

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

СБОРНИК ТЕЗИСОВ ДОКЛАДОВ

**25 – 28 сентября 2012 года
Московская область, г. Троицк,
Октябрьский проспект, д. 12**

ОРГАНИЗАТОРЫ И СПОНСОРЫ

Министерство образования и науки Российской Федерации

Российский фонд фундаментальных исследований

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

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

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

ЗАО «УНИХИМТЕК»

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

СОСТАВ

Организационного комитета по проведению 8-й Международной конференции «Углерод: фундаментальные проблемы науки, материаловедение, технология»

Председатель Оргкомитета:

БЛАНК
Владимир Давыдович

д.ф.-м.н., Президент Общероссийской общественной организации специалистов в области углерода и углеродных материалов «Углеродное общество», ФГБНУ ТИСНУМ, г. Троицк

Заместитель председателя Оргкомитета:

АВДЕЕВ
Виктор Васильевич

д.х.н., Генеральный секретарь Общероссийской общественной организации специалистов в области углерода и углеродных материалов «Углеродное общество», ЗАО «Унихимтек», г. Москва

Члены Оргкомитета:

АНЦИФЕРОВ
Владимир Никитович

академик РАН, Руководитель Пермского регионального отделения Углеродного общества и член Правления Общероссийской общественной организации специалистов в области углерода и углеродных материалов «Углеродное общество»,
НЦ «Порошковая металлургия», г. Пермь

ВИКУЛИН
Владимир Васильевич

д.т.н., Руководитель Калужского регионального отделения Углеродного общества и член Правления Общероссийской общественной организации специалистов в области углерода и углеродных материалов «Углеродное общество»,
ОАО «ОНПП «Технология», г. Обнинск

- ВИТЯЗЬ
Пётр Александрович
академик НАН Беларуси, г. Минск
- ГОЛУБЕВ
Александр Александрович
к.т.н., член Правления Общероссийской общественной организации специалистов в области углерода и углеродных материалов «Углеродное общество»,
ФГБНУ ТИСНУМ, г. Троицк
- ДУДАКОВ
Валерий Борисович
ОАО «ВНИИАЛМАЗ», г. Москва
- ДУДОЧКИН
Владимир Евгеньевич
Глава г. Троицка
- ЕЛЮТИН
Александр Вячеславович
академик РАН, МИСиС, г. Москва
- КОЙФМАН
Оскар Иосифович
чл.-корр. РАН, ИГХТУ, г. Иваново
- КОСТИКОВ
Валерий Иванович
чл.-корр. РАН, член Правления Общероссийской общественной организации специалистов в области углерода и углеродных материалов «Углеродное общество», МИСиС, г. Москва
- ЛУНИН
Валерий Васильевич
академик РАН, член Правления Общероссийской общественной организации специалистов в области углерода и углеродных материалов «Углеродное общество», Химический факультет МГУ им. М.В. Ломоносова, г. Москва
- НОВИКОВ
Николай Васильевич
академик НАН Украины,
Научно-технологический алмазный концерн «АЛКОН», г. Киев
- САВЧЕНКО
Александр Григорьевич
к.т.н., Департамент приоритетных направлений науки и технологий Минобрнауки России, г. Москва
- ЧОБАНЯН
Владимир Аршалуйсович
академик РАН,
Петровский научный центр, г. Москва

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

Сопредседатели:

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

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

Члены Программного комитета:

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

ДЯДЬКИН д.ф.-м.н., ФГБНУ ТИСНУМ, г. Москва
Александр Петрович

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

КОТОСОНОВ д.ф.-м.н., ОАО «НИИГрафит», г. Москва
Алексей Степанович

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

СОДЕРЖАНИЕ

<u>Андрейков Е.И., Диковинкина Ю.А., Красникова О.В.</u> МОДИФИЦИРОВАНИЕ КАМЕННОУГОЛЬНОГО ПЕКА ГИДРОЛИЗНЫМ ЛИГНИНОМ	24
<u>Артюх А.А., Чернозатонский Л.А., Демин В.А.</u> СТРУКТУРА И СТАБИЛЬНОСТЬ КОМПОЗИТНОЙ СТРУКТУРЫ ИЗ УГЛЕРОДНОЙ НАНОТРУБКИ И ФУЛЛЕРЕНОВ	25
<u>Аскарров Р.Т., Озерова Л.А., Солдатов А.И.</u> РЕГУЛИРОВАНИЕ СЕЛЕКТИВНОСТИ И АДсорбЦИОННОЙ СПОСОБНОСТИ УГЛЕРОДНЫХ МАТЕРИАЛОВ	27
<u>Ахметов А.Н., Терентьев С.А., Бормашов В.С., Трошиев С.Ю., Бланк В.Д.</u> ИССЛЕДОВАНИЕ ФОТОЧУВСТВИТЕЛЬНОСТИ АЛМАЗНОГО ДИОДА ШОТТКИ В ЗАВИСИМОСТИ ОТ ЕГО ДЕФЕКТНО-ПРИМЕСНОГО СОСТАВА	29
<u>Баграмов Р.Х., Дубицкий Г.А., Серебряная Н.Р., Пахомов И.В., Поляков Е.В., Кравчук К.С., Бланк В.Д.</u> ЛУКОВИЧНЫЕ СТРУКТУРЫ, ПОЛУЧЕННЫЕ ИЗ ФУЛЛЕРИТОВ C₆₀, C₇₀ И НАНОАЛМАЗОВ	31
<u>Базалий Г.А., Романко Л.А., Ильницкая Г.Д., Олейник Н.А.</u> ЭЛЕКТРОФИЗИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ МОДИФИЦИРОВАННЫХ УГЛЕРОДНЫХ НАНОТРУБОК	34
<u>Бамборин М.Ю.</u> ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ СТРУКТУРНЫХ И ТЕХНОЛОГИЧЕСКИХ ХАРАКТЕРИСТИК УГЛЕРОДНЫХ КОМПОЗИТОВ НА ФОРМИРОВАНИЕ УРОВНЯ ИХ ТЕПЛОПРОВОДНОСТИ	36
<u>Барбин Н.М., Терентьев Д.И., Алексеев С.Г.</u> МОДЕЛИРОВАНИЕ ПОВЕДЕНИЯ СОЕДИНЕНИЙ ЦЕЗИЯ ПРИ ГОРЕНИИ РАДИОАКТИВНОГО ГРАФИТА	38
<u>Барнаков Ч.Н., Самаров А.В., Сеит-Аблаева С.К., Васенин Н.Т., Ануфриенко В.Ф., Керженцев М.А., Улихин А.С., Матейшина Ю.Г., Уваров Н.Ф., Исмагилов Э.Р.</u> ВЛИЯНИЕ ОДНОМЕРНОЙ ПРОВОДИМОСТИ НАНОПОРИСТОГО УГЛЕРОДНОГО МАТЕРИАЛА НА ОБРАЗОВАНИЕ ДВОЙНОГО ЭЛЕКТРИЧЕСКОГО СЛОЯ	39

<u>Башарин А.Ю., Лысенко И.Ю., Спицын Б.В.</u> ПЕРЕХОД ПЕРЕОХЛАЖДЕННОГО ЖИДКОГО УГЛЕРОДА В МЕТАСТАБИЛЬНЫЙ ТВЕРДЫЙ УГЛЕРОД: ЭКСПЕРИМЕНТ, ТЕРМОДИНАМИКА И МЕХАНИЗМЫ, ПРИМЕНЕНИЕ ДЛЯ ПОЛУЧЕНИЯ АЛМАЗА.....	44
<u>Бейлина Н.Ю.</u> СОЗДАНИЕ КОМПОЗИЦИОННОГО НАПОЛНИТЕЛЯ С НОВЫМИ СВОЙСТВАМИ ДЛЯ КОНСТРУКЦИОННЫХ И ФУНКЦИОНАЛЬНЫХ МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ УГЛЕРОДА.....	50
<u>Белецкий А.Г., Синецына О.В., Григорьева И.Г., Антонов А.А., Яминский И.В.</u> ПИРОЛИТИЧЕСКИЙ ГРАФИТ ДЛЯ НАНОТЕХНОЛОГИЧЕСКИХ ПРИЛОЖЕНИЙ.....	53
<u>Бервено А.В., Бервено В.П., Балыков Д.В., Брюховецкая Л.В.</u> ИССЛЕДОВАНИЕ СОРБЦИОННО-КИНЕТИЧЕСКИХ СВОЙСТВ УГЛЕРОДНЫХ НАНОПОРИСТЫХ СОРБЕНТОВ ИЗ АНТРАЦИТА КУЗБАССА ПО ДАННЫМ ХРОМАТОГРАФИИ И ТЕРМОДЕСОРБОМЕТРИИ.....	55
<u>Бланк Т.Л., Рыжова Н.Б.</u> МОНООКСИД УГЛЕРОДА И ЭКОЛОГИЧЕСКИЕ ЛОВУШКИ.....	59
<u>Бланк В.Д., Голубев А.А., Горбачёв В.А., Дерibas А.А., Дубицкий Г.А., Серебряная Н.Р., Шевченко Н.В.</u> СВОЙСТВА МИКРОКРИСТАЛЛОВ АЛМАЗА ПОЛУЧЕННЫХ ДЕТОНАЦИОННЫМ СИНТЕЗОМ.....	62
<u>Бобенко Н.Г., Егорушкин В.Е., Мельникова Н.В., Пономарев А.В.</u> НИЗКОТЕМПЕРАТУРНОЕ ЭЛЕКТРОСОПРОТИВЛЕНИЕ В УГЛЕРОДНЫХ НАНОТРУБКАХ.....	65
<u>Бормашов В.С., Тарелкин С.А., Кузнецов М.С., Терентьев С.А., Буга С.Г., Голованов А.В., Бланк В.Д.</u> ИССЛЕДОВАНИЕ ЭЛЕКТРОФИЗИЧЕСКИХ СВОЙСТВ СИНТЕТИЧЕСКИХ МОНОКРИСТАЛЛОВ АЛМАЗА ЛЕГИРОВАННЫХ БОРОМ.....	67
<u>Юдина Т.Ф., Братков И.В., Смирнов Н.Н., Ершова Т.В., Бейлина Н.Ю.</u> ВЛИЯНИЕ МЕХАНОХИМИЧЕСКОЙ АКТИВАЦИИ НА СОСТАВ ПОВЕРХНОСТНЫХ ГРУПП УГЛЕГРАФИТОВЫХ МАТЕРИАЛОВ.....	74

<u>Бригаднова Н.С.,</u> Потапова Г.Ф., Давыдов Р.И., Касаткин Э.В., Мангузов А.В., Шульга Ю.М.	
МОДИФИЦИРОВАННЫЕ УГЛЕГРАФИТОВЫЕ ВОЛОКНИСТЫЕ МАТЕРИАЛЫ ДЛЯ ЭЛЕКТРОСИНТЕЗА ПЕРЕКИСИ ВОДОРОДА.....	76
<u>Бубенков И.А.,</u> Кошелев Ю.И., Орехов Т.В., Сорокин О.Ю.	
СПОСОБ ИДЕНТИФИКАЦИИ СТРУКТУРНЫХ СОСТАВЛЯЮЩИХ УГЛЕРОДНЫХ МАТЕРИАЛОВ МЕТОДОМ РЕНТГЕНОСТРУКТУРНОГО АНАЛИЗА.....	78
<u>Бубенков И.А.,</u> Сорокин О.Ю., Кошелев Ю.И., Кондрашенкова Л.А., Котосонов А.С., Селисская Н.В., Чеблакова Е.Г., Полушин Н.И., Степарева Н.Н.	
ОСОБЕННОСТИ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ УГЛЕРОДНЫХ МАТЕРИАЛОВ РАЗЛИЧНОЙ НАДКРИСТАЛЛИТНОЙ СТРУКТУРЫ С РАСПЛАВОМ КРЕМНИЯ.....	80
<u>Бубенков И.А.,</u> Кошелев Ю.И., Орехов Т.В., Чеблакова Е.Г., Кондрашова И.А., Малинина Ю.А.	
ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССА КАРБОНИЗАЦИИ ФЕНОЛФОРМАЛЬДЕГИДНОЙ СМОЛЫ И УГЛЕРОДПОЛИМЕРНЫХ КОМПОЗИЦИЙ НА ЕЕ ОСНОВЕ.....	82
<u>Буйлов Л.Л.,</u> Ботев А.А.	
ВЛИЯНИЕ ПОЛИТИПОВ АЛМАЗА НА ПРОФИЛЬ РЕНТГЕНОГРАММ АЛМАЗОСОДЕРЖАЩИХ ОБРАЗЦОВ.....	84
<u>Буранова Ю.С.,</u> Пережогин И.А., Кульницкий Б.А., Поляков Е.В., Перфилов С.А., Бланк В.Д.	
ЭЛЕКТРОННО-МИКРОСКОПИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ НАНОТРУБОК СОСТАВА БОР-УГЛЕРОД-АЗОТ С Al_2O_3 В КАЧЕСТВЕ НАПОЛНИТЕЛЯ.....	89
<u>Ваганов В.Е.,</u> Орлов В.Ю., Ломакин С.М., Решетняк В.В., Захаров В.Д.	
ПЕРСПЕКТИВЫ СНИЖЕНИЯ ГОРЮЧЕСТИ ПОЛИМЕРОВ (ПЭТФ) МОДИФИЦИРОВАННЫХ УГЛЕРОДНЫМИ НАНОМАТЕРИАЛАМИ.....	91
<u>Витязь П.А.,</u> Звонарев Е.В., Ильющенко А.Ф., Петюшик Е.Е.	
ПЕРСПЕКТИВЫ РАЗВИТИЯ УГЛЕРОДНЫХ И УГЛЕРОДОСОДЕРЖАЩИХ МАТЕРИАЛОВ В РЕСПУБЛИКЕ БЕЛАРУСЬ.....	97
<u>Витязь П.А.,</u> Хейфец М.Л., Сениуть В.Т., Колмаков А.Г.	
СИНТЕЗ ПОЛИКРИСТАЛЛИЧЕСКИХ АЛМАЗНЫХ МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ ДЕТОНАЦИОННЫХ НАНОАЛМАЗОВ.....	103

<u>Высикайло Ф.И.</u>	
ЗАХВАТ ЭЛЕКТРОНОВ В ПОЛЫЕ ПОЛЯРИЗУЮЩИЕСЯ МОЛЕКУЛЫ УГЛЕРОДА В НАНОКОМПОЗИТАХ.....	109
<u>Галкина М.Е., Колпаков А.Я., Поплавский А.И., Кунгурцев М.С., Алейников А.Ю.</u>	
ВЛИЯНИЕ ОТЖИГА НА ВЕЛИЧИНУ ВНУТРЕННИХ НАПРЯЖЕНИЙ В НАНОРАЗМЕРНЫХ УГЛЕРОДНЫХ ПОКРЫТИЯХ, СФОРМИРОВАННЫХ НА КРЕМНИИ.....	118
<u>Гареев А.Р.</u>	
ОЦЕНКА ВОЗМОЖНОСТИ ЗАМЕЩЕНИЯ ДОРОГОСТОЯЩЕГО ПЕРВИЧНОГО СЫРЬЯ ТЕРМОПЛАСТОВ НАПОЛНИТЕЛЯМИ НА ОСНОВЕ ПРОМЫШЛЕННЫХ ОТХОДОВ УГЛЕРОДНЫХ ВОЛОКОН ПРИ ПРОИЗВОДСТВЕ ПОЛИМЕРНЫХ КОМПОЗИЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ СТРОИТЕЛЬНОГО НАЗНАЧЕНИЯ.....	120
<u>Герасимов В.Ф., Журавлёв В.В., Чернобай А.П., Хабаров И.А.</u>	
ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ ТЕМПЕРАТУРЫ СПЕКАНИЯ АКМ НА ПРОЧНОСТЬ ПОРОШКОВ СИНТЕТИЧЕСКИХ И ПРИРОДНЫХ АЛМАЗОВ.....	122
<u>Гоголинский К.В., Беляев Л.В., Ваганов В.Е., Кочаков В.Д., Кравчук К.С., Новиков Н.Д.</u>	
ИССЛЕДОВАНИЕ МЕХАНИЧЕСКИХ СВОЙСТВ ПОКРЫТИЙ НА ОСНОВЕ ЛИНЕЙНО-ЦЕПОЧЕЧНОГО УГЛЕРОДА ДЛЯ МЕДИЦИНСКИХ ПРИМЕНЕНИЙ.....	127
<u>Голованов А.В., Бормашов В.С., Волков А.П., Тарелкин С.А., Буга С.Г., Бланк В.Д.</u>	
РЕАКТИВНОЕ ИОННОЕ ТРАВЛЕНИЕ ПОВЕРХНОСТИ СИНТЕТИЧЕСКОГО МОНОКРИСТАЛЛА АЛМАЗА В ФТОРСОДЕРЖАЩЕЙ ПЛАЗМЕ.....	134
<u>Голубев Е.А.</u>	
ЛОКАЛЬНЫЕ ЭЛЕКТРОПРОВОДЯЩИЕ СВОЙСТВА ШУНГИТОВ КАРЕЛИИ.....	136
<u>Голубков В.В., Нгуен Хыу Ван, Потапова Е.Н., Раков Э.Г.</u>	
ПРИМЕНЕНИЕ УГЛЕРОДНЫХ НАНОМАТЕРИАЛОВ ДЛЯ МОДИФИЦИРОВАНИЯ БЕТОНА.....	138
<u>Гордеев Г.И., Сорокин Б.П., Квашнин Г.М., Теличко А.В., Кузнецов М.С.</u>	
ИССЛЕДОВАНИЯ РАСПРОСТРАНЕНИЯ УПРУГИХ ВОЛН В МОНОКРИСТАЛЛЕ СИНТЕТИЧЕСКОГО АЛМАЗА.....	139

<u>Губин С.П.</u> ХИМИЯ ГРАФЕНА	142
<u>Давыдов С.Ю., Абрамова Н.В., Крюков А.Ю., Нгуен Хыу Ван, Извольский И.М., Соколов В.И., Раков Э.Г.</u> ПИРОЛИТИЧЕСКИЙ СИНТЕЗ И НЕКОТОРЫЕ ПРИМЕНЕНИЯ ГРАФЕНОВЫХ ОБОЛОЧЕК	143
<u>Джатишева Р.Д., Беляева Т.Н., Ткачев А.Г.</u> ПОЛИМЕРНЫЕ КОМПОЗИЦИИ, СОДЕРЖАЩИЕ УГЛЕРОДНЫЙ НАНОСТРУКТУРНЫЙ МАТЕРИАЛ	144
<u>Дмитриев А.В.</u> ИСПОЛЬЗОВАНИЕ ЭЛЕКТРОФИЗИЧЕСКИХ МЕТОДОВ ДЛЯ ХАРАКТЕРИСТИКИ МИКРОСТРУКТУРЫ ИСКУССТВЕННОГО ГРАФИТА	147
<u>Дмитриев А.В., Башарин И.А.</u> ПОВЕРХНОСТЬ РАЗРУШЕНИЯ ГРАФИТОВОЙ РУДЫ	151
<u>Дьячкова Т.П., Ткачев А.Г., Горский С.Ю., Мележик А.В., Аносова И.В.</u> ИССЛЕДОВАНИЕ ЗАКОНОМЕРНОСТЕЙ ПРОЦЕССОВ ФУНКЦИОНАЛИЗАЦИИ И МОДИФИЦИРОВАНИЯ УГЛЕРОДНЫХ НАНОТРУБОК	157
<u>Евдокимов И.А., Бланк В.Д., Пивоваров Г.И., Ваганов В.Е., Решетняк В.В., Перфилов С.А., Кириченко А.Н., Аксененков В.В., Баграмов Р.Х., Татъянин Е.В.</u> ИССЛЕДОВАНИЕ ФИЗИКО-МЕХАНИЧЕСКИХ СВОЙСТВ НАНОСТРУКТУРНЫХ КОМПОЗИЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ СИСТЕМЫ АЛЮМИНИЙ-НАНОУГЛЕРОД	165
<u>Евтухова Т.Е., Романенков В.Е., Петюшик Е.Е.</u> КОМПОЗИЦИОННЫЙ АДсорбЕНТ НА ОСНОВЕ УГЛЕРОДНОГО ВОЛОКНА	172
<u>Ерошкин П.А., Романько В.А., Шешин Е.П.</u> РЕНТГЕНОВСКАЯ ТРУБКА С АВТОКАТОДОМ ИЗ НАНОСТРУКТУРИРОВАННЫХ УГЛЕРОДНЫХ МАТЕРИАЛОВ	175
<u>Ершова Т.В., Юдина Т.Ф., Строгая Г.М., Бейлина Н.Ю., Ваганов В.Е.</u> ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССА ОСАЖДЕНИЯ КОМПОЗИЦИОННЫХ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИХ ПОКРЫТИЙ С ДИСПЕРСНОЙ УГЛЕРОДНОЙ ФАЗОЙ	176

<u>Ехменина И.В., Шешин Е.П.</u> ИССЛЕДОВАНИЯ ХАРАКТЕРИСТИК ИЗЛУЧЕНИЯ АВТОЭМИССИОННЫХ ЛАМП С АВТОКАТОДАМИ ИЗ НАНОСТРУКТУРИРОВАННОГО УГЛЕРОДНОГО МАТЕРИАЛА.....	178
<u>Станкус С.В., Яцук О.С., Жмуриков Е.И., Tecchio L.</u> ИЗМЕРЕНИЕ ТЕПЛОФИЗИЧЕСКИХ ПАРАМЕТРОВ ИСКУССТВЕННЫХ ГРАФИТОВ В ИНТЕРВАЛЕ ТЕМПЕРАТУР 293÷1650 К.....	179
<u>Журавлев В.В., Дудаков В.Б., Герасимов В.Ф.</u> АЛМАЗНЫЙ КОМПОЗИЦИОННЫЙ МАТЕРИАЛ ТИПА ТАКМ – НОВОЕ НАПРАВЛЕНИЕ МАТЕРИАЛОВЕДЕНИЯ.....	180
<u>Забудьков С.Л., Медведева М.В., Мокроусов А.А., Финасов А.И.</u> ПРИМЕНЕНИЕ В ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОМ СИНТЕЗЕ ТЕРМОРАСШИРЯЮЩИХСЯ СОЕДИНЕНИЙ ГРАФИТА ЭЛЕКТРОЛИТОВ НА ОСНОВЕ ГАЛЬВАНИЧЕСКИХ ОТХОДОВ ВМЕСТО РАСТВОРОВ КИСЛОТ.....	182
<u>Замешин А.А., Попов М.Ю., Медведев В.В., Перфилов С.А., Ломакин Р.Л., Буга С.Г., Денисов В.Н., Кириченко А.Н., Скрылева Е.А., Татьянин Е.В., Аксененков В.В., Бланк В.Д.</u> ЭЛЕКТРОПРОВОДНОСТЬ НАНОФРАГМЕНТИРОВАННОГО И МОДИФИЦИРОВАННОГО ФУЛЛЕРЕНОМ АЛЮМИНИЯ.....	184
<u>Земскова Л.А., Войт А.В., Баринов Н.Н.</u> ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ МОДИФИЦИРОВАННЫХ ХИТОЗАНОМ УГЛЕРОДНЫХ ВОЛОКОН.....	191
<u>Земскова Л.А., Артемьянов А.П., Маруневич М.В., Войт А.В., Баринов Н.Н.</u> УГЛЕРОДНЫЕ ВОЛОКНА ДЛЯ АДсорбЦИОННО- КАТАЛИТИЧЕСКОГО УДАЛЕНИЯ ФЕНОЛА ИЗ ВОД.....	193
<u>Знатдинов А.М.</u> НАНОРАЗМЕРНЫЕ ЧАСТИЦЫ ГРАФИТА И ИХ СОЕДИНЕНИЯ.....	195
<u>Зорин Ф.И.</u> О ВЗАИМОСВЯЗИ СТРУКТУРЫ И ПОЧНОСТИ УГЛЕКОМПОЗИТОВ.....	202
<u>Иванова Т.А., Маврин Б.Н.</u> ПЕРВОПРИНЦИПНЫЕ ИСЛЕДОВАНИЯ ВЛИЯНИЯ ПРИМЕСИ АЗОТА НА СТРУКТУРНЫЕ, УПРУГИЕ И КОЛЕБАТЕЛЬНЫЕ СВОЙСТВА АЛМАЗА.....	204

