих собой кластеры наноалмазов со сжатым ядром.

В работе были смоделированы кластеры наноалмазов с различными размерами внешней оболочки, различными размерами, степенями сжатия и ориентациями ядра кластера. Для них была рассчитана величина объемного модуля сжатия с использованием уравнения состояния Берча–Мурнагана:

$$E(V) = E_0 + \frac{9V_0B_0}{16}\left\{\left[\left(\frac{V_0}{V}\right)^{\frac{2}{3}} - 1\right]^3 \cdot B_0' + \left[\left(\frac{V_0}{V}\right)^{\frac{2}{3}} - 1\right]^2 \cdot \left[6 - 4\left(\frac{V_0}{V}\right)^{\frac{2}{3}}\right]\right\}.$$

Для расчетов в данной работе был использован классический межатомный потенциал Бреннера, реализованный в программном пакете LAMMPS. Выбор методики расчета был обусловлен большим размером системы (от 5 до 30 тыс. атомов), что не дает возможности применять *ab-initio* методы расчета. Потенциал Бреннера успешно применяется в многочисленных исследованиях углеродных систем. Хорошо известно, что этот потенциал с высокой точностью описывает механические свойства материалов на основе алмаза, и поэтому может быть использован для исследования аналогичных свойств у кластеров наноалмазов со сжатым ядром.

В работе было исследовано влияние поверхности кластеров на величину объемного модуля. Исследована зависимость объемного модуля кластеров наноалмазов со сжатым ядром от размера ядра и степени его сжатия. Получено, что при определенных степенях сжатия и случайной ориентации ядра модуль упругости кластера превосходит модуль упругости у алмаза.

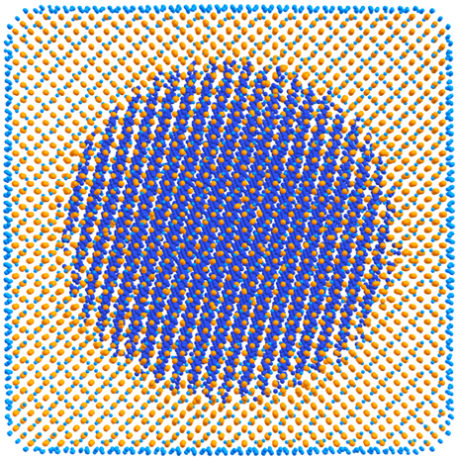


Рис. Пример кластера наноалмаза со сжатым ядром (проекция на плоскость (010))

ЛИТЕРАТУРА

1. **Blank V.D., Buga S.G., Dubitsky G.A. et al.** Carbon. 1998. V. 36. N 4. P. 319–343.
2. **Blank V.D., Prokhorov V.M., Buga S.G. et al.** Journal of Experimental and Theoretical Physics. 1998. V. 87. N 4. P. 741–746.
3. **Johnson D.F., Mullin J.M., Mattson W.D.** J. Phys. Chem. C. 2017. V. 121. N 2. P. 1140–1145.
4. **Kvashnina Y.A., Kvashnin A.G., Chernozatonskii L.A., Sorokin P.B.** Carbon. 2017. V. 115. P. 546–549.

НАНОСТРУКТУРНЫЕ МЕТАЛЛ-УГЛЕРОДНЫЕ КОМПОЗИЦИОННЫЕ МАТЕРИАЛЫ НА ОСНОВЕ АЛЮМИНИЯ С КОНТРОЛИРУЕМОЙ РЕАКЦИОННОЙ СПОСОБНОСТЬЮ

Хайруллин Р.Р.[1, 2], Евдокимов И.А.[1, 3], Урванов С.А.[1], Перфилов С.А.[1], Поздняков А.А.[1], Бланк В.Д.[1, 2]

[1]Технологический институт сверхтвердых и новых углеродных материалов, Москва, Троицк
[2]Московский физико-технический институт (государственный университет), Долгопрудный
[3]ООО «Научно-производственное объединение СИКОМП», Владимир

radionowi4@bk.ru

На сегодняшний день, устойчивой тенденцией развития нефтегазовой отрасли России является рост доли добычи углеводородов в новых и удалённых регионах. Современные требования к технологиям нефтедобычи включают возможность интенсивной разработки месторождений, отягощённых различными факторами: породами с высоким показателем буримости, добычу в условиях шельфа, и т. д.

Гидроразрыв пласта (ГРП) занимает важное место среди технологий интенсификации нефтедобычи и обеспечения доступа к нетрадиционным и труднодоступным запасам углеводородов. Метод ГРП заключается в создании высокопроводимой трещины в целевом пласте для обеспечения притока добываемого флюида [1].

Одной из трудоёмких стадий процесса является рассверливание запирающих компонентов муфты ГРП. Длительность, сложность и низкая эффективность этого процесса способствовало активному развитию работ по разработке новых материалов с контролируемой реакционной способностью (МКРС) для применения в качестве запирающих элементов. Одним из главных требований к такому роду материалов является способность выдерживать давление бурового раствора до 700 атм при повышенной температуре в течение строго регламентированного времени, по истечении которого, элемент должен саморазрушиться путём растворения в буровом растворе, тем самым освободив устье клапана для последующего извлечения добываемого продукта.

В рамках поисковых НИР, на основании имеющихся литературных данных [1–5], были исследованы несколько принципиально разных типов материалов потенциально пригодных для применения в качестве запирающих элементов при ГРП.

Первым направлением является разработка МКРС, предполагающих наличие в качестве основного реакционно-активного вещества карбида алюминия, который в среде бурового раствора будет диссоциировать с образованием газовой фазы (метан) и не растворимого мелкодисперсного осадка (гидроксид алюминия).

Вторым направлением является разработка МКРС на основе алюминий-магниевой матрицы, модифицированной металлами переходной группы. В результате электрохимической реакции между компонентами таких МКРС образуется газовая фаза (водород) и мелкодисперсный не растворимый осадок в виде гидроксида алюминия и магния.

Для получения образцов МКРС первого типа использовались следующие исходные материалы: в качестве матричных применялись алюминиевые сплавы: АД0, АМг6, ПАП-2; в качестве карбидообразующих компонентов использовали графит, сажу (технический углерод). Для каждого из составов были использованы различные концентрации углеродных структур (от 5 до 30 вес.%), всего 36 различных составов.

Для получения второго типа исследуемых материалов использовали алюминий-магниевый сплав АМг6 (дополнительно легированный сплавом МА2, для изменения концентрации магния), модифицированный металлами переходной группы (Ni; Mn; Zn) в концентрации от 0,5 до 6 вес.%.

Для получения объёмных образцов МКРС первого и второго типов применялись методы порошковой металлургии, адаптированные для работы с наноструктурными материалами, а именно размол исходных компонентов в планетарной шаровой мельнице в среде инертного газа с

последующим горячим изостатическим прессование полученных порошковых смесей. Поскольку алюминий активно реагирует с кислородом, все операции с исходными материалами и полученными нанопорошками осуществляли в атмосфере высокочистого аргона в изолирующем перчаточном боксе.

Полученные порошковые смеси предварительно компактировали в цилиндрические брикеты путём холодного прессования под давлением 0,4–0,5 ГПа, при комнатной температуре, после чего пресс-форму нагревали до температуры 500 °С с изотермической выдержкой в течение 20 минут и допрессовывали брикет до давления 0,5 ГПа.

После компактирования ряд образцов подвергали дополнительной термической обработке для обеспечения более полного карбидообразования, гомогенизации и снятия внутренних напряжений в теле компакта.

На следующем этапе, полученные образцы подвергались испытаниям путём выдержки образцов МКРС в модельном буровом растворе (4 % раствор NaCl при 80–90 °С), для определения динамики растворения.

Перед началом испытаний образцы МКРС взвешивались и измерялись их геометрические размеры. Испытание прекращалось после 48 часов, либо после полного растворения образца. Во время испытания уровень модельного бурового раствора и температура испытания поддерживались постоянными. Через каждые 5 часов производилась полная замена раствора.

Методами рентгеноструктурного анализа было установлено, что в образцах МКРС первого типа часть углеродных структур прореагировала с алюминиевой матрицей с образованием карбида алюминия Al_4C_3. Стоит отметить, что длительные отжиги образов МКРС первого типа при температуре 500–550 °С обеспечивают более полное протекание реакции карбидообразования. Однако проведённые испытания образцов МКРС показали, что количество образовавшегося карбида не достаточно, а скорость его реакции с модельным буровым раствором слишком мала. Наилучшим результатом для МКРС первого типа является растворение 20 % от начальной массы образца за 48 часов.

Наибольшую активность показали образцы МКРС второго типа на основе алюминиево-магниевый сплав с добавлением Ni, Zn и Mn. Образцы данного типа активно растворяются на протяжении всего времени испытания. Стоит отметить, что при увеличении концентрации магния скорость растворения образцов МКРС резко увеличивается, при этом изменение концентрации металлов переходной группы в пределах ±50 % не оказывает значительного влияния на скорость растворения. Наиболее активное растворение наблюдалось для образцов МКРС содержащих 50 вес.% магния, 41 вес.% алюминия и по 3 вес.% Ni, Mn и Zn. Полное растворение наблюдалось за 5 часов. Снижение концентрации магния до 30 вес.%, при прочих равных условиях, обеспечивает растворения образцов МКРС в течение 24 часов.

Таким образом, в рамках данной работы были получены и исследованы два типа образцов МКРС с принципиально разными механизмами взаимодействия с модельным буровым раствором. В результате было установлено, что на данном этапе исследований более перспективными являются МКРС на основе алюминий-магниевых сплавов, модифицированных металлами переходной группы. Карбидные МКРС являются не менее перспективными, однако их составы и методы получения требуют дальнейшего изучения.

Работа выполнена при финансовой поддержке министерства образования и науки Российской Федерации, в рамках соглашения № 14.574.21.0162 от 26 сентября 2017 г., идентификационный номер проекта RFMEFI57417X0162.

ЛИТЕРАТУРА

1. **Андреев О.П., Кирсанов С.А., Хлебников В.Н. и др.** Методы разработки трудноизвлекаемых запасов вязких нефтей из подгазовых оторочек сеноманского горизонта Западной Сибири. М.: ИД Недра. 2015. 355 с.
2. **Wang M., Xiao D.H., Liu W.S.** Vacuum. 2017. V. 141. P. 144–151 (https://doi.org/10.1016/j.vacuum.2017.04.005).

3. **Zameshin A., Popov M., Medvedev V. et al.** Applied Physics A: Materials Science & Processing. 2012. V. 107. N 4. P. 863–869 (http://dx.doi.org/10.1007/s00339-012-6805-x).
4. **Асалиева Е.Ю., Синева Л.В., Жукова Е.А. и др.** Известия Академии наук. Серия химическая. 2015. № 10. С. 2371–2376 (DOI: 10.1007/s11172-015-1165-2).
5. **Pei X., Wei S., Shi B. et al.** Petroleum Exploration and Development. 2014. V. 41. N 6. P. 805–809 (https://doi.org/10.1016/S1876-3804(14)60097-5).

ФОРМИРОВАНИЕ Si-C-N ИНТЕРФАЗНОГО ПОКРЫТИЯ НА УГЛЕРОДНОМ ВОЛОКНЕ

Хасков М.А., Шестаков А.М., Сорокин О.Ю., Гуляев А.И., Давыдова Е.А., Сульянова Е.А., Синяков С.Д., Валуева М.И., Зеленина И.В.

Всероссийский научно-исследовательский институт авиационных материалов, Москва

khaskov@mail.ru

Керамоматричные композиционные материалы (ККМ) находят широкое применение в различных конструкциях, используемых при высоких температурах и механических нагрузках. В качестве армирующего наполнителя в ККМ могут быть использованы различные волокнистые материалы, в том числе и углеродные волокна (УВ). Перед использованием в ККМ углеродных волокон, они должны быть покрыты так называемым интерфазным (интерфейсным) покрытием (ИП), в задачи которого входит помимо повышения защитных свойств, также создание необходимой адгезии на границе волокно/матрица. Одним из методов нанесения ИП на УВ является инфильтрация керамообразующим полимером с последующим пиролизом, который в отличие от газофазного осаждения ИП не требует использования токсичных хлоридов и дорогостоящего оборудования, а в отличие от золь-гель метода приводит к меньшему растрескиванию вследствие усадки в процессе формирования. Керамическое покрытие на основе карбида кремния обладает достаточно высокой термоокислительной устойчивостью, тогда как коэффициент линейного термического расширения (КЛТР) карбида кремния в два раза выше КЛТР углеродного волокна [1] вдоль его направления, что может приводить к возникновению структурных напряжений и дефектов в процессе термоциклической эксплуатации конечного композита. Нитрид и карбонитрид кремния понижают разницу КЛТР с углеродным волокном, что позволяет предположить о перспективности использования $Si_XC_ZN_Y$ и Si_3N_4 в составе ИП по сравнению с чистым SiC [2]. В работе рассматривается получение на углеродном волокне Si-C-N интерфазного покрытия из органических растворов поликарбосилана (ПКС), олиговинилсилазана (ОВСЗ) и Роливсана (производные метакрилатов) с последующим отверждением и пиролизом.

Методами термогравиметрии предварительно был оптимизирован режим удаление аппрета при термоокислительной обработке без потери физико-механических свойств исходного волокна [3]. Измерением краевого угла смачивания на границе пиролитический графит – раствор керамообразующей матрицы было показано, что используемые концентрации растворов не существенно влияют на смачиваемость углеродного волокна по сравнению с чистыми растворителями [4].

Методами ИК-спектроскопии и термического анализа исследованы реакции отверждения и пиролиза исходных керамообразующих связующих, результаты представлены на рис. 1.

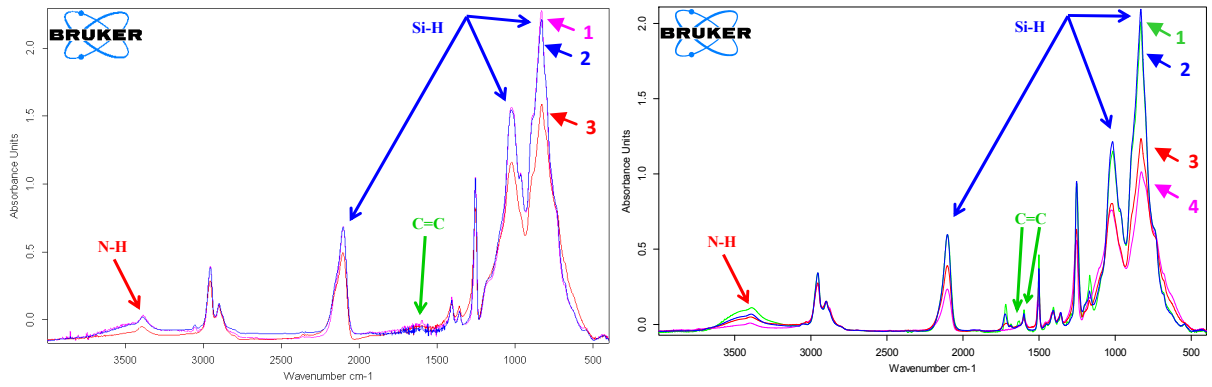


Рис. 1. ИК-спектры составов на основе ПКС и ОВСЗ (слева); ПКС, ОВСЗ и Роливсана (справа), обработанные при различных температурах: 1 – исходный; 2 – обработка при 150 °С; 3 – обработка при 350 °С, (слева); и 1 – исходный; 2 – обработка при 240 °С; 3 – обработка при 350 °С; 4 – обработка при 490 °С (справа)

Показано, что в случае использования поликарбосилана (ПКС) и олиговинилсилазана (ОВСЗ), реакция отверждения, как предположено, протекает за счёт взаимодействия «активного» водорода как ПКС, так и олиговинилсилазана, причём также уменьшается количество винильных групп олиговинилсилазана, что, возможно, говорит об их участии в процессе сшивки системы по реакции термически индуцированного гидросилилирования. В случае использования в качестве одного из компонентов циклизующихся ненасыщенных полиэфиров (Роливсанов) отверждение включает в себя несколько процессов: радикальную полимеризацию непредельных связей Роливсана и олиговинилсилазана, реакцию Михаэля нуклеофильных N-H групп олиговининлсилазана с электрофильными C=C связями в фрагментах метакриловой кислоты Роливсана, взаимодействие карбоксильных групп с «активным водородом» (Si-H группы) олиговинилсилазана и поликарбосилана с образованием Si-O фрагментов и гидросилилирование «латентных» непредельных C=C связей Роливсана, а также реакцию нуклеофильной атаки N-H группы олиговинилсилазана по остаткам карбонильной группы.

Методами термического анализа и термокинетических исследований были подобраны режимы отверждения и пиролиза композиций для протекания равномерного тепловыделения и потери массы. Результаты аппроксимации экспериментальных данных дифференциальной сканирующей калориметрии и термогравиметрии для отверждения и пиролиза керамообразующей композиции на основе поликарбосилана, олиговинилсилазана и Роливсана представлены на рис. 2.

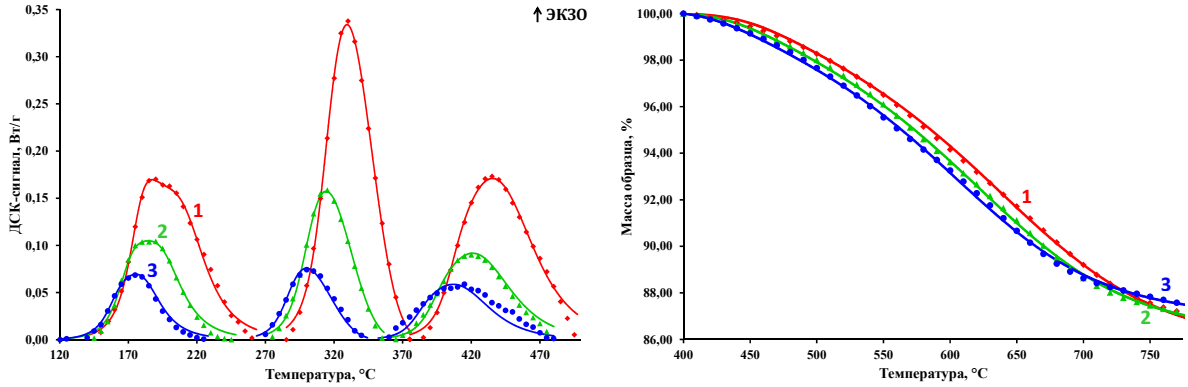


Рис. 2. Данные ДСК (слева) и ТГ (справа) отверждения (справа) и пиролиза (слева) керамообразующей композиции на основе поликарбосилана, олиговинилсилазана и Роливсана, снятые при различных скоростях нагревания и аппроксимированные кинетическими моделями. Скорости нагревания: 1 – 5 К/мин; 2 – 10 К/мин; 3 – 20 К/мин. Сплошная линия – кинетическая модель, точки – экспериментальные данные

Методом растровой электронной микроскопии показано, что при использовании высоких концентраций керамообразующего раствора на образцах начинает фиксироваться отдельные включения керамической матрицы в виде тяжей и перепонок между волокнами (рис. 3).

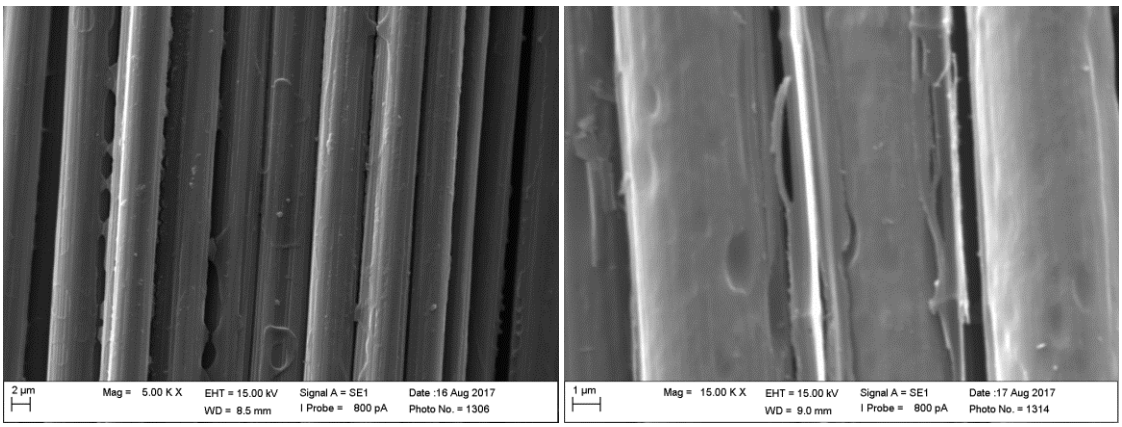


Рис. 3. Данные растровой электронной микроскопии интерфазного покрытия на основе поликарбосилана, олиговинилсилазана и Роливсана, полученные при повышенных концентрациях керамообразующего полимера (слева) и в присутствие следовых количеств кислорода при пиролизе (справа)

Проведение отверждения и пиролиза в атмосфере, содержащей даже небольшие примеси кислорода, приводит к вспучиванию и отшелушиванию интерфазного покрытия за счёт как окисления углеродного волокна, так и, возможно, за счёт образования частиц диоксида кремния в покрытии (рис. 3). Более того, при отверждении и пиролизе исследованных керамообразующих связующих в атмосфере, содержащей примеси кислорода, получаемое интерфазное покрытие не содержит азота (данные энергодисперсионной спектроскопии), что может быть связано с его удалением из системы в виде летучих оксидов. На основании полученных результатов предположено, что для получения Si-C-N интерфазного покрытия процессы отверждения и пиролиза керамообразующих связующих необходимо проводить в одну стадию без замены атмосферы для предотвращения нежелательной сорбции кислорода на промежуточных продуктах (отверждённое связующее).

Режим равномерного отверждения и пиролиза также был выбран для предотвращения растрескивания керамического слоя, в том числе и вследствие выделения низкомолекулярных продуктов отверждения и пиролиза. Проведение процессов отверждения и пиролиза в одну стадию, использование режима для равномерного изменения степени превращения, а также использование оптимальных концентраций керамообразующих связующих позволило получить на углеродном волокне равномерное интерфазное покрытие (рис. 4).

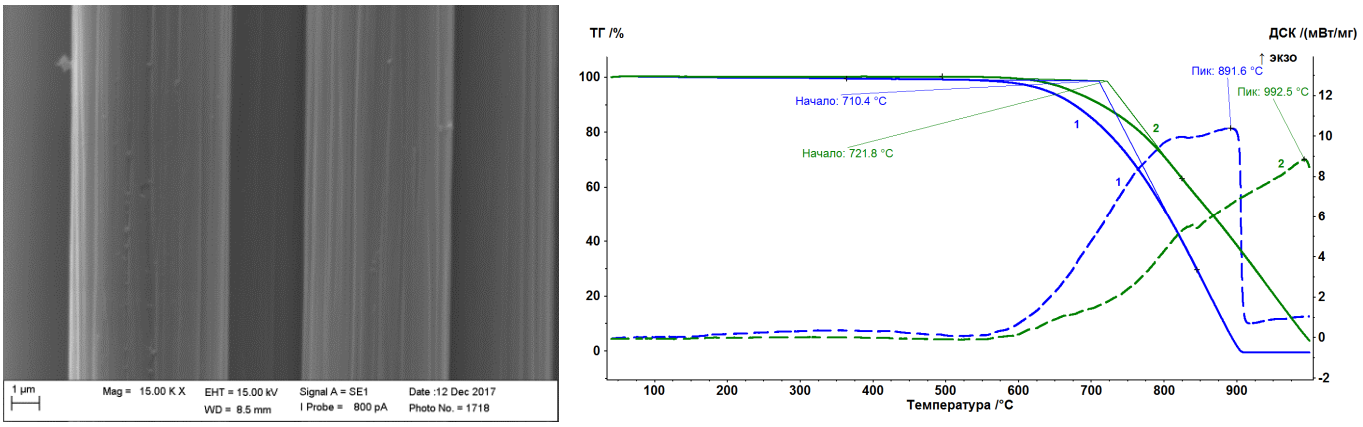


Рис. 4. Данные растровой электронной микроскопии (слева) и данные СТА (справа) углеродного волокна с интерфазным покрытием на основе поликарбосилана, олиговинилсилазана и Роливсана, полученные при оптимальных концентрациях керамообразующего полимера и оптимизированном температурно-временном режиме отверждения и пиролиза. Сплошная линия – данные ТГА; прерывистая линия – данные ДСК; 1 – исходное волокно; 2 – волокно с интерфазным покрытием

Данные синхронного термического анализа (термогравиметрии и дифференциальной сканирующей калориметрии, рис. 4) указывают на повышение термоокислительной устойчивости волокна с нанесённым интерфазным покрытием, на что указывает как повышение температуры начала потери массы и температуры максимума экзотермического пика окисления, так и уменьшение скорости потери массы.

Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта № 17-03-01163.

ЛИТЕРАТУРА

1. **Praderea C., Sauderb C.** Carbon. 2008. V. 46. P. 1874–1884.
2. **Bright V.M., Raj R., Dunn M.L. et al.** Injectable ceramic microcast silicon carbonitride (SiCN) microelectromechanical system (MEMS) for extreme temperature environments with extension: micro-packages for nano-devices // Air Force Research Laboratory. 2004. Final Technical Report. AFRL-IF-RS-TR-2004-2. 134 p.
3. **Валуева М.И., Зеленина И.В., Хасков М.А., Гуляев А.И.** Труды ВИАМ. 2017. № 10. С. 09.