<u>Ивашевская С.Н.</u> , Тумашевич А.А., Кулик Н.В., Воропаев С.А., Саркисян М.А., Янушевич О.О., Галимов Э.М.	
ПРИМЕНЕНИЕ УГЛЕРОДНЫХ НАНОТРУБОК В ИМПЛАНТОЛОГИИ	208
<u>Изделиева И.А.</u> , Богданов А.В., Дьяков В.А., Романова И.П., Синяшин О.Г., Парашук Д.Ю.	
ИНДОЛИНОСОДЕРЖАЩИЕ МЕТАНОФУЛЛЕРЕНА ДЛЯ ПОЛИМЕРНЫХ СОЛНЕЧНЫХ ФОТОЭЛЕМЕНТОВ	215
<u>Изделиева И.А.</u> , Маунг П.М., Труханов В.А., Дьяков В.А., Парашук Д.Ю.	
ОПТИМИЗАЦИЯ ПОЛИМЕР-ФУЛЛЕРЕНОВЫХ СОЛНЕЧНЫХ ФОТОЭЛЕМЕНТОВ	222
<u>Ильющенко А.Ф.</u> , Дзичковский О.А., Коморный А.А., Петров И.В., Смирнов Г.В., Корженевский А.П.	
УДАРНО-ВОЛНОВОЙ СИНТЕЗ И КОНСОЛИДАЦИЯ УЛЬРАДИСПЕРСНЫХ АЛМАЗОВ	224
<u>Ионов С.Г.</u>	
МНОГОФУНКЦИОНАЛЬНЫЕ УГЛЕРОДНЫЕ МАТЕРИАЛЫ НА ОСНОВЕ ИНТЕРКАЛИРОВАННЫХ СОЕДИНЕНИЙ ГРАФИТА: ФУНДАМЕНТАЛЬНЫЕ ПРОБЛЕМЫ, МАТЕРИАЛОВЕДЕНИЕ И ПРОИЗВОДСТВО	235
<u>Калашник А.В.</u> , Ионов С.Г.	
ПОЛУЧЕНИЕ И ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА КОМПОЗИЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ НАНОСЛОИСТЫХ НЕОРГАНИЧЕСКИХ МАТРИЦ	242
<u>Кашкина Л.В.</u> , Стебелева О.П., Петраковская Э.А., Баюков О.А.	
ИССЛЕДОВАНИЕ НАНОПОРИСТОЙ СТРУКТУРЫ И АДсорбЦИОННЫХ СВОЙСТВ УГЛЕРОДНЫХ АДсорбЕНТОВ ИЗ ПРИРОДНОГО И СИНТЕТИЧЕСКОГО ПОЛИМЕРНОГО СЫРЬЯ	244
<u>Квашнин А.Г.</u> , Чернозатонский Л.А., Сорокина Т.П., Сорокин П.Б.	
ТЕОРЕТИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ СВОЙСТВ СВЕРХТОНКИХ АЛМАЗНЫХ ПЛЁНОК	246
<u>Кириченко А.Н.</u> , Асеев А.К., Денисов В.Н., Пережогин И.А., Кульницкий Б.А., Нуждин А.А., Бланк В.Д.	
ПРЯМЫЕ И ОБРАТНЫЕ ФАЗОВЫЕ ПЕРЕХОДЫ «НАНОАЛМАЗ – ЛУКОВИЦЕПОДОБНЫЕ СТРУКТУРЫ»	250

<u>Колмаков А.Г.,</u> Витязь П.А., Хейфец М.Л., Сениуть В.Т. АНАЛИЗ МИНЕРАЛОВ ШУНГИТА НА МИКРО- И МЕЗОСТРУКТУРНЫХ УРОВНЯХ ПОСЛЕ ОБРАБОТКИ В УСЛОВИЯХ ВЫСОКИХ ТЕМПЕРАТУР И ДАВЛЕНИЙ	254
<u>Комаров А.И.,</u> Комарова В.И., Кускова Н.И. НОВЫЙ КОМПОЗИЦИОННЫЙ МАТЕРИАЛ НАНОУГЛЕРОД-КЕРАМИКА	257
<u>Кондрашов С.В.,</u> Мансурова И.А., Чурсова Л.В. ПРИНЦИПЫ МОДИФИКАЦИИ ТЕПЛОСТОЙКИХ ЭПОКСИДНЫХ СВЯЗУЮЩИХ УГЛЕРОДНЫМИ НАНОТРУБКАМИ	264
<u>Котосонов А.С.</u> СООТНОШЕНИЕ МЕЖДУ СТРУКТУРОЙ И ФИЗИЧЕСКИМИ СВОЙСТВАМИ УГЛЕРОДНЫХ МАТЕРИАЛОВ	265
<u>Кошкарлов А.А.,</u> Сошников А.И., Гоголинский К.В., Усеинов А.С. МОДЕЛИРОВАНИЕ ПРОЦЕССОВ ИЗМЕРЕНИЯ МЕХАНИЧЕСКИХ СВОЙСТВ ТОНКИХ УГЛЕРОДНЫХ ПЛЕНОК МЕТОДОМ КОНЕЧНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ	268
<u>Кряжев Ю.Г.,</u> Солодовниченко В.С., Анিকেева И.В. НИЗКОТЕМПЕРАТУРНЫЙ СИНТЕЗ И МОДИФИКАЦИЯ SP²-УГЛЕРОДНЫХ СТРУКТУР С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ПРЕВРАЩЕНИЙ КАРБОЦЕПНЫХ ПЕРХЛОРПОЛИМЕРОВ	269
<u>Кураков Ю.И.,</u> Маликов И.Н., Безуглов А.М. ТЕРМОАНТРАЦИТ В ЗОЛЕ УНОСА ТЭС	275
<u>Кураков Ю.И.,</u> Маликов И.Н., Самофалов В.С. НАНОСТРУКТУРИРОВАННЫЕ СОРБЕНТЫ ПЛАСТА k₂	277
<u>Лагтев А.И.,</u> Полушин Н.И., Елютин А.В., Сорокин М.Н., Ермолаев А.А. СИНТЕЗ АЛМАЗНЫХ ПОРОШКОВ ИЗ ПРИРОДНЫХ УГЛЕРОДСОДЕРЖАЩИХ МАТЕРИАЛОВ	279
<u>Лагтев А.И.,</u> Ножкина А.В., Зайцев А.К., Ермолаев А.А. ВЛИЯНИЕ УСЛОВИЙ СИНТЕЗА ПОЛИКРИСТАЛЛИЧЕСКИХ АЛМАЗОВ НА ОСОБЕННОСТИ ИХ СТРУКТУРНОГО СТРОЕНИЯ	280
<u>Лемеш И.Г.,</u> Денисов В.Н., Мартюшов С.Ю., Поляков С.Н. ЛАБОРАТОРНАЯ АВТОМАТИЗИРОВАННАЯ СИСТЕМА КОНТРОЛЯ СТРУКТУРЫ КРИСТАЛЛОВ АЛМАЗА В РЕЖИМЕ РЕАЛЬНОГО ВРЕМЕНИ	281

<u>Льву Шон Тунг</u> , Нгуен Хьу Ван, Раков Э.Г. СОРБЦИЯ СОЛЕЙ МЕТАЛЛОВ УГЛЕРОДНЫМИ НАНОТРУБКАМИ И ПОЛУЧЕНИЕ КОМПОЗИТОВ	284
<u>Львова Н.А.</u> , Ананьина О.Ю. АДСОРБЦИОННЫЕ СВОЙСТВА ТОПОЛОГИЧЕСКИХ ДЕФЕКТОВ ГРАФЕНА: КВАНТОВО-ХИМИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ	286
<u>Маликов И.Н.</u> , Кураков Ю.И., Головина Е.И., Коновалов Н.П. РЕНТГЕНОФЛУОРЕСЦЕНТНЫЙ АНАЛИЗ ЗОЛЫ УНОСА ГРЭС	289
<u>Мансурова И.А.</u> , Копалина О.Ю., Фомин С.В., Ваганов В.Е., Кондрашов С.В. ВЛИЯНИЕ УГЛЕРОДНЫХ НАНОМАТЕРИАЛОВ НА СТРУКТУРУ И СВОЙСТВА ЭЛАСТОМЕРНЫХ КОМПОЗИЦИЙ НА ОСНОВЕ КАУЧУКОВ ОБЩЕГО И СПЕЦИАЛЬНОГО НАЗНАЧЕНИЯ	291
<u>Мартушов С.Ю.</u> , Кузнецов М.С., Денисов В.Н., Поляков С.Н. ОЦЕНКА СТРУКТУРНОГО СОВЕРШЕНСТВА КРИСТАЛЛОВ АЛМАЗА МЕТОДОМ ТОПОГРАФИИ В БЕЛОМ ИЗЛУЧЕНИИ	292
<u>Маслов А.Л.</u> , Полушин Н.И., Журавлев В.В., Степарева Н.Н., Табачкова Н.Ю. КОМПОЗИЦИОННЫЕ МАТЕРИАЛЫ, УПРОЧНЕННЫЕ НАНОДИСПЕРСНЫМИ АЛМАЗАМИ НА ПРИМЕРЕ ГАЛЬВАНИЧЕСКОЙ СВЯЗКИ АЛМАЗНОГО ИНСТРУМЕНТА	294
<u>Медведева М.В.</u> , Забудьков С.Л., Мокроусов А.А., Финаенов А.И. АНОДНЫЙ СИНТЕЗ ИНТЕРКАЛИРОВАННЫХ СОЕДИНЕНИЙ ГРАФИТА С ВЫСОКОЙ СТЕПЕНЬЮ ТЕРМОРАСЩИРЕНИЯ	297
<u>Москалев И.В.</u> , Кисельков Д.М., Вальцифер В.А., Стрельников В.Н. СИНТЕТИЧЕСКИЕ ПЕКИ ИЗ АНТРАЦЕНОВОЙ ФРАКЦИИ И КОКСЫ НА ИХ ОСНОВЕ	298
<u>Мошников И.А.</u> , Ковалевский В.В. ПРИМЕНЕНИЕ ИСХОДНЫХ И МОДИФИЦИРОВАННЫХ ШУНГИТОВЫХ ПОРОД В РАДИОЭКРАНИРУЮЩИХ КОМПОЗИТНЫХ МАТЕРИАЛАХ	304
<u>Нечаев Ю.С.</u> НЕКОТОРЫЕ АСПЕКТЫ ПРОБЛЕМЫ «ГРАФЕН/ГРАФАН/ВОДОРОД»	306
<u>Николенко Ю.М.</u> , Зиятдинов А.М. РЕНТГЕНОВСКАЯ ФОТОЭЛЕКТРОННАЯ СПЕКТРОСКОПИЯ, ХИМИЧЕСКИЕ СВЯЗИ И СТРУКТУРА КИСЛОРОД- И КИСЛОРОДФТОРСОДЕРЖАЩИХ СОЕДИНЕНИЙ ГРАФИТА	308

<u>Никонова Р.М., Мерзлякова М.А., Мухгалин В.В., Аксенова В.В., Ладьянов В.И.</u> ТЕРМИЧЕСКАЯ СТАБИЛЬНОСТЬ ФУЛЛЕРИТОВ C₆₀	313
<u>Новиков Н.В., Ильницкая Г.Д., Зайцева И.Н., Олейник Н.А.</u> ВЛИЯНИЕ ОДНОРОДНОСТИ ПО ПРОЧНОСТИ И МОРФОМЕТРИЧЕСКИМ ХАРАКТЕРИСТИКАМ НА ИЗНОСОСТОЙКОСТЬ АБРАЗИВНОГО ИНСТРУМЕНТА	319
<u>Ножкина А.В., Костиков В.И., Налетов А.М., Ключев Ю.А., Дудаков В.Б.</u> СТРУКТУРНЫЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ В АЛМАЗАХ ПРИ ТЕРМИЧЕСКИХ ВОЗДЕЙСТВИЯХ	322
<u>Объедков А.М., Домрачев Г.А., Каверин Б.С., Семенов Н.М., Егоров В.А., Кремлев К.В., Кетков С.Ю., Лопатина Т.И., Гусев С.А.</u> МОСVD СИНТЕЗ ГИБРИДНЫХ И КОМПОЗИЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ МНОГОСТЕННЫХ УГЛЕРОДНЫХ НАНОТРУБОК	326
<u>Овсянников Д.А., Попов М.Ю., Буга С.Г., Аксененков В.В., Кириченко А.Н., Ломакин Р.Л., Тарелкин С.А., Татьянан Е.В., Бланк В.Д.</u> ВЛИЯНИЕ НАНОФРАГМЕНТИРОВАНИЯ И МОДИФИКАЦИИ ФУЛЛЕРЕНОМ ГЕРМАНИЯ НА ТРАНСПОРТНЫЕ СВОЙСТВА НАНОКОМПОЗИТА Ge-C₆₀	336
<u>Островец А.П., Полушин Н.И., Ермилов А.Г.</u> ИССЛЕДОВАНИЕ МОРФОЛОГИИ НИКЕЛЕВОГО ПОКРЫТИЯ НА ПОЛИКРИСТАЛЛИЧЕСКИХ СВЕРХТВЕРДЫХ МАТЕРИАЛАХ	339
<u>Пак Д.Ю., Захаров В.Д., Ваганов В.Е., Шапранов В.В.</u> ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОЕ ДИСПЕРГИРОВАНИЕ	340
<u>Пак Мун, Ли Зин Эн</u> РАЗРАБОТКА МАТЕРИАЛА ДЛЯ КОНТАКТНЫХ КОЛЕЦ ВЫСОКОСКОРОСТНЫХ ТУРБОГЕНЕРАТОРОВ	342
<u>Пеньков И.А., Проценко А.К., Малютин Г.В., Клевицкий Б.Г.</u> МНОГОМЕРНОАРМИРОВАННЫЕ УГЛЕРОД-УГЛЕРОДНЫЕ КОМПОЗИЦИОННЫЕ МАТЕРИАЛЫ. СОВЕРШЕНСТВОВАНИЕ ТЕХНОЛОГИИ ИХ ПРОИЗВОДСТВА НА ОСНОВЕ ИСПОЛЬЗОВАНИЯ СОВРЕМЕННОГО ГАЗОСТАТИЧЕСКОГО ОБОРУДОВАНИЯ	352
<u>Перельман В.Е., Губенко Л.А.</u> НОВОЕ В ТЕХНОЛОГИИ ПОЛУЧЕНИЯ ВЫСОКОДИСПЕРСНЫХ ГРАФИТОВ	354

<u>Петрунин С.Ю., Ваганов В.Е., Закревская Л.В.</u> ВЛИЯНИЕ МНОГОСЛОЙНЫХ УГЛЕРОДНЫХ НАНОТРУБОК НА МЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА И СТРУКТУРУ ЯЧЕИСТОГО БЕТОНА.....	358
<u>Ильющенко А.Ф., Петюшик Е.Е., Прохоров О.А., Дробыш А.А.</u> ИЗМЕНЕНИЕ СТРУКТУРНЫХ ХАРАКТЕРИСТИК ЗАГОТОВОК НА ОСНОВЕ УГЛЕРОДНОЙ НИТИ «УРАЛ» ПРИ ПРОПИТКЕ/ПИРОЛИЗЕ ПЕКОВОГО ПРЕКУРСОРА.....	360
<u>Полушин Н.И., Кучина И.Ю., Степарева Н.Н.</u> ИССЛЕДОВАНИЕ ГРАФИТИЗАЦИИ АЛМАЗА ПРЯМЫМ МЕТОДОМ ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНОЙ ДИФРАКТОМЕТРИИ.....	362
<u>Поплавский А.И., Колпаков А.Я., Галкина М.Е., Ковалева М.Г., Суджанская И.В., Кунгурцев М.С.</u> ВЛИЯНИЕ ОТЖИГА НА КОМПЛЕКС СВОЙСТВ УГЛЕРОДНЫХ ПОКРЫТИЙ, ПОЛУЧАЕМЫХ ИМПУЛЬСНЫМ ВАКУУМНО-ДУГОВЫМ МЕТОДОМ.....	366
<u>Попов М.Ю., Бланк В.Д.</u> МЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА МАТЕРИАЛОВ, ОБРАЗОВАННЫХ КОВАЛЕНТНО СВЯЗАННЫМИ АТОМАМИ УГЛЕРОДА.....	371
<u>Попова В.А., Попова Н.А., Шека Е.Ф.</u> ВЛИЯНИЕ ВОДОРОДА НА МЕХАНОХИМИЧЕСКУЮ РЕАКЦИЮ РАЗРУШЕНИЯ ГРАФЕНА.....	378
<u>Попова Н.А., Шека Е.Ф.</u> АДСОРБЦИЯ МАЛЫХ ХИМИЧЕСКИХ ГРУПП И ОДНОАТОМНЫХ ГАЗОВ НА ГРАФЕНЕ.....	382
<u>Проценко А.К., Колесников С.А.</u> ОКИСЛЕНИЕ УГЛЕРОДНЫХ МАТЕРИАЛОВ В ДИФфуЗИОННОЙ ОБЛАСТИ.....	387
<u>Пятов А.А., Соловьев В.В.</u> МЕТРОЛОГИЧЕСКОЕ ОБЕСПЕЧЕНИЕ И СТАНДАРТИЗАЦИЯ В ОБЛАСТИ НАУЧНЫХ ИССЛЕДОВАНИЙ СВЕРХТВЕРДЫХ И НОВЫХ УГЛЕРОДНЫХ МАТЕРИАЛОВ.....	391
<u>Романова И.П., Юсупова Г.Г., Шайхутдтнова Г.Р., Валитов М.И., Богданов А.В., Миронов В.Ф., Яхваров Д.Г., Парашук Д.Ю., Сияшин О.Г.</u> ИНДОЛИНОНОЗАМЕЩЕННЫЕ МЕТАНОФУЛЛЕРЕНЫ КАК КОМПОНЕНТЫ ФОТОАКТИВНЫХ СЛОЕВ СОЛНЕЧНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ.....	395

<u>Рудь А.Д.</u> , Кускова Н.И., Богуславский Л.З., Кирьян И.М., Зелинская Г.М., Кириченко А.Н., Денисов В.Н.	
СТРУКТУРНО-ЭНЕРГЕТИЧЕСКИЕ АСПЕКТЫ СИНТЕЗА УГЛЕРОДНЫХ НАНОМАТЕРИАЛОВ ВЫСОКОВОЛЬТНЫМИ ЭЛЕКТРОРАЗРЯДНЫМИ МЕТОДАМИ.....	401
<u>Сабанов В.Х.</u>	
РАЗРАБОТКА СИНТЕТИЧЕСКОГО ПОДХОДА К ПОЛУЧЕНИЮ ОДНОЦЕПОЧЕЧНОГО СОПРЯЖЕННОГО МАКРОЦИКЛА КАК МАТРИЦЫ ДЛЯ ФОРМИРОВАНИЯ УГЛЕРОДНЫХ НАНОТРУБОК.....	409
<u>Савватимский А.И.</u>	
ОСОБЕННОСТИ ИМПУЛЬСНОГО НАГРЕВА ГРАФИТА РАЗЛИЧНЫХ МАРОК И ВОЗМОЖНОСТИ ПОЛУЧЕНИЯ ЖИДКОЙ ФАЗЫ УГЛЕРОДА.....	411
<u>Садовой В.Ю.</u> , Терентьев С.А., Волков А.П.	
ИССЛЕДОВАНИЕ АВТОЭМИССИОННЫХ СВОЙСТВ КАТОДОВ НА ОСНОВЕ ПОЛУПРОВОДНИКОВОГО АЛМАЗА ТИПА ПЬ.....	420
<u>Саенко Н.С.</u> , Зиятдинов А.М.	
ОЦЕНКА РАЗМЕРОВ НАНОЧАСТИЦ ГРАФИТА ИЗ СПЕКТРОВ РЕНТГЕНОВСКОЙ ДИФРАКЦИИ АКТИВИРОВАННЫХ УГЛЕРОДНЫХ ВОЛОКОН БЕЗ ИСПОЛЬЗОВАНИЯ ФОРМУЛЫ ШЕРРЕРА.....	422
<u>Самойлов В.М.</u> , Породинский И.А.	
СОВРЕМЕННЫЕ РАДИАЦИОННОСТОЙКИЕ И ЖАРОСТОЙКИЕ КАРБИДКРЕМНИЕВЫЕ МАТЕРИАЛЫ: COMPOSITES VERSUS CERAMICS.....	428
<u>Седловец Д.М.</u> , Редькин А.Н., Корепанов В.И., Бондаренко Г.В.	
ГАЗОФАЗНОЕ ОСАЖДЕНИЕ ТОНКИХ УГЛЕРОДНЫХ ПЛЕНОК ИЗ ВОДНО-СПИРТОВЫХ СМЕСЕЙ.....	433
<u>Семёнов А.Н.</u> , Кульницкий Б.А., Пережогин И.А., Поляков Е.В., Бланк В.Д.	
ИССЛЕДОВАНИЕ ВНС-НАНОТРУБОК ПОЛИГОНАЛЬНОГО СЕЧЕНИЯ С Al_2O_3 В КАЧЕСТВЕ НАПОЛНИТЕЛЯ.....	438
<u>Сидоров О.Ф.</u> , Аверина Н.Ю., Первова М.Г.	
ДИНАМИКА ВЫДЕЛЕНИЯ КАНЦЕРОГЕННЫХ УГЛЕВОДОРОДОВ В ПРОЦЕССЕ КАРБОНИЗАЦИИ КАМЕННОУГОЛЬНЫХ ПЕКОВ И ИХ КОМПОЗИЦИЙ.....	441

<u>Скокан Е.В., Шульга Ю.М., Троянов С.И., Мартыненко В.М., Баскаков С.А., Анохин Е.М., Максимычев А.В.</u>	
СТРОЕНИЕ И СВОЙСТВА ФУЛЛЕРИТА C₆₀ ИНТЕРКАЛЛИРОВАННОГО SN₄	443
<u>Скорюпин Е.С., Сазонова Е.А., Олонцев В.Ф., Ермилов А.С.</u>	
ТЕХНОЛОГИЯ ПОЛУЧЕНИЯ УГОЛЬНО-ПОЛИМЕРНЫХ КОМПОЗИЦИЙ ДЛЯ СИСТЕМ ОЧИСТКИ ВОЗДУХА	445
<u>Сладкова Т.А.</u>	
ИНФОРМАЦИЯ ОБ ИСТОРИИ ОРГАНИЗАЦИИ И ДЕЯТЕЛЬНОСТИ «СЛАДКОВСКИХ ЧТЕНИЙ»	448
<u>Смовж Д.В., Новопашин С.А.</u>	
ЭЛЕКТРОДУГОВОЙ СИНТЕЗ НАНОСТРУКТУРИРОВАННОГО УГЛЕРОДА ИЗ МЕТАНА	451
<u>Соколова Г.А., Денисов С.А.</u>	
ЭЛЕКТРОПРОВОДНОСТЬ И ДИЭЛЕКТРИЧЕСКАЯ ПРОНИЦАЕМОСТЬ СИСТЕМЫ НАНОАЛМАЗ– АДСОРБИРОВАННАЯ ВОДА ВБЛИЗИ ПЕРКОЛЯЦИОННОГО ПОРОГА	456
<u>Шульженко А.А., Соколов А.Н., Гаргин В.Г., Ткач В.Н., Лошак М.Г., Александрова Л.И.</u>	
ВЛИЯНИЕ УСЛОВИЙ КРИСТАЛЛИЗАЦИИ АЛМАЗА В СИСТЕМЕ КАРБИД БОРА–УГЛЕРОДСОДЕРЖАЩЕЕ ВЕЩЕСТВО НА СОДЕРЖАНИЕ В НЕМ ПРИМЕСИ БОРА	458
<u>Сорокин Е.Н., Полушин Н.И., Елютин А.В.</u>	
ИЗУЧЕНИЕ ВОПРОСОВ СПЕКАНИЯ УЛЬТРАДИСПЕРСНЫХ ДЕТОНАЦИОННЫХ АЛМАЗОВ С МЕТАЛЛИЧЕСКИМИ СВЯЗКАМИ	463
<u>Сорокин М.Н., Полушин Н.И., Елютин А.В., Лаптев А.И., Степарева Н.Н.</u>	
ИССЛЕДОВАНИЕ ХИМИЧЕСКОГО ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ АЛМАЗОВ И КОМПОНЕНТОВ СВЯЗКИ В ПРОЦЕССЕ ИЗГОТОВЛЕНИЯ АЛМАЗНОГО КАМНЕРЕЖУЩЕГО ИНСТРУМЕНТА	464
<u>Сорокин О.Ю., Бубненко И.А., Кошелев Ю.И., Чеблакова Е.Г., Кондрашова И.А., Мостовой Г.Е.</u>	
СРАВНИТЕЛЬНЫЙ АНАЛИЗ СИЛИЦИРОВАННЫХ ГРАФИТОВ НОВОГО ПОКОЛЕНИЯ С ЗАРУБЕЖНЫМИ АНАЛОГАМИ	466
<u>Спицын Б.В., Фомкин А.А., Цивадзе А.Ю.</u>	
НАНОРАЗМЕРНЫЙ И НАНОСТРУКТУРИРОВАННЫЙ УГЛЕРОД В АЛЬТЕРНАТИВНОЙ ЭНЕРГЕТИКЕ	468

<u>Степашкин А.А.</u> , Горшенков М.В., Чуков Д.И., Чердынцев В.В., Калошкин С.Д. ИССЛЕДОВАНИЕ СТРУКТУРЫ ПОВЕРХНОСТИ МОДИФИЦИРОВАННЫХ УГЛЕРОДНЫХ ВОЛОКОН МЕТОДОМ СКАНИРУЮЩЕЙ ЭЛЕКТРОННОЙ МИКРОСКОПИИ.....	475
<u>Степашкин А.А.</u> , Чердынцев В.В., Кузнецов Д.В., Ильиных И.Н., Мазов И.А., Кузнецов В.Л. ТЕПЛОФИЗИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ ПОЛИМЕРМАТРИЧНЫХ КОМПОЗИЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ НАПОЛНЕННЫХ УГЛЕРОДНЫМИ ВОЛОКНАМИ И НАНОТРУБКАМИ.....	477
<u>Суздальцев С.Ю.</u> , Маркин А.В., Нефедов Д.В., Филимонов Ю.А. АНИЗОТРОПНЫЙ РОСТ АЛМАЗОГРАФИТОВОГО КОМПОЗИТНОГО МАТЕРИАЛА В СВЧ ПЛАЗМЕ НИЗКОГО ДАВЛЕНИЯ.....	480
<u>Таль А.А.</u> , Хмельницкий Р.А., Дравин В.А., Латушко М.И., Хомич А.А., Хомич А.В., Трушин А.С., Алексеев А.А., Терентьев С.А. ВСПУХАНИЕ И АМОРФИЗАЦИЯ АЛМАЗА ПРИ ИОННОЙ ИМПЛАНТАЦИИ.....	485
<u>Тарелкин С.А.</u> , Буга С.Г., Бормашов В.С., Кириченко А.Н., Бланк В.Д., Мартюшов С.Ю., Зиненко В.И. ЛЕГИРОВАНИЕ СИНТЕТИЧЕСКОГО МОНОКРИСТАЛЛА АЛМАЗА ИОННОЙ ИМПЛАНТАЦИЕЙ КИСЛОРОДА.....	487
<u>Титова Н.В.</u> РАЗРАБОТКА КЛЕЕ-МЕХАНИЧЕСКИХ СПОСОБОВ СОЕДИНЕНИЯ ФРАГМЕНТОВ КОНСТРУКЦИЙ ИЗ УГЛЕРОД-УГЛЕРОДНЫХ КОМПОЗИЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ.....	489
<u>Торощина Н.В.</u> , Кузнецов В.П., Компан М.Е., Кривченко В.А., Качанова А.В., Смирнов Г.О. ЁМКОСТНЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ ГРАФЕНОВЫХ ЭЛЕКТРОДОВ ДЛЯ ТВЁРДОТЕЛЬНЫХ ИОНИСТОРОВ.....	490
<u>Торсунов М.Ф.</u> , Нилогов В.О. СТРУКТУРА И ФАЗОВЫЙ СОСТАВ ПОРОШКОВЫХ КОМПОЗИЦИЙ НА ОСНОВЕ ЖЕЛЕЗА, ЛЕГИРОВАННЫХ РАЗНЫМИ ФОРМАМИ УГЛЕРОДА.....	492
<u>Тюменцев В.А.</u> , Фазлитдинова А.Г., Чуриков В.В., Дождиков Д.В. ТОНКАЯ СТРУКТУРА ПОЛИАКРИЛОНИТРИЛЬНЫХ И УГЛЕРОДНЫХ НИТЕЙ.....	494

<u>Урбанович В.С., Куис Д.В., Окатова Г.П., Свидуневич Н.А., Ойченко В.М., Баран Л.В.</u>	
ВЛИЯНИЕ УСЛОВИЙ ТЕРМОБАРИЧЕСКОЙ ОБРАБОТКИ НАНОУГЛЕРОДА ПОД ВЫСОКИМ ДАВЛЕНИЕМ НА ОБРАЗОВАНИЕ И ТОНКУЮ СТРУКТУРУ СВЕРХТВЕРДОЙ ФАЗЫ.....	500
<u>Урванов С.А., Хасков М.А., Альшевский Ю.Л., Караева А.Р., Мордкович В.Э., Черненко Д.Н., Черненко Н.М., Бейлина Н.Ю.</u>	
КОМБИНИРОВАННЫЕ УГЛЕРОДНЫЕ НИТИ С ПРИМЕНЕНИЕМ ФУЛЛЕРЕНОВ И ДЛИННОМЕРНЫХ НАНОТРУБОК.....	511
<u>Урванов С.А., Бланк В.Д., Альшевский Ю.Л., Казёнов Н.В., Батов Д.В., Кульницкий Б.А., Иванов Л.А.</u>	
ПОЛУЧЕНИЕ БЕСКАРКАСНЫХ ДЛИННЫХ ЗАМКНУТЫХ ЦИЛИНДРОВ, ОБРАЗОВАННЫХ ПРИ РОСТЕ ПЛЁНОК, СОСТОЯЩИХ ИЗ МНОГОСЛОЙНЫХ И ОДНОСЛОЙНЫХ УГЛЕРОДНЫХ НАНОТРУБОК.....	516
<u>Усеинов А.С., Кравчук К.С., Кенигфест А.М., Кулаков В.В., Малахо А.П.</u>	
ИССЛЕДОВАНИЕ ФРИКЦИОННЫХ УГЛЕРОД-УГЛЕРОДНЫХ МАТЕРИАЛОВ МЕТОДАМИ НАНОИНДЕНТИРОВАНИЯ И СКАНИРУЮЩЕЙ ЗОНДОВОЙ МИКРОСКОПИИ.....	518
<u>Фёдоров В.Е., Макотченко В.Г., Грайфер Е.Д., Наумов Н.Г., Боронин А.И., Кибис Л.С., Стоккус О.А., Зайковский В.И.</u>	
МУЛЬТИСЛОЙНЫЙ ФТОРИРОВАННЫЙ ГРАФЕН.....	525
<u>Федотова О.Ю., Татаринов В.Ф., Золкин П.И.</u>	
ВОЗМОЖНОСТИ ПРИМЕНЕНИЯ УГЛЕРОДНЫХ МАТЕРИАЛОВ ДЛЯ ЭНДОПРОТЕЗИРОВАНИЯ В ВЕТЕРИНАРНОЙ МЕДИЦИНЕ.....	530
<u>Филичева Ю.А., Квашнин А.Г., Сорокина Т.П., Сорокин П.Б.</u>	
СТРУКТУРА И СВОЙСТВА НОВЫХ АЛЛОТРОПНЫХ ФОРМ УГЛЕРОДА.....	533
<u>Финаинов А.И., Медведева М.В., Забудьков С.Л., Кольченко А.С.</u>	
ПОЛУЧЕНИЕ ТЕРМОРАСШИРЕННЫХ ГРАФИТОВ С ПОВЫШЕННОЙ УДЕЛЬНОЙ ПОВЕРХНОСТЬЮ.....	534
<u>Фролов А.В., Дыскина Б.Ш.</u>	
ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ УГЛЕРОДНОЙ ПОВЕРХНОСТИ НА СИНТЕЗ ФЕНОЛФОРМАЛЬДЕГИДНОЙ СМОЛЫ.....	535
<u>Хаврель П.А., Иоффе И.Н., Скокан Е.В., Чернухина А.А.</u>	
КВАНТОВО-ХИМИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ ПЕРФТОРАЛКИЛЬНЫХ ПРОИЗВОДНЫХ ОДНОСТЕННЫХ УГЛЕРОДНЫХ НАНОТРУБОК.....	538

<u>Хахимов Р.Р.</u> , Бервено В.П., Толмачева Т.В. РЕОЛОГИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА КАМЕННОУГОЛЬНЫХ ПЕКОВ, МОДИФИЦИРОВАННЫХ УГЛЕРОДНЫМИ НАНОТРУБКАМИ	539
<u>Харламова М.В.</u> , Елисеев А.А., Яшина Л.В., Лукашин А.В., Третьяков Ю.Д. СИНТЕЗ И ИССЛЕДОВАНИЕ ЭЛЕКТРОННОЙ СТРУКТУРЫ НАНОКОМПОЗИТОВ НА ОСНОВЕ ОДНОСТЕННЫХ УГЛЕРОДНЫХ НАНОТРУБОК, ЗАПОЛНЕННЫХ ГАЛОГЕНИДАМИ НИКЕЛЯ	543
<u>Хасков М.А.</u> , Караева А.Р., Мордкович В.Э. ПЕРСПЕКТИВЫ ПОЛУЧЕНИЯ ВОЛОКОН НА ОСНОВЕ УГЛЕРОДНЫХ НАНОТРУБОК	551
<u>Хасков М.А.</u> , Кульницкий Б.А., Иванов Л.А., Пережогин И.А., Денисов В.Н., Кириченко А.Н., Мордкович В.Э. ФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА И ТЕРМИЧЕСКАЯ УСТОЙЧИВОСТЬ ВОЛОКНИСТНОГО ДЕПОЗИТА НА ОСНОВЕ УГЛЕРОДНЫХ НАНОТРУБОК	558
<u>Хмельницкий Р.А.</u> , Гиппиус А.А. МЕХАНИЗМ ПОВЕРХНОСТНОЙ ГРАФИТИЗАЦИИ АЛМАЗА	561
<u>Хомич А.А.</u> , Власов И.И., Ральченко В.Г., Хомич А.В., Хмельницкий Р.А., Карькин А.Е., Заведеев Е.В., Конов В.И. НОВЫЕ РАДИАЦИОННЫЕ ДЕФЕКТЫ В СVD АЛМАЗАХ	568
<u>Чернова А.П.</u> , Пташкин Н.С., Сарин В.А., Захарко О., Главатский И., Гоффманн Й.-У., Винс В.Г. НЕЙТРОНОДИФРАКЦИОННОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ КАЧЕСТВА АЛМАЗОВ РАЗНЫХ ТИПОВ	571
<u>Чесноков В.В.</u> , Чичкань А.С., Пармон В.Н. КАТАЛИТИЧЕСКИЙ СИНТЕЗ УГЛЕРОДНЫХ НАНОТРУБОК И МЕТОД ИХ ВВЕДЕНИЯ В АЛЮМОСИЛИКАТНУЮ МАТРИЦУ	575
<u>Чичкань А.С.</u> , Чесноков В.В., Пармон В.Н. ПРИМЕНЕНИЕ УГЛЕРОДНЫХ НАНОТРУБОК В ТЕХНОЛОГИИ СОЗДАНИЯ КЕРАМИЧЕСКИХ ФИЛЬТРОВ: СПОСОБ ПОЛУЧЕНИЯ И ИССЛЕДОВАНИЕ СВОЙСТВ МАТЕРИАЛА	581
<u>Чуков Д.И.</u> , Степашкин А.А., Чердынцев В.В., Калошкин С.Д. ИССЛЕДОВАНИЕ СТРУКТУРЫ И СВОЙСТВ КОМПОЗИЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ СВМПЭ, АРМИРОВАННЫХ УГЛЕРОДНЫМИ ВОЛОКНАМИ	583

<u>Чуков Д.И.</u> , Степашкин А.А., Чердынцев В.В., Калошкин С.Д. ВЛИЯНИЕ МЕТОДОВ МОДИФИКАЦИИ ПОВЕРХНОСТИ НА СТРУКТУРУ И СВОЙСТВА УГЛЕРОДНЫХ ВОЛОКОН	584
<u>Шаронов И.А.</u> , Разяпов Э.Р., Самойлов В.М., Фаломейкин Ю.А., Бучнев Л.М., Породинский И.А., Николаева А.С., Данилов Е.А. ПРОВОДЯЩАЯ КОРУНД-УГЛЕРОДНАЯ КЕРАМИКА, СОДЕРЖАЩАЯ УГЛЕРОДНЫЕ НАПОЛНИТЕЛИ РАЗНЫХ ТИПОВ	586
<u>Шумилова Т.Г.</u> , Исаенко С.И., Майер Е. МОНОКРИСТАЛЛИЧЕСКИЙ ЛОНСДЕЙЛИТ (ГЕКСАГОНАЛЬНЫЙ АЛМАЗ) И ВОЗМОЖНЫЙ МЕХАНИЗМ ЕГО ФОРМИРОВАНИЯ	590
<u>Юдина Т.Ф.</u> , <u>Щенников Д.В.</u> , Ершова Т.В., Бейлина Н.Ю. ИССЛЕДОВАНИЕ ВОЗМОЖНОСТИ ОКИСЛЕНИЯ ИСКУССТВЕННОГО ГРАФИТА АГ-1500	593
<u>Юдина Т.Ф.</u> , Строгая Г.М., Ершова Т.В., Бейлина Н.Ю. ХИМИЧЕСКОЕ НИКЕЛИРОВАНИЕ СИНТЕТИЧЕСКИХ АЛМАЗОВ	596
<u>Якемсева М.В.</u> , Усольцева Н.В. ВЛИЯНИЕ МНОГОСТЕННЫХ УГЛЕРОДНЫХ НАНОТРУБОК НА ФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ПОЛИЭТИЛЕНОВЫХ ПЛЕНОК	598
<u>Ярцев Д.В.</u> ГАЗОПРОНИЦАЕМОСТЬ КОМПОЗИЦИОННОГО МАТЕРИАЛА НА ОСНОВЕ УГЛЕРОДНОЙ ТКАНИ, ПОЛУЧЕННОГО ПО ТЕХНОЛОГИИ ИЗОСТАТИЧЕСКОЙ КАРБОНИЗАЦИИ	601

МОДИФИЦИРОВАНИЕ КАМЕННОУГОЛЬНОГО ПЕКА ГИДРОЛИЗНЫМ ЛИГНИНОМ

Андрейков Е.И.^{1,2}, Диковинкина Ю.А.¹, Красникова О.В.¹

¹ФГБУН Институт органического синтеза им. И.Я. Пастовского УрО РАН,
г. Екатеринбург, Россия;

²ОАО ВУХИН, г. Екатеринбург, Россия;

e-mail: cc@ios.uran.ru

Модифицирование каменноугольного пека путем термообработки с веществами, при термической деструкции которых образуются реакционноспособные соединения, позволяет в значительной мере изменять характеристики этого промышленного прекурсора углеродных материалов. Исследованы свойства модифицированных пеков, полученных термообработкой смесей каменноугольного пека с гидролизным лигнином.

При смешении с жидким каменноугольным пеком при 180 °С весь лигнин остается в нерастворимом состоянии по отношению к хинолину и толуолу. По данным оптической микроскопии после термообработки смеси при 320 °С, в отличие от термообработки при 180 °С, в пеке не наблюдается твердых частиц лигнина. Добавленный лигнин в количестве 65÷80 % переходит в модифицированный пек, в основном, в виде соединений, растворимых в хинолине, оставшаяся часть выделяется в виде жидких и газообразных продуктов. Изучено влияние количества добавки, температуры и времени термообработки смесей на изменение температуры размягчения (T_p), содержания нерастворимых в хинолине (α_1) и толуоле (α) веществ, выхода летучих веществ (V^{daf}) и коксового остатка модифицированных пеков. Модифицированные пеки имеют повышенные значения температуры размягчения, содержания нерастворимых в хинолине и толуоле веществ, и коксового остатка (табл.).

Показаны существенные различия в выходе и структуре коксов, полученных карбонизацией смесей каменноугольного пека с лигнином и пеков, модифицированных термообработкой с лигнином в интервале температур 320÷380 °С. Выход кокса из модифицированных пеков выше аддитивного и, по данным термогравиметрического анализа, составляет при 800 °С из исходного каменноугольного пека

31 %, из смеси каменноугольный пек:лигнин = 100:15 без термообработки – 40 %, после термообработки при 350 °С – 46 % масс. При карбонизации при 440 °С модифицированных пеков, по сравнению со смесевыми пеками без термообработки, образуются крупные мезофазные частицы, которые при повышении температуры коксования до 800 °С дают более анизотропный кокс.

Модифицированные пеки, полученные термообработкой с гидролизным лигнином, представляют интерес для опробования в качестве прекурсоров для получения различных углеродных материалов.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ: проект № 08-08-00260-а.

Характеристики пеков по ГОСТ 10200

Таблица

Сырье и условия термообработки	T_p , °С	α , %	α_1 , %	V^{daf} , %
КП исходный	67	19,4	2,9	60,5
КП : Л = 100 : 15 180 °С	72	–	16,7	58,1
КП : Л = 100 : 15 320 °С, 1 ч	106	33,6	6,8	54,5
КП : Л = 100 : 30 320 °С, 3 ч	150	45,8	13,6	42,6
КП : Л = 100 : 15 350 °С, 2 ч	114	39,5	11,4	52,9
КП : Л = 100 : 30 350 °С, 2 ч	160	63,3	22,2	48,6

Примечание: КП – каменноугольный пек; Л – гидролизный лигнин.

СТРУКТУРА И СТАБИЛЬНОСТЬ КОМПОЗИТНОЙ СТРУКТУРЫ ИЗ УГЛЕРОДНОЙ НАНОТРУБКИ И ФУЛЛЕРЕНОВ

Артюх А.А., Чернозатонский Л.А., Демин В.А.

ФГБУН Институт биохимической физики им. Н.М. Эмануэля РАН,
г. Москва, Россия,
e-mail: anastasiia2000@mail.ru

В работе предложен новый тип соединения УНТ-фуллерен (рис.), так называемая «шуба», стоящая из плотно упакованных фуллеренов, покрывающих УНТ. Аналогами может служить покрытие УНТ молекулами ДНК [1]. Жесткая, хорошо проводящая УНТ идеально подходит как «столп» хиральной системы. Известно, что графеновые наноленты легко оборачивают вокруг УНТ [2]. Плотнупакованная молекулярная система УНТ- C_{60} может быть получена путем «обмакивания» УНТ в растворе фуллеренов. Упаковка может быть классифицирована подобно гексагональной классификации УНТ [3] (в случае угла закрутки 60°) или квадратной для SiO_2 нанотруб [4] (в случае угла 90°).

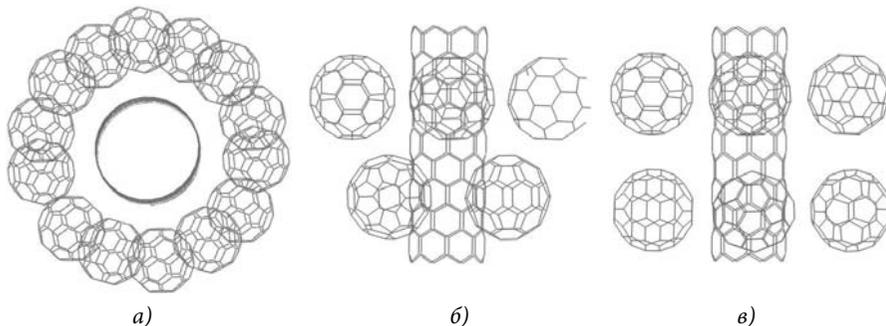


Рис. УНТ(14,0) в окружении семи молекул C_{60} , вид сверху (а); УНТ(10,0) в окружении фуллеренов: гексагональное (б) и квадратное (в) покрытие, вид сбоку

Плотное покрытие, которое похожее на початок кукурузы, может быть сформировано на любой нанотрубке в независимости от ее диаметра и хиральности. Данная структура является устойчивой и энергетически выгодной. Энергия связывания оценивалась по следующей формуле:

$$E = \frac{(E_{\text{стр}} - E_{\text{НТ}} - n_{\text{фул}} \cdot E_{\text{фул}})}{N_{\text{атомов}}},$$

где $E_{\text{стр}}$ – энергия структуры; $E_{\text{НТ}}$ – энергия НТ; $n_{\text{фул}}$ – количество фуллеренов в структуре; $E_{\text{фул}}$ – энергия одной молекулы C_{60} ; $N_{\text{атомов}}$ – количество атомов структуры.