4. **Хасков М.А., Шестаков А.М., Сорокин О.Ю. и др.** Термоаналитические исследования формирования интерфазного покрытия на основе систем поликарбосилан-олигосилазан-Роливсан // Сб. тез. III Всероссийской научно-технической конференции «Материалы и технологии нового поколения для перспективных изделий авиационной и космической техники». М.: ВИАМ. 2017. С. 1–13.

ТЕРМОКИНЕТИЧЕСКИЕ ИССЛЕДОВАНИЯ ФОРМИРОВАНИЯ УГЛЕРОДНОЙ МАТРИЦЫ – ПРЕКУРСОРА ДЛЯ РЕАКТИВНОЙ ИНФИЛЬТРАЦИИ РАСПЛАВОМ

Хасков М.А., Шестаков А.М., Синяков С.Д., Сорокин О.Ю., Гуляев А.И.

Всероссийский научно-исследовательский институт авиационных материалов, Москва

khaskov@mail.ru

В настоящее время сверхвысокотемпературные керамоматричные композиционные материалы (СККМ) находят широкое применение в авиакосмической промышленности, что обусловлено их уникальной комбинацией теплофизических, физико-механических и физико-химических свойств с низкой плотностью и устойчивостью при сверхвысоких температурах [1]. Одним из перспективных методов получения СККМ является реактивная инфильтрация расплавом, поскольку данный метод позволяет получать матрицы с плотностью, близкой к теоретической (рентгеновской – для кристаллических, и с практически нулевой пористостью – для аморфных), что в свою очередь позволяет получать материалы с высокой теплопроводностью и высокой термоокислительной устойчивостью. Данный метод также является одним из наиболее эффективных с точки зрения затрат времени при получении СККМ [2]. При использовании карбидообразующих расплавов в качестве матрицы используют углеродный каркас, получаемый пиролизом смол с высоким пиролитическим остатком, таких как акриловые или фенолформальдегидные смолы [2]. При отверждении и пиролизе таких смол выделяется большое количество газообразных продуктов [3], поэтому для получения равномерной углеродной структуры с гомогенным распределением пористости необходимо контролировать химические реакции, лежащие в основе данных процессов. При получении углеродной матрицы из фенолформальдегидных смол и создании повышенной пористости могут добавляться специальные органические порообразующие добавки [4]. Контролируемая пористость является ключевым фактором при последующем проведении процесса реактивной инфильтрации расплава [5]. В этой связи изучение процессов нанесения, отверждения и пиролиза смолы, образующей углеродный каркас-прекурсор, является важной и актуальной задачей. В основе одного из методов получения пористой углеродной структуры на основе фенолформальдегидных смол лежит реакция микрофазового разделения, индуцируемого полимеризацией (МРИП). В процессе МРИП порообразующие органические добавки выделяются в отдельную фазу, которая после процессов пиролиза полностью удаляется из матрицы, оставляя микропоры.

В работе в качестве порообразующей добавки использовали этиленгликоль, который позволяет получать углеродную матрицу с широким распределением пор по размерам [6]. В качестве фенолформальдегидной смолы использовали резольную смолу ФС-117, а в качестве катализатора отверждения использовали толуолсульфохлорид. Различные соотношения исходных компонентов тщательно смешивали при комнатной температуре, затем проводили реакцию отверждения при 60 °С (3 часа) с последующим доотверждением при 180 °С в течение 3 часов.

Методом термогравиметрии (ТГ) и дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК) было изучено влияние добавок этиленгликоля и толуолсульфохлорида на кинетику процесса отверждения. На рис. 1 (справа) отчётливо наблюдается симбатное поведение основной потери массы и эндотермических эффектов, тогда как экзотермические эффекты не сопровождаются существенной потерей массы. Как видно из рис.1 присутствие толуолсульфохлорида существенно снижает температуру начала отверждения, причём основное тепловыделение протекает до 100 °С, после которого начинается потеря массы вследствие выделения продукта поликонденсации – воды. В случае смеси фенолформальдегидной смолы и порообразующей добавки, выделяемая вода образует растворы с этиленгликолем с повышенной, по сравнению с чистой водой, температурой кипения. При нагревании образцов выше 350 °С суммарная потеря массы композиции на основе ФС-117, этиленгликоля и толуолсульфокислоты меньше, чем расчётная потеря массы при условии полного удаления до этой температуры этиленгликоля ($T_{КИП}$ = 197 °С) и толуолсульфокислоты

($T_{КИП}$ = 134 °C при 10 мм Hg). Наблюдаемое явление может указывать как на изменение механизма отверждения смолы ФС-117 в присутствие катализатора и этиленгликоля, так и на образование замкнутых объёмов раствора на основе этиленгликоля.

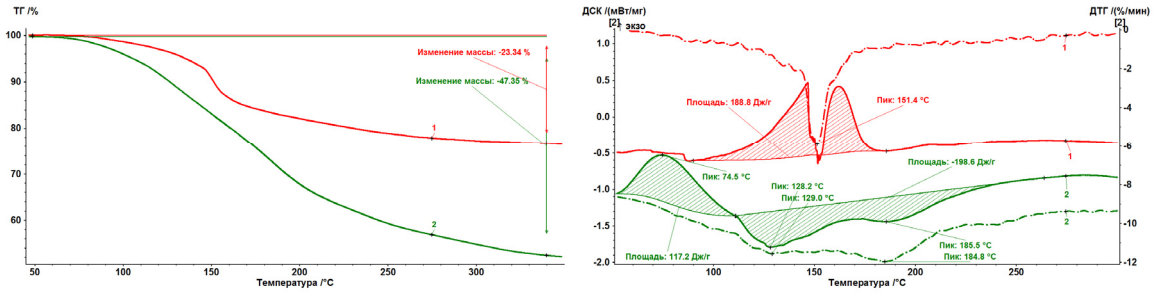


Рис. 1. ТГ (слева), ДСК (справа, сплошная) и ДТГ (справа, пунктир) данные отверждения исходной смолы (1) и композиции смола /толуолсульфохлорид с 38 масс.% этиленгликоля (2)

На рис. 2 представлены кривые ТГ пиролиза исходной смолы и композиций фенолформальдегидная смола/толуолсульфохлорид с различным содержанием этиленгликоля.

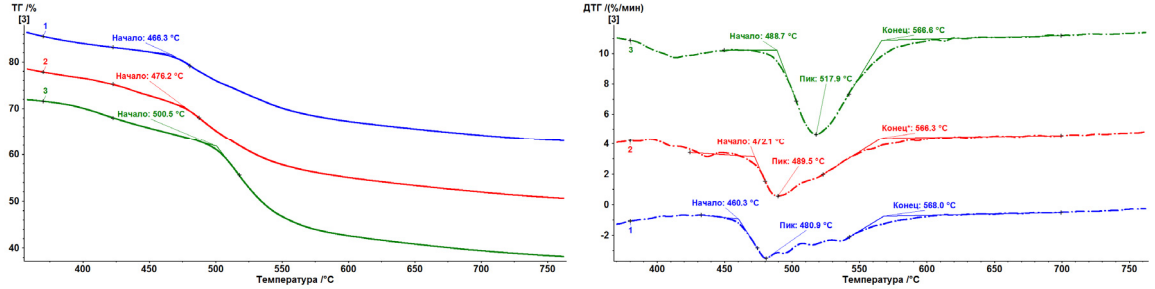


Рис. 2. ТГ (слева) и ДТГ (справа) данные пиролиза исходной смолы (3) и композиции смола/толуолсульфохлорид с 38 масс.% этиленгликоля (2) и 63 масс.% этиленгликоля (1)

Как видно из рис. 2 увеличение концентрации этиленгликоля в исходной композиции приводит к понижению температуры начала потери массы при пиролизе. Температура максимальной скорости потери массы (пик на кривой ДТГ) также понижается с увеличением концентрации этиленгликоля в композиции, при этом температура окончания пика на кривой ДТГ не зависит от концентрации порообразующей добавки. Наблюдаемое явление может быть связано с образованием более дефектной матрицы в случае избытка этиленгликоля, причём степень дефектности пропорционально его концентрации в исходной композиции.

На рис. 3 приведены данные растровой электронной микроскопии пиролизованного образца, полученного из композиции фенолформальдегидная смола/толуолсульфохлорид с 38 масс.% этиленгликоля. Как видно из рис. 3 на поверхности образца наблюдается пористая структура с достаточно равномерным распределением пор по поверхности.

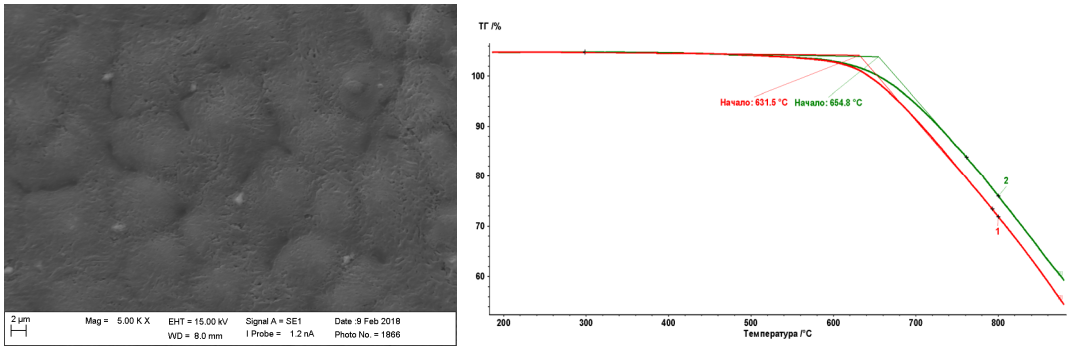


Рис. 3. Данные растровой электронной микроскопии пиролизованной композиции смола/толуолсульфохлорид с 38 масс.% этиленгликоля (слева) и данные ТГ в окислительной атмосфере пиролизованных композиций смола/толуолсульфохлорид с 38 масс.% этиленгликоля (2) и 63 масс.% этиленгликоля (1) (справа)

На рис. 3 приведены данные термогравиметрии в окислительной атмосфере пиролизованных образцов с различным содержанием этиленгликоля. Как видно из рис. 3 увеличение концентрации этиленгликоля в исходной композиции приводит к уменьшению температуры начала термодеструкции, что может быть связано с повышением дефектности углеродной матрицы.

Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта № 17-03-01163.

ЛИТЕРАТУРА

1. **Low I.M., Sakka Y., Hu C.F.** MAX Phases and Ultra-High Temperature Ceramics for Extreme Environments. IGI Global. 2013. 679 p.
2. Department of defense handbook composite materials handbook. V. 5. Ceramic matrix composites. 2002. 246 p.
3. **Papadopoulou E., Chrissafis K.** Thermochimica Acta. 2011. V. 512. N 1–2. P. 105–109.
4. **Horikawa T., Ogawa K., Mizuno K. et al.** Carbon. 2003. V. 41. N 3. P. 465–472.
5. **Singh M., Behrendt D.R.** Studies on the Reactive Melt Infiltration of Silicon and Silicon-Molybdenum Alloys. 11 p.
6. **Xu S., Li J., Qiao G., Wang H. et al.** Carbon. 2009. V. 47. P. 2103–2111.

АВТОЭЛЕКТРОННЫЕ СВОЙСТВА ТОНКИХ ФОЛЬГ НА ОСНОВЕ УГЛЕРОДНЫХ МАТЕРИАЛОВ

Хлаинг В.З., Шешин Е.П., Аунг Х.В.

Московский физико-технический институт (государственный университет), Долгопрудный

waizinhlaing99@gmail.com

Автоэлектронная эмиссия – испускание электронов проводящими твердыми и жидкими телами под действием электрического поля E достаточно высокой напряженности ($E \sim 10$ В/см). Автоэлектронная эмиссия обнаружена в 1897 г. Р.У. Вудом. В 1929 г. Р.Э. Милликен и Ч.К. Лоритсен установили линейную зависимость логарифма плотности тока j автоэлектронной эмиссии от $1/E$ вида $\lg j = A - B/E$ (A и B – константы). В 1928-29 гг. Р. Фаулер и Л. Нордхейм дали теоретическое объяснение туннельного эффекта. Термин «автоэлектронная эмиссия» отражает отсутствие энергетических затрат на возбуждение электронов, свойственных другим видам электронной эмиссии.

При автоэлектронной эмиссии электроны преодолевают потенциальный барьер на границе эмиттера, не переходя над ним за счет кинетической энергии теплового движения, как при термоэлектронной эмиссии, а путем туннельного просачивания сквозь барьер (рис.), сниженный и суженный электрическим полем. Электронная волна, встречая на пути потенциальный барьер, частично отражается и частично переходит сквозь него. По мере увеличения внешнего ускоряющего поля понижается высота потенциального барьера над уровнем Ферми ξ_F. Одновременно уменьшается ширина барьера. В результате увеличивается число электронов, просачивающихся в единицу времени сквозь барьер, соответственно увеличивается т. н. прозрачность барьера D (отношение числа электронов, прошедших сквозь барьер, к полному числу электронов, падающих на барьер) и соответственно плотность тока автоэлектронной эмиссии.

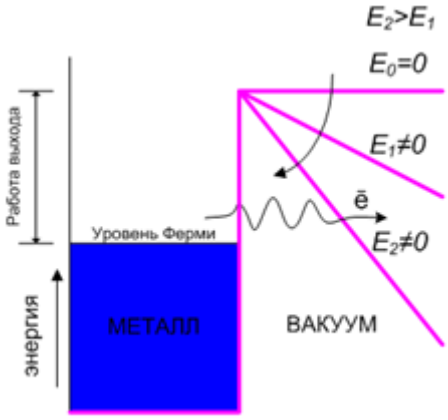


Рис. Туннелирование электрона через понижающийся с полем энергетический барьер

Теоретический расчет плотности тока j автоэлектронной эмиссии приводит к формуле (1):

$$j = e\int_0^\infty n(\xi)D(\xi,E)d\xi, \qquad (1)$$

где e – заряд электрона, n – концентрация электронов проводимости в проводнике с энергией ξ, связанной с компонентой импульса, нормальной к поверхности, E – напряженность электрического поля у поверхности эмиттера. Из (1) следует зависимость j от концентрации электронов в проводнике и их энергетического распределения $n(\xi)$, а также от высоты и формы барьера, которые определяют его прозрачность D.

Для того чтобы создать сильные электрические поля, к обычным макроскопическим электродам необходимо было бы прикладывать напряжения в десятки миллионов вольт. Практически автоэлектронную эмиссию можно возбудить при гораздо меньших напряжениях, если придать катоду форму тонкого острия с радиусом вершины в десятые или сотые доли микрона. Сейчас реализованы условия, когда при микроскопических расстояниях катод-анод, равных единицам или долям микрона, и очень малых радиусах кривизны катода автоэмиссию удается получать при напряжениях всего в сотни и даже десятки вольт [1].

Углеродные фольги в данном случае понимаются углеродные материалы, имеющие малую толщину при большой длине и ширине и при этом не располагающиеся на какой-либо подложке.

Первыми в качестве материала для автокатодов были использованы тонкие пластины пирографита [2].

ЛИТЕРАТУРА

1. **Елинсон М.И., Васильев Г.Ф.** Автоэлектронная эмиссия. М.: Гос. изд. физ.-мат. лит. 1958. 272 с.
2. **Шешин Е.П., Никитин Н.Е.** Автоэлектронная эмиссия: учебное пособие. М.: МФТИ. 2016. С. 27.

ВЛИЯНИЕ МЕХАНИЧЕСКОЙ ОБРАБОТКИ НА СТРУКТУРУ ПОВЕРХНОСТИ АЛМАЗНЫХ ПЛАСТИН

Хоробрых Ф.С., Доронин М.А., Поляков С.Н., Корнилов Н.В.

Технологический институт сверхтвердых и новых углеродных материалов, Москва, Троицк

fedor.khorobrykh@rambler.ru

Благодаря комплексу уникальных физико-химических свойств алмаз представляет большой интерес для высокотехнологичных областей. Возможность синтезировать алмаз позволила создать материальную базу высокочистых монокристаллов, обладающих преимуществом перед природными аналогами.

Основным методом роста монокристаллов алмаза является HPHT-метод (high-pressure-high-temperature), в котором при высоких давлениях и температурах осуществляется преобразование графита в алмаз. Альтернативой этому методу является химическое осаждение из газовой фазы, CVD-метод (chemical vapor deposition) [1].

Монокристалл алмаза, выращенный HPHT-методом, содержит как различные примеси, так и, зачастую, металлические включения [2, 3]. При росте алмаза CVD-методом данные недостатки отсутствуют. Поэтому, в настоящее время, для применения в полупроводниковой электронике актуальным является рост алмазных пленок из газовой фазы. Однако получаемые CVD синтетические алмазные пленки обладают дефектной структурой, отрицательно влияющей на характеристики получаемых изделий. Это непосредственно связано и с условиями роста, и со структурой ростовых подложек [4, 5]. Настоящая работа посвящена изучению влияния механической обработки на дефектную структуру алмазных подложек.

Объектом исследования являются алмазные пластины, вырезанные из монокристаллов алмаза IIa типа, выращенных HPHT-методом. Данные образцы имеют кристаллографическую ориентацию {100}, {110} и {111}. Подготовка подложек была проведена с помощью метода механического шлифования на чугунном круге, шаржированном алмазным микропорошком. Для каждой из подложек одна сторона была отшлифована в «мягком», а другая – в «твердом» направлении. Для «мягкого» направления характерна высокая скорость удаления материала и высокое значение шероховатости поверхности, а для твердого – низкая интенсивность и более низкое значение шероховатости.

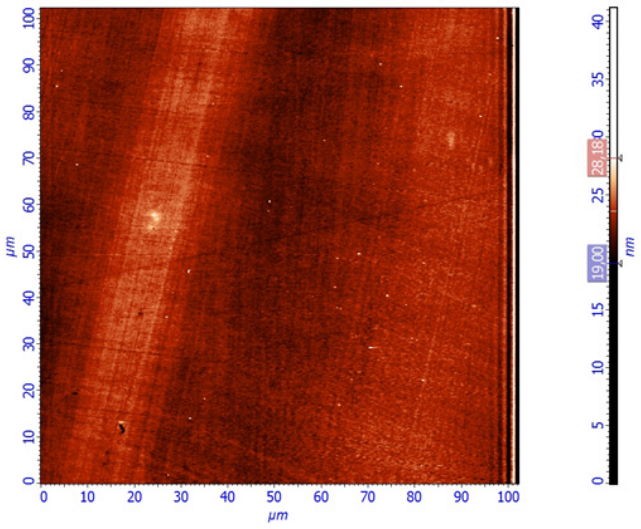


Рис. АСМ изображение алмазной подложки, отшлифованной в «твердом» направлении в кристаллографической плоскости {110} (Rq=1,6 nm, Ra=0,89 nm), поле исследования 100x100 мкм^2

Изучение поверхности алмазных подложек было осуществлено с помощью методов атомно-силовой микроскопии (АСМ) и двухкристальной рентгеновской топографии (DXRT – double-crystal X-ray topography) [6]. Метод АСМ позволил исследовать рельеф поверхностного слоя и рассчитать среднюю арифметическую и среднеквадратичную шероховатости, результаты исследования одного из образцов представлены на рисунке. В свою очередь, методом DXRT была изучена кристаллическая структура приповерхностного слоя алмазных подложек. Это позволило сравнить дефектность структуры при шлифовании в «твердом» и «мягком» направлениях в разных кристаллографических плоскостях.

ЛИТЕРАТУРА

1. **Хмельницкий Р.А., Талипов Н.Х., Чучева Г.В.** Синтетический алмаз для электроники и оптики. М.: ИКАР. 2017. 228 с.
2. **Kanda H.** Brazilian journal of physics. 2000. V. 30. N 3. P. 482–489.
3. **Sumiya H., Toda N., Satoh S.** SEI Technical Review. 2005. N 60. P. 10–15.
4. **Friel I., Clewes S.L., Dhillon H.K. et al.** Diamond and Related Materials. 2009. V. 18. P. 808–815.
5. **Tallaire A., Kasu M., Ueda K., Makimoto T.** Diamond and Related Materials. 2008. V. 17. P. 60–65.
6. **Polyakov S.N., Denisov V.N., Kuzmin N.V. et al.** Diamond and Related Materials. 2011. V. 20. P. 726–728.

ЭЛЕКТРООСАЖДЕНИЕ В ИМПУЛЬСНОМ РЕЖИМЕ КОМПОЗИЦИОННЫХ ПОКРЫТИЙ ЦИНК–НИКЕЛЬ–УГЛЕРОДНЫЕ НАНОТРУБКИ

Целуйкин В.Н., Корешкова А.А., Шуйншкалиева Н.С., Целуйкина Г.В.

Энгельсский технологический институт (филиал) Саратовского государственного технического университета им. Гагарина Ю.А., Энгельс

tseluikin@mail.ru

При электрокристаллизации из электролитов-суспензий, содержащих дисперсные частицы различной природы, формируются композиционные электрохимические покрытия (КЭП) [1–4], которые используются в различных отраслях промышленности (машиностроение, приборостроение, изготовление медицинских инструментов, химической аппаратуры и др.).

Значительное внимание исследователей уделяется КЭП на основе цинка и его сплавов [5–9]. Цинковые покрытия способны сохранять высокую коррозионную стойкость даже при повышенных температурах [10]. Кроме того, в ряде случаев электролитический цинк может служить заменой токсичным кадмиевым покрытиям. Эффективной легирующей добавкой к цинку служит никель. Цинк–никелевые сплавы обладают лучшими коррозионными и физико-механическими свойствами по сравнению с покрытиями чистым цинком [3, 4]. Большего эффекта можно достичь путем осаждения КЭП на основе сплава цинк–никель. Функциональные свойства КЭП во многом определяются природой дисперсной фазы [1–4]. Одним из перспективных материалов в этом отношении являются углеродные нанотрубки (УНТ).

Цель настоящей работы – получить в импульсном режиме КЭП цинк–никель–УНТ, исследовать их структуру, трибологические свойства и защитную способность.

На $E,\ t$ – кривых наблюдается смещение потенциалов в сторону более положительных значений при переходе от сплава цинк–никель без дисперсной фазы к КЭП цинк–никель–УНТ. Одновременно имеет место уменьшение скачков потенциала на кривых, полученных при осаждении композиционного покрытия. Можно предположить, что частицы дисперсной фазы продвигаются к катоду и встраиваются в структуру электролитического осадка не только вследствие конвекции, но и за счет адсорбции на их поверхности катионов металлов. Адсорбированные на частицах УНТ ионы участвуют в связывании дисперсной фазы с поверхностью катода.

При переходе от чистого цинк–никелевого осадка к композиционному покрытию меняется микротопография поверхности. КЭП формируются мелкозернистыми и равномерными, с выраженной кристаллической структурой. Очевидно, дисперсные частицы УНТ, встраиваясь в металлическую матрицу, образуют центры кристаллизации, способствующие равномерному распределению покрытия по катодной поверхности. Отметим, что с ростом толщины КЭП цинк–никель–УНТ, его разрыхления не происходит. Не ухудшается и адгезия к основе (осажденные покрытия не отслаиваются).

Таблица 1

Коэффициенты трения скольжения f покрытий на основе сплава цинк-никель, полученных при различной плотности катодного тока

i_k, А/дм^2 / Покрытие	1.0	2.5	4.0	6.0
Цинк–никель	0.30	0.27	0.25	0.23
КЭП цинк–никель–УНТ	0.23	0.21	0.19	0.16

Изменение структуры электролитического осадка оказывает влияние на его функциональные свойства [5]. Одной из практически значимых характеристик металлических поверхностей является коэффициент трения скольжения f. В случае КЭП цинк–никель–УНТ коэффициент

трения скольжения уменьшается в 1.3–1.5 раза по сравнению со сплавом цинк–никель без дисперсной фазы (табл. 1). Полученный эффект, вероятно, обусловлен тем, что углеродные нанотрубки, которые при электроосаждении включаются в матрицу формирующегося покрытия, выполняют функцию сухой смазки (эксперимент проводился в условиях сухого трения).

Другой важной эксплуатационной характеристикой электрохимических покрытий является защитная способность к коррозионному воздействию. Легирование цинковых покрытий никелем способствует повышению коррозионной стойкости при сохранении их потенциала по отношению к защищаемому металлу. Коррозионные испытания, проведенные в 3 % NaCl, показали, что ширина области потенциалов пассивного состояния ЕП в случае композиционных покрытий в 1.55–1.65 раз превышает значения данной величины для сплавов цинк–никель без дисперсной фазы (табл. 2). Вероятно, данный эффект обусловлен несколькими факторами. Чем меньше размер дисперсных частиц в КЭП, тем более стойким является покрытие к коррозионному воздействию, т.к. при этом обеспечивается более равномерное распределение коррозионного тока между центрами, препятствующими его распространению. Кроме того, влияние дисперсной фазы в композиционных покрытиях на коррозию проявляется лишь в случае образования частицами на границах фаз или по всему объему соединений, более коррозионностойких, чем металлическая матрица [1]. В противном случае развитие коррозионного процесса не прекратится, а пойдет в обход частицы. Очевидно, в случае КЭП цинк–никель–УНТ происходить образование подобных соединений.

Таблица 2

Ширина пассивной области ЕП, В покрытий на основе сплава цинк-никель, полученных при различной плотности катодного тока

i_k, А/дм^2 / Покрытие	1.0	2.5	4.0	6.0
Цинк–никель	0.52	0.55	0.62	0.67
КЭП цинк–никель–УНТ	0.85	0.90	0.98	1.05

На основании проведенных исследований можно заключить, что введение углеродных нанотрубок в аммонийный электролит осаждения сплава цинк–никель способствует формированию КЭП. Частицы УНТ оказывают определяющее влияние на структуру, трибологические и коррозионные свойства цинк–никелевых композиционных покрытий, полученных в импульсном режиме.

ЛИТЕРАТУРА

1. **Антропов Л.И., Лебединский Ю.Н.** Композиционные электрохимические покрытия и материалы. Киев: Техника. 1986. 200 с.
2. **Сайфуллин Р.С.** Физикохимия неорганических полимерных и композиционных материалов. М.: Химия. 1990. 240 с.
3. **Целуйкин В.Н.** Российские нанотехнологии. 2014. Т. 9. № 1–2. С. 25–35.
4. **Целуйкин В.Н.** Физикохимия поверхности и защита материалов. 2016. Т. 52. С. 171–184.
5. **Nemes P.I., Lekka M., Fedrizzi L., Muresan L.M.** Surface & Coatings Technology. 2014. V. 252. P. 102.
6. **Sajjadnejad M., Mozafari A., Omidvar H., Javanbakht M.** Appl. Surf. Sci. 2014. V. 300. P. 1.
7. **Целуйкин В.Н., Корешкова А.А.** Журнал прикладной химии. 2015. Т. 88. № 2. С. 269–272.
8. **Sajjadnejad M., Ghorbani M., Afshar A.** Ceramics International. 2015. V. 41. P. 217.
9. **Boshkov N.** Portugaliae Electrochimica Acta. 2017. V. 35. P. 53.
10. **Окулов В.В.** Цинкование. Техника и технология. М.: Глобус. 2008. 252 с.

ПРИМЕНЕНИЕ МЕХАНОХИМИЧЕСКОЙ ОБРАБОТКИ ГРАФИТА В ПЛАНЕТАРНЫХ ШАРОВЫХ МЕЛЬНИЦАХ ДЛЯ ПОЛУЧЕНИЯ ЛЕГИРОВАННЫХ КРЕМНИЕМ УГЛЕКОМПОЗИТНЫХ ОКАТЫШЕЙ

Чайка В.А.[1], Савин В.В.[1], Савина Л.А.[1], Осадчий А.В.[2], Жеребцов И.С.[1], Медведская П.Н.[1]

[1]Балтийский федеральный университет им. И. Канта, Калининград
[2]Институт общей физики им. А.М. Прохорова РАН, Москва

v_chayka8@ramblre.ru

Применение неравновесных условий для получения материалов с новыми свойствами остается перспективным и востребованным направлением в современной науке и технике. При выборе технологии неравновесного синтеза новых материалов приоритет по-прежнему отдается методам, характеризующимся простотой технического и технологического решения, дающим максимальную производительность труда при минимальной себестоимости продукции.

Методы механохимической обработки порошковых материалов традиционно не теряют своих позиций и расширяют свое применения на новые материалы за счет повышения их энергетических и кинетических возможностей, совершенствования конструкций вибрационных, планетарных и роторных дезинтеграционных систем, в том числе в направлении повышения контролируемости, воспроизводимости результатов и стабильности самого процесса неравновесной обработки материала [1].

Благодаря усовершенствованию технологического оборудования стало возможном реализовать синтез метастабильных фаз и структурно фазовых-состояний, включая аморфное и некристаллическое состояния, которое иными способами получены быть не могут, а также синтез неравновесных состояний и метастабильных фаз в тугоплавких сплавах и не сплавляемых системах [2].

Особое место среди исследуемых материалов занимает углерод. Его приоритетность определяется максимально большой величиной химической связи в алмазе и большой разновидностью аллотропических форм углеродных соединений, включая наноуглеродные образования и сажу [3]. В соответствии с этим, весьма широк спектр применения углеродных материалов, в том числе углекомпозитов и наноуглекомпозитов [4]. В особый класс выделяются материалы на основе углерода для рентгеновской оптики [5–7].

В работе рассмотрен вопрос получения легированных углекомпозитных графита окатышей (pellet) заданной пористости, плотности и твердости методом механохимической обработки (МХО) в шаровой планетарной мельнице РМ100 порошка графита заданной марки. Углекомпозитные окатыши по своим физико-химическим и структурным свойствам должны отвечать требованиям их дальнейшей обработки методом градиентного пиролитического уплотнения [8] с целью получения изделий для рассеивающей (диффузоры) и преломляющей (линзы) оптики [9].

Общеизвестно, что одним из наиболее твердых материалов на основе углерода является карбид кремния (твердость по МООСу 9,1÷9,5) [10]. Поэтому отрабатывалась технология механохимического синтеза легированных кремнием углекомпозитных окатышей из графита МПГ-7 в высокопроизводительной шаровой планетарной мельнице РМ-100. Легирование кремнием достигалось добавлением фиксированного количества порошка кремния заданной дисперсности в обрабатываемую порошковую смесь [11]. МХО проводили при 600 об/мин, а объектами варьирования были время обработки, соотношения массы графита к массе кремния и соотношение массы шаров к массе загрузки ($m_ш$:$m_з$). Применялась технология механохимического синтеза в стальных и агатовых стаканах с соответствующими шарами. Поскольку обработку вели в остаточной атмосфере воздуха, проводился контроль содержания примесей в обработанном материале.

В результате исследований выявлено, что использование стальной гарнитуры для графита не дает оптимальных результатов. При 30 мин обработки и соотношении $m_ш:m_з = 22:1$ получаются окатыши среднего линейного размера ~7–12 мм и низкой твердости Увеличение времени обработки приводит к разрушению ранее сформировавшихся окатышей. Введение в обрабатываемую порошковую смесь кремния (легирование кремнием) ускоряет процесс дезинтеграции (разрушения) частиц графита и приводит к образованию нанодисперсного порошка со средним линейным размером частиц порядка 700 нм. Синтезируемый порошок характеризуются плохой прессуемостью: не компактируется в цилиндрической пресс-форме с диаметром 32 мм при усилиях до 15 т. Увеличение соотношения $m_ш:m_з$ ускоряет процесс дезинтеграции.

Использование агатовой гарнитуры для механохимической обработки порошка графита (в том числе с добавлением кремния) приводит к получению окатышей среднего линейного размера ~10 мм после 30 мин обработки при $m_ш:m_з = 9:1$. Синтезируемые окатыши обладают достаточной технологической твердостью и прочностью и содержат повышенную долю открытой пористости. Увеличение времени обработки нелинейно влияет на количество образующихся окатышей: до 45 мин обработки наблюдается рост; далее, вплоть до 90 мин, уменьшение.

Введение кремния в обрабатываемую порошковую смесь при соотношении массы кремния к массе графита 1:3,5 приводит к уменьшению количества окатышей при обработке в течение 45 мин при $m_ш:m_з = 9:1$ (по сравнению с обработкой нелегированного графита).

Согласно данным исследований на растровом электронном микроскопе JEOL (рис.) содержание кремния в центре окатышей в 18–20 раз меньше, чем на их поверхности. Это свидетельствует о том, что именно соединения кремния с углеродом формируют технологическую твердость и прочность окатышей. Причем, эти соединения формируются в результате перераспределения кремния в объеме окатыша (из центра к периферии). Данное утверждение хорошо согласуется с фактом, что содержание кремния в окатышах (центр) в 6–7 раз меньше, чем в оставшемся обработанном порошке. При этом среднее содержание кремния во всем окатыше сопоставимо с его содержанием в оставшемся порошке.

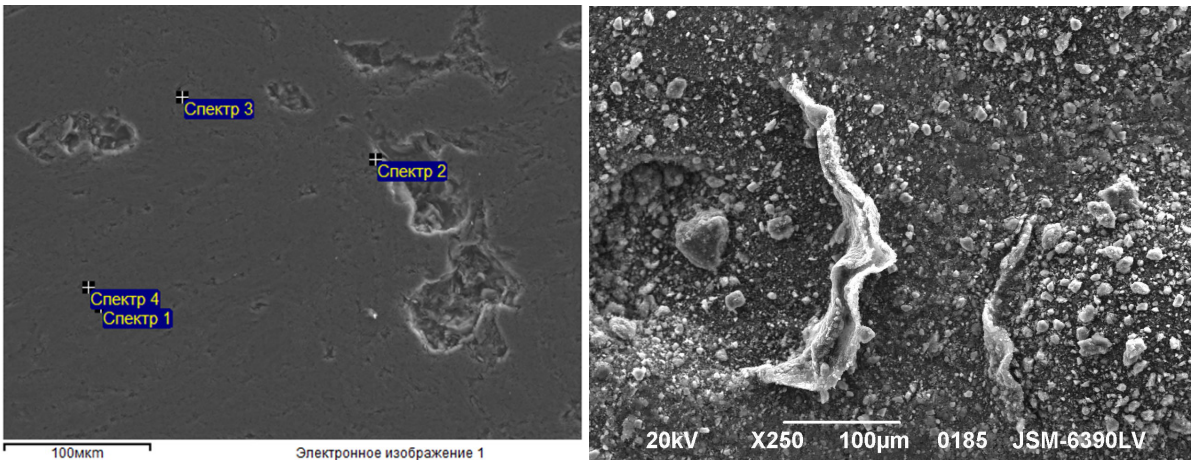


Рис. Изображения РЭМ разреза окатыша (слева) и порошкового материала (справа) для МХО с t = 45 мин

Как видно из рис. внутри окатышей находятся пустоты неправильной формы и размерами до 60 мкм. Для уменьшения размера пустот увеличивали время обработки и меняли соотношения массы кремния и графита. Увеличение времени обработки свыше 50 мин приводит к уменьшению размеров окатышей. Увеличение соотношение массы кремния к массе графита до 1:9 дает трехкратное увеличение выхода окатышей размерами ~6 мм и двукратное увеличение их твердости. Окатыши также проявляют химическую стойкость к кислотам при нормальных условиях.

Анализируя результаты можно сделать следующие допущения и выводы.

Поскольку в планетарной шаровой мельнице частицы материала в значительной мере испытывают взаимодействие с шарами и стаканом по типу трения (качения и/или скольжения), то в системе может иметь место явление электризации. Оно существенно сильнее будет выражено при использовании агатовой гарнитуры, которая обладает диэлектрическими свойствами. Внесение в систему кремния усиливает явление локальной (точечной) электризации. Электростатические взаимодействия влияют на процессы МХО. В частности, это способствует локальному скоплению притягивающихся частиц материала и последующей их конгломерации за счет ударных воздействий шаров, возникновения ударной и искровой разрядной сварки. Как следствие, формируются окатыши, которые могут стабилизироваться за счет фазообразования в условиях аномального массопереноса (в зоне ударной деформации и локальных электрических полей) легирующего элемента, в нашем случае кремния.

Работа выполнена при финансировании Министерством образования и науки Российской Федерации по Государственному заданию № 16.4119.2017/ПЧ.

ЛИТЕРАТУРА

1. **Ефимов П.А., Лебедев П.П., Пустовгар А.П., Ольшевский М.В.** Патент на изобретение РФ № 2385766. 2010.
2. **Гребеньков А.А.** Стабильность твердых растворов при облучении и механоактивации. Автореферат дисс. к.ф.-м.н. Барнаул. 2007. 19 с.
3. **Беленков Е.А., Грешняков В.А.** Физика твердого тела. 2016. Т. 58. Вып. 10. С. 2069–2078.
4. **Железняк В.Г., Чурсова Л.В.** Авиационные материалы и технологии. 2014. № 1. С. 47–50.
5. **Beisembetov I., Nusupov K., Beisenkhanov N. et al.** Journal of Surface Investigation: X-ray, Synchrotron and Neutron Techniques. 2015. V. 9. N 2. P. 392–399.
6. **Liu G., Yang K., Li J.** J. Phys. Chem. 2008. V. 112. P. 6285–6292.
7. **Terentyev S., Polikarpov M., Blank V. et al.** J. Synchrotron Radiat. 2017. V. 24. P. 103.
8. **Тимофеев П.А., Резник С.В., Тимофеев И.А.** Конструкции из композиционных материалов. 2015. № 1. С. 26–29.
9. **Polikarpov M., Emerich H., Snigirev A. et al.** Phys. Status Solidi B. 2017. V. 255 (1). P. 1700229.
10. **Ивенин С.В.** Вестник Мордовского университета. Электротехника. 2015. Т. 25. № 4. С. 37–50.
11. **Сорокин О.Ю., Бубненков 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, материаловедения, технология». Троицк. 2012. С. 466–467.

ЭЛЕКТРОННЫЕ И МЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА НОВЫХ СТРУКТУР, ОСНОВАННЫХ НА ДВУХСЛОЙНЫХ ГРАФЕНАХ С «ЗАМКНУТЫМИ» ОТВЕРСТИЯМИ

Чернозатонский Л.А., Демин В.А., Квашнин Д.Г.

Институт биохимической физики им. Н.М. Эмануэля РАН, Москва

cherno@sky.chph.ras.ru

Многослойным структурам из графеновых слоев [1], в настоящее время уделяется большое внимание как из-за многообразия эффектов, связанных с особенностями их электронных энергетических спектров, так и широкими перспективами их применения в наноэлектронике фотовольтаике и сенсорных устройствах. Из них муаровые биграфены занимают не последнее место [2–3]. Ранее в работах [4–6] авторы обратили внимание на возможность создания нового класса биграфеновых структур с отверстиями, края которых замкнуты так, что они представляют собой полые многосвязанные sp^2-гибридизованные углеродные структуры. Чтобы понять их отличие от известных графенов с периодически расположенными отверстиями (графеновых наносеток – GNM), обладающих полупроводниковыми свойствами [7, 8], были рассмотрены электронные свойства различных наносеток (biGNM) из перфорированных биграфенов с наиболее простыми AA [4, 5], AB и муаровыми (углом поворота слоев <15° [6] и 30° [9]) упаковками. Дело в том, что первые (GNM) имеют на краях отверстий атомы с оборванными связями, которые химически активны и взаимодействуют с окружающей средой, а также рассеяние электронов на таких краях значительно снижает подвижность носителей заряда в GNM, что сказывается на свойствах наносетки. В наносетках второго типа (biGNM) эти недостатки должны отсутствовать в силу своей многосвязанной sp^2-гибридизованной структуры. Важно отметить, что недавно было получено подтверждение формирования в биграфене подобных отверстий с такими «замкнутыми» краями [10, 11] (см. пример на рис. 1).

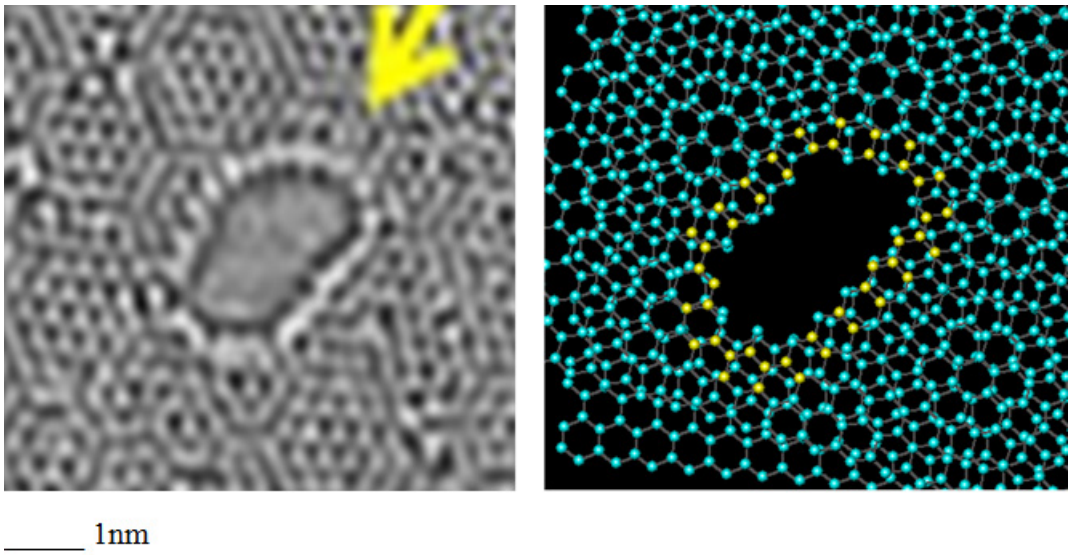


Рис. 1. СЭМ микрография (E. Kano) и атомная модель муаровой 17° биграфеновой структуры с «замкнутым» овальным отверстием (светлые – приграничные атомы) [11]

В докладе дан обзор последних результатов по изучению свойств новых структур из двухслойных графенов с «замкнутыми» отверстиями:

1. Введение. Структуры и свойства биграфенов с различными упаковками и слоев.

2. Структуры различных устойчивых форм и размеров «замкнутых» отверстий в AA, AB и муаровых слоях. Сравнение теоретических моделей с экспериментальными данными.

3. Структуры, электронные и механические свойства наносеток с «замкнутыми» отверстиями, сравнение со свойствами аналогичными наносетками на основе монографена (см. примеры на рис. 2 и 3).

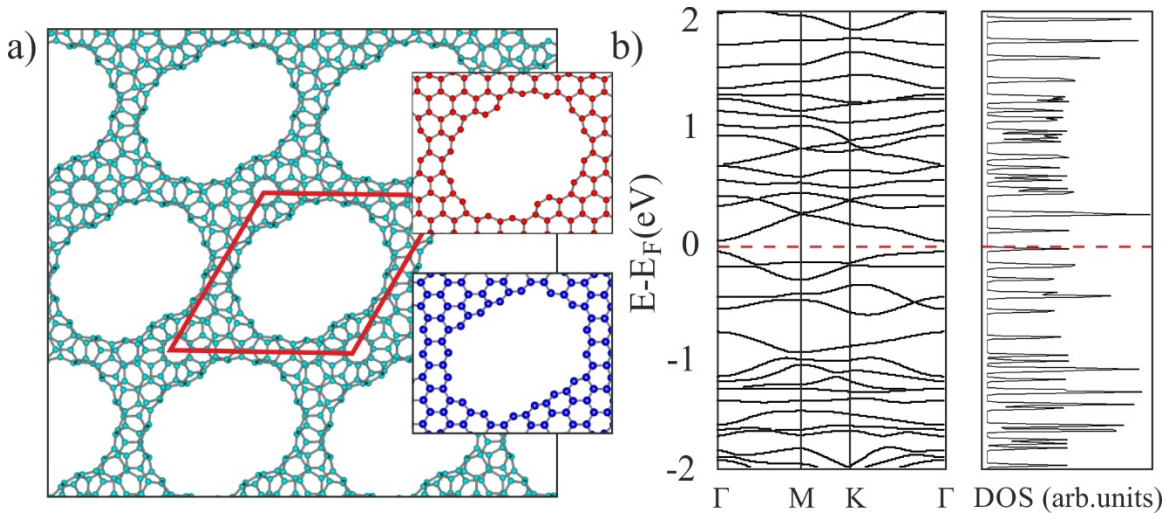


Рис. 2. Муаровая 30° структура с овальными «замкнутыми» отверстиями (a),
ее электронный спектр и плотность электронных состояний (b) с запрещенной зоной E_g = 0.10 эВ.
Параллелограмм обозначает расчетную ячейку с параметром L = 16.91 Å, штриховая линия – уровень Ферми.
На вставке – фрагменты верхнего и нижнего слоев структуры [9]

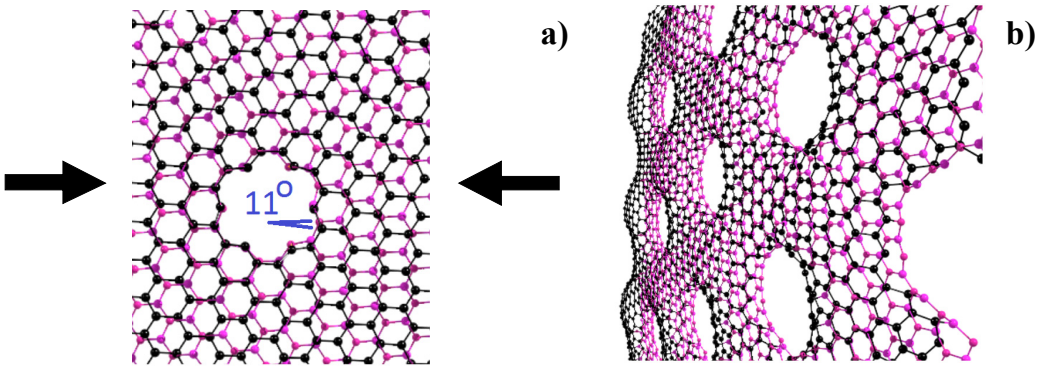


Рис. 3. Пример деформирования биграфеновой муаровой 11° наносетки с круглыми «замкнутыми» отверстиями (a),
ее изменение после приложения сдавливающих сил вдоль X-оси (выделены стрелками)

4. Структуры, электронные и механические свойства бислойных нанолент с «замкнутыми» отверстиями, сравнение со свойствами аналогичными монографеновыми лентами (см. рис. 3). На зонных структурах уровень Ферми принят равным нулю и изображен пунктирной горизонтальной линией. На вставках – атомные структуры верхних (красных) и нижних (синих) слоев с отверстиями треугольной формы. Увеличение отверстия приводит к образованию дополнительных ветвей в спектре с уменьшением запрещенной зоны от 0,14 эВ до 0,12 эВ.

5. Модели возможных устройств на основе структур из двухслойных графенов с «замкнутыми» отверстиями: оптоэлектронные элементы, использующие высокую плотность электронных состояний в широком диапазоне энергий (см. примеры на рис. 2 и 4); из-за отсутствия центра симметрии в структурах с несимметричными «замкнутыми» отверстиями эти структуры перспективны для использования в электромеханических наноустройствах; эффективное управление электронными свойствами в структурах из двухслойных графенов с «замкнутыми» отверстиями изменением прикладываемых механических напряжений позволит использовать их в элементах наноэлектроники.

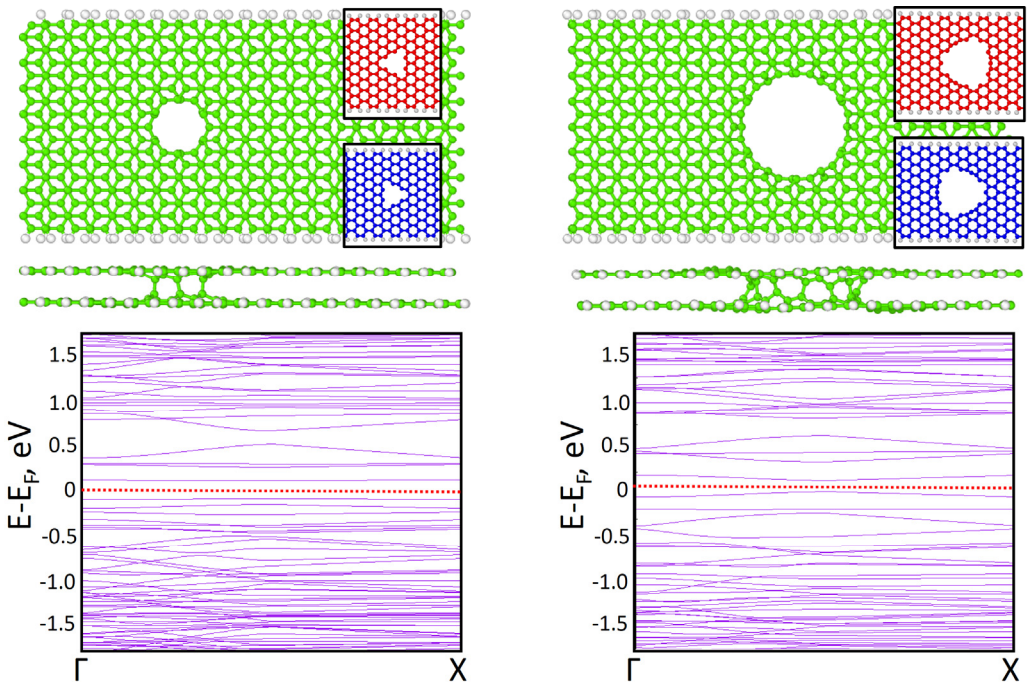


Рис. 4. Зависимость электронных свойств наносеток из AB уложенных 17AGNR монолент с 0.5 нм (a) и (b) 1 нм диаметром «замкнутых» отверстий.
Верхние панели: атомная геометрия, нижние панели: структура ленты вдоль оси ленты [11]

Данные исследования выполнены при финансовой поддержке гранта РФФИ № 17-02-01095.

ЛИТЕРАТУРА

1. **Novoselov K.S., Mishchenko A., Carvalho A., Castro Neto A.H.** Science. 2016. V. 353. N 6298. P. aac9439.
2. **Shallcross S., Sharma S., Pankratov O.A.** Phys. Rev. Lett. 2008. V. 101. N 5. P. 056803.
3. **Park J. et al.** Nat. Commun. 2015 V. 6. Article number: 5677 (doi: 10.1038/ncomms6677).
4. **Chernozatonskii L., Demin V., Artyukh A.** JETP Lett. 2014. V. 99. N 5. P. 309–314.
5. **Kvashnin D.G. et al.** Nano Res. 2015. V. 8. N 4. P. 1250–1258.
6. **Chernozatonskii L., Demin V., Lambin P.** Phys. Chem. Chem. Phys. 2016. V. 18. N 39. P. 27432–27441.
7. **Kim M., Safron N.S., Han E. et al.** Nano Lett. 2010. V. 10 (4). P. 1125–1131
8. **Dvorak M., Oswald W., Wu Z.** Sci. Rep. 2013. V. 3. Article number: 2289.
9. **Чернозатонский Л.А., Демин В.А.** Письма в ЖЭТФ. 2018. Т. 107. Вып. 5. Р. 333.
10. **He K., Robertson A.W., Gong C. et al.** Nanoscale. 2015. V. 7. N 27. P. 11602–11610.
11. **Chernozatonskii L.A., Demin V.A., Kano E. et al.** Graphene Week-2017. Abstract book. Athens, Greece. 2017. P. 444.
12. **Chernozatonskii L., Kvashnin D.** Phys. Chem. Chem. Phys. 2018 (*статья направлена в журнал*).