Полученные энергетические выгоды приведены в таблице. Показано, что гексагональная укладка фуллеренов относительно друг друга является наиболее энергетически выгодной по сравнению с квадратной.

Таблица

Энергетические выгоды молекулярно связанных структур

Структура	Энергетическая выгода на 1 атом, эВ
Фуллерит (элементарная ячейка)	0,113
УНТ(7,0) + FT (5,0) box	0,060
УНТ(7,0) + FT (5,0) gex	0,079
УНТ(14,0) + FT (7,0) gex	0,084
УНТ(16,16) + FT (7,0) gex	0,087
УНТ(10,0) + FT (6,0) box	0,089
УНТ(10,0) + FT (6,0) gex	0,090
УНТ(6,6) + FT (6,0) gex	0,091
УНТ(18,0) + FT (8,0) gex	0,091
УНТ(8,0) + FT (6,0) box	0,093
УНТ(8,0) + FT (6,0) gex	0,094

Для исследования устойчивости построенные систем так же проводилось молекулярно динамическое моделирование отжига от 250 К, 300 К и 600 К до 5 К. При отжиге от 250 К покрытие фуллеренов остается плотно упакованным, фуллерены не мигрируют от УНТ. При отжиге от 300 К покрытие из фуллеренов осталось вблизи УНТ, однако межмолекулярные расстояния увеличиваются. При отжиге от 600 К покрытие из фуллеренов местами разрушается. Расстояние между C_{60} может достигать 7 Å.

В работе предложены новые соединения на основе углеродных нанотрубок и фуллеренов, которые могут найти потенциальное применение в спинтронике. Данные структуры являются энергетически стабильными в большом диапазоне температур.

ЛИТЕРАТУРА

1. **Zheng M., Jagota A., Strano M.S. et al.** // Science. 2003. V. 302. № 5650. P. 1545–1548.
2. **Li Y-F, Sun F, Li H.** // J. Phys. Chem C. 2011 (*in press*).
3. **Saito R., Dresselhaus G., Dresselhaus M.S.** Physical properties of carbon nanotubes. Imperial College Press. 1998.
4. **Чернозатонский Л.А.** // Письма в ЖЭТФ. 2004. Т. 80. С. 9–10.

РЕГУЛИРОВАНИЕ СЕЛЕКТИВНОСТИ И АДсорбЦИОННОЙ СПОСОБНОСТИ УГЛЕРОДНЫХ МАТЕРИАЛОВ

Аскарров Р.Т., Озерова Л.А., Солдатов А.И.

ФГБОУ ВПО «Южно-Уральский государственный университет»
(национальный исследовательский университет), г. Челябинск, Россия,
e-mail: Ghad_87@mail.ru

Углеродные материалы находят широкое применение как в технологических процессах, так и в процессах очистки газов и сточных вод от вредных примесей. В некоторых случаях, например в противогасах, требуется проявление общей сорбционной активности, потому что необходимо адсорбировать разнообразные вещества. В других случаях, например в промышленных процессах, требуется проявление высокой селективности углеродных сорбентов, потому что необходимо производить очистку от каких-то конкретных веществ [1].

Для исследования селективных свойств углеродного материала предварительно были проведены исследования по адсорбции альдегидов, кетонов, фенолов и конденсированных ароматических соединений на различных углеродных адсорбентах: от природных углей, прошедших минимальную термическую или химическую обработку до промышленных активных углей различных марок и направлений использования. Структура поверхности оценивалась по показателям, определяемым по стандартным методикам [2, 3]: суммарное содержание кислотных групп, восстанавливающая способность, содержание карбонильных групп, рН водной вытяжки, удельная поверхность, плотность дисперсных материалов. Адсорбция проводилась из изопропилового спирта в стационарных условиях. По истечении часа измеряли количество соединений определенного класса, которое адсорбировалось на поверхности соответствующего материала, по разности исходной и конечной концентрации адсорбируемого компонента.

Используемые углеродные материалы подвергались модифицированию с целью регулирования процесса адсорбционного извлечения карбонильных соединений, фенолов и конденсированных полиароматических углеводородов. Для регулирования содержания на поверхности карбонильных и кислотных групп в работе использовались шесть методов: обработка поверхности – хлористым бензоилом, раствором соли трехвалентного железа, раствором негашеной извести в уксусной кислоте, перекисью водорода, диоксидом марганца в серной кислоте и хромовой кислотой. Для увеличения количества кислотных групп на поверхности использовалась реакция Кольбе-Шмитта. На модифицированных материалах была проведена адсорбция всех рассматриваемых соединений. Выделены наиболее эффективные способы обработки поверхности.

При проведении исследований было установлено, что имеется прямая зависимость между адсорбцией альдегидов и содержанием карбонильных групп на поверхности адсорбента. Аналогичная зависимость наблюдается при адсорбции соединений класса фенолов, что подтверждают различные литературные данные. Таким образом, для получения селективного углеродного адсорбента по отношению к фенолам и альдегидам необходимо привить на углеродной поверхности карбонильные группы. На поверхности углеродных материалов может находиться три вида карбонильных групп

– альдегидные, кетонные и хиноидные. После проведения модификации углеродной поверхности найдено, что селективность адсорбции альдегидов на поверхности, обработанной трехвалентным железом, не отличается от селективности процесса адсорбции на исходном углеродном материале. При такой обработке увеличивается содержание хиноидных групп на поверхности. При обработке поверхности негашеной известью и хлористым бензоилом содержание хиноидных групп не меняется, но увеличивается число кетонных групп на углеродной поверхности, что существенно влияет на величину адсорбции альдегидов на ней. Это показывает, что за адсорбцию альдегидов на углеродном сорбенте отвечают кетонные группы на поверхности сорбента.

Для ацетона и метилэтилкетона, как представителей класса кетонов, обнаружена прямая зависимость величины адсорбции на единичном фрагменте поверхности от количества кислотных групп на ней. Все использованные способы модификации привели к уменьшению количества кислотных групп на единице углеродной поверхности, тогда как избирательность адсорбции кетонов уменьшилась только при обработке поверхности известью, то есть когда модифицирование идет исключительно по карбоксильным группам, а количество гидроксильных (фенольных) групп на поверхности не уменьшается. Это позволяет заключить, что из числа кислотных центров, именно карбоксильные группы на поверхности углеродного сорбента ответственны за адсорбцию кетонов, тогда как гидроксильные (фенольные) группы поверхности на адсорбцию кетонов существенного влияния не оказывают.

Показано, что для придания поверхности углеродного материала селективных свойств в отношении определенного класса органических соединений необходимо регулировать химическую структуру поверхности, в частности наличие на ней определенных функциональных групп и их взаимное расположение.

ЛИТЕРАТУРА

1. **Кинле Х., Бадер Э.** Активные угли и их промышленное применение. Л.: Химия. 1984. 216 с.
2. Практическое руководство по методам контроля качества сырья для производства углеграфитовых материалов. М.: МЦМ СССР. 1982. 144 с.
3. **Русьянова Н.Д.** Углекимия. М.: Наука. 2000. 316 с.

ИССЛЕДОВАНИЕ ФОТОЧУВСТВИТЕЛЬНОСТИ АЛМАЗНОГО ДИОДА ШОТТКИ В ЗАВИСИМОСТИ ОТ ЕГО ДЕФЕКТНО-ПРИМЕСНОГО СОСТАВА

**Ахметов А.Н.^{1,2}, Терентьев С.А.², Бормашов В.С.², Троцкий С.Ю.²,
Бланк В.Д.²**

¹ФГАОУ ВПО «Московский физико-технический институт»
(государственный университет), г. Долгопрудный, Россия;

²ФГБНУ «Технологический институт сверхтвердых и новых углеродных
материалов», г. Троицк, Россия;
e-mail: artur.axmetov@yandex.ru

Алмаз обладает рядом исключительных физических свойств:

- высокая твердость: 80÷100 ГПа, износостойкость;
- высокая теплопроводность: 12÷20 Вт/(см · К), устойчивость к нагреву вплоть до 700 °С;
- широкая запрещенная зона – 5,5 эВ;
- прозрачность в широком оптическом диапазоне (от 225 нм до дальнего ИК);
- химическая и радиационная стойкость [1].

Эти свойства в совокупности со способностью алмаза легироваться электрически активными примесями делают его привлекательным материалом при изготовлении электрических компонентов для регистрации и преобразования энергии ионизирующего излучения в течение длительного времени, в условиях экстремальных механических, термических и радиационных нагрузок. Прочные связи в кристаллической решетке алмаза не разрушаются при воздействии высокоэнергетических частиц, что приводит к отсутствию дефектов решетки, которые могут нарушить работу прибора.

В данной работе приведены результаты исследования алмазных диодов Шоттки, чувствительных к ультрафиолетовому и высокоэнергетическому радиационному излучению. Диоды выполнялись путем осаждения на пластинку НРНТ-алмаза Pb толщиной 500 мкм тонкого слоя CVD-алмаза IIa толщиной 50 мкм. Поверх CVD-алмаза напылялось золото толщиной около 50 нм, образующее на алмазе контакт Шоттки, обладающий нелинейной вольт-амперной характеристикой [2], а со стороны НРНТ-алмаза был напылен омический контакт, обладающий линейной характеристикой.

Освещение такого элемента излучением ультрафиолетового источника D-2000 фирмы Ocean Optics мощностью 4 мВт приводит к образованию в CVD слое алмаза электронно-дырочных пар, которые разделяются электрическим полем контакта Шоттки. Данный фотосигнал характеризуется напряжением на элементе около 1 В при разомкнутой цепи и максимальной плотностью фототока 3,89 наноА/мм² при коротком замыкании. Максимальная фоточувствительность, полученная в данном эксперименте составляет 3,24 мА/Вт.

Одним из главных факторов, влияющих на фоточувствительность алмазного элемента, является дефектно-примесный состав НРНТ-подложки и CVD-пленки.

Вследствие гомоэпитаксиального роста CVD-пленки, дефекты в ней определяются дефектами в НРНТ-подложке. Дефекты в НРНТ-подложке в значительной мере определяются условиями роста.

Для определения зависимости фоточувствительности от дефектно-примесного состава, были использованы диоды Шоттки с различной концентрацией бора в подложке: от низколегированных (около 1 ppm) до высоколегированных (до 70 ppm). Подбор подложек осуществлялся в соответствии с цветом алмаза: более темным областям соответствуют более высокая легированность [3].

На данных пластинках исследована зависимость вольт-амперных характеристик омических контактов на НРНТ-подложках в зависимости от концентрации бора, а после напыления CVD-слоя и контакта Шоттки.

Проведенные исследования говорят о том, что фоточувствительность алмазного диода Шоттки монотонно растет при увеличении степени легированности бором НРНТ-подложки алмаза.

Данный результат можно объяснить тем, что увеличение содержания бора в подложке алмазного элемента, улучшает свойства омического контакта на подложке и увеличивает количество носителей заряда, тем самым уменьшая внутреннее сопротивление самого элемента.

Работа проводилась при финансовой поддержке Министерства образования и науки Российской Федерации ГК № 16.522.11.7014, ГК № 16.523.11.3002, ГК № 02.740.11.0792.

ЛИТЕРАТУРА

1. **Ральченко В., Конов В.** CVD-алмазы, применение в электронике // Электроника: наука, технология, бизнес. 2007. № 4 (<http://www.electronics.ru/journal/article/571>).
2. **Бонч-Бруевич В.Л., Калашников С.Г.** Физика полупроводников. М.: Наука. 1977.
3. **Blank V.D., Kuznetsov M.S., Nosukhin S.A. et al.** // Diamond and Related Materials. 2007. V. 16. № 4–7. P. 800–804.

ЛУКОВИЧНЫЕ СТРУКТУРЫ, ПОЛУЧЕННЫЕ ИЗ ФУЛЛЕРИТОВ C_{60} , C_{70} И НАНОАЛМАЗОВ

**Баграмов Р.Х., Дубицкий Г.А., Серебряная Н.Р., Пахомов И.В.,
Поляков Е.В., Кравчук К.С., Бланк В.Д.**

ФГБНУ «Технологический институт сверхтвердых и новых углеродных материалов», г. Троицк, Россия, e-mail: bagramov@mail.ru

АННОТАЦИЯ

В докладе представлены результаты сравнительного исследования влияния высоких давлений и температур на углеродные луковичные структуры, полученные из фуллеритов C_{60} , C_{70} и наноалмазов.

Обнаружено, что исходная структура фуллеритов C_{60} и C_{70} превращается в луковичную структуру при обработке в газостате в атмосфере азота при давлениях 180÷220 МПа в температурном диапазоне 900÷1750 °С. Найдено, что такая луковичная структура сохраняется после обработки в условиях высоких статических давлений (до 7,7 ГПа) и температур (до 1350 °С). Найдено, что свойства материалов, получаемых из C_{60} , C_{70} обработкой в газостате, а затем подвергнутых воздействию высоких давлений и температур могут иметь: твердость до 9,5 ГПа, модуль Юнга до 65 ГПа. При этом наблюдается эффект сверхупругого восстановления при идентификации по методу Берковича нагрузками до 15 мН.

Представлены результаты исследования структуры и свойств наноуглеродных луковичных структур, полученных из наноалмазов до и после воздействия на них высоких давлений и температур. Методами РСА, электронной микроскопии, КР и РФЭС подтверждено сохранение луковичных структур после воздействия давлений до 15 ГПа и температур до 1450 °С. Показано, что термобарическое воздействие приводит к повышению твердости и плотности таких углеродных форм за счет образования в них sp^3 -гибридизированных атомов углерода.

ВВЕДЕНИЕ

Дисперсные углеродные наноматериалы такие как фуллерены, нанотрубки, наноалмазы, луковичные структуры и другие могут быть использованы для получения компактных, объемных материалов (bulk materials). Метод высоких давлений и температур достаточно эффективен для этого. Показано, что с его помощью из фуллеренов C_{60} и C_{70} могут быть получены объемные материалы с исключительно высокими механическими свойствами [1–4]. Сообщается, что твердость таких материалов может быть сравнима с твердостью алмаза. Найдены корреляции между такими параметрами структуры, как степень и порядок полимеризации (двумерная, трехмерная), соотношение sp^2/sp^3 связей, макро-плотность материала и параметрами, характеризующими механические свойства, такие как, твердость, объемный и линейный упругие модули. Построена РТ (pressure-temperature) реакционная диаграмма, на которой отмечены области давлений и температур, в которых синтезируются те, или иные фазы [5]. Сообщается о синтезе сверхтвердого вещества из углеродных одностеночных нанотрубок [6], превращение в камере высокого давления типа «алмазные наковальни» без нагрева происходило при давлении 24 ГПа.

Настоящая работа посвящена исследованию влияния высоких давлений и температур на углеродные наноматериалы с луковичной структурой различного происхождения:

1) материала с луковичной структурой, полученного из наноалмазов с использованием метода предложенного ранее в работе [7];

2) материала, полученного из фуллеритов C_{60} и C_{70} новым оригинальным способом, описанным в [8].

В работе мы используем термин «луковичная структура» с целью указать на наличие искривленных фрагментированных наноразмерных слоев углерода. В литературе встречаются также названия: баки луковицы (bucky onions), луко-подобный фуллерен (onion-like fullerene) и луко-подобный графит (onion-like graphite), гигантские фуллерены (giant fullerenes) и другие обозначающие материалы, имеющие схожие особенности структуры.

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Обработку в условиях высоких газовых давлений проводили в газостате в среде высокочистого азота. Устройство аппарата и методика проведения экспериментов описаны в публикации [9].

Обработку по методу высоких давлений и температур (ВДВТ) проводили, используя улучшенный вариант аппарата типа «наковальня с лункой» [5].

Для исследований структуры образцов методами рентгеновской дифракции использовали порошковый дифрактометр ARL X'TRA, $CuK\alpha$ -излучение, (Si(Li)) полупроводниковый детектор.

Механические свойства: модуль Юнга, твердость и восстановление образцов исследовали с помощью сканирующего зондового нанотвердомера НаноСкан с индентором Берковича при нагрузке до 15 мН [10].

Плотность образцов определяли методом флотации в тяжелых жидкостях с использованием йодистого метилена и ацетона.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Ранее нами [8] было найдено, что воздействием высоких газовых давлений на фуллериты могут быть получены луковичные структуры.

В настоящей работе мы получали луковичные углеродные структуры обработкой фуллеритов C_{60} и C_{70} в газостате в атмосфере азота 220 МПа и температурах 900 °С, 1400 °С и 1750 °С. Было найдено, что синтез материалов с луковичной структурой происходит при всех выбранных температурах. Однако в зависимости от условий получения структура материала имеет свои особенности. Это обсуждается в докладе.

Материалы, полученные из C_{60} и C_{70} обработкой в газостате, были затем обработаны в условиях высоких давлений и высоких температур при 7,7 ГПа и температуре 1350 °С.

В докладе приводятся результаты исследования структуры образцов после обработки в газостате и после обработки в условиях высоких давлений и температур, приводится анализ содержания азота в образцах. Было найдено, что при воздействии давления 7,7 ГПа и температуры 1350 °С луковичная структура исходных материалов сохраняется. Приводятся результаты измерений модуля Юнга, твердости и параметра упругого восстановления, проведенные с использованием методов, реализованных в сканирующем зондовом нанотвердомере НаноСкан.

Была проведена серия экспериментов [11] по воздействию более высоких давлений (до 15 ГПа) и температур на углеродные луковичные структуры, полученные из наноалмазов с использованием метода, предложенного в [7]. Для этого детонационные наноалмазы нагревали в вакууме ($5 \cdot 10^{-3}$ Торр) при 1600 °С, выход на температуру осуществляли в течение 60 мин, затем образцы выдерживали 30 мин при 1600 °С. Полученные луковичные структуры подвергали воздействию давлений 7,7; 9 и 15 ГПа и температур 500÷1450 °С. Методами рентгеновской дифракции, электронной микроскопии, комбинационного

рассеяния и рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии подтверждено сохранение луковичной структуры после воздействия давлений вплоть до 15 ГПа и температур до 1450 °С [8]. Термобарическое воздействие приводит к повышению твердости и плотности таких углеродных форм за счет образования в них sp^3 -гибридизированных атомов углерода.

Таким образом, в результате проведенных экспериментов было найдено, что луковичные структуры различного происхождения устойчивы к воздействию высоких давлений и температур, включая луковичные структуры, полученные из фуллеритов C_{60} и C_{70} обработкой в газостате, а также полученные из наноалмазов по методике, предложенной в [7]. В докладе приводится сравнение результатов настоящей работы и данных, имеющихся в доступной литературе. Приводится анализ причин устойчивости луковичных структур углерода в условиях высоких давлений и температур.

ВЫВОДЫ

Проведены исследования структуры и свойств образцов углеродных луковичных структур, полученных из фуллеритов C_{60} и C_{70} обработкой в газостате в течение 50 мин при давлении 220 МПа и различных температурах. Проведены исследования этих образцов после дальнейшей обработки в условиях высоких давлений 7,7 ГПа и температур 1350 °С в течение 1 мин.

Проведены исследования структуры и свойств образцов углеродных луковичных структур, полученных из наноалмазов и затем обработанных в условиях высоких давлений 7,7÷15 ГПа и температур 500÷1450 °С.

Впервые обнаружено, что обработка C_{60} и C_{70} в газостате в атмосфере азота при 220 МПа и температурах в диапазоне 900÷1750 °С приводит частично или полностью к образованию наноуглерода с луковичной структурой. Найдено, что после обработки в условиях высоких давлений и температур (7,7 ГПа/1350 °С/1 мин) признаки луковичной структуры сохраняются. При этом образцы имели твердость до 9,5 ГПа, модуль Юнга до 65 ГПа и высокую способность к упругому восстановлению после идентифицирования нагрузкой до 15 мН.

Было найдено, что луковичная структура в материале, полученном из наноалмазов, сохраняется при обработке его давлениями до 15 ГПа и температурами до 1450 °С.

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства образования и науки Российской Федерации (контракт № 16.513.11.3005).

Авторы благодарят Аксененкова В.В., Семенову Е.Е. и Данилова В.Г. за помощь при проведении экспериментов.

ЛИТЕРАТУРА

1. **Бланк В.Д., Левин В.М., Прохоров В.М. и др.** // Журн. Экстр. теор. физ. 1998. Т. 114. С. 1365.
2. **Prokhorov V.M., Blank V.D., Dubitsky G.A. et al.** // J. Phys.: Condens. Matter. 2002. V. 14. P. 11305.
3. **Marques L., Mezouar M., Hodeau J.-L. et al.** // Science. 1999. V. 283. P. 1720.
4. **Serebryanaya N.R., Chernozatonskii L.A.** // Solid State Commun. 2000. V. 114. P. 537.
5. **Blank V.D., Buga S.G., Dubitsky G.A. et al.** In «Molecular Building Blocks for Nanotechnology». Ed. Mansoori A., George T., Assoufid L., Zhang G. Springer. 2007. 425 p.
6. **Popov M., Kyotani M., Koga Y.** // Diamond and Related Materials. 2003. V. 12. № 3–7. P. 833–839.
7. **Kuznetsov V.L., Chuvilin A.L., Butenko Yu.V. et al.** // Chemical Physics Letters. 1994. V. 222. P. 343–348.
8. **Серебряная Н.Р., Дубицкий Г.А., Бланк В.Д. и др.** // Известия вузов. Серия химическая. 2011. Т. 54. № 7. С. 73–78.
9. **Lee Y.D., Blank V.D., Batov D.V. et al.** // J. Nanosci. Nanotechnol. 2007. V. 7. № 2. P. 570–574.
10. **Тоголинский К.В., Львова Н.А., Усеинов А.С.** // Заводская лаборатория. Диагностика материалов. 2007. Т. 73. № 6. С. 28–36.
11. **Дубицкий Г.А., Серебряная Н.Р., Бланк В.Д. и др.** // Известия Академии наук. Серия химическая. 2011. № 3. С. 404–409.

ЭЛЕКТРОФИЗИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ МОДИФИЦИРОВАННЫХ УГЛЕРОДНЫХ НАНОТРУБОК

Базалий Г.А., Романко Л.А., Ильницкая Г.Д., Олейник Н.А.

Институт сверхтвердых материалов им. В.Н. Бакуля НАН Украины,
г. Киев, Украина, e-mail: oleynik_nonna@ukr.net

Одним из перспективных направлений в материаловедении и нанотехнологии является создание углеродных нанотрубок (УНТ). Нанотрубки представляют собой каркасные структуры, состоящие из новой аллотропной формы углерода. Электрические свойства композитов с углеродными наполнителями определяются структурой и свойствами углерода, а также технологией их получения. Как известно, удельное электросопротивление (ρ) углеродных нанотрубок в зависимости от способа синтеза и очистки может составлять от $5 \cdot 10^{-8}$ до 0,008 Ом·м, что на порядок меньше, чем у графита [1].