ГАЗОСОРБЦИОННЫЕ СВОЙСТВА УГЛЕРОДНЫХ МАТЕРИАЛОВ ПОЛУЧЕННЫХ ТЕРМОЛИЗОМ ЦИНК СОДЕРЖАЩИХ МЕТАЛЛОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

Чувиков С.В.[1], Клямкин С.Н.[1], Шмелев М.А.[2], Сидоров А.А.[2]

[1]Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, Москва
[2]Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова, Москва

sergey.chuvikov@gmail.com

Безопасное и эффективное хранение энергетических газов, таких как водород и метан, является ключевым фактором, определяющим их широкое использование в качестве топлива для мобильных потребителей, в первую очередь автомобилей. Одним из перспективных направлений в этой области являются гибридные системы хранения, основанные на применении адсорбентов в качестве наполнителей в облегченных композитных баллонах высокого давления. Среди потенциальных адсорбентов для подобных систем пористые углеродные материалы представляют особый интерес благодаря химической стабильности, большой удельной поверхности, регулируемой пористой структуре, широким возможностям функционализации. Альтернативой традиционным способам получения высокопористых углеродных сорбентов является карбонизация металлорганических координационных соединений (МОКС), в которых органическая часть является источником углерода, а пористая структура, формируемая в процессе восстановления и испарения легколетучего металлического компонента (например, цинка), определяется как составом исходного МОКС, так и условиями термической обработки.

В настоящей работе в качестве темплатов были использованы исходно непористые цинкорганические соединения монокарбоновых кислот: тетрагидрат 1-нафтоата цинка(II) (XO-14); 1,2-диамин-бензиловый комплекс 1-нафтоата цинка(II) (XO-29). А также поликарбоновых кислот: фталат цинка(II) (MS-2); изофталат цинка(II) (MS-3); терефталат цинка(II) (MS-5); 1,3,5-трикарбокислат цинка(II) (MS-4). Все исходные соединения и полученные углеродные материалы были исследованы методами ДСК, РФА, криосорбции азота и КР спектроскопии.

На основе результатов ДСК была предложена 3-х стадийная схема термической обработки МОКС, включающая дегидратацию и полимеризацию исходного соединения (180–250 °C), карбонизацию органической части (500 °C), восстановление и испарение цинка (900 °C). Такая оптимизация температурного режима позволила увеличить выход углеродного материала в 4 раза по сравнению с одностадийным пиролизом. Полученным углеродным материалам была присвоена маркировка C_{900} и название исходного цинксодержащего МОКС.

По результатам РФА полученные углеродные материалы состоят из сильно разупорядоченных слоев, о чем свидетельствует расположение гало на дифрактограммах в области $2\Theta \approx 24°$. Это также согласуется сданными КР спектроскопии по расположению и соотношению интенсивностей G и D полос. Площадь удельной поверхности образцов варьировалась в широких пределах и достигала значения 1590 $м^2/г$ (БЭТ) при общем объеме пор 1,02 $см^3/г$ с долей микропор 47 % (табл.). Установлено, что величина удельной поверхность коррелирует с атомным соотношением Zn/C в исходных соединениях (рис. 1), а характер пористости определяется условиями пиролиза и строением исходного соединение. Образцы C_{900}-MS-2, C_{900}-MS-3, C_{900}-MS-5 имеют одинаковое соотношение Zn/C, так как все являются солями изомерных бензол-дикарбоновых кислот, однако значение удельной поверхности максимально для MS-4.

Поглощение метана полученными углеродными материалами C_{900}-XO-29 и C_{900}-MS-2 исследовано в диапазоне давлений до 750 атм. при температурах от −30 °C до 20 °C. Полученные данные свидетельствуют о том, что максимальное избыточное поглощение метана достигается для материала C_{900}-MS-2 и составляет 12 масс.% (рис. 2). Это значение в 1,5 раза выше, чем для ZIF-8 – одного из наиболее известных пористых сорбентов из класса MOF с близким значением

удельной поверхности. Теплота поглощения метана составила 11,8 кДж/моль в области давлений 65 атм., после чего резко снижается до значений около 1 кДж/моль.

Таблица

Атомное соотношение Zn/C в исходных соединениях, характеристики пористой углеродной матрицы, положение полос D, G, T на КР спектрах

Материал	Zn/C	$S_{БЭТ}$, $м^2/г$	$V_{пор}$, $см^3/г$	T, $см^{-1}$	D, $см^{-1}$	G, $см^{-1}$
C_{900}-XO-14	0,045	850	0,48	1165	1350	1595
C_{900}-XO-29	0,029	680	0,37	–	1367	1595
C_{900}-MS-2	0,125	1350	0,90	1156	1350	1598
C_{900}-MS-3	0,125	1080	0,87	–	1349	1586
C_{900}-MS-4	0,166	1590	1,02	–	–	–
C_{900}-MS-5	0,125	1460	0,92	1092	1353	1598

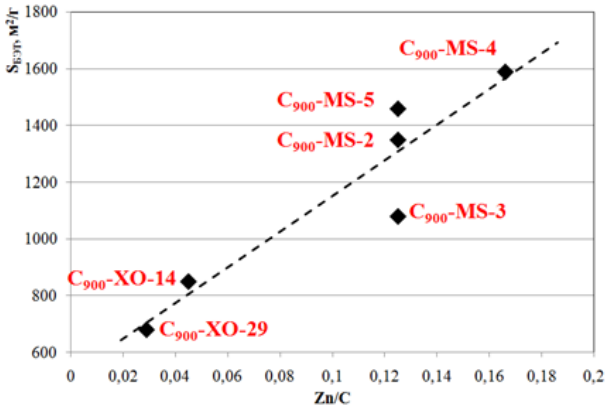


Рис. 1. Корреляция между значением удельной поверхности по БЭТ полученного углеродного материала и атомным отношением Zn/C в исходном соединении

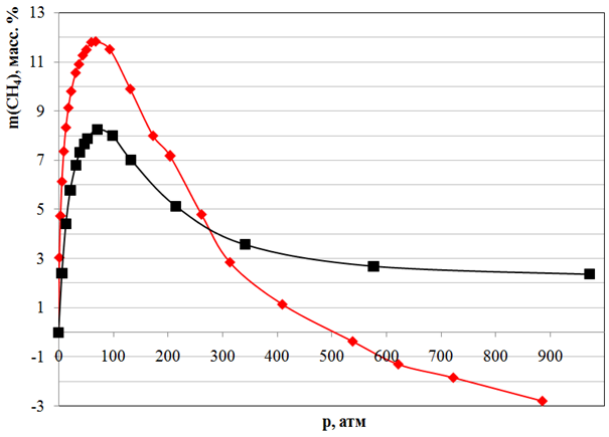


Рис. 2. Изотермы избыточного поглощения метана при 20 °C на полученном материале C_{900}-MS-2 (♦) и ZIF-8(■)

Избыточное поглощение водорода на материале C_{900}-MS-2 при температуре 20 °C превышает поглощение по сравнению с ZIF-8 на всем диапазоне исследованных давлений (рис. 3). При давлении в 800 атм. поглощение составило 1,19 масс.%, что в 1,5 раза превышает соответствующий показатель ZIF-8.

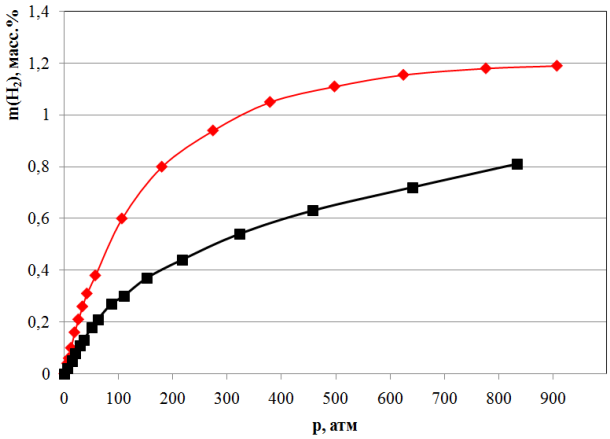


Рис. 3. Изотермы избыточной адсорбции водорода при −196 °C (сверху) и 20 °C (снизу) на полученном материале C_{900}-MS-2 (♦) и ZIF-8(■)

В рамках данной работы показано, что термолиз непористых МОКС позволяет получать углеродные материалы, обладающие повышенной газосорбционной способностью по сравнению с исходно пористыми MOF. Учитывая сложность синтеза и очистки таких MOF, данный способ может рассматриваться как перспективный подход к созданию новых высокоэффективных сорбентов водорода и метана для гибридных систем хранения высокого давления.

ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНЫЙ ТЕПЛОИЗОЛЯЦИОННЫЙ МАТЕРИАЛ НА ОСНОВЕ ИЗМЕЛЬЧЕННОГО УГЛЕРОДНОГО ВОЛОКНА И ВИНИЛАЦЕТАТНОГО ПРЕКУРСОРА УГЛЕРОДНОЙ МАТРИЦЫ

Чукашев П.С., Ильющенко А.Ф., Кривуленко Н.В., Побережный С.В., Прохоров О.А.

Институт порошковой металлургии, Минск, Беларусь

chukashov93@gmail.com

При эксплуатации печей с рабочими температурами выше 1850 °С одним из основных материалов футеровки является жесткий войлок. Получение данного материала можно разделить на два вида: жесткий войлок со связующим на основе кокса фенолформальдегидной смолой (ФФС) и на основе пироуглерода. Недостатками первого метода изготовления являются высокая токсичность ФФС и удлинение технологической цепочки из-за отверждения смолы, а во втором случае требуется дорогостоящее оборудование. Жесткий войлок характеризуется следующими свойствами: большой устойчивостью к теплосменам, очень малым коэффициентом термического расширения, стойкостью при температурах до 2800 °С в среде вакуума или инертного газа, устойчивостью против коррозионного действия почти всех кислот, щелочей, солей и органических химикатов, чрезвычайно малой смачиваемостью жидкими металлами, легкостью.

Целью работы являлась разработка методики изготовления теплового экрана на основе мелкоизмельченного углеродного волокна с использованием водных дисперсий взамен ФФС.

В качестве исходного материала применялось измельченное волокно Урал М производства Светлогорского ПО «Химволокно» (Республика Беларусь). Волокно Урал-М добавляли в водную дисперсию винилацетатного прекурсора и перемешивали в смесителе в течение 30 минут. После смешивания полученную суспензию заливали в фильтр-пресс и оставляли под давлением на один час до удаления излишков воды. Полученные образцы устанавливали на стальные пластины и помещали в сушильный шкаф. После сушки образцы карбонизировали в среде аргона.

На карбонизированных образцах определялась плотность, предел прочности на изгиб, теплопроводность в продольном и поперечном направлениях.

Определение теплопроводности проводились на установке Hot Disk TPS2500S методом дистационарного источника. Перед измерениями прибор настраивали стальными стандартами цилиндрической формы. Образцы помещались в специальный стенд, в котором между двумя образцами зажимался измерительный датчик Kapton C7577. Датчик имеет 5 сенсоров, которые анализируют 200 точек.

Испытание на изгиб проводились на универсальной испытательной машине Tinius Olsen H150K-U. Размер образцов 10×10×15 мм.

Плотность определяли исходя из массы и геометрических размеров образцов.

Результаты проведенных экспериментов показывают, что по своим свойствам материал аналогичен материалам, которые производятся в промышленных масштабах.

Таблица

Сравнительные характеристики футеровок из жесткого войлока

Производитель	Материал из измельченного углеродного волокна	Fiber Materials Inc. «CBCF 18-2000»	SGL Group «SIGRATHERM® MFA»	ЗУКМ «УТМ-1»
Плотность, г/см^3	0,27–0,29	0,18	0,2	0,20±0,05
Предел прочности на изгиб, МПа	0,44–0,55	0,15–1,03	1	–
Теплопроводность, Вт/м·К	0,13–0,15	0,26–0,48	0,2–0,38	не более 0,35

Данный материал имеет достаточную жёсткость, полученную в результате карбонизации связующего в местах контакта между волокнами, что отчётливо видно на фотографиях микроструктуры:

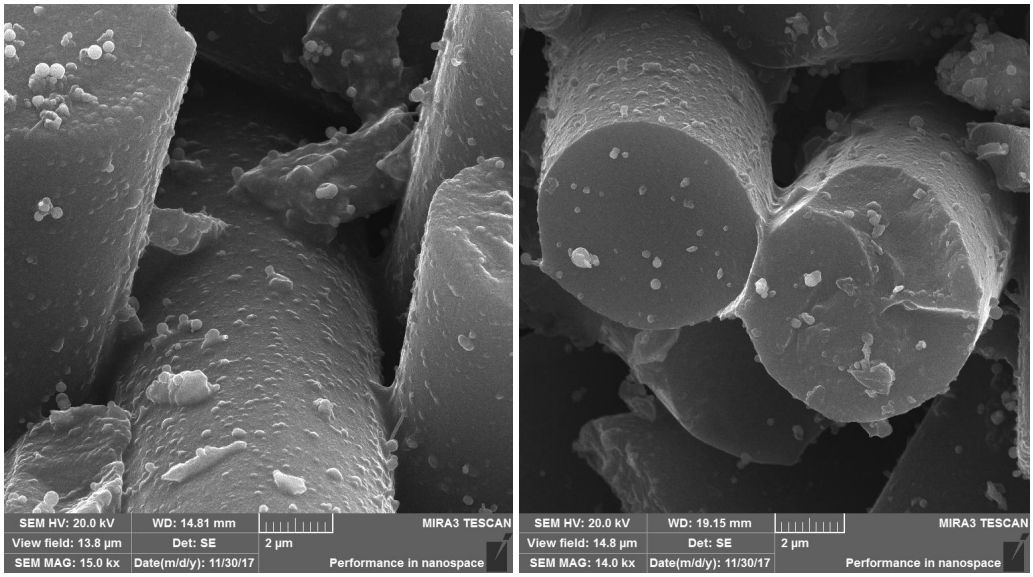


Рис. Микроструктура материала

Волокна в данном материале располагаются хаотично, что не позволяет производить операцию прессования, так как это влечет за собой образование трещин и деформацию материала ввиду наличия сильного внутреннего напряжения в вертикально ориентированных волокнах.

Главными преимуществами данного материала являются упрощенная технологическая цепочка, отсутствие токсичных ФФС и отвердителей, а также отсутствие необходимости в дорогом оборудовании для изготовления материала.

Из полученного материала изготовили переднюю крышку футеровки печи СНВ. Крышка прошла испытания в агрессивной среде при температуре 1500 °С. После 50 циклов видимых изменений крышки не наблюдалось.

Проведенные исследования показали возможность создания высокотемпературной футеровки с применением в качестве связующего водных дисперсий взамен традиционно применяемых ФФС и пироуглерода.

НЕУСТОЙЧИВОСТЬ АЛМАЗА В ДИАПАЗОНЕ ДАВЛЕНИЙ 55–115 ГПа

Чуркин В.Д.[1, 3], **Попов М.Ю.**[1–3], **Кириченко А.Н.**[1], **Кульницкий Б.А.**[1, 3], **Пережогин И.А.**[1, 3, 4], **Бланк В.Д.**[1–3]

[1]Технологический институт сверхтвердых и новых углеродных материалов, Москва, Троицк
[2]Национальный исследовательский технологический университет «МИСиС», Москва
[3]Московский физико-технический институт (государственный университет), Долгопрудный
[4]Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, Москва

churkin_valentin@rambler.ru

В данном исследовании представлен ряд экспериментов по трансформации при высоких давлениях в области неустойчивости алмазной структуры. Ранее мы показали [1], что существует область от 55 до 115 ГПа на фазовой диаграмме углерода, в которой алмаз не является стабильной фазой и его образование в этом диапазоне давлений невозможно.

Исследования проводились в камере с алмазными наковальнями. Кристаллы алмаза со средним размером 25 нм нагружались в NaCl, который использовался в качестве среды, передающей давление.

В ходе экспериментов было обнаружено, что под воздействием лазерного излучения в диапазоне давлений 55–115 ГПа Рамановская линия от образца 25 нм алмаза исчезает. На спектрах (рис. 1) хорошо видно, что при давлениях более 55 ГПа линия, соответствующая алмазу, исчезает (под давлением 52 ГПа Рамановская линия алмаза 1330 см$^{-1}$ смещается в положение 1483 см$^{-1}$, при давлении 57 ГПа и выше эта линия в спектрах отсутствует).

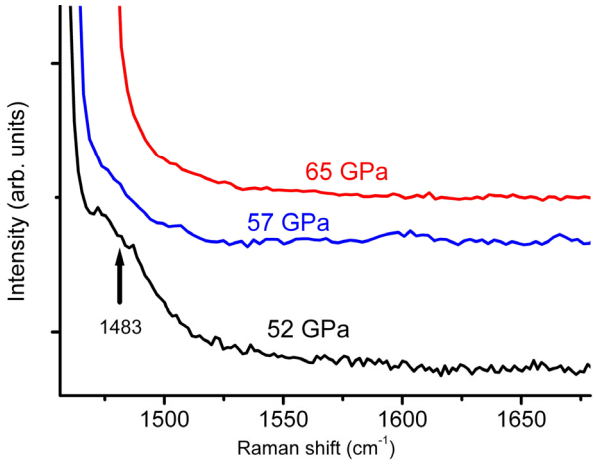


Рис. 1. Рамановские спектры наноалмазов 25 нм под давлением и исчезновение линии при 57 ГПа [2]

Исследования ПЭМ показали следующее. В диапазоне давлений 55–115 ГПа образуются онионоподобные структуры (рис. 2, 3) [2]. При давлении выше 115 ГПа облучение алмаза не приводит к изменениям его структуры.

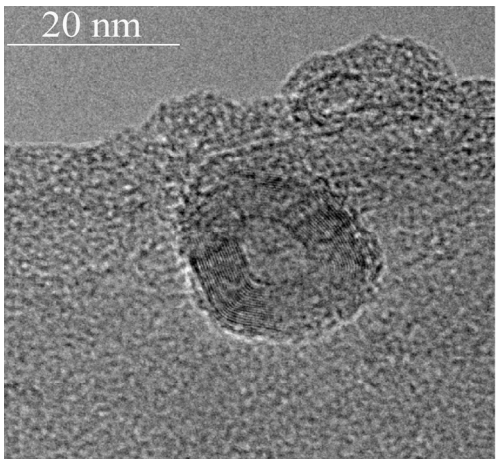


Рис. 2. Онионы, образованные из наноалмазов 25 нм при 57 ГПа [2]

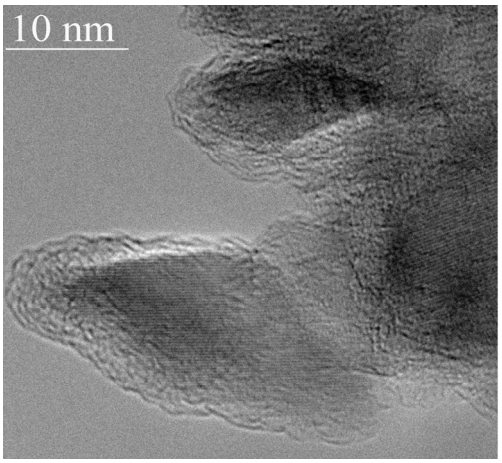


Рис. 3. Онионоподобные структуры с ядром из наноалмаза (около 5 нм), полученные из наноалмазов 25 нм при 70 ГПа [2]

ЛИТЕРАТУРА

1. **Blank V.D., Churkin V.D., Kulnitskiy B.A. et al.** Nanotechnology. 2018. V. 29. N 11. P. 115603.
2. **Blank V.D., Churkin V.D., Kulnitskiy B.A. et al.** Crystals. 2018. V. 8. N 2. P. 68.

ПОЛУЧЕНИЕ УГЛЕРОДНЫХ НАНОСТРУКТУР В ПЛАЗМЕННЫХ СТРУЯХ: СИНТЕЗ, ХАРАКТЕРИЗАЦИЯ, ПРИМЕНЕНИЕ

Шавелкина М.Б., Амиров Р.Х.

Объединенный институт высоких температур РАН, Москва

mshavelkina@gmail.com

Электрические и механические свойства в сочетании с низкой плотностью создают большие перспективы углеродным нанотрубкам, нановолокнам и графену для многих применений в области электроники, катализа, хранения энергии и композиционных материалов. Возможность присоединять широкий круг химических групп значительно расширяет их применение в композитах для проводящих покрытий, электрических ячеек, наносенсоров, биотехнологий или катализа [1].

Наиболее распространенными методами синтеза перечисленных выше углеродных наноструктур (УНС) являются: электродуговой метод, лазерная абляция и химическое осаждение из газовой фазы. При применении первых двух методов (дуговой разряд и лазерная абляция), кроме основной смеси разных УНС, формируются нежелательные аморфные материалы и металлические частицы используемого катализатора. Это приводит к высокой концентрации примеси в конечном продукте синтеза.

Химическое осаждение из газовой фазы (CVD) позволяет с большей эффективностью, производительностью и с использованием существующего оборудования и материалов получать разного типа УНС. Любое химическое осаждение подразумевает либо катализ в классической его форме, либо автокатализ или же инициацию реакции внешним нехимическим воздействием. Разработаны разнообразные плазменные установки, в которых реализуются процессы термического и плазмохимического воздействия на вещество. Наиболее широко представлены и достаточно детально изучены физико-химические процессы в плазме газовых разрядов различных частотных диапазонов, генерируемой в газах с давлениями от сотых долей Торр вплоть до атмосферного. Плазменные процессы обеспечивают высокий уровень управляемости синтеза, как на поверхности, так и в объеме плазмы, хорошее качество производимых наноматериалов и снижение выброса токсических компонент [2]. Как правило, стимулированные плазмой CVD методы требуют наличия подложек. Синтез и рост наноструктур протекает через поверхностные реакции и, следовательно, зависят от свойств каталитически подготовленной подложки. При атмосферном давлении синтез УНС CVD методом происходит с обязательным участием водорода.

В докладе обсуждается возможность использования струи газоразрядной плазмы для производительного синтеза графена, структур на его основе, нанотрубок и нановолокон. Суть метода заключается в разложении углеродсодержащих веществ в объеме плазменной струи инертного газа или азота без присутствия какого-либо катализатора, инициирующего этот синтез. Варьируя род и скорость расхода плазмообразующего газа, скорость расхода углеводородов, силу тока дугового разряда и мощность плазмотрона в широких пределах, получены оптимальные условия синтеза для конкретной структуры графена, нанотрубки и нановолокон.

Синтез проведен на установке с мощным плазмотроном (до 45 кВт) постоянного тока с расширяющимся каналом при давлении 350–740 Торр. В качестве плазмообразующего газа использовался азот, аргон или гелий. Источниками углерода выбраны газообразные углеводороды: пропан-бутановая смесь, метан, ацетилен и из жидких – этанол. Продолжительность эксперимента составляла 6–20 мин. Для максимального сбора продуктов синтеза разработан коллектор цилиндрической и конусообразной формы, устанавливаемого соосно с плазменным потоком. В качестве материала коллектора использовались графит, медь, бронза, сталь. Для ввода этанола разработана инжекторная система впрыска с помощью форсунки.

Продуктом плазмоструйного синтеза является порошок черного цвета с насыпной плотностью 1×10^{-8} г/м^3. Для характеризации свойств полученного материала использовали

сканирующую электронную микроскопию (СЭМ) спектроскопию комбинационного рассеяния света (лазер с длиной волны 532 нм), рентгеноструктурный анализ и рентгеновскую фотоэлектронную спектроскопию. Термостабильность синтезированных образцов исследовали синхронным термическим методом, включающим термогравиметрию и дифференциально-сканирующую калориметрию. Для определения элементного состава применен метод экспресс – гравиметрии (vario MICRO cube). Метод энерго-дисперсионного микроанализа (EDAX) использован для определения качественного и количественного состава образцов.

Параметры струи плазмы гелия и аргона исследовалась на трехканальном оптоволоконном спектрометре AvaSpec2048 со спектральным разрешением 0,1–0,4 нм в диапазоне длин волн 200–1100 нм. Обнаружено, что с увеличением расстояния от сопла и уменьшением температуры электронов плазмы увеличивается содержание димеров и элементного углерода, которые являются центрами нуклеации твердого углерода, что согласуется с работой [3]. В спектре аргоновой плазмы послесвечения при мощности плазмотрона 40 кВт на уровне выхода из сопла наблюдаются линии атомов меди. Согласно результатам газовой хроматографии среды в реакторе максимальная эффективность конверсии углерода в конечный продукт достигает 10 %.

С высокой производительностью (50 г/ч) синтезирован малослойный графен (от 1 до 9 слоев) в виде монокристаллических «хлопьев» (flakes) с развитой пористой структурой, состоящей из макро и мезопор разного диаметра. Максимальная концентрация углерода в образцах составляла 98 масс.% при разложении пропан-бутана в струе плазмы гелия при 500 Торр. Удельная поверхность образцов с продольным размером 50–2000 нм составляла 250–800 $м^2$/г (метод BET).

Прямым синтезом получен графен, допированный водородом (гидрированный графен), азотом (N-графен) и медью. Оптимальными условиями синтеза гидрированного графена были следующие: прекурсор – ацетилен и пропан-бутан, давление – 350 и 710 Торр. Плазмообразующий газ – гелий. Мощность плазмотрона – 42 кВт. Экспериментально установлена зависимость степени гидрирования от параметров плазменной струи и геометрии коллектора. Максимальное соотношение атомов водорода к углероду составило 1:4. Расчеты химической кинетики показывают присутствие в составе струи плазмы высокой концентрации атомарного водорода в области нуклеации углеродного пара.

Оптимальными условиями для синтеза N-графена являются: метан, струя азотной плазмы, давление 350 Торр. Согласно расчетам, концентрация азота остается постоянной в объеме реактора за счет цепных химических реакций. Это обеспечивает высокое содержание в структуре графена пиридинового азота.

При разложении пропан-бутана и ацетилена в плазме гелия или аргона при атмосферном давлении формируются структуры графена с содержанием на поверхности меди свыше 2 ат.%.

Углеродные цилиндрические структуры синтезированы в струе плазмы гелия и аргона с морфологией, изменяющейся от нитевидной до трубчатой. Максимальный выход (0,25 г/мин) нанотрубок наблюдается при разложении пропан-бутановой в среде гелия или аргона и этанола в азотной плазме при 150 Торр. При этом размер структур составляет до нескольких десятков нанометров с отношением длины к диаметру до 1000. При разложении ацетилена в азотной плазме при 150 Торр формируются нитевидные углеродные нанотрубки и нанотрубки, собранные в жгуты. Синтезированные структуры обладают открытыми концами и дефектной поверхностью, что определяет перспективность их исследования в областях, связанных с наличием развитой поверхности в составе электродного материала литиевых аккумуляторов и окислительных мембран топливных элементов. Результаты EDAX исследования показали, что типичный образец состоит из 88,15 масс.% углерода и 11,85 масс.% кислорода. Присутствие на поверхности кислорода связано с адсорбцией атомов кислорода из воздуха. Термический анализ показал, что потеря массы углеродных нанотрубок, синтезированных из этанола, при окислении на воздухе до 1000 К не превышал 5 масс.%, в то время, как из газообразных углеводородов, образцы теряли в весе до 77 масс.%.

Электрохимические исследования графеновых материалов показывают их высокую гидрофобность и устойчивость к окислению. Гидрофобные свойства сохраняются в течение длительного времени даже при глубокой (более 1 В) катодной и анодной поляризации в растворе

серной кислоты. Окислительные потенциалы графена при 1,6–1,7 В (RHE) приводят к увеличению мощности на 2–3 порядка. Эти свойства позволяют использовать данные образцы в качестве носителей катализаторов для газодиффузионных электродов топливных элементов и воздушных металлических источников тока. Кроме того, такие свойства, как низкая дефектность и высокая электропроводность, позволяют рассматривать синтезированные в плазме графены как перспективные проводящие добавки для электродов в неводных электролитах.

Нанотрубки, собранные в жгуты, были добавлены в карбид-кремниевую керамику, изготовленную по технологии реакционно-связанного карбида кремния. Для распределения жгутов по всему объему, вследствие их высокой гидрофобности, в состав керамики была введена специальная добавка. С увеличением содержания жгутов в керамической матрице с 0,01 до 0,5 масс.% наблюдалось увеличение значений предела прочности керамики при статическом изгибе с 290 до 345 МПа.

В целом, была установлена взаимосвязь структурных, морфологических, поверхностных свойств углеродных нанотрубок, нановолокон, графеновых материалов, получаемых плазмоструйным разложением углеводородов, с условиями их непрерывного синтеза в широких диапазонах режимных параметров. Сделан вывод, что плазмоструйный реактор с применяемой конструкцией, с одновременным вводом источников углерода с плазмообразующим газом, можно рассматривать как универсальный реактор для синтеза различных углеродных структур. Полученные материалы имеют структурное качество, сопоставимое с качеством существующих углеродных наноматериалов, но они синтезируются без использования металлических или кристаллических подложек и летучих катализаторов. Полученные результаты демонстрируют, что этот метод надежен и способен обеспечить производство углеродных наноструктур для многочисленных применений.

На рисунке представлены изображения синтезируемых наноструктур в плазменных струях.

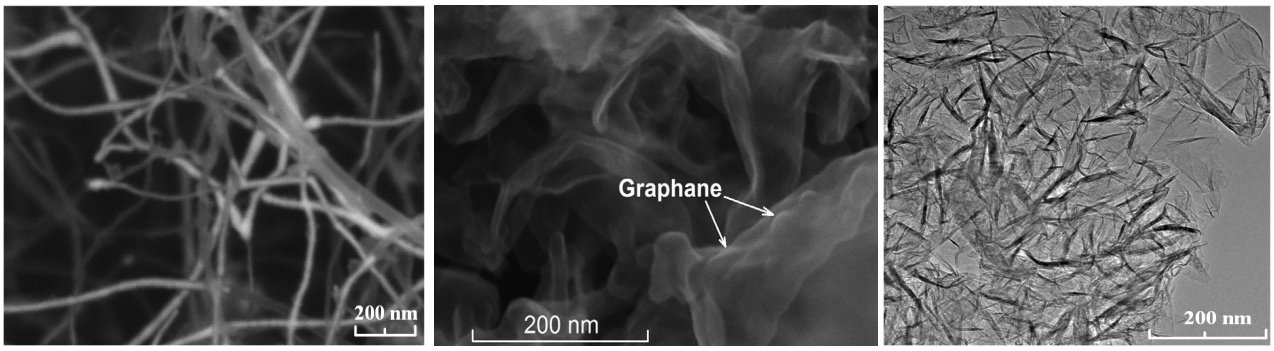


Рис. Изображения углеродных наноструктур, полученных при разложении пропан-бутана в плазме гелия: нанотрубки (150 Торр), гидрированный графен (350 Торр), хлопья графена (500 Торр)

Работа выполнена при частичной поддержки грантами РФФИ: №№ 16-08-00145, 16-08-00057, 16-08-00081 и 18-08-00306.

ЛИТЕРАТУРА

1. **Mostofizadeh A., Li Y., Song B., Huang Y.** Journal of Nanomaterials. 2011. V. 2011. ID 685081. 21 p.
2. **Levchenko I., Keidar M., Xu S. et al.** J. Vac. Sci. Technol. B. 2013. V. 31. N 5. P. 050801.
3. **Khalilov U., Bogaerts A., Neyts E.C.** Nanoscale. 2014. V. 6. P. 9206.

ИССЛЕДОВАНИЕ ЧАСТИЦ НАНОУГЛЕРОДА, ПОЛУЧАЕМЫХ ПРИ ДЕТОНАЦИОННОМ СЖИГАНИИ АЦЕТИЛЕНА ПРИ МАЛЫХ ВРЕМЕНАХ РЕАКЦИИ

Шайтанов А.Г.[1], Суровикин Ю.В.[1], Лихолобов В.А.[1], Штерцер А.А.[2], Ульяницкий В.Ю.[2]

[1]Институт проблем переработки углеводородов СО РАН, Омск
[2]Институт гидродинамики им. М.А. Лаврентьева СО РАН, Новосибирск

suruv@ihcp.ru

Придание улучшенных электропроводных свойств печным маркам техуглерода связано с существенным увеличением температуры синтеза до 1800 °С и более, что сдерживается отсутствием подходящих огнеупоров для печных процессов. Поэтому набор электропроводных свойств получаемого технического углерода не может быть значительно расширен, что требуется в настоящее время для многих приложений. Кроме того, оказалось, что есть еще ряд свойств технического углерода, которые не могут быть получены на реакторах печного способа производства. Например, такие свойства, как низкое содержание зольных примесей (не более 0,02 %), высокая степень кристаллической упорядоченности с размерами областей когерентного рассеяния $L_c \sim 2{,}7$ нм, $L_a \sim 4{,}7$ нм и более и межплоскостным расстоянием $d_{002} = 0{,}340–0{,}345$ нм. Особенно труднодостижимыми являются высокоразвитая структурность (абсорбция дибутилфталата (ДБФ) = 200–400 см3/100 г с числом частиц в первичном агрегате 160–200 штук при коэффициенте шероховатости 1,0). Накопленная нами информация [1] позволяет выбрать не только наиболее перспективные виды модификации частиц технического углерода для изменения наноструктуры в направлении получения параметров, свойственных сверхэлектропроводному техуглероду, но и разрабатывать новые способы синтеза, например, использование легко детонирующей ацетилен-кислородной смеси в проточном режиме с автоматическим повторением циклов [2, 3]. Такой способ не требует дорогостоящих огнеупоров для аппаратурного оформления процесса синтеза, хотя температура образования наноуглеродных частиц может достигать 2400 °С [4]. Исследование возможности регулирования свойств наноразмерного углерода в различных процессах синтеза путем изменения условий его получения (среда, температура, время) является важной прикладной задачей при разработке специальных марок высокопроводящего техуглерода, в частности, для высокоэффективных систем накопления электроэнергии. Одновременно это приносит и свой вклад в решение общей проблемы установления взаимосвязи «строение – свойство» для нанодисперсных углеродных материалов.

В данной работе исследованы основные микро- и макроструктурные параметры детонационных углеродных частиц, физико-химические и электрофизические свойства. Как видно из рисунка, наиболее разветвленную структуру имеют детонационные образцы технического углерода (ДТУ) при низком содержании кислорода (от 0 % до 15 %) в исходной смеси. Более высокое содержание кислорода, по-видимому, приводит к увеличению доли окислительных реакций, снижению концентрации реагентов, ответственных за формирование первичной структуры агрегатов, что понижает частоту их столкновений или возможность коагуляции.

Максимальные значения поверхности в смеси также приходятся на интервал содержания кислорода в детонирующей смеси от 0 % до 20 %. Усложняющие факторы, приводящие к наблюдаемой зависимости, требуют дальнейшего выяснения, так как на интервал 15–40 % содержания кислорода приходятся наибольшие изменения в объёмной плотности образующегося наноуглерода, что может быть вызвано наложением ряда стадий с различными механизмами или повышением температуры. Однако, постоянство скорости детонации на значительном протяжении указанного диапазона, свидетельствует о неизменности температуры. При этих же концентрациях наблюдается уменьшение суммарного объема микропор частиц от 0,11 до 0,071 $см^3/г$.

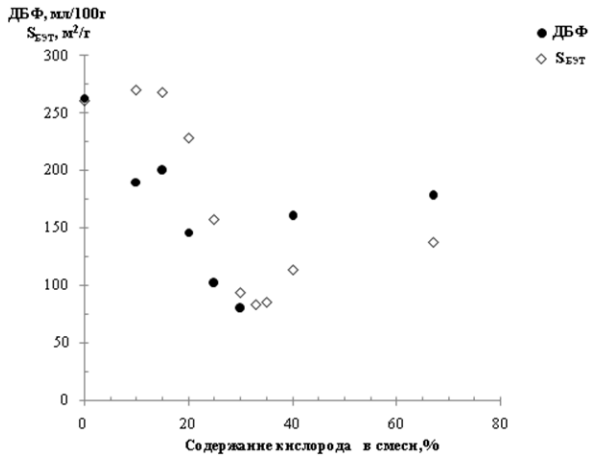


Рис. Зависимость $S_{БЭТ}$ и ДБФ детонационного наноуглерода от содержания O_2 в смеси с ацетиленом

Сравнение по показателям $S_{БЭТ}$ и ДБФ с известными ранее представителями высокоэлектропроводного техуглерода показывает, что детонационные образцы в диапазоне 0–20 % намного превышают липецкий взрывной А144Э и имеют в два раза меньший диаметр частиц, чем Printex XE2-B, но уступают ему в величине ДБФ.

Высокая исходная адсорбционная поверхность у последнего $S = 1074$ м^2/г является, по-видимому, результатом вторичных обработок и пока недостижима для прямого синтеза в известных термоокислительного типа процессах.

Детонационный образец имеет меньшее электрическое сопротивление R, чем сравниваемые выше известные образцы. Полученные данные помогают понять причины повышенной проводимости образца ДТУ(15 %, O_2). По степени упорядоченности кристаллической структуры (d_{002}, L_c и L_a) частицы ДТУ не уступают лучшим высокоэлектропроводным маркам ацетиленового наноуглерода типа DENKA и А144Э и несколько превосходит марку Printex XE-2B.

Результаты измерения параметров КР спектров при рассеянии лазерной линии 633 нм детонационными образцами и частицами других марок техуглерода, рассмотренные в работе, показывают, что положение полосы D в детонационных образцах отличаются на 3–5 см$^{-1}$ при изменении концентрации от 15 до 30 и более процентов. Такое положение D и у большинства измеренных образцов, например, у 100 % ацетиленового взрывного (без кислорода) А144Э и ацетиленовой DENKA, полученной изотермическим пиролизом. Отличия на такую величину лежат в пределах ошибки измерения спектрометра, и это позволяет считать независимость положения пика как от степени упорядоченности кристаллитов (L_a у сравниваемых образцов отличаются в два три раза), так и от химии поверхности независимо от способа получения технического углерода. Что касается других полос, то отметим, что G´ или 2D полоса имеет положение на удвоенной частоте ω_D с ошибкой не более десятых или сотых долей процента и присутствует у всех образцов детонационного наноуглерода.

Работа выполнена при финансовой поддержке ФАНО России в соответствии с Программой фундаментальных научных исследований государственных академий наук на 2013-2020 годы по направлению V.45, проект № V.45.2.8., этап 2 (Номер госрегистрации в системе ЕГИСУ НИОКТР АААА-А17-117021450093-7).

ЛИТЕРАТУРА

1. **Суровикин Ю.В., Шайтанов А.Г., Резанов И.В. и др.** ЖПХ. 2017. Т. 90. Вып. 12. С. 1646–1653.
2. **Батраев И.С., Васильев А.А., Пинаев А.В. и др.** Патент РФ № 2641829. 2018.
3. **Штерцер А.А., Ульяницкий В.Ю., Батраев И.С. и др.** ЖСХ. 2014. Т. 55. № 5. С. 1031–1034.
4. **Ульяницкий В.Ю.** Упрочняющие технологии и покрытия. 2013. № 10. С. 36–41.

ДИНАМИКА ГРАФИТИЗАЦИИ ПОВЕРХНОСТИ ДЕТОНАЦИОННЫХ НАНО И МИКРОАЛМАЗОВ

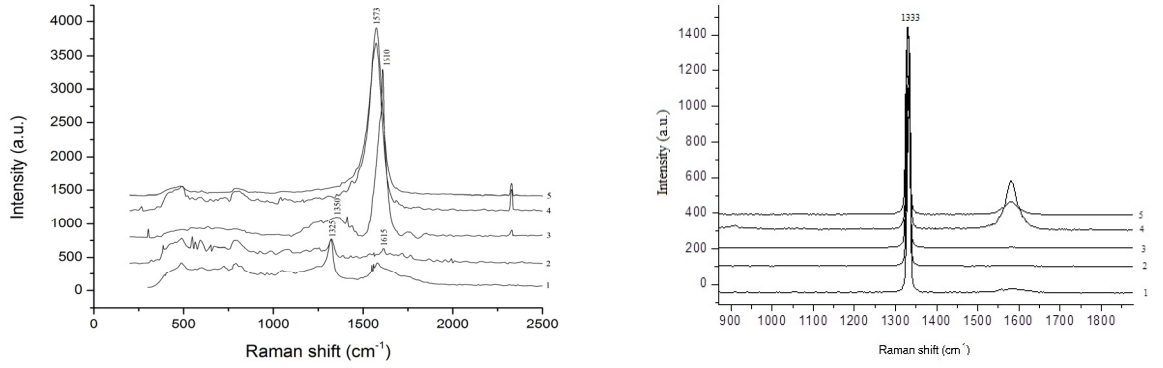
Шевченко Н.В.[1], Сигалаев С.К.[2], Горбачев В.А.[1], Чобанян В.А.[1], Ризаханов Р.Н.[2], Высотина Е.А.[2], Голубев А.А.[3]

[1]АО «Петровский научный центр «ФУГАС», Москва
[2]Исследовательский центр им. М.В. Келдыша, Москва
[3]Технологический институт сверхтвердых и новых углеродных материалов, Москва, Троицк

pncfugas@bk.ru

Перспективы применения детонационных нано и микроалмазов для производства ультратонких, ультратвердых защитных покрытий, композитных материалов и модифицирующих добавок к полимерам, требует детального исследования поверхности нано и микроразмерных углеродных структур, включая их подверженность графитизации. Были исследованы процессы графитизации высокоочищенных нано- и микроалазов полученных методом детонационного синтеза [1]. Использованные образцы нано и микроразмерных углеродных частиц (1–50 мкм) исследованы в диапазоне 20–1500 °С, в атмосфере инертного газа, при различных скоростях нагревания объекта. Характер воздействия температурного фактора на поверхность частиц оценивался регистрацией комбинационного рассеяния света (КРС) с возбуждением 244 нм и 450 нм, а также с помощью просвечивающей электронной микроскопии и дифференциальной термографии [2].

Полученные результаты установили отличительные особенности динамики графитизации поверхности углеродных частиц имеющих различную структурную организацию. Как было установлено, наноалмазные частицы более чувствительны к процессам графитизации по сравнению микроалмазными частицами, а происходящие изменения носят более глубокий характер по сравнению микроалмазными структурами (рис. 1а, б). Температурные воздействия 800–1200 °С приводят к полному фазовому переходу sp3 в sp2 состояние углеродных связей на поверхности наноалмазов. Для микроалмазов воздействие температуры проявляется главным образом в области 1500 °С (рис. 1б).



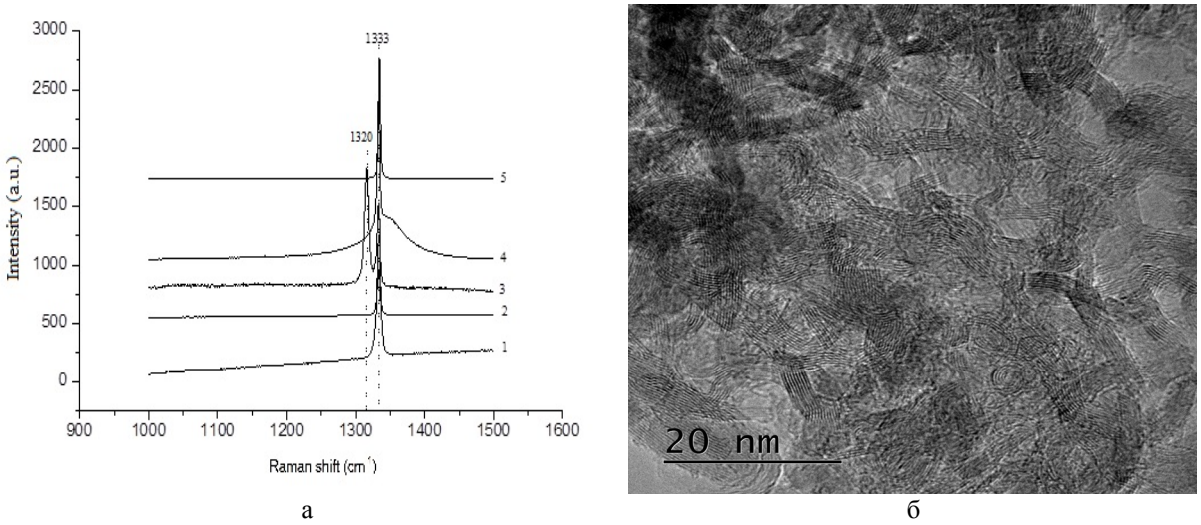
а б

Рис. 1. Изменение КРС **(λ_{ex} = 244 nm)** характеристик детонационных наноалмазов (а) и микроалмазов (б) в зависимости от режима нагревания образцов в аргоновой среде:
1 – контроль; 2 – нагревание со скоростью 10 °С/мин до 800 °С; 3 – нагревание со скоростью 10 °С/мин до 1200 °С; 4 – нагревание со скоростью 2 °С/мин до 1500 °С; 5 – нагревание со скоростью 10 °С/мин до 1500 °С

Драматические поверхностные изменения наноалмазов подтверждаются строгими этапными превращениями характеризуемыми изменениями интенсивности D и G пиков sp2 типа связей углеродных структур (рис. 1а), регистрируемых КРС с возбуждением излучения в УФЛ области,

связанных с появлением кристаллических и аморфных продуктов наноалмазной графитизации. При этом электронномикроскопическими исследованиями выявлено наличие онионных структур, с линейными размерами порядка 10 нм. Образование онионоподобных углеродных структур из наноалмазов связано с превращением углеродных sp3 гибридизированных связей в sp2 и формированием графеновых слоев.

Исследование чувствительности микроалмазных образцов к температурному воздействию (рис. 2а), с регистрацией КРС при возбуждении излучения в видимой области (λ_{ex} = 488 nm), выявило в области температур 1200 °С появление двух пиков 1322 $см^{-1}$ и 1333 $см^{-1}$ характеризуемых, возможно, одновременным наличием нано и микроалмазов в образце. При дальнейшем повышении температуры происходило исчезновения наноалмазного пика, при неизменном состоянии микроалмазного пика – 1333 $см^{-1}$, что возможно связанно с термическим превращением sp3 в sp2 формы углерода и переходом, в том числе в онионы.



а б

Рис. 2. Изменение КРС **(λ_{ex} = 488 nm)** детонационных микроалмазов (а)
в зависимости от режима нагревания образцов в аргоновой среде:
1 – контроль; 2 – нагревание со скоростью 10 °С/мин до 800 °С; 3 – нагревание со скоростью 10 °С/мин до 1200 °С;
4 – нагревание со скоростью 2 °С/мин до 1500 °С; 5 – нагревание со скоростью 10 °С/мин до 1500 °С;
б – электронная микроскопия образца

При графитизации микроалмазов также отмечено возникновение онионоподобных протяженных структур, значительно больших размеров (до нескольких сот нм) по сравнению с онионами возникающими из детонационных наноалмазов и отличающихся микроструктурной организацией (рис. 2б). Данные образования представлены пяти-, семислойными протяженными графеновыми структурами, иногда замкнутыми в кольца.

На основе сравнительного анализа результатов графитизации нано микроразмерных детонационных алмазов установлены температурно-зависимые изменения свойств поверхности данных частиц. Использование КРС и просвечивающей электронной микроскопии позволило определить ряд промежуточных и конечных продуктов графитизации, структурные изменения и фазовые переходы исследованных образований. Установленные свойства нано и микроалмазов требуют детального исследования модификации поверхности для выявления перспективных способов применения.

ЛИТЕРАТУРА

1. **Даниленко В.В.** Синтез и спекание алмаза взрывом. М.: Энергоатомиздат. 2003. 272 с.
2. **Шевченко Н.В., Горбачев В.А., Чобанян В.А. и др.** Химия и химическая технология. 2016. Т. 59. Вып. 8. С. 40–44.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЕ ИЗУЧЕНИЕ УГЛЕРОДА И УГЛЕРОДНЫХ МАТЕРИАЛОВ ПРИ ТЕМПЕРАТУРАХ ДО 6000 К

Шейндлин М.А.

Объединенный институт высоких температур РАН, Москва

sheindlin@yandex.ru

Поведение углерода при высоких температурах остается одной из наиболее захватывающих проблем в физике конденсированного состояния на протяжении нескольких десятилетий. Однако прогресс в этой области оказался относительно ограниченным вследствие весьма высоких температур, необходимых для изучения углерода и в связи с особенностями его поведения, в частности в связи с весьма высоким давлением пара и, как следствие, экстремально высокой скоростью испарения при высоких температурах. Графит является, пожалуй, единственной кристаллической фазой простого вещества для которого до сих пор не утвердились представления о характере плавления и температуре плавления. Почти отсутствуют данные о жидкой фазе углерода. В отличие от многих других веществ углерод не имеет аналогов, которые хотя бы частично помогли бы прогнозировать его поведение и свойства в окрестности температуры плавления.

В представленном цикле работ, начатых несколько лет назад в лаборатории Экстремальных энергетических воздействий ОИВТ РАН, предпринята попытка комплексного изучения свойств углерода при предельно высоких температурах существования углерода в конденсированном состоянии. Постановка такой задачи потребовала разработки новых или существенной модернизации современных методов исследования, например [1, 2], основанных на лазерном нагреве графита в различных внешних условиях. Стояла задача разработки новых оптических методов измерения и наблюдения за процессами, протекающими на поверхности графита при лазерном нагреве в среде инертного газа при давлении до 6 кбар и существенного расширения температурного диапазона масс-спектрометрического анализа квазиравновесного пара при испарении графита. Представлялось важным получить также данные о таких теплофизических свойствах как теплопроводность, теплоемкость и тепловое расширение, как изотропного графита, так и основного элемента современных композиционных материалов – углеродного волокна или стержневой составляющей УУКМ.