При изготовлении токопроводящих композитов добавляют в диэлектрик высокопроводящие материалы (порошки металла, технического углерода, графита, углеродных и металлических волокон). Введение углеродных наполнителей позволяет значительно варьировать электропроводность и диэлектрические характеристики полимерных композитов.

Настоящие исследования проведены с целью определения возможности варьирования величиной удельного электросопротивления УНТ в результате модифицирования для расширения их использования в качестве наполнителя полимерных композитов с планируемой электропроводностью.

Исследования проведены на порошках УНТ, полученных каталитическим пиролизом из углеводородов на металлических катализаторах производства АЛИТ-ИСМ (г. Житомир, Украина), которые подвергнуты различным способам химического модифицирования. Для сравнения взяты УНТ, марки «Таунит» (г. Тамбов, Россия), изготовленные по ТУ 2166-001-02069289-2007, УНТ производства ООО «ТМСпецмаш» (г. Киев, Украина), изготовленные по ТУ У 24.1-03291669-009:2009, а также графит тигельный. УНТ производства АЛИТ-ИСМ и «Таунит» получены в присутствии NiO/MgO катализатора, а производства ООО «ТМСпецмаш» на FeO/NiO.

В процессе исследования определяли электрофизические характеристики всех образцов углеродных материалов в одинаковых условиях по одним методикам, разработанным в ИСМ НАН Украины: удельную площадь поверхности, массовую долю примесей, удельную магнитную восприимчивость, удельное электросопротивление. Величину удельного электросопротивления образцов вычисляли с помощью определения вольт-амперной характеристики навески сухого порошка, спрессованного под давлением 50 кГс в фторопластовой ячейке определенного размера.

Результаты представлены в таблице.

Таблица

Основные электрофизические характеристики образцов углеродных материалов

Углеродные материалы	Характеристики			
	массовая доля примесей в виде несгораемого остатка, %	удельная магнитная восприимчивость, $\chi \cdot 10^{-8}$, м ³ /кг	удельная площадь поверхности, м ² /г	удельное электросопротивление, $\rho \cdot 10^{-6}$, Ом·м
УНТ исх.	2,21	127,0	98,0	860
УНТ № 1	1,80	103,7	113,6	574
УНТ № 2	1,00	19,6	138,6	1858
УНТ № 3	0,50	3,9	136,0	1677
УНТ № 4	0,77	8,8	153,8	2360
Таунит (Тамбов)	1,50	79,4	140,1	2500
УНТ (ТМС)	0,50	96,0	170,0	1000
Графит	0,05	1,2	87,5	337

Результаты проведения модифицирования УНТ (образцы УНТ №№ 1–4) показали возможность направленно с помощью физико-химических воздействий изменять электрофизические характеристики УНТ. Как следует из таблицы, значение удельного электросопротивления исходного образца удалось снизить в 1,5 раза (образец № 1); повысить в 1,5–3 раза (образцы №№ 2–4). При этом снизилось суммарное количество примесей от 1,8 % для образца № 1 до 0,5 % для образца № 3. Увеличилась до 40 % удельная площадь поверхности всех образцов. Величина удельной магнитной восприимчивости снизилась на порядок. Среди образцов модифицированных УНТ минимальное значение удельного электросопротивления ($0,000574 \text{ Ом}\times\text{м}$) зафиксировано у образца № 1, что близко к электросопротивлению графита тигельного ($0,000337 \text{ Ом}\times\text{м}$). По величине удельного электросопротивления образцы УНТ марки «Таунит» и УНТ производства ООО «ТМСпецмаш» можно сравнить с образцами № 2 и № 3. При этом удельная магнитная восприимчивость образцов УНТ марки «Таунит» и УНТ производства ООО «ТМСпецмаш» на порядок выше, чем у модифицированных образцов.

Таким образом, в результате выполненных исследований установлена возможность варьирования величиной удельного электросопротивления УНТ в интервале $6 \cdot 10^{-4} \div 12 \cdot 10^{-4} \text{ Ом}\cdot\text{м}$ посредством модифицирования УНТ.

Для использования модифицированных УНТ при изготовлении композиционных и поликристаллических материалов, покрытий, наполнителей, суспензий, паст и других им подобных материалов разработаны технические условия ТУ У 24.1-05417377-231:2011 «Нанопорошки многостенных углеродных нанотрубок марок МУНТ-А, МУНТ-В и МУНТ-С».

Испытания порошков УНТ новых марок в качестве наполнителей полиэтиленовой основы композитов показали, что с повышением электропроводности УНТ возрастает электропроводность полимерного композита [3].

ЛИТЕРАТУРА

1. **Ткачев А.Г., Золотухин И.В.** Аппаратура и методы синтеза твердотельных наноструктур. М.: Машиностроение-1. 2007. 316 с.
2. **Богатырева Г.П., Маринич М.А., Базалий Г.А. и др.** Исследование влияния химической обработки на физико-химические свойства углеродных нанотрубок // Сб. науч. тр. «Фуллерены и наноструктуры в конденсированных средах» / под ред. П.А. Витязя. Минск: ГНУ «Институт тепло-массообмена им. А.В. Лыкова» НАН Беларуси. 2011. С. 141–146.
3. **Новак Д.С., Березенко Н.М., Шостак Т.С. и др.** Электропроводящие нанокompозиты на основе полиэтилена // Сб. науч. тр. «Породоразрушающий и металлообрабатывающий инструмент – техника и технология его изготовления и применения». Киев: ИСМ им. В.Н. Бакуля, НАН Украины. 2011. Вып. 14. С. 394–398.

ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ СТРУКТУРНЫХ И ТЕХНОЛОГИЧЕСКИХ ХАРАКТЕРИСТИК УГЛЕРОДНЫХ КОМПОЗИТОВ НА ФОРМИРОВАНИЕ УРОВНЯ ИХ ТЕПЛОПРОВОДНОСТИ

Бамборин М.Ю.

ОАО «НИИГрафит», г. Москва, Россия,

e-mail: bamborin_m@hotmail.com

Уровень теплопроводности углерод-углеродных композиционных материалов один из самых важных свойств материала. Его контроль постоянно осуществляется на материале «Десна Т-1» с 1990 г. по методике МИ 4807-125-86 (при комнатной температуре) с погрешностью не более 10 %. При температурах более 1000 К теплопроводность определялась по методике МИ 4807-180-86 с погрешностью не более 15 %. Результаты измерений при комнатных температурах за 1990 и 1991 гг. приведены на рис. 1 и 2.

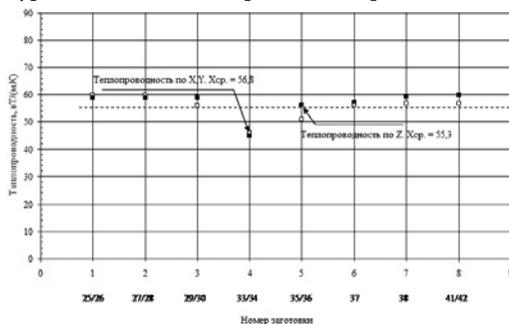


Рис. 1. Теплопроводность материала заготовок «Десна Т-1» периода производства 1990 г.

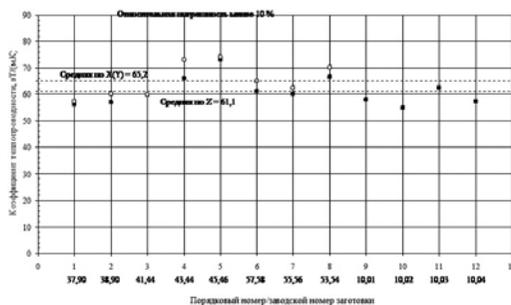


Рис. 2. Контрольная карта коэффициента теплопроводности заготовок выпуска 1991 г.

Показатели коэффициента теплопроводности определённый на образцах были в диапазоне от 43,74 Вт/мК и выше. Было выявлено, что на результаты могли повлиять различные виды углеродной нити. Таким образом, в 1992 г. (02.07.1992 г.) проведено сопоставление уровней теплопроводности вариантов материала «Десна Т-1», изготовленного на основах, представленных в таблице.

Как видно из таблицы тип выбранной углеродной нити сказался на уровне коэффициента теплопроводности в существенно большей степени, чем способ сборки каркаса. Температура промышленной высокотемпературной обработки углеродной нити из полиакрилонитрила, марки ВМН-4а, в ~2400 °С существенно выше, чем для углеродной нити из полиакрилонитрила, марки УКН-5000, а именно в ~1600 °С. Предельная технологическая температура изготовления композита «Десна Т-1» в ~2150 °С, как видно, не нивелировала исходное различие физического состояния углеродного наполнителей.

Уровни теплопроводности, определённые для температуры 300 К (комнатная температура) составили для вариантов на основе нити УКН-5000 55,0 Вт/(м · К) для плетёного каркаса и 52,9 Вт/(м · К) для стержневого каркаса.

Можно полагать, что различие в сборке каркаса может дать ожидаемое отклонение среднего коэффициента теплопроводности в ~3 Вт/(м · К).

Уровень теплопроводности материала на основе углеродной нити из полиакрилонитрила с исходной температурой обработки в ~2400 °С при комнатной температуре в материале «Десна Т-1» составил 75,0 Вт/(м · К). В ОАО «Аргон» до настоящего времени нет высокотемпературных печей на линии производства нити УКН-5000 с такой предельной температурой обработки. Из изложенных данных следует, что вариация уровня теплопроводности композита до 75 Вт/(м · К) в настоящем времени производства, как исходной нити УКН-5000, так и заготовок из материала «Десна Т-1», не может быть связана с возможными технологическими отклонениями в технологии углеродной нити. Имеющейся рабочей температуры в ОАО «Аргон» просто не достаточно для такого влияния.

Повышение температуры обработки углеродной нити от 1600 °С до 2400 °С (на 800 °С) может привести к росту теплопроводности материала «Десна Т-1» на 21 Вт/(м · К).

ВЫВОДЫ И ЗАКЛЮЧЕНИЯ

Из всех приведенных данных следует, что на этапе отработки материала «Десна Т-1» наиболее часто встречались совокупности результатов с средним уровнем теплопроводности от 56 до 66 Вт/(м · К).

Не менее чем от 4,6 % до 12,5 % заготовок не укладывались в норматив (не более 74 Вт/(м · К), установленный явно субъективным, возможно «силовым» методом.

За время отработки и по настоящий период нет оснований полагать об изменении методического обеспечения измерения коэффициента теплопроводности в сторону потери точности и качества проведения этих определений.

Повышение температуры обработки углеродной нити от 1600 °С до 2400 °С (на 800 °С) может привести к росту теплопроводности материала «Десна Т-1» на 21 Вт/(м · К), т.е. 0,21 Вт/(м · К) на +100 °С температуры обработки углеродной нити.

Таблица
Аппроксимация экспериментальных данных по установлению зависимости среднего коэффициента теплопроводности от температуры испытания

Тип углеродной нити	Форма плетения каркаса	Уравнение теплопроводности
УКН-5000	Плетёный	$\lambda_z = 23,84 + \frac{9341}{T, K};$ $\lambda_{x,y} = 24,95 + \frac{10056}{T, K}$
ВМН-4а	Стержневой	$\lambda_z = 28,6 + \frac{13920}{T, K};$ $\lambda_{x,y} = 27,2 + \frac{13701}{T, K}$
УКН-5000	Стержневой	$\lambda_z = 22,02 + \frac{9272}{T, K};$ $\lambda_z = 22,1 + \frac{9170}{T, K}$

МОДЕЛИРОВАНИЕ ПОВЕДЕНИЯ СОЕДИНЕНИЙ ЦЕЗИЯ ПРИ ГОРЕНИИ РАДИОАКТИВНОГО ГРАФИТА

Барбин Н.М., Терентьев Д.И., Алексеев С.Г.

ФГОУ ВПО «Уральский институт Государственной противопожарной службы МЧС России», г. Екатеринбург, Россия,
e-mail: NMBarbin@uralweb.ru

Облученный реакторный графит подразделяют на три основные группы:

- 1) графитовые блоки кладки активной зоны (блочный графит);
- 2) графитовые внутриблочные втулки (втулочный графит);
- 3) графит, загрязненный просыпями ядерного топлива и продуктами деления.

Отличительными свойствами облученного реакторного графита являются наличие в нем широкого спектра радионуклидов-загрязнителей, большие объемы и значительная активность [1].

Для исследования испарения и конденсации радиоактивных элементов при горении радиоактивного графита в атмосфере воздуха использовался метод термодинамического моделирования.

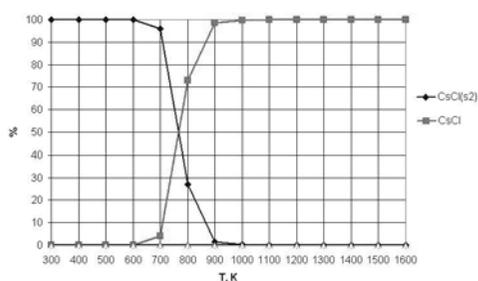


Рис. (Вкладка: стр. I, рис. 1)
Распределение цезия по фазам при сжигании радиоактивного графита

Для расчёта равновесных состояний во многокомпонентных гетерофазных системах использовали программный комплекс АСТРА [2], содержащий базу термодинамических данных индивидуальных веществ.

Распределение цезия по фазам приведено на рисунке. При температуре 300÷700 К примерно 100 % цезия находится в виде конденсированного CsCl. Повышение температуры до 900÷1400 К ведёт к 100 % переходу хлорида цезия в газовую фазу.

Основными элементами загрязнения прилегающих территорий, в случае протекания описанных реакций, будут являться цезий-90 и углерод-14. Период полураспада цезия-137 составляет 30 лет, углерода-14 – 5570 лет.

Радиоактивные элементы либо остаются с негорючей частью, либо испаряются. Газообразные радиоактивные элементы конденсируются в более крупные частицы.

ЛИТЕРАТУРА

1. **Барбин Н.М., Пешков А.В., Дальков М.П. и др.** Оценка поведения радионуклидов при горении радиоактивного графита // Тез. докл. II Всероссийской конф. XII школы молодых ученых: «Безопасность критичных инфраструктур и территорий». Екатеринбург: УрО РАН. 2008. С. 67.
2. **Моисеев Г.К., Вяткин Г.П., Барбин Н.М.** Применение термодинамического моделирования для изучения взаимодействий с участием ионных расплавов. Челябинск: Изд-во ЮУрГУ. 2002. 166 с.

ВЛИЯНИЕ ОДНОМЕРНОЙ ПРОВОДИМОСТИ НАНОПОРИСТОГО УГЛЕРОДНОГО МАТЕРИАЛА НА ОБРАЗОВАНИЕ ДВОЙНОГО ЭЛЕКТРИЧЕСКОГО СЛОЯ

**Барнаков Ч.Н.¹, Самаров А.В.¹, Сеит-Аблаева С.К.², Васенин Н.Т.³,
Ануфриенко В.Ф.³, Керженцев М.А.³, Улихин А.С.⁴, Матейшина Ю.Г.⁴,
Уваров Н.Ф.⁴, Исмагилов З.Р.¹**

¹ФГБУН Институт углекислоты и химического материаловедения СО РАН,
г. Кемерово, Россия;

²ФГБОУ ВПО «Кемеровский технологический институт пищевой
промышленности», г. Кемерово, Россия;

³ФГБУН Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН,
г. Новосибирск, Россия;

⁴ФГБУН Институт химии твердого тела и механохимии СО РАН,
г. Новосибирск, Россия; e-mail: barnakov@rambler.ru

В настоящее время широко изучаются углеродные материалы, включающие активированный углерод, активированное углеродное волокно, углеродный аэрогель и углеродные нанотрубки, которые используются как ключевые компоненты электродов для суперконденсаторов [1–4]. Активированный углерод имеет преимущества перед другими углеродными материалами ввиду доступности, технологичности и относительно низкой стоимости [5, 6].

Суперконденсатор запасает электрический заряд в двойном электрическом слое, который образуется на поверхности раздела электрод/электролит, определяемом удельной поверхностью и распределением по размерам пор. Принято считать, что для суперконденсатора с высокими характеристиками требуются как микропоры (диаметр пор < 2 нм), обеспечивающие высокую удельную поверхность, которая играет существенную роль для зарядки двойного электрического слоя и определения емкости, так и мезопоры (2 нм < диаметр пор < 50 нм), обеспечивающие хорошее проникновение электролита [7–9]. К сожалению, этих требований бывает недостаточно, чтобы обеспечить максимальную электрическую емкость двойного электрического слоя даже с участием псевдоемкости (не учитывая фарадеевской емкости). В работе [10] определены предельные размеры пор, в которых преобладают процессы емкостного и псевдоемкостного накопления заряда. Теоретический анализ процессов, которые происходят на границе нанопористого углерода с электролитом [10], дал возможность определить интеркаляционную природу псевдоемкости. В данной работе сделана попытка разделить вклад в электрическую емкость суперконденсатора от емкостного двойного электрического слоя и от псевдоемкости емкости, которую образуются микропоры углеродного материала.

Нами были приготовлены образцы нанопористых углеродных материалов (ПУМ) из химических реактивов, как одинакового состава и близких по текстурным характеристикам, так и различных по составу и текстурным характеристикам.

Синтез нанопористых углеродных материалов (ПУМ) проводился из смеси 1, 2, 3-бензотриазола (0,373 моля) и мочевины (0,748 моля) в избытке гидроокиси натрия (3,93 моля) по методике описанной [11] при температуре карбонизации 700 °С

и времени 25 мин. Полученный продукт отмывался от избытка щелочи, сушился при температуре $105 \div 110$ °С до постоянного веса. Выход ПУМ составил 17,3 % масс. Текстурные характеристики полученного образца ПУМ определяли из изотерм адсорбции/десорбции азота при 77 К, снятых на установке ASAP-2400 Micrometrics после вакуумной тренировки при 180 °С и остаточном давлении не более $1 \cdot 10^{-2}$ мм рт. ст., представленные на рис. 1. По этим характеристикам рассчитывали удельную поверхность по БЭТ. Суммарный объем микро- и мезопор V_{Σ} пор (с характерным размером не более 100 нм) определяли по предельному значению адсорбции азота при относительном давлении $P/P_0 = 0,98$.

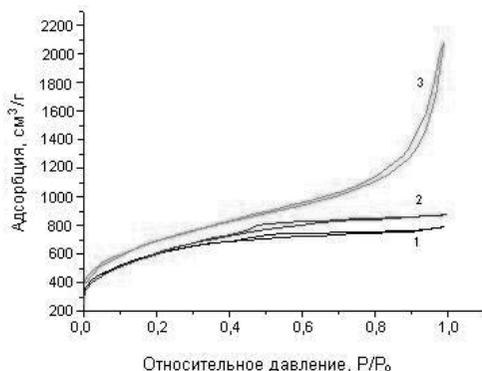


Рис. 1. (Вкладка: стр. I, рис. 2)
Изотермы адсорбции/десорбции азота образцов 1, 2 и 3

Полученный образец 1 подвергли повторной карбонизации при температуре 900 °С в течение 27 мин, текстурные характеристики полученного ПУМ (образец 2) так же определяли по изотермам адсорбции/десорбции азота при 77 К полученные на этой же установке. Следует отметить, что повторная карбонизация образца 1 немного увеличила емкость ПУМ по БЭТ (рис. 1), но не повлияла на их текстурные характеристики, которые представлены в таблице. Образец 3 был синтезирован по той же методике из гидрохинона при температуре карбонизации 700 °С и времени карбонизации 40 мин.

Таблица

Характеристики полученных ПУМ

Образец	Исходный материал	$S_{\text{БЭТ}}$, м ² /г	V_{Σ} , см ³ /г	S_{μ} , м ² /г	V_{μ} , см ³ /г
1	Смесь	2000	1,23	1900	1,01
2	Повтор. 900 °С	2100	1,36	2000	1,06
3	Гидрохинон	2500	3,20	1100	0,59

Изучение электрохимических свойств проводилось методом циклической вольтамперометрии. Для исследования была использована модельная двухэлектродная ячейка. В качестве электролитов были использованы водные растворы серной кислоты

(1M H₂SO₄) и гидроксида калия (6M KOH). Для увеличения проводимости добавлялась электронпроводящая добавка, в качестве которой использовалась сажа. Концентрация сажи составляла 20 % масс. Удельная емкость (C, Ф/г) рассчитывалась из кривых циклической вольтамперометрии по формуле:

$$\Delta C = \frac{\Delta q}{\Delta \varphi}, \quad (1)$$

где Δq – заряд в единицу времени Δt ;

$\Delta \varphi$ – потенциал в единицу времени Δt .

Измерения проводились в диапазоне $[-1 \div +1]$ в при скорости развертки потенциала 10 мВ/с. На рис. 2, 3, 4 приведены циклические вольтамперные кривые, из которых рассчитывались удельная емкость электродов в зависимости от используемого электролита. На данных рисунках хорошо видно, что все вольтамперные кривые, за исключением кривых, полученных для образцов 1 и 2 с использованием 1M раствора серной кислоты, имеют форму характерную для соединений, в которых емкость обусловлена только двойным заряженным слоем. В случае образцов 1 и 2 для серной кислоты формы кривых свидетельствуют о том, что общая емкость обусловлена не только двойным заряженным слоем, но и псевдоемкостью за счет фарадеевских процессов протекающих в процессе заряда-разряда.

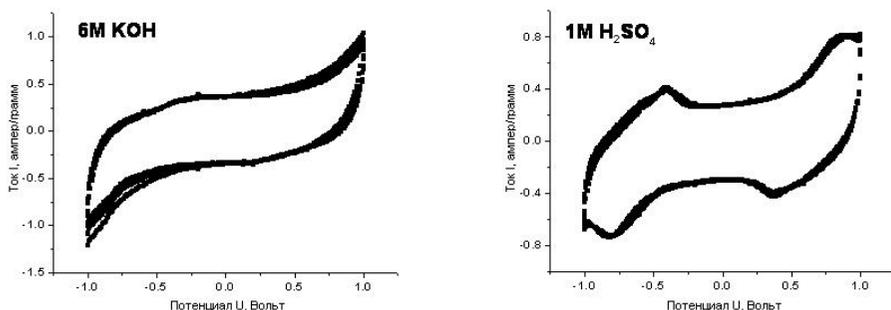


Рис. 2. Вольт-амперные кривые для образца 1 в 6M KOH емкость равна 130 ± 10 Ф/г и в 1M H₂SO₄ емкость равна 300 ± 10 Ф/г

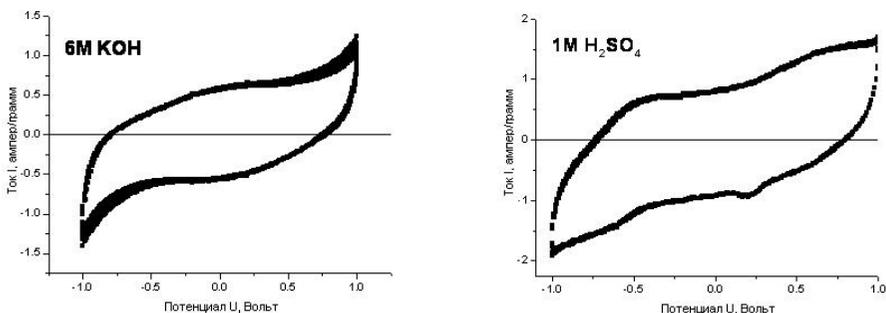


Рис. 3. Вольт-амперные кривые для образца 2 в 6M KOH емкость равна 75 ± 10 Ф/г и в 1M H₂SO₄ емкость равна 160 ± 10 Ф/г

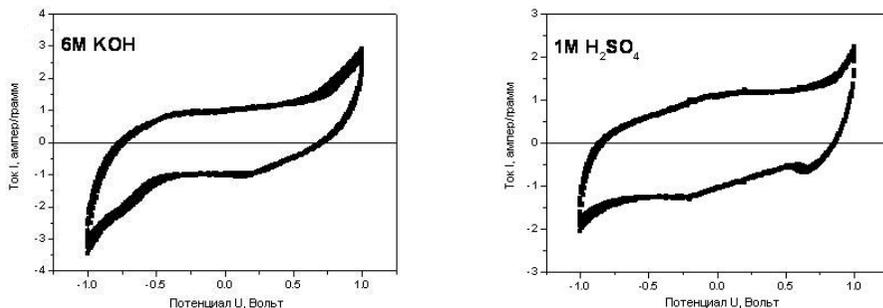


Рис. 4. Вольт-амперные кривые для образца 3 в 6М KOH емкость равна 210 ± 10 Ф/г и в 1М H₂SO₄ емкость равна 204 ± 10 Ф/г

Для вакуумированного образца 1 наблюдается симметричный спектр ЭПР $g_c = 2,004$ (рис. 5), он имеет постоянную ширину ($\Delta H = 3,5$ Гс) при 300 и 77 К. Интегральная интенсивность при 77 К примерно в 8 раз превышает интенсивность сигнала при 300 К, т.е. закон Кюри не выполняется. Образцы 2 и 3 спектра ЭПР не имеют. Нами ранее отмечалось [12], что нарушение закона Кюри связано с частичной локализацией электронов проводимости при низкой температуре вдали от дефектов углеродной структуры дающих спектры ЭПР. При повышении температуры происходит делокализация электронов, приводящая к уширению спектров. Указанные дефекты образуются в процессе карбонизации, когда происходит удаление гетероатомов (азота, кислорода) углеродного материала. При этом в зависимости от температуры и времени карбонизации одни материалы дают ЭПР спектры, а другие нет, хотя, при этом образцы могут иметь близкие текстурные характеристики. С другой стороны, нарушение закона Кюри для интенсивности спектров ЭПР косвенно указывает на изменение проводимости углеродного материала – подвижность электронов проводимости растет при повышении температуры. Нами показано [13], что проводимость углеродных материалов в зависимости от температуры и времени карбонизации может описываться как одномерным, так трехмерным законом Мотта. При близких по текстурным характеристикам образцов 1 и 2 они различаются по электрической емкости почти в два раза, как в щелочных, так и в кислотных электролитах, вероятно, из-за различной проводимости углеродного материала. Не исключено также влияние неоднородности углеродных материалов на электрохимические свойства образцов 1 и 2. Нами показано [14], если углеродный образец карбонизируется при температуре 700 °С, то он имеет ЭПР спектр и обладает одномерной проводимостью. Если углеродный материал карбонизовался при температуре 900 °С и времени карбонизации более 15 мин, то он не имеет ЭПР спектра и обладает трехмерной проводимостью. Необходимо разделять эти материалы как два различных представителя ПУМ, обладающих разной проводимостью, которая влияет на электрическую емкость углеродных электродов суперконденсаторов, из которых они изготавливаются. Заметим, что образец 1 имеет спектр ЭПР, а образец 2 нет. При одинаковой текстуре образцов разница в электрической емкости почти в два раза. Можно полагать, что при повторной карбонизации при температуре 900 °С в течение 27 мин происходит удаление дефектов микропористого образца, что приводит к исчезновению спектра ЭПР и, возможно, уменьшает роль одного из каналов (микропористого) образования двойного электрического слоя. Обращает внимание то, что на этих образцах проявляется разность в электрической емкости в зависимости от используемого электролита в два раза. По-видимому, сказываются

размеры катионов электролита. Высокая электрическая емкость образца 2 обеспечивается за счет интеркаляционной псевдоемкости, которую образуют микропоры углеродного образца.

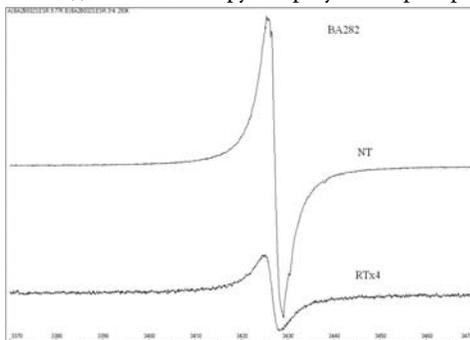


Рис. 5. Спектр ЭПР образца 2 снятый при комнатной температуре (RT) и 77 К (NT)

По текстурным характеристикам образец 2 относится к микропористым углеродным материалам, образец 3 – к мезопористым, что подтверждают изотермы адсорбции/десорбции азота. При этом образец 3 обладает близкой электрической емкостью для разных электролитов. Заметим, что образцы 2 и 3 не имеют ЭПР спектров, не смотря на то, что карбонизация образца 3 проводилась при температуре 700 °С и времени карбонизации 40 мин. Можно полагать, что при синтезе широкопористых образцов образуется меньше дефектов углеродного материала, поэтому они не имеют спектров ЭПР. Более того электрическая емкость образца 3 оказалась одинаковой как в кислотном так и щелочном электролите. Вероятно, это обусловлено однородностью пористой структуры (морфологии) материала образца 3, которая близка к поверхности графена. Если оценить удельную емкость одной углеродной пластины, то она составляет 400 Ф/г, без учета вклада от псевдоемкости. Это приближается к электрической емкости графеновой поверхности равной 550 Ф/г, которая обеспечивает полное использование графеновой поверхности 2675 м²/г при образование двойного электрического слоя [14].

Работа выполнена при частичной финансовой поддержке интеграционного проекта Президиума РАН № 24.51.

ЛИТЕРАТУРА

1. Barbieri O., Hahn M., Nerzog A., Kötz R. // Carbon. 2005. V. 43. № 6. P. 1303–1310.
2. Okajima K., Ohta K., Sudoh M. // Electrochim. Acta. 2005. V. 50. № 11. P. 2227–2231.
3. Pröbstle H., Schmitt C., Fricke J. // J. power source. 2002. V. 105. № 2. P. 189–194.
4. Li Ch., Wang D., Liang T. et al. // Mater. Lett. 2004. V. 58. № 29. P. 3774–3777.
5. Frackowiak E., Béguin F. // Carbon. 2001. V. 39. № 6. P. 937–950.
6. Gamby J., Taberna P.L., Simon P. et al. // J. power source. 2001. V. 101. № 1. P. 109.
7. Fuertes A.B., Lota G., Centeno T.A., Frackowiak E. // Electrochim. Acta. 2005. V. 50. № 14. P. 2799–2805.
8. Toupin M., Bélanger D., Hill I.R., Quinn D. // J. power source. 2005. V. 140. № 1. P. 203–210.
9. Zao J., Lai Ch., Dai Y., Xie J. // Mater. Lett. 2007. V. 61. № 23–24. P. 4639–4642.
10. Бахматюк Б.П., Венгрин Б.Я., Григочак И.И. и др. // Электрохимическая энергетика. 2007. Т. 7. № 2. С. 78–83.
11. Барнаков Ч.Н., Козлов А.П., Сеит-Аблаева С.К. и др. // Нефтехимия. 2004. № 6. С. 436.
12. Барнаков Ч.Н., Козлов А.П., Сеит-Аблаева С.К. и др. // Российский химический журнал. 2006. Т. 50. № 1. С. 54.
13. Барнаков Ч.Н., Козлов А.П., Сеит-Аблаева С.К. и др. // Кинетика и катализ. 2010. № 2. С. 1–4.
14. Liu C., Yu Z., Neff D. et al. // Nano Lett. 2010. V. 10. № 12. P. 4863–4868.

ПЕРЕХОД ПЕРЕОХЛАЖДЕННОГО ЖИДКОГО УГЛЕРОДА В МЕТАСТАБИЛЬНЫЙ ТВЕРДЫЙ УГЛЕРОД: ЭКСПЕРИМЕНТ, ТЕРМОДИНАМИКА И МЕХАНИЗМЫ, ПРИМЕНЕНИЕ ДЛЯ ПОЛУЧЕНИЯ АЛМАЗА

Башарин А.Ю.¹, Лысенко И.Ю.¹, Спицын Б.В.²

¹ФГБУН Объединенный институт высоких температур РАН, г. Москва, Россия;

²ФГБУН Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина РАН, г. Москва, Россия; e-mail: ayb@iht.mpei.ac.ru

ВВЕДЕНИЕ

Прогресс в исследовании углеродных материалов связан с постоянным поиском новых методов синтеза различных форм углерода. Единственной стабильной формой углерода при нормальных условиях является графит. Все другие формы углерода, включая алмаз, карбин, молекулярные структуры (фуллерены, нанотрубки, графен и др.) метастабильны при нормальных условиях.

Общеизвестным, но нетрадиционным для углерода процессом получения метастабильной твердой фазы является затвердевание расплава, переохлажденного ниже температуры плавления метастабильной фазы. Именно таким образом получены метастабильные фазы олова, серы, фосфора, некоторых сплавов и других веществ. В экспериментах с капельными трубами фаза высокого давления висмута Vi(II) была получена из расплава с давлением, при котором, с жидкостью должна сосуществовать фаза низкого давления Vi(I). Все это заставляет предпринять усилия для получения алмаза путем переохлаждения жидкого углерода с давлением существенно ниже 12 ГПа (тройная точка графит–алмаз–жидкость).

Метод получения может быть пояснен на основе представлений классической теории нуклеации. Избыточная энергия $\Delta G(r)$ зародыша кристаллической фазы (С) в расплаве (L) складывается из изменения объемной свободной энергии (потенциала Гиббса) при фазовом переходе $\Delta G_V(r)$ и работы образования поверхности (поверхностной свободной энергии) $\Delta G_S(r)$:

$$\begin{cases} \Delta G(r) = \Delta G_V(r) + \Delta G_S(r) \\ \Delta G_V(r) = -\frac{4}{3}\pi r^3 \frac{\rho_C}{\mu} \frac{H\Delta T}{T_M} \\ \Delta G_S(r) = 4\pi r^2 \gamma_{L,C} \end{cases}, \quad (1)$$

где r – радиус зародыша;
 $\gamma_{L,C}$ – средняя по поверхности удельная свободная поверхностная энергия границы раздела зародыш–расплав;
 ρ_C – плотность твердой фазы,
 μ – молярная масса углерода,
 H – скрытая теплота плавления;
 T_M – температура плавления,
 ΔT – переохлаждение.

$$r^* = \frac{2\gamma_{L,C} T_M \mu}{H\Delta T \rho_S}, \quad (2)$$

Максимум ΔG^* этой функции имеет смысл потенциального барьера образования зародыша, а его положение соответствует радиусу критического зародыша r^* .

$$\Delta G^* = \frac{16\pi\gamma_{L,C}^2 T_M^2 \mu^2}{3H^2 \Delta T^2 \rho_S^2}, \quad (3)$$

При больших r^* (микрон) ΔG^* определяется $\Delta G_{V,SC}$. Для стабильной фазы (SC) и метастабильной фазы (MC) справедливо $\Delta G_{SC}^* < \Delta G_{MC}^*$ за счет $\Delta G_{V,SC} < \Delta G_{V,MC}$. Однако для r^* в единицы нанометров, определяющим является соотношение $\gamma_{L,SC}$ и $\gamma_{L,MC}$. В случае $\gamma_{L,SC} > \gamma_{L,MC}$ при определенных $\Delta G_{V,SC}$ и $\Delta G_{V,MC}$ возможно $\Delta G_{MC}^* < \Delta G_{SC}^*$ и образование критического зародыша со структурой метастабильной фазы энергетически может оказаться предпочтительней. Поскольку r^* уменьшается с переохлаждением расплава (см. (2)), для достижения эффекта расплав должен быть охлажден за время меньше ожидаемого времени появления зародыша микронных размеров. Все эти возможности реализуются только в случае тщательной очистки расплава от зародышей стабильной фазы, поскольку при гетерогенном зародышеобразовании стабильная фаза графита всегда имеет преимущество.

Основополагающей характеристикой процесса является температура плавления метастабильной фазы T_{DM} , поскольку такая фаза может быть получена только, если жидкость кристаллизуется при температуре ниже T_{DM} . Эта величина была оценена в [1] для алмаза при давлении кристаллизации около $p = 10$ МПа величиной $T_{DM} = 4160 \pm 50$ К в рамках термодинамического подхода. Была построена линия плавления метастабильного алмаза в виде двухпараметрического уравнения Симона. Она представлена на рис. 1 пунктирной линией. Как видим минимальное переохлаждение $T_{GM}(P) - T_{DM}(P)$ необходимое для закалки жидкости в алмазную фазу ведет себя немонотонно и существенно уменьшается только при $p > 0,3$ ГПа.

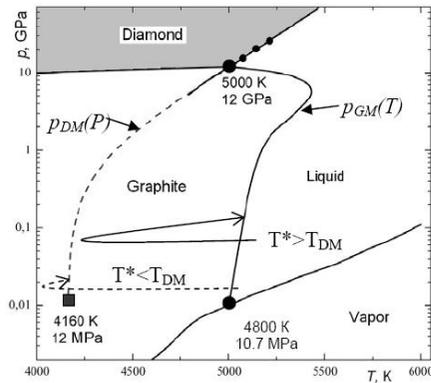


Рис. 1. Фазовая диаграмма углерода с линией сосуществования метастабильного алмаза и переохлажденной жидкости (пунктирная линия) из работы [1]

Детализация процессов зародышеобразования и роста должна включать рассмотрение процесса рекалесценции – адиабатического процесса образования двухфазной, в общем случае многофазной, смеси жидкости и твердых зародышей, сопровождающегося возвратом температуры переохлажденного до температуры T^* расплава к температуре плавления, за счет выделения скрытой теплоты кристаллизации. При переохлаждении $\Delta T = T_{GM} - T < T_{GM} - T_{DM}$ температура такой смеси возвращается к температуре плавления $T_{GM} = 4800$ К, а двухфазная смесь состоит из жидкого углерода и частиц графита.

При переохлаждении расплава до температуры $T^* < T_{DM}$ в результате рекалесценции температура может установиться на значении $T_{DM} = 4160$ К, а одним из компонентов многофазной смеси должны быть алмазные зародыши критического размера r^* ,

которые затем вырастают в кристаллы за счет присоединения частиц из жидкости.

Траектории обоих изобарных процессов в P - T координатах на рис. 1 условно представлены криволинейными стрелками, сплошной линией – для переохлаждения жидкости до $T^* > T_{DM}$ и пунктирной – для $T^* < T_{DM}$.

Представляется перспективным использовать закалку жидкого углерода для получения именно алмаза. Это связано с тем, что энергия образования алмаза превышает энергию образования графита всего на 2,52 кДж/моль [2], и в то время как получение большинства других метастабильных форм углерода требует введения в графит теплоты сублимации 780 кДж/моль, для получения алмаза достаточно сообщить графиту теплоту его плавления 120 кДж/моль.

Исследования, направленные на жидкофазный синтез алмаза, имеют как фундаментальное, так и практическое значение. В настоящей работе исследуются возможности применения для решения этой задачи локального лазерного импульсного плавления графита с длительностью импульса 1 мс и описаны последовательные шаги, которые были сделаны в этом направлении, включающие опыты с локальным плавлением графита и плавлением островков графита на подложке из алмаза.

ЗАКАЛКА ЖИДКОГО УГЛЕРОДА ПОЛУЧЕННОГО ЛОКАЛЬНЫМ ПЛАВЛЕНИЕМ ГРАФИТА

Для получения сильнопереохлажденной жидкости, удобно использовать ее малые объемы, которые легко можно получить в экспериментах, проводимых в непосредственной близости по давлению p_{TT} к тройной точке углерода графит-жидкость-пар. Достаточно полная библиография работ, в которых p_{TT} определялась экспериментально, приведена в обзоре [3]. Измеренные значения p_{TT} группируются вокруг двух различных значений 0,1 МПа и 10 МПа. Обсуждение причины такой противоречивости данных, связанной с предполагаемым твердофазным переходом графит-карбин выполнено в работах [4–6]. В наиболее последовательном виде учет «карбиновой» гипотезы на представление фазовой диаграммы углерода изложено в [6], где вводится понятие фазовой диаграммы, «зависящей от скорости нагрева». Предположено, что плавление графита при $p \approx 10$ МПа и $T \approx 4800$ К реализуется только в быстрых неравновесных процессах при скоростях нагрева выше 107 К/с, в отличие от равновесного плавления карбина при $p \approx 0,1$ МПа и $T \approx 3800$ К, которому предшествует переход графит-карбин при температуре в диапазоне 2600÷3800 К. В нашу задачу не входит подробный анализ этой проблематики, важно подчеркнуть, что положение о том, что выше давления, условно, 10 МПа при соответствующей температуре конденсированный углерод находится в жидком состоянии, является общепризнанным. Однако точность опубликованных данных, группирующихся условно вокруг давления 10 МПа, в 10÷20 % делает задачу гарантированного получения при плавлении малого объема жидкости трудновыполнимой. Поэтому была поставлена задача, получить собственные данные по p_{TT} и T_{TT} в тех же условиях, в которых будет выполняться закалка жидкости (плавление графита лазерным импульсом длительностью 1 мс). Давление $p_{TT} = 10,7 \pm 0,1$ МПа и температура $T_{TT} = 4800$ К были уточнены в работе [7].

В работе [8] была переплавлена призматическая грань (1010) НОРГ при давлении $p_{He} = 15$ МПа. Структура переплавленного углерода исследовалась методом электронной микродифракции, а морфология его поверхности методами атомно-силовой микроскопии (АСМ). Это позволило обнаружить в переплаве включения

карбина, чаолита и кубического алмаза. АСМ исследования выявили глобулярную морфологию поверхности переплава. Было предположено, что глобулы являются признаком полимерной структуры переплавленного углерода. Такая структура твердой фазы связывалась с карбиноподобной природой жидкого углерода, предсказываемой молекулярно-динамическим моделированием структуры углерода с параметрами $p \geq p_{TT}, T \geq T_{TT}$ в работах [9, 10].

В работе [1] был сделан акцент на обнаруженном в переплаве алмазе. Его наличие единственным образом может быть объяснено переохлаждением жидкого углерода ниже температуры плавления метастабильного алмаза T_{DM} , при которой сравниваются потенциалы Гиббса метастабильного алмаза и переохлажденного жидкого углерода $G_{DM} = G_L$. Предположено, что алмаз является одной из ступеней в череде последовательных структурных переходов по правилу ступеней Оствальда в конденсированном углероде от метастабильной фазы, с наивысшим значением G , к стабильной фазе, графиту.

Численное моделирование процесса нагрева в работе [11] показало, что гомогенная нуклеация, необходимая для образования алмаза связана со вторым фронтом затвердевания, направленным от границы расплава с гелием, навстречу основному фронту затвердевания, движущемуся от дна жидкой ванны к её поверхности. Показана связь возникновения второго фронта с лазерно-индуцированными электромагнитными волнами на поверхности расплава (ПЭВ), проявляющимися в виде поверхностных периодических структур с периодом 0,7 мкм и глубиной 100 нм, обнаруженными при АСМ исследовании затвердевшего расплава призматической грани НОРГ. Эффект связан с рассеиванием лазерного излучения за пределы пятна лазерного нагрева.

В работе [7] была предпринята попытка зафиксировать переохлаждение жидкого углерода при плавлении базисной грани (0001) графита НОРГ пирометрически. Достоверность температурных измерений достигалась в результате устранения влияния газопаровой области на температурные измерения. Поставив на пути лазерного луча от образца кварцевую пластину с минимальным зазором мы получили термограмму с «плато плавления» при $T_{GM} = 4800$ К. В конце плато конденсированный углерод полностью затвердевал, однако этому не предшествовало ожидаемое падение температуры, которое можно было бы связать с процессом рекалесценции.

В работе [11] найдено объяснение этому явлению. Оказалось, что значительная часть поверхности переплавленного углерода покрыта отдельно расположенными ступенчатыми спиралевидными вицинальными холмиками. Интересно, что вицинали часто встречаются при росте графита в условиях природного метаморфизма [13], и берут начало на винтовых дислокациях.

Спектр КРС от отдельного холмика соответствовал микрокристаллическому графиту с достаточно узкой (18 см⁻¹) G-линией 1580 см⁻¹ и отношением интенсивностей G и D линий $I_D/I_G = 0,06$. Для глобул в работе [9] $I_D/I_G = 0,86$. Это свидетельствует о том, что углеродное вещество переплавленной грани (0001) находится в микрокристаллическом sp²-состоянии, что отличает его от сильно разупорядоченного углерода на переплавленной грани (1010).

Все это позволяет предположить, что при импульсном лазерном плавлении призматической грани НОРГ, сопровождающимся образованием поверхностных периодических структур, в зоне локализации таких структур тонкий поверхностный слой жидкого углерода переохлаждается столь значительно, что при его затвердевании образуется метастабильный углерод в кристаллической форме, наряду с графитом и разупорядоченным sp² углеродом. В противоположность этому на базисной грани

НОРГ наведенные при термоударе винтовые дислокации служат готовыми центрами гетерогенного зародышеобразования, которое в этом случае идет практически без переохлаждения жидкости. Метастабильный углерод в этом случае не образуется.

Опыты с локальным плавлением графита показали, что описанный синтез не позволяет получить высокое содержание sp^3 фазы. Видимо сказывается влияние нерасплавленного графита и возможно процессы отжига новообразования скрытой теплотой кристаллизации, которая не рассеивается достаточно эффективно. В дальнейшем опыт был видоизменен и в качестве закалочной среды был использован алмаз, теплопроводность которого имеет рекордно высокое значение около 2000 Вт/мК.

ЗАКАЛКА ЖИДКОГО УГЛЕРОДА, ПОЛУЧЕННОГО ПЛАВЛЕНИЕМ ОСТРОВКОВ ГРАФИТА, НАНЕСЕННЫХ НА АЛМАЗ

Высокоориентированный пирографит (НОРГ) размалывался в вибрационной мельнице. Чешуйки раскладывались по поверхности грани (111) природного алмаза. Форма алмаза была близка к плоской правильной треугольной призме толщиной около 1 мм с длиной грани у основания 3,3 мм. В результате, получался экспериментальный образец из массивного алмаза, на грани которого адгезионными силами удерживались несвязанные между собой островки дисперсного графита произвольной формы с латеральными размерами 5÷100 мкм и толщиной не более 2 мкм.

Поскольку длина волны лазера находилась в области прозрачности алмаза и непрозрачности графита, алмаз не нагревался лазерным излучением непосредственно, а только путем кондуктивного переноса от конденсированного островка. Давление газовой среды $P_{He} = 30$ МПа обеспечивало надежное плавление графита в строго изобарных условиях.