Изучения плавления графита и жидкого углерода проводились с помощью лазерного нагрева различных графитов: спектрографита, пирографита и др., в среде гелия при давлении до 6 кбар. Было подтверждено наблюдавшееся ранее низкое, по сравнению с исходным графитом, значение теплопроводности жидкого углерода. Обнаружено, что с ростом давления это различие уменьшается и при давлении около 5 кбар практически исчезает. Одновременно изменяется и характер кристаллизации жидкого углерода. Если при давлениях всего на несколько сотен бар выше тройной точки закристаллизованная капля жидкого углерода представляла собой низкоплотную структуру с произвольно ориентированными ламелями графита, то с ростом давления отчетливо наблюдалось формирование плотной застывшей пленки жидкого углерода с ламелями, ориентированными перпендикулярно поверхности. Таким образом, обнаружено, что при давлении в окрестности примерно 3 кбар происходило плавное изменение свойств жидкого углерода, предположительно от низкоплотной жидкости с низкой тепло- и электропроводностью к жидкости, приближающейся по свойствам к твердому углероду. С помощью быстродействующей полихроматической пирометрии определена излучательная способность жидкого углерода, составившая около 0.6 в видимом диапазоне спектра, что близко к излучательной способности базовой плоскости кристалла графита и хорошо подтверждало ранее сделанные предположения [3]. В экспериментах, выполненных при высоком давлении буферного газа (свыше 2 кбар) впервые наблюдалось образование квазисферических почти монодисперсных частиц размером порядка 5 мкм. Само появление таких частиц при давлении газа, значительно

превышающем давление в тройной точке, а также их морфология указывает на то, что они представляют собой закристаллизованные капли жидкого углерода, образовавшиеся в пересыщенном паре вблизи поверхности. Так же на периферии зоны плавления обнаружены углеродные нитевидные кристаллы (вискеры) образующиеся, по-видимому, также в ходе конденсации газообразного углерода по механизму, подобному ПЖК-механизму однако без металла-катализатора, то есть в ходе кристаллизации капли жидкого углерода постоянно «подпитываемой» из пересыщенного пара.

Следующий вопрос – испарение (сублимация) графита и молекулярный состав пара углерода. Этой теме посвящены многочисленные работы, однако существенное продвижение было сделано относительно недавно. В [2] удалось поставить эксперимент по времяпролетной масс-спектрометрии пара, образованного при лазерно-индуцированном испарении графита так, что устанавливалась однозначная связь между составом пара, то есть относительным парциальным давлением различных компонент, и температурой поверхности. Достигнутая максимальная температура составляла 4000 К, что существенно превышало полученную в предыдущих работах. В настоящей работе с помощью оптимизации геометрии эксперимента, формы и длительности лазерного импульса, удалось расширить диапазон измерений до температуры около 4500 К. При этой температуре равновесное давление пара углерода составляет десятки бар. Однако учитывая кратковременность эксперимента и высокую частоту измерений времяпролетного масс-спектрометра (50 кГц) удается получить зависимости относительных парциальных давлений различных молекулярных компонентов от температуры. При этом полученные энтальпии испарения остаются в хорошем соответствии с термодинамическими оценками. Обнаружено, что доминирующим компонентом в паре углерода вплоть до максимальной температуры является молекула C_3 и наблюдается ускоренный рост доли молекул C_5 и C_7, что соответствует ряду теоретических оценок.

Чрезвычайно важным, уже для практического использования углеродных материалов, являются их свойства при температурах вплоть до их термомеханического разрушения. В этой связи был разработан метод исследования теплопроводности, интегральной излучательной способности и теплового расширения графита и специально изготовленных образцов из углеродного волокна с помощью лазерного нагрева. Образец в виде тонкого диска диаметром около 8 мм нагревался лазерным излучением вплоть до 3500 К. Эта температура составила максимальную границу для исследования углеродных материалов вследствие критически высокой скорости сублимации графита уже при приближении к этой температуре. Измерения теплопроводности проводилось модифицированным методом лазерной вспышки, тепловое расширение – с помощью обработки изображения цифровой камеры высокого разрешения, а интегральная излучательная способность – с помощью специально созданного пирометра полного излучения. Работоспособность методов подтверждена измерениями свойств хорошо изученного графита POCO AXM-5Q.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (грант РНФ № 14-50-00124).

ЛИТЕРАТУРА

1. **Musella M., Ronchi C., Brykin M., Sheindlin M.** J. of Applied Phys. 1998. V. 84. N 5. P. 2530–2537.
2. **Pflieger R., Sheindlin M., Colle J.-Y.** Journal of Applied Physics. 2008. V. 104. P. 054902.
3. **Baitin A., Lebedev A., Romanenko S. et al.** High Temp.-High Press. 1990. V. 21. P. 157–170.

АНАЛИЗ ТЕОРЕТИЧЕСКИХ ИК-СПЕКТРОВ ОКСИДА ГРАФИТА

Шиляева Е.А., Новаковская Ю.В.

Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, Москва

liza.shilyaeva@yandex.ru

Оксид графита является материалом с нерегулярной структурой, зависящей от условий синтеза. Было обнаружено [1], что мембраны, полученные на основе оксида графита, обладают уникальными свойствами – способностью не пропускать газы, такие как азот, водород, углекислый газ. Однако в присутствии воды, пропускная способность мембраны для вышеупомянутых газов увеличивается. На этот процесс оказывает влияние внутреннее строение мембраны и исходного оксида графита. Экспериментальное исследование оксида графита дает нам информацию преимущественно о видах групп и брутто составе. Однако этого недостаточно для глубокого понимания сорбционных свойств оксида графита, построения моделей работы мембраны на основе оксида графита. Компьютерное моделирование может позволить проанализировать вероятные локальные структурные фрагменты оксида графита.

В данной работе был экспериментально исследован оксид графита, синтезированный по методу Тура [2], и мембрана из оксида графита, полученная методом фильтрации [3]. Для исследуемых материалов были получены следующие данные: атомный состав поверхности (РФЭС), микрофотографии (СЭМ), дифрактограммы (РФА) и ИК-спектры, что в совокупности позволило сделать предварительные выводы о возможном наличии определенных кислород-содержащих групп на поверхности и их относительном количестве. Однако, сложность однозначного отнесения пиков ИК-спектра, обусловленная перекрыванием диапазонов характеристических колебаний различных структурных фрагментов, включая разные участки углеродного каркаса, потребовала использования расчетных данных. Нами было выполнено квантовохимическое моделирование систем $C_nO_mH_kS_lN_j$ ($n = 24\div54$; $m = 3\div15$; $k = 0\div20$; $l = 0\div2$; $j = 0\div2$), включавших разное число следующих функциональных групп в различных сочетаниях: карбоксильных, карбонильных, гидроксильных, сульфогрупп, нитрогрупп. Расчеты были выполнены в приближении функционала плотности с гибридным обменно-корреляционным функционалом B3LYP и расширенным двухэкспонентным базисом гауссова типа (DFT-B3LYP/6-31G(d,p)). Анализ нормальных колебаний модельных фрагментов оксида графита позволил построить теоретические колебательные спектры, а их сопоставление с экспериментальными, в том числе и зарегистрированными другими исследователями, позволило предложить несколько наиболее вероятных вариантов расположения функциональных групп в структурных фрагментах оксида графита, а также возможные пути реакции окисления графита. Расчеты выполнены с использованием ресурсов суперкомпьютерного комплекса МГУ имени М.В. Ломоносова.

ЛИТЕРАТУРА

1. **Nair R.R., Wu H.A., Jayaram P.N. et al.** Science. 2012. V. 335. P. 442–444.
2. **Marcano D.C., Kosynkin D.V., Berlin J.M. et al.** ACS Nano. 2010. V. 4. P. 4806–4814.
3. **You S., Luzan S.M., Szabo T. et al.** Carbon. 2013. V. 52. P. 171–180.

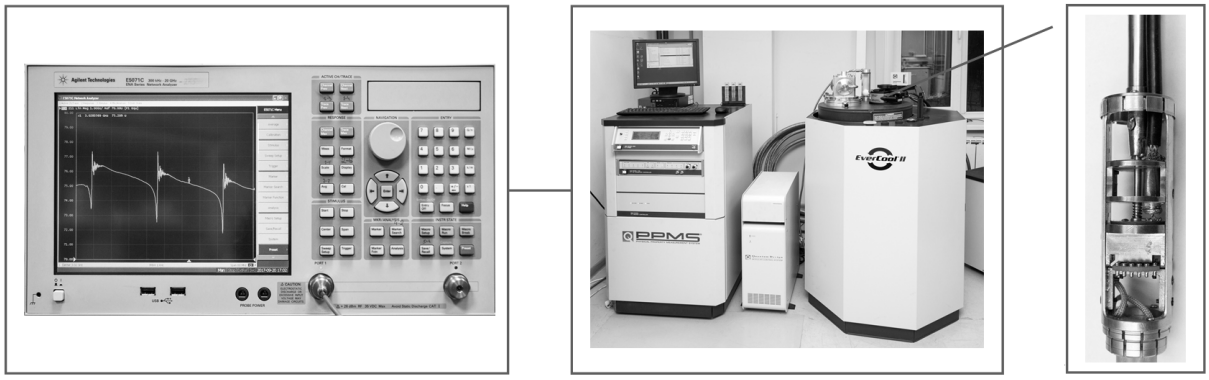
ИССЛЕДОВАНИЕ ТЕМПЕРАТУРНЫХ ЗАВИСИМОСТЕЙ АКУСТИЧЕСКИХ СВОЙСТВ И МОДУЛЕЙ УПРУГОСТИ СИНТЕТИЧЕСКОГО АЛМАЗА В ИНТЕРВАЛЕ 4–400 К

Шипилов А.Б., Сорокин Б.П., Квашнин Г.М., Новосёлов А.С.

Технологический институт сверхтвердых и новых углеродных материалов, Москва, Троицк

hair_boom@mail.ru

Методика низкотемпературных СВЧ исследований пьезоэлектрических слоистых структур (ПСС) была реализована на базе СВЧ установки, состоящей из векторного анализатора цепей E5071C-2K5 (0.5–20 ГГц), автоматизированной низкотемпературной системы для измерения свойств материалов Quantum Design Physical Property Measurement System EverCool 2 (измерение и стабилизация температуры с точностью ±0.01 К) и нестандартной низкотемпературной (НТ) приставки (рис. 1). Для проведения СВЧ измерений с многочастотными композитными резонаторами на объёмных акустических волнах (далее – ОАВ-резонатор) из-за слабого уровня полезного сигнала на фоне шумов, а также для получения правильного количественного значения импеданса требуется проведение калибровки всего измерительного тракта, состоящего из зонда, СВЧ кабеля и векторного анализатора цепей. Обычно эту процедуру выполняют вблизи комнатной температуры на зондовой станции с помощью специальной калибровочной пластины. Однако для криогенных температур использование зондовой станции невозможно. Нами была разработана низкотемпературная гиперзвуковая измерительная ячейка, которая позволяла проводить измерение комплексного коэффициента отражения $\hat{s}_{11}(f)$ СВЧ сигнала от ОАВ-резонатора с возможностью калибровки, начиная от криогенных температур до 400 К. Для удобства реализации температурных измерений акустических параметров ОАВ-резонаторов была разработана специальная топология электродных структур.



1 *2* *3*

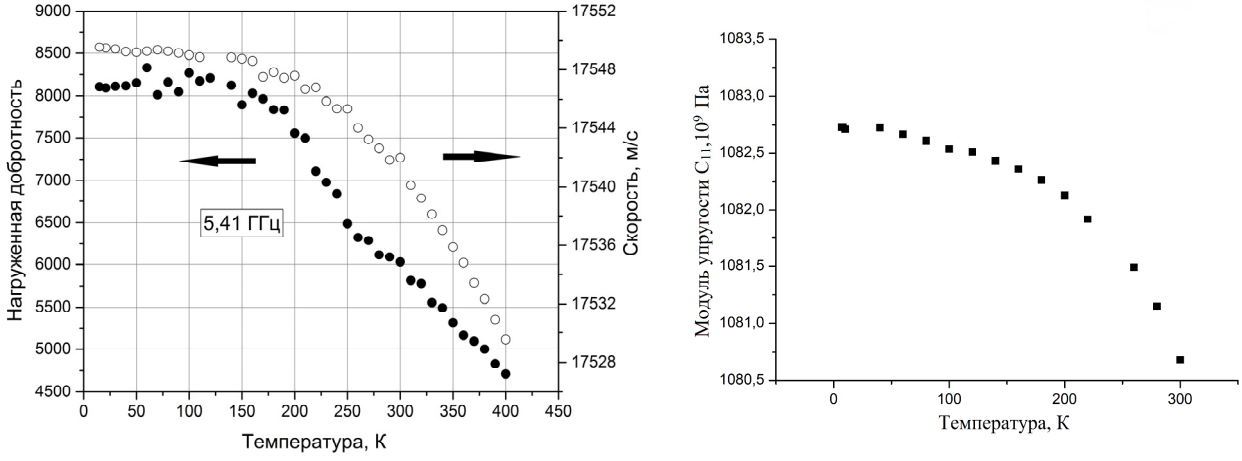
Рис. 1. Блок-схема низкотемпературных СВЧ измерений:
1 – векторный анализатор цепей E5071C; *2* – криогенная система управления и стабилизации температуры PPMS EverCool II Quantum Design; *3* – гиперзвуковая измерительная ячейка

Контрольные измерения на одном и том же образце, проведенные при комнатной температуре на зондовой станции M150 и с помощью низкотемпературной измерительной линии, достаточно хорошо совпадают.

Методика измерения скорости звука в подложке основана на определении частот антирезонанса из частотной и температурной зависимостей коэффициента $S_{11}(f)$ в композитном ОАВ-резонаторе. Затем комплексный импеданс $Z_{11}(f)$ измерительной линии вместе с образцом вычисляли с помощью собственного ПО векторного анализатора цепей в соответствии с соотношением: $Z_{11} = Z_0(1 + S_{11})/(1 - S_{11})$, где Z_0 – входное волновое сопротивление СВЧ тракта, равное 50 Ω. Полный импеданс Z_{11} включал в себя импеданс Z_{11t} СВЧ кабеля с контактами и

«чистый» импеданс резонатора Z_{11e}: $Z_{11} = Z_{11t} + Z_{11e}$. Искомый импеданс Z_{11e} определялся путем вычитания из величины Z_{11} значения Z_{11t}, измеренного на частоте вне резонанса данного обертона. Из значений $Z_{11e}(f)$ с помощью ПО векторного анализатора рассчитывались нагруженная добротность ОАВ-резонатора $Q(f)$ на уровне −3 dB от максимума модуля Z_{11e}, а также значения $\mathrm{Re}Z_{11e}(f)$ и $\mathrm{Im}Z_{11e}(f)$, фаза $\varphi(f)$, групповое время задержки $\tau(f)$ и диаграмма Смита. Все эти параметры позволяли качественно и количественно оценить резонансные процессы в ОАВ-резонаторе в широком частотном диапазоне при изменении температуры в интервале 2–400 K.

Результаты измерений температурных зависимостей нагружённой добротности Q и скорости V_s продольной акустической волны в направлении [100] в синтетическом алмазе IIa типа (диэлектрик, с минимальным содержанием примеси азота) показаны на рис. 2 для ОАВ-резонатора на основе пьезоэлектрической структуры «Al/AlN/Mo/(100) алмаз» (толщины плёнок составляли 107/2750/135 нм соответственно, толщина алмазной подложки – 180 мкм). В качестве пьезоэлектрического материала для тонкоплёночного пьезоэлектрического преобразователя использовали плёнку нитрида алюминия AlN. В приведённом примере измерения выполнялись на операционной частоте 5.41 ГГц. При вычислении температурной зависимости скорости V_s учитывали изменение толщины и плотности алмазной подложки за счёт линейного теплового расширения. Линейный температурный коэффициент скорости ОАВ относительно комнатной температуры составил величину – $5.1 \cdot 10^{-6}$ град$^{-1}$. Сравнение наших данных по температурной зависимости модуля упругости C_{11} алмаза (рис. 2б), полученных в температурном интервале 10–303 K, с соответствующими значениями, полученными в работе [1] на частоте до 60 МГц в температурном интервале 77–323 K, показало хорошее качественное и количественное согласие.



а б

Рис. 2. Температурные зависимости нагружённой добротности и скорости продольной акустической волны в направлении [100] в синтетическом алмазе IIa типа для ОАВ-резонатора со структурой «Al/AlN/Mo/(100) алмаз» (а); зависимость модуля упругости алмаза C_{11} от температуры для тестового образца А № 27.3 (б)

Исследования температурных зависимостей параметров ОАВ-резонаторов были выполнены, используя набор образцов с различными кристаллографическими ориентациями алмазных подложек, толщинами плёнок нитрида алюминия и нитрида алюминия-скандия, конфигурации электродов и др. Основное внимание обращалось на температурно-частотное поведение нагруженной добротности $Q(T, f)$ (рис. 3, 4). Следует обратить внимание на резко различный характер ТЗ кривых $Q(T, f)$, измеренных на относительно низких (до 1 ГГц) частотах, от результатов, полученных на частотах до 5 ГГц, причём на различных образцах как с ориентацией (100), так и (110), и (111) алмазных подложек. Мы предполагаем, что такое изменение связано с переходом от механизма затухания Ахиезера к механизму Ландау–Румера. В последнем случае для параметра качества ОАВ-резонатора должно выполняться соотношение $Q \cdot f \sim f$, т. е. добротность не должна зависеть от частоты. Данное обстоятельство имеет и большое практическое значение, поскольку позволяет реализовать акустоэлектронные устройства на алмазных подложках на гиперзвуковых частотах с приемлемым уровнем акустического затухания.

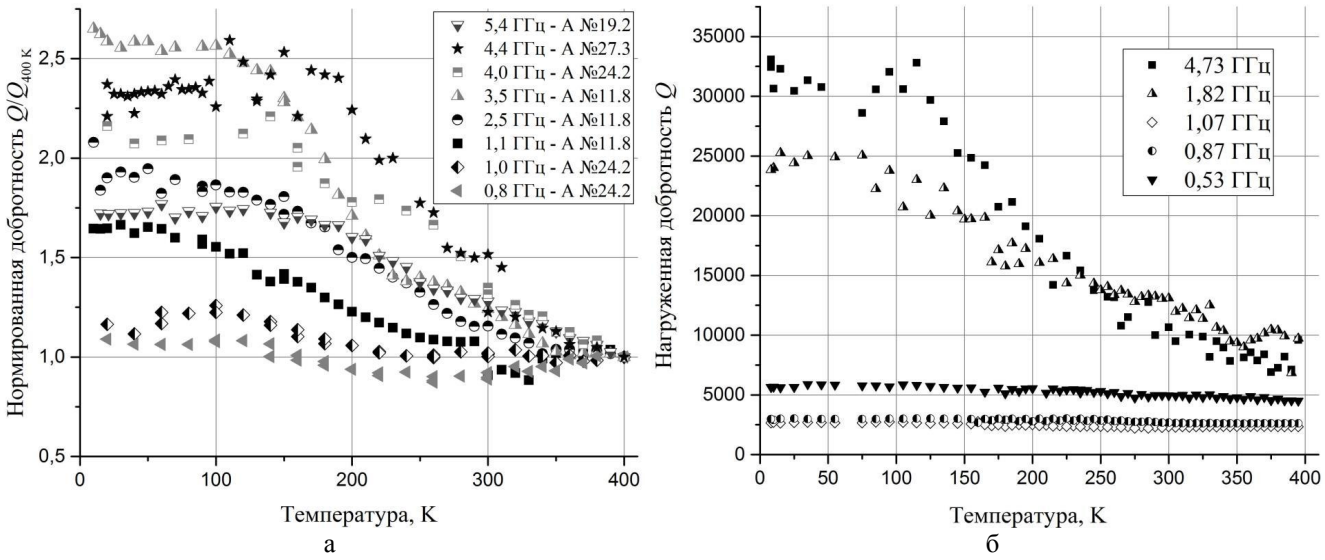


Рис. 3. Температурно-частотные зависимости нормированной добротности параметров ОАВ-резонаторов с распространением продольной волны вдоль направления [100] алмаза (а); температурно-частотные зависимости нагруженной добротности ОАВ-резонатора (образец А № 33.2) с распространением продольной волны вдоль направления [110] алмаза (б)

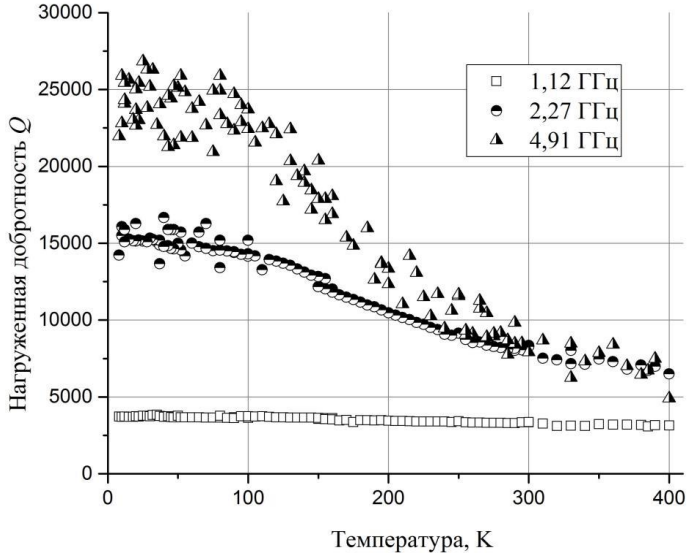


Рис. 4. Температурно-частотные зависимости нагруженной добротности ОАВ-резонатора (образец А № 30.4) с направлением распространения продольной волны вдоль направления [111] алмаза

Представлена оригинальная методика температурных измерений (2–400 K) акустических параметров ОАВ-резонаторов на СВЧ, апробированная на образцах со структурой «Al/AlN/Mo/(100) алмаз» основе синтетических монокристаллов алмаза. Полученные результаты показали хорошее соответствие с доступными литературными данными.

Исходя из температурно-частотных зависимостей добротности $Q(T, f)$, сделаны оценки перехода от механизма затухания Ахиезера к механизму Ландау–Румера в алмазе.

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

ЛИТЕРАТУРА

1. **McSkimin H.J., Andreatch P. (Jr.)** J. Appl. Phys. 1972. V. 43. P. 2944–2949.

СУПРАМОЛЕКУЛЯРНЫЕ НАНОПОРИСТЫЕ УГЛЕРОДНЫЕ МАТЕРИАЛЫ НА ОСНОВЕ МАССИВОВ УГЛЕРОДНЫХ НАНОТРУБОК, КООРДИНИРОВАННЫХ ЦИКЛИЧЕСКИМИ УГЛЕВОДОРОДАМИ, ДЛЯ АДСОРБЦИИ МЕТАНА И ВОДОРОДА

Школин А.В., Фомкин А.А., Яковлев В.Ю., Меньщиков И.Е.

Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина РАН, Москва

shkolin@bk.ru

Для решения задачи аккумулирования энергетически важных газов метана и водорода являются перспективными относительно новые материалы – углеродные нанотрубки [1]. При этом существенного повышения адсорбционной емкости можно добиться, упорядочивая нанотрубки в массивы на заданном расстоянии друг от друга, например, в триангулярную или решетчатую упаковку. Подобные массивы из нанотрубок, по оценкам разных авторов позволят «с запасом» решить поставленные задачи в области аккумулирования технически важных газов [2–3].

В работе численным методом молекулярной динамики исследована возможность образования супрамолекулярных структур из углеродных нанотрубок и молекул координаторов – углеводородов различной структуры. Моделирование проводилось в микроканоническом (N,V,E) ансамбле при постоянной температуре. Ячейка моделирования, представляла собой куб, с гранями 10 нм, края которого ограничены периодическими граничными условиями. Температура эксперимента выбиралась в диапазоне от 200 до 400 К на основе физико-химических свойств исследуемого для координации нанотрубок вещества. Для всех систем проводили исследования молекулярно-динамической траектории временем 2×10^{-9} с. Элементарный шаг интегрирования уравнения движения составил 10^{-15} с.

В процессе численного моделирования было установлено, что молекулы адсорбата «раздвигают» и ориентируют нанотрубки относительно друг друга, преимущественно в триангулярной упаковке. Количество молекул адсорбата и температура опыта, при которых происходит самоорганизация углеродных нанотрубок в массив, зависит от физико-химических свойств адсорбтива. В табл. 1 представлены результаты расчета предельно возможных параметров вторичной пористости супрамолекулярных структур образованных при использовании различных молекул координаторов УНТ/МК определенных по данным численного моделирования.

Таблица 1

Предельные параметры пористых супрамолекулярных структур УНТ/МК для разных молекул-координаторов

Супрамолекулярная структура	L, нм	W_0, см^3/г	E_0, кДж/моль	X_0, нм	ρ_{ads}, г/см^3
УНТ/C_5H_{10}	0.86	0.84	21.2	1.13	0.790
УНТ/C_6H_6	0.95	0.95	20.0	1.20	0.726
УНТ/C_6H_{12}	1.54	1.02	19.2	1.25	0.691
УНТ/C_7H_{14}	1.16	0.89	20.6	1.17	0.757
УНТ/C_9H_{12}	1.10	1.17	18.0	1.33	0.626
УНТ/$C_{10}H_8$	1.19	1.31	17.0	1.41	0.576

Примечания: L – среднее расстояние между ближайшими нанотрубками в массиве (измеряется по центрам атомов углерода, составляющих поверхность нанотрубок); W_0 – объем микропор; E_0 – характеристическая энергия адсорбции стандартного пара бензола при 293 К; $D_{ЭФ}$ (X_0) – эффективный диаметр пор, образованных при использовании молекул координаторов; ρ_{ads} – плотность полученного материала

Из данных табл. 1 и рис. следует, что среднее расстояние между нанотрубками L в образованных супрамолекулярных структурах пропорционально размерам молекул

координаторов *d*, определенных из структурных параметров молекул с учетом ориентации молекул вблизи поверхности нанотрубок.

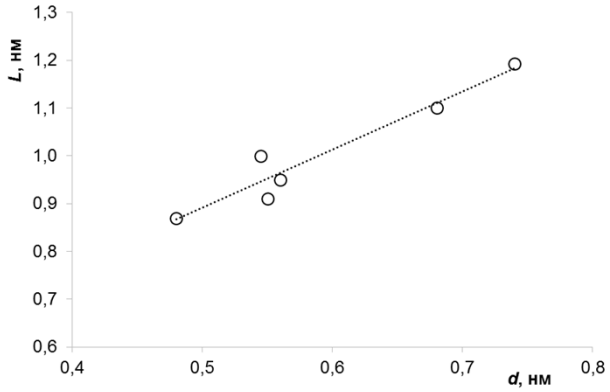


Рис. Зависимость среднего расстояния между нанотрубками *L*, нм в образованных структурах УНТ/МК от размеров молекул-координаторов, определенных из их структурных параметров *d*, нм

Для полученных супрамолекулярных структур, представляющих собой массивы углеродных нанотрубок, скоординированных молекулами циклических углеводородов были рассчитаны адсорбционные характеристики по метану (при давлении 3.5 МПа и температуре 298 К) и водороду (при давлении 20 МПа и температуре 298 К), в термодинамических условиях наиболее вероятной эксплуатации систем хранения исследуемых газов. Результаты расчета приведены в табл. 2.

Таблица 2

Предельные характеристики адсорбционной способности смоделированных супрамолекулярных структур по метану (при давлении 3.5 МПа и температуре 298 К) и водороду (при давлении 20 МПа и температуре 298 К)

Супрамолекулярная структура	$D_{ЭФ}$ (X_0), нм	W_0, $см^3/г$	E_0, кДж/моль	V_a (CH_4), л/л	G (CH_4), г/г	V_a (H_2), л/л	G (H_2), г/г
УНТ/C_5H_{10}	1.16	0.84	21.2	184	0.16	133	0.014
УНТ/C_6H_6	1.23	0.95	20.0	178	0.16	130	0.015
УНТ/C_6H_{12}	1.73	1.02	19.2	173	0.17	127	0.015
УНТ/C_7H_{14}	1.41	0.89	20.6	181	0.16	132	0.015
УНТ/C_9H_{12}	1.36	0.76	22.3	163	0.17	120	0.016
УНТ/$C_{10}H_8$	1.44	1.31	17.0	153	0.18	116	0.017

Примечания: V_a (CH_4)/(H_2) – объемная плотность аккумулированного метана/водорода при давлении 3.5 МПа для метана, 20 МПа для водорода и температуре 298 К; G (CH_4)/(H_2) – гравиметрическая плотность аккумулированного метана/водорода при давлении 3.5 МПа для метана, 20 МПа для водорода и температуре 298 К

Как следует из табл. 2, наилучшими сорбционными характеристиками по метану, около 184 л/л, и водороду, около 133 л/л, в описываемых термодинамических условиях обладает структура УНТ/C_5H_{10} (циклопентан) с наиболее узкими порами и соответственно высокой характеристической энергией адсорбции. Наихудшие значения по адсорбционной емкости в исследуемых условиях показала структура УНТ/$C_{10}H_8$ (нафталин) обладающая максимальным объемом пор.

Полученные результаты открывают новое направление развития исследований в области синтеза перспективных нанопористых материалов. Предложенные материалы обладают уникальной для адсорбентов возможностью изменения пористой структуры без извлечения из технологической емкости – адсорбера, что в перспективе может позволить менять или восстанавливать свойства адсорбента без извлечения его из технологического оборудования, просто проведя его регенерацию и соответствующую подготовку.

Работа выполнена при поддержке стипендии Президента Российской Федерации для молодых ученых и аспирантов, осуществляющих перспективные научные исследования и разработки по приоритетным направлениям модернизации российской экономики СП-1312.2016.1.

ЛИТЕРАТУРА

1. **Dillon A.C., Gennett T., Alleman J.L. et al.** Carbon nanotube materials for hydrogen storage // Proceedings of the 2000 DOE/NREL hydrogen program review. 2000. NREL/CP-570-28890 20 p. (http://www1.eere.energy.gov/hydrogenandfuelcells/pdfs/28890kkk.pdf).
2. **Mahdizadeh S.J., Tayyari S.F.** Theor. Chem. Acc. 2011. V. 128. P. 231–240.
3. **Школин А.В., Фомкин А.А., Стриженов Е.М., Пулин А.Л.** Физикохимия поверхности и защита материалов. 2014. Т. 50. № 3. С. 227–235.

ПЕЧАТНЫЕ ТЕХНОЛОГИИ ДЛЯ СУПЕРКОНДЕНСАТОРОВ (ОДНО ИЗ ПРИМЕНЕНИЙ ГРАФЕНОПОДОБНЫХ МАТЕРИАЛОВ)

Шульга Ю.М.

Национальный исследовательский технологический университет «МИСиС», Москва
Институт проблем химической физики РАН, Черноголовка

yshulga@gmail.com

Прямые печатные технологии являются особенно привлекательными для изготовления портативных устройств хранения и превращения энергии. Несомненной сильной стороной этих технологий является естественное вовлечение в технологический процесс наноразмерных объектов. Компания Graphene 3D Lab показала первый в мире аккумулятор на основе графена, распечатанный на 3D принтере [1]. Очень важная деталь: распечатанные на 3D принтере аккумуляторы могут принимать практически любую форму, нужную заказчику.

При освоении печатных технологий возникают также интересные научные задачи. Об этом свидетельствует обращения к печатным технологиям таких крупных ученых, как лауреаты нобелевской премии Гейм и Новоселов, которые вместе с соавторами установили [2], что проводимость электрода, напечатанного с использованием «графеновых» чернил, существенно возрастает, если электрод подвергнуть механическому уплотнению.

Процитированные работы указывают также на то, что печатные технологии требуют проведение поисковых работ по созданию чернил, соответствующих возникающим задачам.
В данном сообщении мы представляем результаты наших исследований в этой области, которые были получены в последние 3 года. В частности, в докладе будет описана работа по получению чернил на основе расщепленного ультразвуком графита (РУГ), а также результаты сравнительного исследования некоторых свойств пленок, полученных печатным способом с использованием РУГ и восстановленного оксида графена (ВОГ).

Одним из наиболее перспективных вариантов автономных устройств хранения энергии являются суперконденсаторы (СК). В настоящее время они применяются в ряде электроприборов в качестве основных и резервных источников питания. Кроме того, благодаря своим свойствам СК являются идеальным накопителем электроэнергии для систем рекуперации.

В работе [3] было впервые показано, что пленка глубоко окисленного оксида графена (ОГ) может быть использована в качестве сепаратора суперконденсатора. Далее, в работе [4] были опубликованы данные о работе СК с электродами из оксида графита, восстановленного в процессе микроволновой эксфолиации (МВЭ-ОГ), и сепаратором из оксида графена. Далее возникла задача изготовления токосъемника из материала, который бы не коррозировал в кислотном электролите. Анализ литературы показал, что такая задача может быть решена за счет использования полимерных композитов с углеродными наноматериалами.

В настоящем докладе мы демонстрируем возможность изготовления токосъемника СК методом послойного наплавления с помощью 3D-принтера из промышленно выпускаемого филамента, содержащего графеновую компоненту. Токосъемники исследованы методом ИК спектроскопии. Были изготовлены также электроды из ОГ, восстановленного микроволновым излучением, и собран микро-суперкондесатор, который не содержал металлических компонентов. Для изготовленного СК проведены электрохимические испытания, в том числе протестирована его циклическая устойчивость вплоть до 1000 циклов.

Описана также методика получения чернил для 2D печати на основе РУГ [5]. Установлено, что проводимость пленки, полученной путем микрофильтрации таких чернил, составляет 26,4 См/см. Приводятся также сведения о морфологии и составе пленки РУГ и их сравнение с аналогичными данными для пленки из ВОГ. Показано также, что механическое уплотнение приводит к увеличению проводимости покрытий на основе ВОГ при давлении более 10 атмосфер.

Для получения графена в последнее время используют ультразвуковое облучение и размол графита в жидкости. В настоящем докладе описаны также некоторые результаты наших работ в этом направлении. Было установлено, что ультразвуковое облучение графита в N-метилпирролидоне сопровождается образованием аморфных полимер-подобных пленок, которые имеют малый удельный вес. Эти пленки образуют агрегаты с n-слойными графеновыми частицами, что удерживает графеновые частица от выпадения в осадок при центрифугировании.

Суспензия, образующаяся при ультразвуковом облучении смеси графита с N,N-диметилформамидом (ДМФА), была изучена методом ^{1}H ЯМР спектроскопии. Установлена зависимость ширины сигнала ЯМР от содержания N,N-диметилформамида в суспензии.

Наконец, методом порошковой рентгенографии изучены продукты механической обработки графита на вибрационной шаровой мельнице в присутствии ДМФА, а также продукты ультразвукового облучения графита в ДМФА. Установлено, что размол графита в шаровой мельнице сопровождается образованием ромбоэдрической фазы. При ультразвуковом облучении графита в ДМФА образование ромбоэдрической фазы не происходит.

ЛИТЕРАТУРА

1. http://goo.gl/jb3qxL.
2. **Huang X., Leng T., Zhang X. et al.** Appl. Phys. Lett. 2015. V. 106. P. 203105.
3. **Shulga Y.M., Baskakov S.A., Smirnov V.A. et al.** J. Power Sources. 2014. V. 245. P. 33.
4. **Shulga Y.M., Baskakov S.A., Baskakova Y.V. et al.** J. Power Sources. 2015. V. 279. P. 722–730.
5. **Шульга Ю.М., Лобач А.С., Баскаков С.А. и др.** Письма в ЖТФ. 2017. Вып. 43. № 5. С. 84–94.
6. **Шульга Ю.М., Лобач А.С., Милович Ф.О. и др.** ХВЭ. 2017. Т. 51. № 2. С. 157–160.

ВИБРАЦИОННАЯ УСТОЙЧИВОСТЬ ПОЛИМЕРНЫХ КОМПОЗИЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ

Шумакова А.Н.

АО «Научно-исследовательский институт конструкционных материалов на основе графита «НИИграфит», Москва

ashumakova@niigrafit.org

Композиционные материалы широко используются в различных структурах, работающих под высокими нагрузками, по причине механических характеристик, не уступающих металлам, в сочетании с меньшей массой. В то же время, нередко возникает необходимость снижения вибраций в композитной конструкции, поскольку они могут вызвать усталостное разрушение, потерю устойчивости и другие нежелательные явления. Внедрение в конструкцию дополнительных амортизирующих устройств не всегда возможно, поскольку влечёт за собой увеличение массы изделия. По этим причинам существует необходимость разработки полимерного композиционного материала, пригодного для создания тонкостенных конструкций, подвергающихся высоким вибрационным нагрузкам, способного гасить вибрации за счёт матрицы и/или армирующего наполнителя.

Поставленная проблема представляет собой реализацию демпфирования в конструкции из полимерного композиционного материала без применения дополнительных амортизирующих средств. Также масса конструкции не должна возрасти из-за применяемых материалов. С другой стороны, способ демпфирования должен быть достаточно недорогим и простым в реализации для внедрения его в промышленность.

Можно выделить следующие механизмы гашения вибраций в композиционных материалах [1, 2]:

1. Вязкоупругая природа матрицы и /или материала армирующих волокон.
2. Демпфирование с помощью внедрения интерфазы по всей длине волокна.
3. Демпфирование по причине разрушения, которое можно разделить на два вида:

3.1. Демпфирование из-за проскальзывания между волокном и матрицей в зоне расслоения.

3.2. Демпфирование из-за диссипации энергии в областях трещин в матрице, разрывов волокон и т. д.

4. Вязкопластическое демпфирование.
5. Термоупругое демпфирование.

На настоящий момент различными авторами были проведены исследования влияния различных факторов на демпфирующую способность композитов и предложены разные подходы к гашению вибраций:

1. Внедрение третьей фазы (интерфазы) между волокном и матрицей [3];
2. Внедрение полимерных прослоек [4];
3. Модернизация полимерной матицы (добавление в неё углеродных нанотрубок и т. д.) [5, 6];
4. Создание термопластичной матрицы;
5. Варьирование угла выкладки слоёв ламината [4];
6. Создание вибропоглощающего полимерного покрытия, нанесённого на вибрирующую поверхность: армированного и без армирования [7];
7. Внедрение в углепластик слоёв нетканого материала [8].

Проведён обзор этих подходов, проанализирована эффективность и целесообразность их применения для решения поставленной задачи.

В настоящее время ведутся работы по моделированию поведения материала, подверженного вибрационной нагрузке, а также будет проведена экспериментальная апробация полученных аналитически и численно результатов.

ЛИТЕРАТУРА

1. **Chandra R., Singh S.P., Gupta K.** Composite Structures. 1999. V. 46. N 1. P. 41–51.
2. **Chandra R., Singh S.P., Gupta K.** J. Sound. Vib. 2003. V. 262. P. 475–496.
3. **Chaturvedi S.K., Tzeng G.Y.** Composite Engineering. 1991. V. 1. P. 49–60.
4. **Kishi H., Kuwata M., Matsuda S. et al.** Compos. Sci. Technol. 2004. V. 64. P. 2517–2523.
5. **Rokni H., Milani A.S., Seethaler R.J. et al.** Compos. Struct. 2012. V. 94. N 8. P. 2538–2547.
6. **Zeng Y., Ci L.J., Brent J.C. et al.** ACS Nano. 2010. V. 4. P. 6798–6804.
7. **Сагомонова В.А., Сытый Ю.В.** Труды ВИАМ. 2013. № 11 (http://viam-works.ru/ru/articles?art_id=452).
8. **Ni N., Wen Y., He D. et al.** Composites Science and Technology. 2015. V. 117. P. 92–99.

РАЗНОВИДНОСТИ ИМПАКТНЫХ АЛМАЗОВ И МЕХАНИЗМЫ ИХ ОБРАЗОВАНИЯ

Шумилова Т.Г.

Институт геологии Коми научного центра УрО РАН, Сыктывкар

shumilova@geo.komisc.ru

Импактные алмазы являются ценным техническим материалом с высокими механическими свойствами, обусловленными их дефектным строением ввиду присутствия слоев атомов углерода с гексагональной упаковкой в структуре кубического алмаза. Однако, согласно современным данным высокие прочностные качества импактных алмазов могут быть связаны также с присутствием в структуре аморфного (вероятно алмазоподобного) и луковичноподобного/фуллереноподобного углерода [1, 2], образующегося при экстремально высоких давлениях.

Общеизвестным считалось, что образование импактных алмазов происходит только по твердофазному бездиффузионному механизму преобразования графита в алмаз при шоковом давлении ≥ 30 ГПа, многократно доказанному и детально описанному в литературе [1, 3]. Тем не менее, существует и другой тип импактных алмазов, связанный с импактным преобразованием углеродистого вещества битумного типа, получивший название апоугольных алмазов, который был открыт в природе В.А. Езерским в 80-х годах прошлого века на территории Карской астроблемы, одной из крупнейших в России, [4]. Несмотря на то, что апоугольные алмазы были открыты более 30 лет назад, они практически не изучались со времени их обнаружения, знания о них остались на уровне 1980-х годов. В то же время, учитывая возросший интерес к импактному материалу, высокие концентрации алмазов и существенно более легкую территориальную доступность Карской астроблемы по сравнению с Попигайской, а также потенциальный интерес к апоугольным алмазам, как к новому типу углеродного материала, с нашей точки зрения изучение данного малоизвестного типа алмазов представляется весьма актуальным.

Нами в ходе экспедиций 2015 и 2017 гг. проведены исследования алмазоносных импактитов Карской астроблемы, охватывающие около половины выходящих на поверхность импактитов 60-километровой диатремы. В результате проведенных на данный момент исследований нами не только была подтверждена высокая алмазоносность карских импактитов, в среднем составляющая по предварительным данным порядка 80 кар/т, но также установлены локальные ураганные содержания, достигающие n×1000 кар/т в импактных стеклах [5]. В настоящее время нами производятся исследования по выявлению специфики распределения апоугольных импактных алмазов.

Наиболее ярким событием при изучении импактных апоугольных алмазов является открытие новой разновидности алмазов – параморфоз алмаза по органическим остаткам [5]. Именно данная новая разновидность и определяет ведущую роль при ураганных содержаниях. В целом, проведенные нами детальные исследования апоугольных алмазов позволили выделить 2 разновидности – микрозернистые (сахаровидные), подразделяющиеся на 2 подразновидности (плотные и рыхлые) и упомянутые выше параморфозы по органическим остаткам [5].

Исследование типоморфных особенностей апоугольных алмазов позволило установить целый ряд их специфических характеристик, существенно отличающих их от апографитовых. Среди таких признаков, прежде всего, – отсутствие текстуры и признаков деформационной дефектности, отсутствие лонсдейлита, идеоморфная морфология алмазных нанокристаллитов, слагающих нанокристаллические агрегаты [5]. Выявленные типоморфные особенности, а также специфика прекурсора данного типа алмазов позволили предложить новый механизм формирования импактных алмазов из вещества битумного ряда путем последовательной быстрой смены нескольких стадий при ультравысоких давлениях и температурах – плавление, пиролиз, карбонизация, спонтанная кристаллизация посредством локальной диффузии [5]. Последняя из предполагаемых стадий была ранее предложена в работах коллективом авторов группы А.В.

Курдюмова и названа реконструктивным диффузным превращением [6], однако, данные авторы не учли особенности элементного состава стартового вещества требующего более сложного механизма в целом. К сожалению А.В. Курдюмов с соавторами не приводят РТ-условия получения ударного алмаза из угля. Судя по экспериментальным данным А.В. Корочанцева [7], алмазы из битумов при импактном воздействии могут образоваться при давлении более 60 ГПа. Согласно нашим оценкам на основании исследований последовательности консолидации и фазового состава алмазсодержащих ультравысокобарных стекол Карской астроблемы формирование апоугольных алмазов происходило при условиях порядка 60–80 ГПа и 2300–2500 °С [8].

Согласно основному ударному фактору, являющемуся причиной образования алмазов, к импактным алмазам вероятно также можно отнести и детонационные алмазы, образование которых, по мнению многих специалистов, происходит в зоне ударной волны в течение десятых долей секунды в диапазоне давлений 17–23 МПа посредством диффузии в сочетании с жидкокапельной коалесценцией [9–11]. По другим данным условия кристаллизации детонационных алмазов находятся в пределах температуры 2000–3500 К и давления порядка 10–30 ГПа [12]. Однако детали механизма формирования алмаза при детонационном синтезе представляются пока не достаточно ясными, имеются данные, свидетельствующие о том, что кристаллизация алмаза происходит за пределами ударной волны (в пост ударную стадию) [12]. Исходя из имеющихся данных, не следует исключать, что образование алмазов при детонационном синтезе происходит по разным механизмам, в том числе на высокобарной стадии по диффузионному механизму из жидкокапельного углерода и на постударном этапе по CVD механизму.

В докладе приводятся типоморфные характеристики импактных (ударных) алмазов выделенных разновидностей.

Исследования выполнены при финансовой поддержке проекта РФФИ № 17-05-00516.

ЛИТЕРАТУРА

1. **Lin Y., Zhang L., Mao H.-K. et al.** Physical Review Letters. 2011. V. 107. P. 175504(5).
2. **Shumilova T., Kis V., Masaitis V. et al.** European Journal of Mineralogy. 2014. V. 26. P. 267–277.
3. **Langenhorst F.** Bulletin of the Czech Geological Survey. 2002. V. 77. N 4. P. 265–282.
4. **Езерский В.А.** Записки ВМО. Ч. 115. Вып. 1. С. 26–33.
5. **Shumilova T.G., Isaenko S.I., Ulyashev V.V. et al.** European Journal of Mineralogy. 2018. V. 30(1). DOI: 10.1127/ejm/2018/0030-2715.
6. **Боримчук Н.И., Зелявский В.Б., Курдюмов А.В. и др.** Доклады Академии наук СССР. 1991. Т. 321. № 1. С. 95–98.
7. **Корочанцев А.В.** Ударное преобразование битумов: приложение к органическому веществу метеоритов и импактитов. Автореферат канд. дис. М.: ГЕОХИ. 2004. 32 с.
8. **Шумилова Т.Г., Исаенко С.И., Макеев Б.А. и др.** Ультравысокобарная ликвация импактного расплава // Доклады Академии наук. 2018 (в печати).
9. **Долматов В.Ю., Веретенникова М.В., Марчуков В.А., Сущев В.Г.** ФТТ. 2004. Т. 46. Вып. 4. С. 596–600.
10. **Долматов В.Ю.** Успехи химии. 2001. Т. 70. С. 687–708.
11. **Даниленко В.В.** Физика горения и взрыва. 2005. Т. 41(4). С. 110–116.
12. **Толочко Б.П., Титов В.М., Чернышев А.П. и др.** Физико-химическая модель детонационного синтеза наноалмазов. Новосибирск: Ротапринт ИЯФ. 2005. 15 с.

ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССА СФЕРОИДИЗАЦИИ ПРИРОДНЫХ ГРАФИТОВ

Юдина Т.Ф., Братков И.В., Мельников А.Г., Братков А.В.

Ивановский государственный химико-технологический университет, Иваново

yudina@isuct.ru

Природный графит является доминирующим материалом для анодов литий-ионных аккумуляторов сегодня, с долей рынка около 55 % [1]. В связи с непрерывным ростом портативных, автомобильных и других сфер применения, общий рынок таких аккумуляторов, как ожидается, более чем удвоится в течение ближайших 5–10 лет. С учётом этого роста некоторые прогнозы предсказывают серьёзные проблемы в плане поставки природного графита. Кроме того, запасы природного графита сегодня географически сильно сосредоточены, что делает имманентно рискованной задачу снабжения [2]. В принципе, растущий спрос на графит в качестве материала анода для литий-ионных аккумуляторов может быть удовлетворён с помощью синтетического графита, для которого экономически оправдано увеличение производственных мощностей в течение короткого промежутка времени. Тем не менее, проводятся серьезные мероприятия по разработке новых месторождений природного графита, особенно в Канаде и Юго-Восточной Африке [3]. В процессе горных работ и последующих этапов обработки, природный графит получают – в связи с его высоко анизотропной структурой – в виде плоских чешуек с большим соотношением сторон. Кроме того, исходным частицам природного графита, предназначенного для использования в литий-ионных аккумуляторах, как правило, механическим способом придают сферическую форму с помощью процесса, называемого «сфероидизацией», и покрывают тонким слоем аморфного углерода.

Анализ имеющихся источников по проблеме получения частиц графита сферической формы показал, что для процесса сфероидизации графитовых частиц пластинчатой формы необходимо применение механического воздействия ударного типа. Критическим при этом являются значения скорости вращения ротора мельницы и времени осуществления ударного воздействия. Недостатком существующих методов сфероидизации является необходимость многократного повтора операции механической активации (20–22 итераций у LEAP-TECH, KHP) с целью увеличения времени ударного воздействия на частицу графита. При этом за счет большого количества операций помола, возрастают потери графита, которые достигают 60–70 %.

Исходя из выше сказанного, представляется актуальной задача сокращения требуемых операций механической активации графита с целью снижения единиц оборудования и повышения выхода сферического графита. Кроме того, необходимо предусмотреть возможность переработки образующихся при сфероидизации отходов в высокотехнологичные материалы.

В данной работе процесс сфероидизации порошков естественных графитов исследован на оригинальной ударно-отражательной мельнице с внутренней сепарацией частиц. Установлено, что процесс сфероидизации природного графита ударным воздействием включает в себя несколько явлений: крупные чешуйки складываются и изгибаются, часто выступая в качестве основы ядра сферических частиц. Кромки крупных чешуек разрываются, что приводит к эффекту размола. В общем, размер частиц уменьшается по мере увеличения интенсивности ударного воздействия. Кроме того, мелкие фрагменты способны повторно прикрепляться к образованным сферическим частицам графита. Схематично процесс образования частицы сферического графита изображен на рис. 1.



Рис. 1. Схема сфероидизации частиц графита

За счет увеличения коэффициента сферичности частиц происходит значительное уплотнение порошка графита (рис. 2).

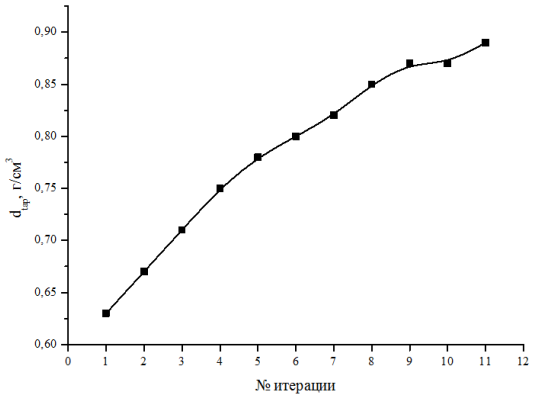


Рис. 2. Зависимость насыпной плотности (с утряской) порошка завальевского графита от количества итераций механической активации

Природа исходного порошка графита также оказывает существенное влияние на плотность получаемого порошка сферического графита (таблица).