Наблюдая переплавленный углерод в оптическом микроскопе, мы обнаружили по характерному металлическому блеску ограненные гексагональные монокристаллы графита с латеральным размером до 40 мкм. Их структура установлена по единственной G -линии графита 1579 см^{-1} шириной 15 см^{-1} , в спектре комбинационного рассеяния, соответствующей моде E_{2g} . Γ – точки центра зоны Бриллюэна графита. Монокристаллическая структура кристаллов доказывает их жидкофазное происхождение.

После обработки облученного образца в ультразвуковой ванне графит, плохо связанный с подложкой удалялся и в образованных просветах в островках непосредственно на алмазной подложке были найдены *полупрозрачные* в видимом свете пленки толщиной 100÷200 нм, различные фрагменты белого цвета, диффузно отражающие свет, как каплевидной формы, так и плоские. Структура и морфология новообразований определялась методами растровой, просвечивающей электронной микроскопии, спектроскопией КР и атомно-силовой микроскопии. Был также изготовлен поперечный срез образца методом FIB.

На срезе были видны линзовидные усадочные поры, которые можно объяснить значительным различием в удельных объемах жидкого углерода и новообразованных фаз. Прозрачный углерод, демонстрирует хрупкое разрушение и согласно спектрам комбинационного рассеяния света является аморфизированным углеродом с преобладанием sp^3 фазы. Белый углерод, локализованный в области непосредственного контакта с алмазной подложкой, имеет линию наноалмаза 1320 см^{-1} в спектре КР с шириной на полувысоте 25 см^{-1} . Согласно модели ограниченного в пространстве фонона это соответствует размеру кристаллита L_0 6÷7 нм. Такого же размера кристаллиты были зафиксированы на АСМ изображении, см. рис. 2. Найдены также сростки

ограниченных кристаллов (видны в верхней части рис. 2) с углом между гранями 109° , что соответствует углу между гранями октаэдра. Размер sp^3 частиц белого углерода зависит от толщины затвердевшего слоя. Эта зависимость была экстраполирована к нулевой толщине слоя, что позволило определить размер зародыша твердой фазы в жидкости в момент его возникновения величиной 2 нм. Согласно выражению (2) это соответствует

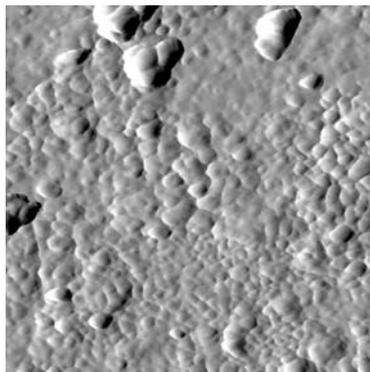


Рис. 2. Вид наноструктурированного углерода, затвердевшего из жидкого углерода на алмазе на АСМ скане размером 1×1 мкм

переохлаждению ΔT жидкого углерода около 1000 К, достаточному для образования алмаза по траектории процесса рекалесценции, отмеченной пунктирной кривой на рис. 1.

Особенностью процесса кристаллизации являлось также декорирование наноалмазной фазой границ блоков подложки, что характеризует хорошее смачивание алмазной подложки жидким углеродом. Это было ожидаемо, исходя из высокой поверхностной энергии алмаза. Накопление жидкости в местах тройных стыков блоков приводило к образованию характерной структуры из нанокристаллов алмаза, сращенных по вершинам. Окончательное определение структур будет выполнено методом просвечивающей электронной микроскопии на изготовленном поперечном шлифе.

Полученные результаты демонстрируют следующее:

1. При локальном плавлении графита жидкий углерод может быть переохлажден, но при переходе жидкости в твердую фазу получить углерод с высоким содержанием sp^3 фазы не удается.
2. На алмазе удается закалить жидкий углерод в нанокристаллический алмаз и аморфный углерод с преимущественно sp^3 ближним порядком.

Авторы выражают благодарность Аверину А.А. за исследование спектров КР и Фокину Л.Р. за обсуждение результатов.

Работа поддержана грантом РФФИ 10-08-01-266.

ЛИТЕРАТУРА

1. Башарин А.Ю., Дождиков В.С., Кириллин А.В. и др. // Письма в Журнал технической физики. 2010. Т. 36. Вып. 12. С. 39–47.
2. Spitsyn B.V., Bouilov L.L., Alexenko A.E. // Braz. J. Phys. 2000. V. 30. № 3. P. 471–481.
3. Savvatimskiy A.I. // Carbon. 2005. V. 43. № 6. P. 1115–1142.
4. Whittaker A.G. // Nature. 1978. V. 276. P. 695.
5. Асиновский Э.И., Кириллин А.В., Костановский А.В. // УФН. 2002. Т. 172. № 8. С. 931.
6. Климовский И.И., Марковец В.В. // Международный научный журнал «Альтернативная энергетика и экология». 2007. № 5(49). С. 111–116.
7. Башарин А.Ю., Брыкин М.В., Марин М.Ю. и др. // ТВТ. 2004. Т. 42. № 1. С. 64–71.
8. Башарин А.Ю., Дождиков В.С., Дубинчук В.Т. и др. // Письма в Журнал технической физики. 2009. Т. 35. Вып. 9. С. 84–92.
9. Galli G., Martin R.M., Car R., Parinello M. // Phys. Rev. B. 1990. V. 42. № 12. P. 7470.
10. Wang C.Z., Ho K.M., Chan C.T. // Phys. Rev. B. 1993. V. 47. P. 14835.
11. Башарин А.Ю., Лысенко И.Ю., Турчанинов М.А. // ТВТ. 2012. Т. 50. № 4. С. 496–503.
12. Horn F.H. // Nature. 1952. V. 170. P. 581.

СОЗДАНИЕ КОМПОЗИЦИОННОГО НАПОЛНИТЕЛЯ СНОВЫМИ СВОЙСТВАМИ ДЛЯ КОНСТРУКЦИОННЫХ И ФУНКЦИОНАЛЬНЫХ МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ УГЛЕРОДА

Бейлина Н.Ю.

ОАО «НИИГрафит», г. Москва, Россия,

e-mail: beilinan@mail.ru

Основой инновационного развития и совершенствования способов получения новых углеродных материалов являются фундаментальные и прикладные исследования, направленные на снижение весовых характеристик материалов и изделий при повышении прочности, ресурса и надежности. Оригинальные материаловедческие решения в области создания новых материалов на основе углерода (волокна, ткани, препреги, конструкционные графиты) находят применение в авиации, машиностроении, энергетике, строительстве, транспорте. Эти материалы часто работают в условиях износа при воздействии высокотемпературных газовых и жидких сред, при высоких скоростях потоков, что требует помимо обеспечения необходимой конструкционной прочности однородности макро- и микроструктуры, которая определяется однородностью составляющих сырьевых компонентов- графита матрицы и графита из наполнителя.

В условиях нестабильности свойств сырьевой базы углеродных материалов уже примерно в течение двух десятилетий наблюдается отставание нефте- и углеперерабатывающих отраслей в части глубокой переработки сырьевых материалов с получением высококвалифицированного сырья (игольчатых и изотропных коксов, синтетических и природных волокон). Отрицательной отличительной особенностью современной российской нефтеперерабатывающей отрасли является повышенное содержание примесных элементов (в частности серы и зольных примесей) в продуктах нефтепереработки и в коксах, выпускаемых для производства углеродной продукции.

Сложившаяся уже в течение двадцати лет ситуация с сырьевыми материалами заставляет разработчиков инновационных углеродных технологий искать нетрадиционные пути создания сырья, в частности идти по пути получения специальных видов наполнителей для конструкционных графитовых материалов и композитов на их основе.

В результате проведенных работ в институте «НИИГрафит» создан новый наполнитель с уникальными свойствами, аналогов которому в технологии искусственных графитов нет ни в России, ни за рубежом. На основе непрокаленного измельченного кокса, смешанного с пеком-связующим, получен композиционный углеродный наполнитель (КУН) с использованием технологических операций смешения-прессования-обжига коксопечевой композиции (КПК). Для изготовления КПК в качестве исходного сырьевого материала использовали кокс с выходом летучих 3,5÷4,5 % (вес.), полученный при температуре не выше 550 °С, в качестве связующего – каменноугольный среднетемпературный электродный пек. При обжиге полученной КПК происходят совместные усадки наполнителя и связующего, что способствует

получению плотного и прочного наполнителя без дефектов структуры в материале из связующего [1]. Полученный КУН предназначен для получения углеродных материалов различной номенклатуры от мелкозернистого графита до анодного блока электролизёра. Полученный на основе КУН анодный блок обладает уникальным комплексом физико-механических свойств: повышенной структурной и механической прочностью, низкой окисляемостью и осыпаемостью ввиду малой дефектности его макроструктуры при сохранении теплофизических свойств. Как следствие этого должны резко улучшиться экономические показатели работы всего электролизёра: должен понизиться расход углерода на тонну получаемого алюминия, уменьшится расход электроэнергии на единицу получаемой продукции.

Исследование различных источников сырьевых материалов (нефтяных пиролизных смол, окисленных сланцевых и каменноугольных смол) с целью получения коксов однородной изотропной структуры показало их неоспоримые преимущества для производства высокоплотных и высокопрочных углеродных конструкционных материалов, предназначенных для использования в металлургии, авиационной технике, атомной энергетике. Однако многие из названных сырьевых источников сегодня по ряду экономических причин недоступны. В связи с этим представляется целесообразным поиск путей воздействия на исходное нефтяное сырье, в том числе, с применением современных нанотехнологий, с целью получения из рядового сернистого сырья коксов с пониженной текстурированностью с одновременным снижением в них содержания серы.

Систематические исследования и испытания углеродных наноструктур (нанотрубок, нановолокон, глобулярных наноструктур) показали, что их введение в каменноугольный пек способствует повышению спекающих характеристик пека, увеличению выхода кокса, структурной прочности кокса из пека и повышает прочность и электропроводность углеродной продукции из этого кокса. Например, применяли углеродные нанотрубки (УНТ) из смеси 1-5-слойных УНТ с преобладанием 2-3-слойных. Зольность продукта составляет 5÷10 %, диаметр нанотрубок 2÷5 нм, удельная поверхность 500÷800 м²/г. На рисунке показаны фотографии используемых нанотрубок.

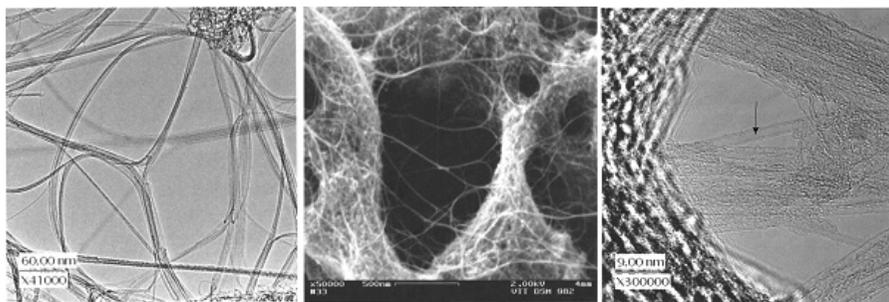


Рис. Нанотрубки

Получение из пека композиционного наполнителя с применением углеродных нано волокон увеличивает прочность наполнителя на 25÷30 % по сравнению с коксом из чистого пека, а также повышает его микротвердость.

Изучая влияние модификаторов различной природы на изменение морфологии кокса из прямогонных гудронов различных заводов-производителей [2], установили, что введение в гудрон добавок каменноугольного среднетемпературного пека, содержащего до 28 % масс. веществ, нерастворимых в толуоле, не приводит к существенным изменениям в структуре кокса из пека, но содержание серы в коксе снижается почти в 3 раза. Окисление исходного гудрона кислородом воздуха приводит к двукратному увеличению в коксовом остатке содержания изотропных структурных составляющих без снижения содержания серы. Высокая сернистость кокса из прямогонного гудрона (1,5÷3,5 %) делает проблематичным его использование в производстве графитированной продукции для ответственных отраслей промышленности. С целью одновременного изменения микроструктуры кокса снижения в нем содержания серы добавили в сернистый гудрон различных заводов-производителей тонкодисперсные добавки коксов различной структуры. В процессе экспериментальных работ установлено, что введение в сырье коксования тонкодисперсной добавки 5÷8 % изотропного кокса позволяет получить композиционный наполнитель изотропной структуры с содержанием серы на 14÷27 отн. % ниже, чем в коксе из исходного сырья [3]. Модифицируя подобным образом гудрон производства ООО «Луклойл-Волгограднефтепереработка», получили кокс с более однородным распределением структурных составляющих, Бср. 2,04 и содержанием серы 1,07 %.

При модифицировании исходного гудрона тонкодисперсным игольчатым коксом снижение содержания серы в полученном коксе может достигать 35 %. Если добавка игольчатого кокса не значительна по массе (до 5 %), то в коксе из гудрона наблюдается высокое содержание изотропных структур. При увеличении добавки игольчатого кокса в гудрон свыше 5 % масс. текстурированность коксового остатка из гудрона повышается за счет образования большого количества не изотропных структур, что снижает прочность композиционного наполнителя, но повышает его электро- и теплопроводность.

Все перечисленные виды КУН были испытаны в промышленных условиях при получении опытных партий конструкционных графитов с высокими эксплуатационными характеристиками.

Проведенный комплекс исследований позволяет рекомендовать разработанные сырьевые композиционные материалы и технологии их получения для промышленного внедрения.

ЛИТЕРАТУРА

1. Лобастов Н.А., Чернявец А.Н., Бейлина Н.Ю. // Новые огнеупоры. 2010. № 1/2010. С. 14.
2. Петров А.В., Бейлина Н.Ю. // Вестник МИТХТ. 2010. Т. 5. № 2. С. 50–54.
3. Петров А.В., Бейлина Н.Ю. // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 2011. Т. 54. Вып. 7. С. 95–97.

ПИРОЛИТИЧЕСКИЙ ГРАФИТ ДЛЯ НАНОТЕХНОЛОГИЧЕСКИХ ПРИЛОЖЕНИЙ

**Белецкий А.Г.¹, Синицына О.В.², Григорьева И.Г.³, Антонов А.А.³,
Яминский И.В.^{1,2}**

¹ФГБОУ ВПО «МГУ им. М.В. Ломоносова», физический факультет,
г. Москва, Россия;

²ФГБУН Институт элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова
РАН, г. Москва, Россия;

³ООО «Атомграф-Кристалл», г. Александров, Россия;
e-mail: beletsky@nano.msu.ru

Высокоориентированный пиролитический графит (НОРГ) широко применяется в нанотехнологии в качестве подложки для сканирующей зондовой микроскопии и для получения графена. Образцы НОРГ легко скальваются с помощью скотча, при этом образуется чистая, проводящая поверхность с атомно-гладкими террасами значительной протяженностью. Пиролитический графит является идеальным модельным образцом для исследования адсорбции на поверхности углеродных материалов и их окисления. Пиролитический графит незаменим для практических работ в области сканирующей зондовой микроскопии и литографии [1]. Для применения в нанотехнологии особенное значение имеет высокое совершенство материалов на атомном уровне. В настоящей работе технология получения пиролитического графита была оптимизирована с целью создания новых образцов, названных НАРГ, с меньшим содержанием дефектов. Образцы НАРГ специально предназначены для применения в нанотехнологии и высокоразрешающей спектроскопии [2].

Образцы НОРГ с мозаичностью $0,4^\circ$ и $0,8^\circ$ и НАРГ исследовались с помощью атомно-силового микроскопа ФемтоСкан. Атомно-силовая микроскопия (АСМ) показала, что поверхность скола для НАРГ является менее дефектной. Для образцов НОРГ отношение протяженности ступеней к площади поверхности составило $1,3 \mu\text{м}^{-1}$, тогда как протяженность ступеней для образцов НАРГ достигала $0,25 \mu\text{м}^{-1}$. На рис. 1 показано типичное изображение поверхности скола НАРГ, на котором видна только одна ступень скола, а ширина атомно-гладкой террасы превышает $15 \mu\text{м}$. Сканирующая электронная микроскопия (СЭМ) показала, что для образцов НАРГ существенно возрастает размер зерен. Для образцов НОРГ диаметр зерен составляет от $2 \mu\text{м}$ до $10 \mu\text{м}$. Для образцов НАРГ диаметр зерен превышает $20 \mu\text{м}$ (рис. 2), а для некоторых образцов диаметр зерен превышает $100 \mu\text{м}$.

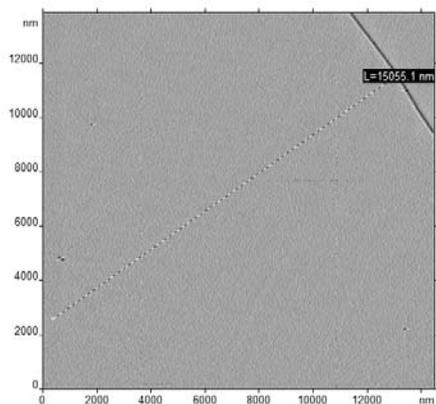


Рис. 1. АСМ-изображение поверхности скола НАРГ. Протяженность террасы более 15 $\mu\text{м}$

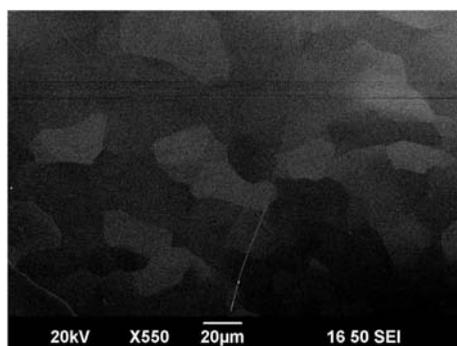


Рис. 2. СЭМ-изображение поверхности скола НАРГ

Путем микромеханического скола были получены образцы графена на кремниевой подложке с верхним слоем из оксида кремния толщиной около 300 нм. Микроспектроскопия комбинационного рассеяния показала, что при использовании НАРГ получаются более тонкие образцы графена с меньшим содержанием дефектов.

Исследования были поддержаны Роснано (соглашение МГУ-06/1), Министерством образования и науки Российской Федерации (государственный контракт № 16.512.11.2265), грантом ФР7 № 257511 (EU-RU.NET) и программой УМНИК.

ЛИТЕРАТУРА

1. **Sinitsyna O.V., Meshkov G.B., Yaminsky I.V.** // Proc. IMechE, Part N: J. Nanoengineering and Nanosystems. 2010. V. 224. № 3–4. P. 133–138.
2. **Anklamm L., Pagels M., Legal H. et al.** // J. Appl. Cryst. 2009. V. 42. P. 572–579.

ИССЛЕДОВАНИЕ СОРБЦИОННО-КИНЕТИЧЕСКИХ СВОЙСТВ УГЛЕРОДНЫХ НАНОПОРИСТЫХ СОРБЕНТОВ ИЗ АНТРАЦИТА КУЗБАССА ПО ДАННЫМ ХРОМАТОГРАФИИ И ТЕРМОДЕСОРБОМЕТРИИ

Бервено А.В., Бервено В.П., Балыков Д.В., Брюховецкая Л.В.

ФГБУН Институт углехимии и химического материаловедения СО РАН,
г. Кемерово, Россия;
ООО «Сорбенты Кузбасса», г. Кемерово, Россия;
e-mail: bav53@list.ru

Углеродные нанопористые сорбенты используются в установках короткоцикловой безнагревной адсорбции для выделения чистых газов (O_2 , N_2 из воздуха; H_2 , CO из синтез-газа), концентрирования метана и углекислого газа, в газовой хроматографии, а также для изготовления аккумуляторов повышенной емкости и суперконденсаторов. В России производства нанопористых сорбентов для этих целей нет. Компанией «Сорбенты Кузбасса» разрабатывается технология получения нанопористых сорбентов из углей Кузнецкого бассейна.

Цель работы: исследовать зависимость сорбционных и кинетических свойств, распределение пор по размерам в полученных нанопористых углеродных сорбентов от степени обгара.

Объект исследования: углеродные сорбенты с разной степенью обгара.

Методы исследования: Сорбционные свойства углеродных нанопористых сорбентов анализировали по данным газовой хроматографии водорода, монооксида углерода, гелия, кислорода, азота и метана. Для анализа распределения пор по размерам в качестве сорбатов использовали азот и углекислый газ. Структурные и текстурные характеристики полученных адсорбентов исследовали с помощью рентгеновского анализа. Методом ЭПР-спектроскопии проводили изучение механизма образования молекулярных пор в исходных углеродных материалах и изменения количества парамагнитных центров в зависимости от степени обгара углеродного сырья. Методом дериватографии определяли температурные интервалы термохимических превращений угля.

Результаты работы: Изучены сорбционно-кинетические свойства сорбентов, полученных активацией антрацита. Установлено, что из антрацитов получают сорбенты, обладающие узким распределением микропор по размерам и позволяющие эффективно выделять водород из синтез-газа (K_p от 10 до 30), концентрировать метан из смеси с воздухом.

По данным рентгеновского анализа угли, углеродные материалы состоят из ассоциатов 3÷6 ароматических макромолекул. Окислительная активация исходных углей с получением адсорбентов происходит за счёт выгорания средней молекулы аренов в ассоциатах из трёх молекул – в элементарных нанотекстурных фрагментах (ЭНТФ).

По данным газовой хроматографии определено, что наибольшие удерживаемые объёмы характерны образцам с обгаром от 5,6 % до 8,6 % (удерживаемый объем 2÷3 л/г). Наивысший коэффициент разделения водорода и монооксида углерода

($K_p = 22$) достигнут в образце с обгаром около 12 % и 10,3 % ($K_p = 30$), размер фракции 0,1÷0,3 мм. В табл. 1 приведена зависимость коэффициента разделения газов от степени обгара исходного угля и размера фракции.

Таблица 1

Зависимость коэффициента разделения газов от степени обгара исходного угля и размера фракции

Размер фракции, мм	Обгар, %	K_p CO/H ₂	K_p N ₂ /O ₂
0,12÷0,34	5,8	22,3	1,01
0,09÷0,4	6,6	18,7	1,04
0,09÷0,3	7,3	19,7	1,07
0,09÷0,4	10,3	30	1,1
0,1÷0,4	12	16,1	1,06
0,09÷0,4	30	15,74	1,05

По данным термодесорбметрии, при обгаре около 1/7 части макромолекул в элементарных текстурных фрагментах (10÷15 %), получены сорбенты с максимальными значениями площади поверхности и объёма микропор.

Максимальная площадь поверхности полученная на установке «Термосорб» при использовании в качестве сорбата азота получена для образца с обгаром около 30 %, $S_{\text{общ}} = 354 \text{ м}^2/\text{г}$ (по БЭТ). Характеристики углеродных нанопористых сорбентов из антрацита приведены в табл. 2. При использовании в качестве сорбата водорода, наибольшую площадь поверхности имеет образец обгаром около 15 % – суммарная площадь поверхности сорбента $S = 408,4 \text{ м}^2/\text{г}$, поверхность мезопор $S_{\text{ме}} = 52,3 \text{ м}^2/\text{г}$, объём микропор $V_{\text{ми}} = 0,154 \text{ см}^3/\text{г}$.