Таблица

Значение плотности сферического графита при разном количестве итераций

Графит	$d_{тар}$, г/см^3, после итерации №			
	3	6	10	12
Завальевский	0,67	0,78	0,87	0,89
Китайский	0,70	0,81	0,92	0,95

Установлено, что наибольшие потери массы графита в процессе сфероидизации приходятся на первые 3–4 операции механической обработки (рис. 3), при которых происходит наиболее интенсивное измельчение порошка графита. На последующих стадиях процесса потери продукта не превышают 3–4 масс.% и связаны с эффективностью работы циклонов-сепараторов, как правило не превышающей 97 %.

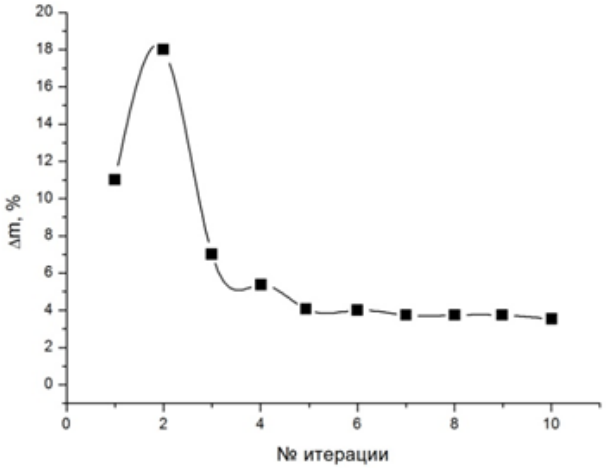
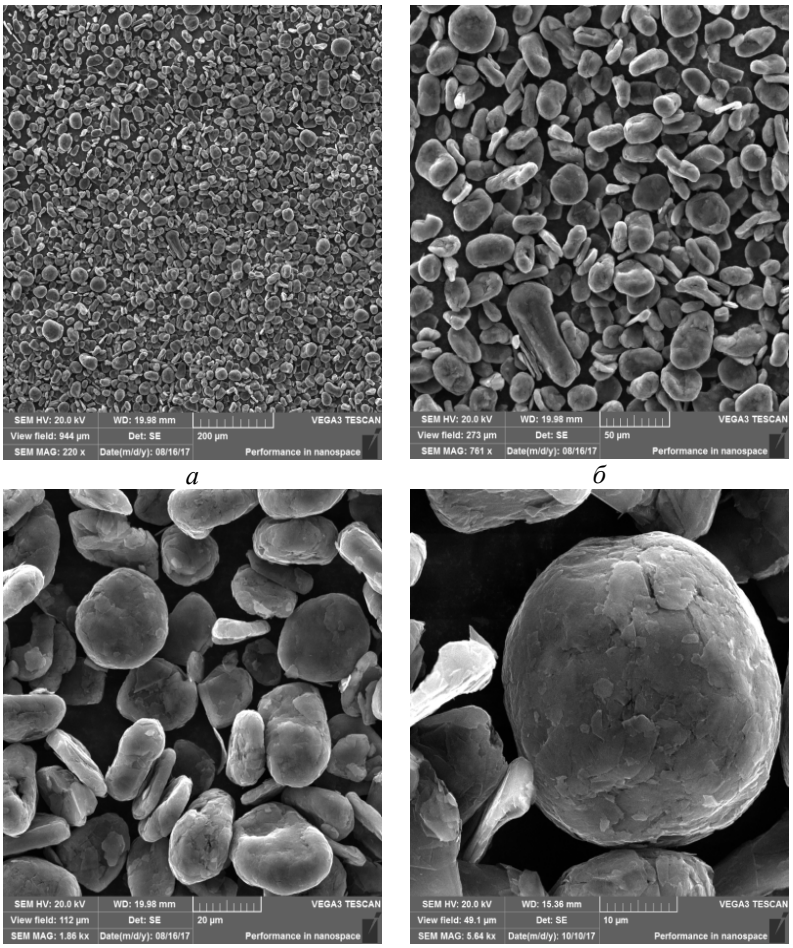


Рис. 3. Зависимость потери массы порошка графита от количества операций механической обработки

На настоящий момент разработанный способ и установка для осуществления сфероидизации позволяет сократить необходимое количество единиц оборудования в технологической линии сфероидизации (ударно-отражательные мельницы, циклоны, фильтрационные установки) с 20 до

10–12 единиц, а также отказаться от использования воздушных классификаторов частиц на каждой стадии процесса. Благодаря сокращению технологических операций удалось повысить выход сферического графита до 50 %. Получаемый по разработанной технологии сферический графит (рис. 4), полученный из очищенного природного графита производства КНР, обладает следующими характеристиками: зольность – 0,05 %, насыпная плотность порошка (с утряской) – 0,9 г/см^3, удельная поверхность – 8,5 м^2/г, удельная емкость ~335 мА*ч/г, электрохимическая эффективность – 86 %.



а *б*

в *г*

Рис. 4. СЭМ изображение порошка непокрытого сферического графита,
полученного из природного графита месторождения КНР:
а – увеличение 220×; *б* – увеличение 761×; *в* – увеличение 1860×; *г* – увеличение 5640×

За счет применения исходного порошка графита с меньшей зольностью, сниженным содержанием влаги и летучих веществ возможно улучшение электрохимических показателей сферического графита (до значения удельной емкости не менее 350 мА*ч/г). Кроме того, представляется возможным увеличение степени графитации получаемого сферического графита за счет модернизации конструкции ударно-отражательной мельницы.

ЛИТЕРАТУРА

1. **Pillot C.** The rechargeable battery market and main trends 2014–2025 // AABC Europe 2016. Advanced Automotive Battery Conference. Germany, Mainz. 2016.
2. European Commission: Report on Critical Raw Materials for the EU. 2014.
3. **Frey C.** Verwendung von Naturgraphit in Lithium-Ionen-Akkus – Auslöser eines Explorationsbooms // Spring Meeting of the German Carbon Group. Germany, Meitingen. 2016.

АВТОРСКИЙ УКАЗАТЕЛЬ

Абрамчук С.С. 84
Абусаиф Н. 155
Агринская Н.В. 278
Аксёненков В.В. 343, 386
Алексеев А.М. 353
Алексеев С.Г. 47
Алексенко В.О. 333, 368
Альбуков К.А. 26
Амельчук Д.Г. 278
Амиров Р.Х. 528
Ананьина О.Ю. 28
Андрейков Е.И. 30, 194
Аникеева И.В. 32, 365
Анненков М.Р. 35
Анохин А.С. 186, 489
Арбузов А.Б. 32
Артемьев В.А. 335
Артемьянов А.П. 179
Архипов И.И. 434
Архипова Е.А. 221
Асанов И.П. 37, 39
Асанова Т.И. 39
Аунг Х.В. 42, 509
Африкян Г.Т. 379
Ашмарин А.А. 84, 373
Баграмов Р.Х. 44, 111
Бадун Г.А. 432
Балдин В.Д. 370
Барбин Н.М. 47
Бардин Н.Г. 49, 77, 80
Барков Л.А. 273
Баскакова К.И. 53
Басов А.Н. 200
Басу В.Г. 426
Батраев И.С. 252
Баухман Рэй Г. 56
Бейлина Н.Ю. 58, 217, 325, 370
Беккерман А. 161
Беликов Р.С. 61
Бельская О.Б. 394
Беляева Л.С. 64
Беркович А.К. 263
Бирюков В.П. 66
Бланк В.Д. 44, 75, 116, 122, 140, 158, 172, 358, 386, 469, 499, 526
Бобкова Т.И. 420
Богданов А.С. 70
Богданов Д.Г. 70
Богуславский Л.З. 244
Бондаренко М.Г. 72
Бондаренко С.А. 74
Борисов А.М. 360
Бормашов В.С. 116, 469
Бочаров Г.С. 155
Братков А.В. 550
Братков И.В. 192, 550
Бредихина А.С. 75
Бубненков И.А. 49, 77, 80, 97, 223, 450
Буга С.Г. 116, 158, 469
Будруев А.В. 452
Бузник В.М. 265
Букалов С.С. 426
Букина А.И. 84
Букунов К.А. 87
Булатов К.М. 186, 268
Булушева Л.Г. 124, 363
Буреев О.А. 89
Буслович Д.Г. 333
Бучнев Л.М. 97
Бъядовский Т.Т. 252, 255
Быков А.А. 186, 268
Валентюкевич Н.С. 368
Валинурова Э.Р. 64, 91, 93
Валиуллин Т.Р. 166
Валуева М.И. 502
Валькович И.В. 414
Варламова Т.В. 26
Вартанян М.А. 84, 373, 376
Василец В.Н. 95
Вербец Д.Б. 97, 328
Вервикишко Д.Е. 101, 192
Вервикишко П.С. 103, 105
Виноградов М.М. 108
Витязь П.А. 414
Вовкотруб Э.Г. 163
Войт А.В. 179
Волкова Ю.А. 426
Волкова Я.Ю. 440
Вольфкович Ю.М. 426
Высотина Е.А. 533
Галкин А.С. 84, 373, 376
Галкин П.С. 411
Галкина М.Е. 383
Герасимов В.Ф. 111, 175

Гладких Е.В. 114
Глезер А.М. 483
Гнеденков С.В. 339
Голова Л.К. 263
Голованов А.В. 116, 343, 469
Голубев А.А. 475, 533
Голубев Е.А. 120
Горбачев В.А. 475, 533
Горбушко Л.А. 122
Горина В.А. 360
Городецкий Д.В. 124, 363
Горончаровская И.В. 126
Грашин С.А. 434
Гребёнкина М.А. 53
Гриднев А.А. 314
Грубова А.А. 129
Гудков М.В. 314
Гуляев А.И. 502, 506
Гусельников А.В. 124
Давыдов В.Ю. 278
Давыдова Е.А. 502
Дан В.П. 47
Даниленко А.М. 37
Данилов Е.А. 131, 134, 328, 379
Дворцов В.В. 388
Дедов А.В. 108
Демин В.А. 137, 518
Денисов В.В. 140
Денисов В.Н. 140, 386
Дигуров Р.В. 144
Дмитриев А.В. 146, 169, 455
Дмитриева В.С. 134
Доброхотов С.Ю. 210
Долженко А.В. 101
Доронин М.А. 72, 144, 511
Драчев А.И. 149
Дроздов В.А. 365
Дроздова Е.И. 287
Дроздова Т.Е. 469
Дударев В.И. 151
Дударева Г.Н. 151
Дыскина Б.Ш. 316, 318
Дьячкова Т.П. 300
Евдокимов И.А. 74, 499
Евдокимов С.А. 417
Евсеев А.К. 126
Екимов Е.А. 287, 392
Екимов М.С. 153
Елецкий А.В. 155
Елисеев Н.Н. 158
Елфимчев С. 161
Елшина В.А. 163
Елшина Л.А. 163
Емельянова Т.Ю. 166
Еремин Т.В. 355
Ершов А.А. 169
Жарченкова М.И. 172
Жевненко С.Н. 448
Жеребцов Д.Д. 337
Жеребцов И.С. 515
Жигалина О.М. 426
Жидков М.В. 89
Жиров М.С. 422
Жукова Е.А. 173
Журавлёв В.В. 111, 175
Журавлева Т.С. 218
Забиров А.Р. 108
Заблудовский В.А. 459
Заведеев Е.А. 346
Зай Я.Л. 178, 276, 351
Зайченко А.Д. 397
Заневский О.А. 191
Захарова Г.С. 30
Зверев Г.А. 339
Зеленина И.В. 502
Зеленовский П.С. 440
Земскова Л.А. 179
Зиатдинов А.М. 182, 339, 407, 424
Зибров И.П. 489
Зинин П.В. 186, 268
Злочевский Г.Д. 175
Иванов А.В. 188, 197
Иванов А.С. 221
Иванова К.В. 126
Иванова Л.Р. 368
Ивахненко С.А. 191
Измайлов В.В. 287
Ильющенко А.Ф. 428, 524
Илюхин А.С. 192
Имаметдинов Э.Ш. 89
Ионов С.Г. 200, 202
Исаев О.Ю. 306, 308
Исаенко С.И. 120
Исмагилов Р.Р. 353
Кабак А.С. 194
Казеннов Н.В. 173, 205
Калачев И.Л. 197, 208
Калашник А.В. 200
Калашник Н.А. 202
Каленчук В.А. 191

Караваев Д.М. 306, 308
Караева А.Р. 173, 205, 464
Каргин Ю.Ф. 495
Карзов И.М. 208
Кашкина Л.В. 166
Квашнин А.Г. 212
Квашнин Г.М. 343, 444, 538
Квашнин Д.Г. 210, 212, 270, 518
Квашнина О.П. 210
Квашнина Ю.А. 212
Киреев В.Б. 214
Кириллова А.А. 217
Кириченко А.Н. 84, 140, 240, 373, 376, 386, 400, 469, 526
Кирпач К.А. 244
Киршина Н.В. 289
Кирьян И.М. 397, 400
Киселькова Д.М. 30
Клещ В.И. 353
Клименко И.В. 218
Клименко О.Л. 370
Клямкин С.Н. 521
Ковалёв Д.О. 221
Ковалева М.Г. 383
Ковалевский В.В. 320
Кожанова А.А. 91, 93
Кокшайский А.И. 247
Колесников С.А. 223, 227
Колобов Ю.Р. 89
Колпаков А.Я. 383
Кольцова Т.С. 420
Колядин А.В. 234
Кондрацкий Д.Ю. 248
Кондрашов С.В. 300, 311
Конюхов С.А. 236
Корешкова А.А. 513
Корниенко А.Н. 240
Корниенко Л.А. 333, 368
Корниенко Н.Е. 240, 244, 400
Корнилов Н.В. 511
Коробков В.И. 432
Коробов А.И. 247
Корчинский Н.А. 223
Корчун А.В. 202
Корчун О.В. 202
Костиков В.И. 346
Косцова А.А. 248
Кочанова С.А. 101, 192
Кошелев Ю.И. 49, 77, 80, 223
Кравчук К.С. 114, 248
Кравчук Т. 161
Крапивин Д.В. 346
Кривонос О.К. 428
Кривуленко Н.В. 524
Крымская О.А. 483
Кряжев Ю.Г. 32, 250, 365
Кубрак К.В. 252, 255
Кузнецов М.С. 140
Кузьмин Д.В. 120
Куис Д.В. 258
Куличихин В.Г. 263
Кульницкий Б.А. 44, 75, 122, 146, 158, 358, 386, 481, 526
Курявый В.Г. 265
Кутуза И.Б. 186, 268
Кучеров А.П. 400
Лаганова Ю.В. 370
Ладьянов В.И. 272
Лаптев А.И. 234, 479
Ларионов К.В. 74, 270
Ларионова Н.С. 272
Латфулина Ю.С. 273
Лахник А.М. 397
Лвин Н.В. 178, 276, 351
Лебедев А.А. 278
Лебедев С.П. 278
Лештаев А.И. 281
Лигачев А.Е. 89
Лигачева Е.А. 89
Лихолобов В.А. 283, 390, 394, 531
Лобанов С.В. 285
Лобовиков Д.В. 308
Ломоносов А.М. 186
Лукина И.Н. 287
Лупарев Н.В. 116, 343, 469
Лученок А.Р. 289
Лысаковский В.В. 191
Лысенков А.С. 495
Львова Н.А. 35, 404
Ляпин С.Г. 392, 489
Маврин Б.Н. 140
Магомедов М.Н. 291, 294
Майоров В.Ю. 339
Макаров И.С. 263
Макаров Н.А. 49
Макаров С.В. 70
Макотченко В.Г. 37, 39, 298, 411
Макотченко Е.В. 298
Максимова Д.С. 227
Максимова Н.В. 188

Малахо А.П. 188, 200, 202
Малыхин С.А. 353
Мальцева А.О. 26
Манохин С.С. 383
Мараховский П.С. 300
Мартиросян О.В. 120
Маслеников И.И. 248, 303, 381
Матыгуллина Е.В. 306, 308
Машкова Е.С. 360
Медведская П.Н. 515
Меламед А.Л. 223
Мельников А.А. 311
Мельников А.Г. 550
Мельников В.П. 314
Меньщиков И.Е. 541
Михалева З.А. 466
Михеев А.Н. 411
Мордкович В.З. 173, 205, 358, 464
Мордухович В.Э. 316, 318
Морозов А.А. 255
Мошников И.А. 320
Мубояджян С.А. 417
Мурадымов Р.В. 163
Мурин С.В. 66
Мурина А.С. 66
Мустафин А.Г. 91
Мустафин И.А. 91
Мье М.М. 323
Мясников И.Ю. 432
Нагорная В.С. 311
Наделяев И.А. 129
Насибулин А.В. 217, 325
Насибулин А.Г. 327
Наумкин А.В. 426
Наумов С.П. 475
Находнова А.В. 328, 379
Нгуен В.Х. 331
Нгуен Д.А. 333
Незванов А.Ю. 335
Нематуллоев С.Г. 337
Несвижевский В.В. 335
Нестеров А.А. 308
Нечаев Ю.С. 487
Николаева А.В. 97, 131, 134
Николенко Ю.М. 265, 339
Никонова Р.М. 272
Новаев Е.М. 192
Новаковская Ю.В. 537
Новиков А.П. 392
Новосёлов А.С. 343, 444, 538
Ножкина А.В. 186, 346
Ньен Ч.Ч. 178, 276, 351
Образцов А.Н. 353
Образцов П.А. 355
Образцова Е.Д. 355
Овсянников Д.А. 122, 358, 386
Овчинников М.А. 360
Овчинникова М.С. 77, 80, 450
Озолин А.В. 437
Ойченко В.М. 258
Окатова Г.П. 258
Окотруб А.В. 53, 124, 363
Онуфриев С.А. 236
Онуфриев С.В. 417
Опра Д.П. 339
Осадчий А.В. 515
Павлова Ю.А. 197
Павлюченко П.Е. 365
Панин С.В. 333, 368
Парницкий А.М. 414
Перевислов С.Н. 495
Пережогин И.А. 44, 75, 122, 358, 386, 481, 526
Перлович Ю.А. 483
Перфилов С.А. 172, 358, 499
Петраковская Э.А. 166
Петров А.В. 217, 325, 370
Петюшик Е.Е. 428
Пешнев Б.В. 331
Пивоваров Г.И. 388
Плешаков А.С. 175
Плотников В.А. 70
Плотников М.Ю. 255
Побережный С.В. 524
Подкопаев С.А. 472
Поздняков А.А. 499
Поликарпов К.В. 373, 376
Полункин Е.В. 244
Полушин Н.И. 77, 80, 234, 450, 479
Поляков С.Н. 140, 511
Пономарев И.И. 426
Пономарев Ив.И. 426
Пономарев О.В. 404
Пономарева Д.В. 131, 134, 328, 379
Попков Д.О. 381
Поплавский А.И. 383
Попов М.Ю. 75, 122, 358, 386, 526
Попова Н.А. 149

Породенко Е.В. 432
Поташев С.И. 149
Потемкин Г.В. 89
Поцхверия М.М. 126
Приташ Н.С. 397
Прокудин С.В. 114
Прохоров В.М. 111, 247, 358, 388
Прохоров О.А. 524
Проценко А.К. 223
Пузырев И.С. 30
Пьянова Л.Г. 390
Разбегаев А.Ю. 346
Разгулов А.А. 392
Разоренов Д.Ю. 426
Райская Е.А. 394
Ральченко В.Г. 346
Раснецов Л.Д. 452
Ребров А.К. 252
Резанов И.В. 455
Решетов В.Н. 303
Ржецкий В.А. 414
Ризаханов Р.Н. 533
Романов Р.И. 186
Рудь А.Д. 240, 244, 397, 400
Рудь Н.Д. 397
Русаков А.А. 114
Рыбковский Д.В. 355
Рязанова А.И. 404
Рязанцев В.А. 108
Савватимский А.И. 236, 417
Савин В.В. 515
Савина Л.А. 515
Саенко Н.С. 407
Самодурова М.Н. 273
Самойлов В.М. 97, 131, 134, 328, 379
Самусов И.А. 124
Сапрыкин А.И. 411
Сарин С.А. 339
Свечников Н.Ю. 434
Свидунович Н.А. 258
Седанова А.В. 390
Седельникова О.В. 53
Сенченко В.Н. 61
Сенють В.Т. 414
Серебряная Н.Р. 44, 158
Середкин Н.Н. 417
Сигалаев С.К. 533
Сидоров А.А. 521
Сизоненко О.Н. 397
Синебрюхов С.Л. 339
Синяков С.Д. 502, 506
Сиротенко Л.Д. 306, 308
Скворцов И.Ю. 263
Скворцова А.Н. 420
Скокан Е.В. 422
Скрылёва Е.А. 44
Скрыльник П.Г. 424
Скупов К.М. 426
Смирнов А.Н. 278
Смирнов Г.В. 289, 428
Соболева О.А. 432
Соколина Г.А. 434
Соколов А.А. 339
Соколов Е.Г. 437
Соколовский Д.Н. 440
Солдатов А.В. 443
Соловьянчик Л.В. 311
Сорокин Б.П. 343, 444, 538
Сорокин Е.Н. 234, 479
Сорокин О.Ю. 502, 506
Сорокин П.Б. 74, 212, 270, 457, 497
Сосенкин В.Е. 426
Спицын Б.В. 448
Старицин М.В. 420
Стариченко Н.С. 217, 325
Стебелева О.П. 166
Степанов Г.В. 149
Степарева Н.Н. 77, 80, 97
Стороженко П.А. 149
Стояновская А.Д. 450
Строкова Н.Е. 153
Суворова О.Н. 452
Судакова О.М. 91
Судник Л.В. 289
Сульянова Е.А. 502
Суровикин Ю.В. 455, 531
Суханова Е.В. 457
Сырьева А.В. 455
Сысоев В.И. 363
Тамбовцева Ю.А. 153
Тарелкин С.А. 469
Терентьев Д.И. 47
Терентьев С.А. 72, 140, 144
Тимошенко Ю.С. 151
Тимощук Е.И. 131, 328, 379
Титаренко В.В. 459
Титов Д.Д. 495
Титов С.А. 186, 268

Ткачев А.Г. 462, 466
Ткачук В.С. 289
Токсумаков А.Н. 464
Толочко О.В. 420
Толчков Ю.Н. 466
Тонких А.А. 355
Тренихин М.В. 32, 365, 489
Трофимов С.Д. 469
Трощиев С.Ю. 116, 469
Троян И.А. 186, 268
Трусова Е.А. 84, 373, 376
Тюменцев В.А. 472
Убей-Волк Е.Ю. 475
Уваров А.В. 155
Удинцев П.Г. 479
Ульяницкий В.Ю. 531
Уляшев В.В. 481
Урбанович В.С. 258
Урванов С.А. 173, 499
Усеинов А.С. 303
Устинов А.Ю. 339
Фазлитдинова А.Г. 472
Фазылова Г.Ф. 93
Федоров И.А. 285
Федорович С.Д. 108, 155
Федотов А.Н. 388
Филимонов А.С. 331
Филиппова В.П. 483, 487
Филоненко В.П. 186, 489
Фокина Е.О. 91, 93
Фоминский В.Ю. 186
Фомкин А.А. 541
Фролов А.М. 492
Фролова М.Г. 495
Хабибрахманов А.И. 497
Хайруллин Р.Р. 74, 499
Ханов А.М. 306, 308
Хасков М.А. 502, 506
Хлаинг В.З. 42, 509
Хоробрых Ф.С. 511
Хоффман А. 161
Цветников А.К. 339
Цебро В.И. 355
Целуйкин В.Н. 513
Целуйкина Г.В. 513
Чайка В.А. 515
Чеблакова Е.Г. 49, 360
Черненко Д.Н. 360
Черненко Н.М. 360
Черногорова О.П. 287
Чернозатонский Л.А. 137, 210, 518
Чернышева М.Г. 432
Чеченин Н.Г. 87
Чилингаров Н.С. 422
Чичикова Т.О. 166
Чобанян В.А. 533
Чувиков С.В. 521
Чувилин А.Л. 355
Чугунов О.К. 370
Чукашев П.С. 524
Чуков Д.И. 337
Чуркин В.Д. 386, 526
Чуцкова Е.Ю. 300
Шавелкина М.Б. 528
Шайтанов А.Г. 531
Шахов М.А. 278
Шашкеев К.А. 311
Шварцман Я.Ю. 452
Швецов А.А. 49, 77, 80
Шевченко Н.В. 475, 533
Шейндлин М.А. 103, 105, 492, 535
Шестаков А.М. 502, 506
Шешин Е.П. 42, 129, 178, 214, 276, 285, 323, 351, 509
Шиляева Е.А. 537
Шипилов А.Б. 538
Ширгина Н.В. 247
Шичалин О.О. 265
Школин А.В. 541
Школьников Е.И. 101, 192
Шлык Д.Х. 179
Шмелев М.А. 521
Штапенко Э.Ф. 459
Штерцер А.А. 531
Шуйншкалиева Н.С. 513
Шульга Ю.М. 95, 544
Шумакова А.Н. 546
Шумилова Т.Г. 481, 548
Юдин И.Б. 255
Юдина Т.Ф. 192, 550
Ягов В.В. 108
Яковлев В.Ю. 541
Яновский А.С. 28
Япрынцев М.Н. 383
Яровая О.В. 84, 373, 376
Kauppinen E.I. 355
Vancso P. 210