Таблица 2

Характеристики углеродных нанопористых сорбентов из антрацита («Термосорб», сорбат – азот)

Размер фракции, мм	Площадь поверхности, м ² /г				Объём микропор, см ³ /г		Распределение пор по размерам		
	обгар, %	по БЭТ	мезопор	микропор, по ТОЭМ	по ТОЭМ	мезопор по Т-кривой	пор по размерам		по ТОЭМ
							объём м см ³ /г	средний размер пор, нм	
0,125÷0,4	5,8	325	127	135	0,185	0,131	0,09	1	1,7
0,125÷0,5	6,6	269	320	107	0,18	0,14	0,75	1	1,2
0,315÷0,4	7,3	339	137,2	68	0,061	0,063	1	1	1,2
0,125÷0,5	7,9	302	142	138	0,09	–	0,177	1	1,7
0,125÷0,5	10,3	320	101	76	0,1	0,055	0,152	1,6	1,5
0,125÷0,4	30	354	462,5	172	0,303	0,153	1	1	2,2

Пиролиз образцов углей (фракция 0,2÷0,6 мм) проводили на дериватографе «Паулик-Паулик» в керамическом тигле с крышкой, в атмосфере воздуха. Скорость нагрева составляла 10 °С/мин, навеска угля – 0,5÷1 г. В результате анализа дериватограммы выяснили, что горение исходного угля с поверхности начинается при $T = 450$ °С, температурный максимум наблюдается при $T_{\text{макс}} = 630$ °С. При увеличении температуры до 900 °С, материал полностью сгорает. По сравнению с антрацитами Донбасса, по данным дериватографических исследований, антрациты Горловского бассейна менее устойчивы в процессах термоокислительной деструкции. Это связано с их повышенной пористостью, благодаря чему облегчается доступ окислителя внутрь частиц, а также (согласно данным ЭПР) с высоким значением концентрации парамагнитных центров – $(2,0 \div 2,2) \cdot 10^{20}$ ПМЦ/г [1-3]. При выгорании центральных молекулы аренов в элементарных текстурных фрагментах углеродных материалов нарушаются обменные взаимодействия π -электронов молекул элементарного текстурного фрагмента. Этот процесс сопровождается уменьшением концентрации парамагнитных центров от 1,5 до 3 раз в зависимости от углеродного материала. Это свидетельствует о выгорании молекул аренов в элементарных текстурных фрагментах антрацитов и образовании на их месте щелевых пор соответствующего размера.

Перед анализом на ЭПР-спектрометре образцы предварительно восстанавливали в водороде (1 час продувки), масса образцов 0,002÷0,008 мг. Спектры записаны при максимальной мощности СВЧ – (0 dB) в резонаторе спектрометра, после кондиционирования образца в аргоне в течение часа при 100 °С. В табл. 3 приведены характеристики сорбентов по данным ЭПР-спектроскопии. В качестве стандарта по интенсивности использовали 3-ю или 4-ю линии спектра ионов марганца в Mn^{2+} в решётке оксида магния MgO – при записи с минимальным уровнем интенсивности СВЧ излучения в резонаторе спектрометра. При записи с максимальным уровнем интенсивности СВЧ излучения в резонаторе спектрометра для этого использовали спектр ионов меди Cu^{2+} в монокристалле двухлористой меди CuCl_2 . На рис. показано изменение интенсивности спектра ЭПР угля в зависимости от степени обгара.

Таблица 3

Характеристики сорбентов по данным ЭПР-спектроскопии (спектры записаны при максимальной мощности СВЧ – (0 dB) в резонаторе спектрометра, после кондиционирования образца в аргоне в течение часа при 100 °С)

Обгар, %	Ширина линии, ΔH_{pp} , Гс	I отн/г, x 10000	K насыщ.	g-фактор
0	0,97	112,3	0,541	2,0027
5	0,84	63,0	0,412	2,0032
15	0,87	57,45	0,272	2,0031
30	0,94	45,9	0,369	2,0032
45	0,91	34,1	0,280	2,0033
60	1,14	27,2	0,254	2,0033

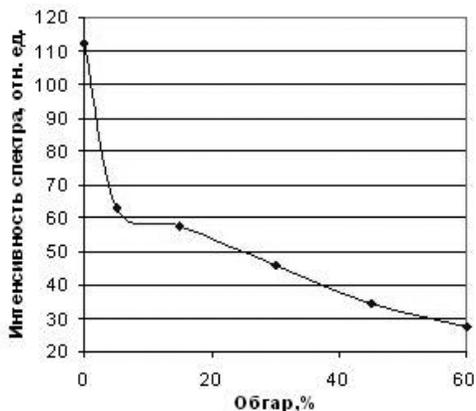


Рис. Изменение интенсивности спектра ЭПР угля в зависимости от степени обгара

Концентрацию парамагнитных центров и g -фактор спектров исходного и активированного угля и полученных сорбентов оценивали из сравнения со спектром дифенилпикрилгидразина (ДФПГ). Коэффициент насыщения резонансных переходов неспаренных электронов определяли из соотношения интенсивности спектров, записанных при 30 и 0 дБ ослаблении мощности СВЧ излучения в резонаторе спектрометра.

ВЫВОДЫ

Из антрацита Кузбасса получены нанопористые сорбенты с узким распределением микропор по размерам, эффективные в разделении водорода и монооксида углерода, а также в концентрировании метана.

Установлено, что с помощью ЭПР-спектроскопии можно контролировать формирование пор в углеродных материалах по изменению концентрации парамагнитных центров.

Суммарная поверхность лучшего из полученных в работе сорбента из антрацита Кузбасса с обгаром около 15 % по данным термодесорбметрии водорода – $S = 408,4 \text{ м}^2/\text{г}$, поверхность мезопор $52,3 \text{ м}^2/\text{г}$, объем микропор $0,154 \text{ см}^3/\text{г}$.

ЛИТЕРАТУРА

1. **Осташевская Н.С.** Антрациты Горловского бассейна Западной Сибири – сырье для производства электродов. Новосибирск: Наука. 1978. 128 с.
2. **Бочкарева К.И., Осташевская Н.С.** // Исследование каменных углей Сибири. Новосибирск: Наука. Сибирское отделение. 1974. С. 80–87.
3. **Скрипченко Г.Б.** // ХТТ. 1994. № 6. С. 16.

МОНООКСИД УГЛЕРОДА И ЭКОЛОГИЧЕСКИЕ ЛОВУШКИ

Бланк Т.Л., Рыжова Н.Б.

ФГБОУ ВПО «Вологодская государственная молочнохозяйственная академия
им. Н.В. Верещагина», г. Вологда – Молочное, Россия,
e-mail: tblank@mail.ru

Атмосферный монооксид углерода CO образуется в основном (70÷80 %) естественными путями, главным из которых является окисление метана:



По суммарной массе монооксид углерода (угарный газ) CO занимает первое место среди газов-загрязнителей, не считая CO₂. В настоящее время в атмосфере содержится ~5 · 10¹¹ кг CO.

Ежегодная доля выбросов CO от неполного сгорания топлива, автотранспорта, тепловых электростанций составляет дополнительно 20÷30 %. Однако, к счастью для человечества, хотя оно и повинно в мощной ежегодной эмиссии угарного газа, концентрация последнего в атмосфере возрастает очень медленно. Это означает, что в природе существуют процессы, приводящие к поглощению CO. Удаление монооксида в биосфере (точнее, связывание его избыточных количеств) происходит следующими путями:

- окислением в CO₂ (хотя частично и очень медленно);
- поглощением почвенными микроорганизмами;
- растворением в водах океанов;
- диффузией в стратосферу и реагированием там с более реакционноспособными молекулами и атомами, а также со свободными радикалами с образованием диоксида углерода:



Молекулы самого монооксида CO сравнительно неактивны, и может показаться, что это инертное вещество неопасно для здоровья. Однако CO обладает крайне неприятным для человека свойством: он способен специфически связываться с гемоглобином Hb – железосодержащим белком – переносчиком кислорода в крови, образуя прочный комплекс карбоксигемоглобин HbCO (рис. 1). Молекулы угарного газа конкурируют с молекулами кислорода за право связаться с гемоглобином крови и превосходят в этом кислород в 210 раз!

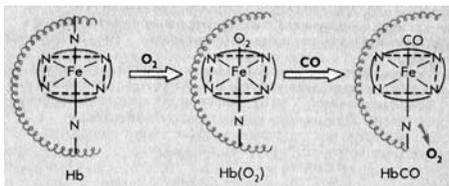


Рис. 1. Схема конкурентного процесса с участием O₂ и CO в геме
(по Н.Ф. Добрыниной, 1991)

Молекулы CO и O₂ очень схожи по электронному строению, но CO обладает, кроме этого, большим, чем O₂ сродством к иону Fe²⁺ в геме. В реакции между гемоглобином и кислородом происходит образование относительно нестойкого комплекса комплекса оксигемоглобина HbO₂:



В присутствии CO происходит вытеснение кислорода из комплекса:



Константа равновесия этой реакции, представляющая собой отношение произведения концентраций образующихся веществ к произведению концентраций исходных веществ, имеет большое численное значение:

$$K_p = \frac{[\text{HbCO}][\text{O}_2]}{[\text{CO}][\text{HbO}_2]} = 210 \quad (6)$$

Эта цифра указывает на то, что концентрация комплекса гемоглобина с CO больше, чем с O₂.

Гем представляет собой циклическую плоскую группировку, состоящую из центрального атома железа, образующего координационные связи с четырьмя остатками пиррола, соединенными метиновыми (=CH-) мостиками.

В гемоглобине железо находится в состоянии окисления +2 и имеет координационное число 6. Атом железа связан также с белковой цепью (глобином) с помощью пятой и шестой координационных связей. При окислении кислород (а при отравлении CO) занимает шестое координационное место, замещая одну из аминокислотных групп глобина (см. рис. 1).

Поскольку гемоглобин является белком-тетрамером, т.е. состоит из четырех пептидных цепей, каждая из которых образует комплекс с группой гема, то одна молекула его способна связать четыре молекулы O₂ (или соответственно четыре молекулы CO) (рис. 2).

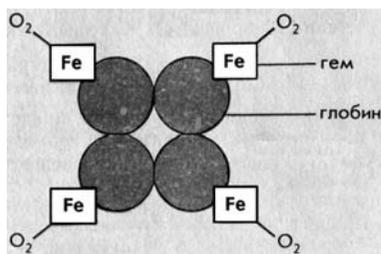


Рис. 2. Схема тетрамерной молекулы гемоглобина (по Р. Бохински, 1987)

Даже небольшое количество CO выводит из рабочего состояния существенную часть Hb крови, и организм соответственно получает меньше кислорода. Например, человек, вдыхающий несколько часов воздух с содержанием CO всего в 0,1 %, поглощает его столько, что большая часть гемоглобина (60 %) связывается в HbCO (тем самым на столько же снижается нормальная функция крови по переносу O₂!). Этот процесс сопровождается головной болью и снижением умственной деятельности.

При отравлении СО применяют смесь CO_2 и O_2 (объемная доля первого 3÷5 %), называемую карбогеном. Повышенные парциальные давления этих газов в смеси позволяют вытеснить СО из тканей и крови. Происходит смещение равновесия процесса вправо:



Высокие локальные концентрации СО, даже кратковременные, вызванные в больших городах главным образом автомобильным транспортом, представляют собой так называемыми экологические ловушки. Монооксид углерода – бесцветный и не имеющий запаха газ, поэтому его трудно обнаружить нашими органами чувств. Однако первые симптомы отравления им (появления головной боли) возникают у человека, находящегося в среде с концентрацией СО 200÷220 мг/м³ всего лишь 2 ч. ПДК монооксида углерода для рабочих с 8-часовым рабочим днем составляет 50 млн. долей (0,05 г/кг).

Таким образом, человек может оказаться жертвой экологической ловушки, т.е., попав в зону высокой локальной концентрации того или иного загрязнителя, он не будет подозревать при этом о его наличии в окружающей среде. Монооксид углерода, создавая такую ловушку, негативно влияет на поведение человека – у автомобилиста снижаются реакция, внимание, способность быстро и правильно оценивать ситуации. Пешеходы и регулировщики на оживленных автострадах рискуют стать жертвами аварий, да и просто могут отравиться. Аналогичному воздействию СО подвергаются и курильщики. Существует прямая зависимость между курением и уровнем содержания карбоксигемоглобина в крови. Курение перед экзаменом ухудшает ответы студентов – это доказано специальными экспериментами. Очевиден также и вывод медиков о том, что высокое содержание СО в атмосфере городов способствует росту сердечно-сосудистых заболеваний среди городского населения, так как сердце подвергается значительным нагрузкам (изнашивается), вынужденное перегонять в более «жестком» ритме отравленную карбоксигемоглобином кровь.

Кроме описанного выше, монооксид углерода снижает способность атмосферы к самоочищению, уменьшая концентрацию гидроксильного радикала НО, который способен связываться даже с такими инертными примесями, как СО.

По прогнозам, содержание этого оксида в атмосфере Земли в ближайшем будущем будет возрастать.

ЛИТЕРАТУРА

1. **Бланк Т.Л., Рыжова Н.Б.** Экологическая химия. Учебно-методическое пособие. Вологда-Молочное: ИЦ ВГМХА. 2011. 175 с.
2. **Голдовская Л.Ф.** Химия окружающей среды. М.: Мир. 2007. 296 с.
3. **Слесарев В.И.** Химия. Основы химии живого. СПб.: Химиздат. 2009. 784 с.
4. **Шустов С.Б.** Химические основы экологии. М.: Просвещение. 1995. 239 с.

СВОЙСТВА МИКРОКРИСТАЛЛОВ АЛМАЗА ПОЛУЧЕННЫХ ДЕТОНАЦИОННЫМ СИНТЕЗОМ

Бланк В.Д.¹, Голубев А.А.¹, Горбачёв В.А.², Дерibas А.А.¹,
Дубицкий Г.А.¹, Серебряная Н.Р.¹, Шевченко Н.В.²

¹ФГБНУ «Технологический институт сверхтвёрдых
и новых углеродных материалов»,
г. Троицк, Россия;

ЗАО «Петровский научный центр «ФУГАС», г. Москва, Россия;
e-mail: alshevrus@yandex.ru

Технология синтеза микропорошков алмаза базируется на методах статического и динамического нагружения графита или углерод содержащего вещества. Алмазные микрочастицы образуются в условиях, соответствующих нижней границе области стабильности алмаза на фазовой диаграмме углерода. Данный подход, на протяжении длительного периода, используется фирмой «Du Pont de Nemours» для детонационного промышленного производства с использованием ВВ алмазного микропорошка Muroplex с поликристаллическими частицами размером до нескольких десятков микрометров [1]. Наряду с ударноволновым нагружением, при синтезе алмазов широкое распространение имеет другое направление получения искусственных «взрывных» алмазов – синтез углеродных нанокomпонентов непосредственно при детонации твердых ВВ [2–4]. Из оставшегося после взрыва твердого остатка (шихты) путем механической и химической очистки выделяются наноразмерные алмазы – детонационные наноалмазы (ДНА). Объединение двух основных технологий синтеза алмазов является одним перспективным направлением разработки унифицированного производства детонационных алмазов в диапазоне размеров частиц от нано до микрометров, обеспечивающего данной продукцией широкий круг потребителей.

Целью настоящей работы было изучение возможностей детонационного синтеза микрокристаллов алмаза при использовании взрывной камеры и комплексное исследование свойств микрокристаллических порошков, полученных данным способом.

Для проведения работ по детонационному синтезу углеродной шихты использовалась взрывная камера (ВК), позволяющая проводить эксперименты в различных газовых и охлаждающих средах при изменении состава оболочки заряда. В качестве ВВ, использовались однокомпонентные и бинарные смеси (Тротил/Гексоген) в различных пропорциях для получения шихты [5]. Характеристические особенности и свойства полученных микропорошков исследовались методами оптической и сканирующей электронной микроскопии, рентгенофазового анализа, комбинационного рассеяния света и методом комплексного анализа изображений.

Проведенные предварительные исследования по детонационному синтезу с использованием смесей ВВ при различных соотношениях тротил-гексоген, с различной газовой средой в ВК, подтвердили эффективное образование нанодисперсных углеродных частиц и практически полное отсутствие микроразмерных алмазов. Алмазные частицы микронного размера были обнаружены только в ходе проведения

детонационного синтеза в водной среде, при использовании в качестве ВВ тринитротолуола.

Порошок детонационной шихты микроалмазов имел черный цвет, алмазные частицы распределяются по размерам в микронном диапазоне и представляют собой однородную массу кристаллов.

Проведенные оптические и электронномикроскопические исследования позволили оценить размеры, форму, распределение по размерам и другие характерные особенности, включая форму граней детонационных микропорошков алмазов (рис. 1).

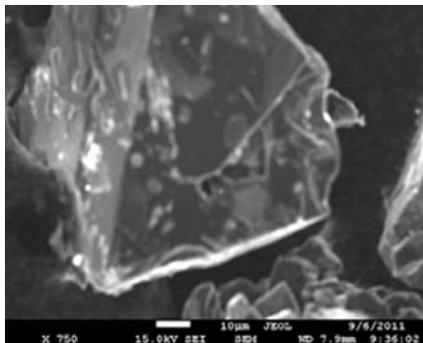


Рис. 1.

Микрофотография образца детонационного микроалмаза

Анализ дифрактограмм детонационных микропорошков алмазов позволил выявить структурные особенности данных образований и их характерные отличия от детонационных наноалмазов (рис. 2). Узкие дифракционные пики на дифрактограмме свидетельствуют о практически бездефектных кристаллах с размером ОКР порядка 100 нм.

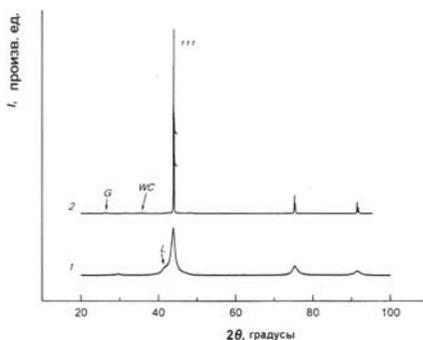


Рис. 2.

Дифрактограммы детонационных алмазов: 1 – детонационный наноалмаз типа Далан; 2 – детонационный микроалмаз, полученный в настоящей работе

О совершенстве структуры полученных алмазов свидетельствует четкое разделение $K\alpha_1$ и $K\alpha_2$ дублетов, начиная с отражения 111 ($2\theta = 44^\circ$). Рентгенофазовый

и спектральный анализ свидетельствуют о минимальном содержании примесей: буквами *G* и *WC* обозначены соответственно дифракционные пики графита и карбида вольфрама, содержание которых, оцененное по их интенсивности, составляет не больше 1 %. По данным сканирующей электронной микроскопии, примеси тяжелых элементов Mn, Fe, Ni, W составляют менее 0,5 весового процента каждый.

Дифрактограмма наноалмаза типа Далан (1, рис. 2) приведена в качестве типичной дифрактограммы для наноалмазов. На дифракционной картине наноалмазов дифракционные пики имеют значительно большую ширину не только в области больших, но и малых углов отражений 2θ , что указывает на огромную разницу в размерах кристаллов. Кроме того, дифрактограммы детонационных наноразмерных алмазов почти всегда содержат дифракционные пики гексагональной формы алмаза (лонсдейлита), отмеченные буквой *L* (1, рис. 2), что свидетельствует о дефектах упаковки в кристаллической структуре наноалмазов, тогда как дифрактограммы микроалмазов не содержат этих пиков, т.е. микроалмазы имеют более совершенную структуру.

Полученные результаты показали возможность получения микрокристаллов алмаза в процессе детонационного синтеза в водной среде, при использовании тринитротолуола в качестве ВВ. Появление алмазных микрочастиц в шихте зарегистрировано методами оптической и электронной микроскопии, рентгенофазового анализа и КРС. Условия детонационного синтеза обеспечивают образование частиц алмазной фазы в диапазоне размеров от 1 до 140 мкм, обладающих четкими гранями и характерным блеском в оптическом диапазоне. Дальнейшие исследования позволят получить более детальные характеристики синтезированных алмазных микрочастиц и определить направления для их дальнейшего применения.

ЛИТЕРАТУРА

1. Decarly P.S., Jamison T.S. // Science. 1961. V. 133. № 3466. P. 1821–1823.
2. Ставер А.М., Лямкин А.И. Получение ультрадисперсных алмазов из взрывчатых веществ. Ультрадисперсные алмазы: получение и свойства. Красноярск. 1990. 188 с.
3. Даниленко В.В. Синтез и спекание алмазов. М.: Энергоатомиздат. 2003. 272 с.
4. Гордюхин А.А., Горбачёв В.А., Дерibas А.А. и др. // Информационно-аналитический журнал. Вооружение. Политика. Конверсия. 2009. № 4(88). С. 34–39.
5. Бланк В.Д., Голубев А.А., Горбачёв В.А. и др. Детонационный синтез углеродных материалов при использовании смесей взрывчатых веществ (ВВ) утилизируемых боеприпасов (БП) // Тез. докл. Шестой межд. конф. «Углерод: фундаментальные проблемы науки, материаловедение, технология», 28–30 октября 2009 г. Троицк: ТИСНУМ. 2009. С. 227.

НИЗКОТЕМПЕРАТУРНОЕ ЭЛЕКТРОСОПРОТИВЛЕНИЕ В УГЛЕРОДНЫХ НАНОТРУБКАХ

Бобенко Н.Г., Егорушкин В.Е., Мельникова Н.В., Пономарев А.В.
ФГБУН Институт физики прочности и материаловедения СО РАН,
г. Томск, Россия, e-mail: nlitvin86@mail.ru

Углеродные нанотрубки (УНТ) обладают уникальными физическими свойствами и являются перспективными материалами для нанoeлектроники. В этой связи изучение электрических свойств УНТ и влияние на них различных факторов крайне актуально.

Одной из наиболее интересных особенностей углеродных нанотрубок (УНТ) является то, что они могут быть и металлами, и полупроводниками, в зависимости от структуры трубки, которая определяется взаимной ориентацией графеновой сетки и продольной оси трубки (хиральностью) [1]. Хорошо известно, что чистые одностенные УНТ с хиральностью типа «zigzag» имеют полупроводниковый тип проводимости, а трубки типа «armchair» – металлический [1, 2].

Металлическая или полупроводниковая природа трубок определяется также и локальным атомным порядком. Действительно, нанотрубки содержат примеси металлических катализаторов, используемых в процессе синтеза, аморфный углерод, сорбированный газ, присоединенные радикалы OH, CO, дефекты структуры. Концентрация различных дефектов структуры в УНТ может составлять от 1 % до 20 % [3, 4], так что в структуре трубок могут образовываться локальные области ближнего порядка, изменяющие свойства УНТ.

При низких температурах (~ ниже 30 К) УНТ демонстрируют обратный ход сопротивления, когда электросопротивление резко уменьшается с ростом температуры. Наиболее ярко этот эффект выражен в многостенных УНТ, выращенных при 750 °С. В многостенных трубках, выращенных при 850 °С и 950 °С, он проявляется значительно слабее [5].

Таким образом, можно говорить о существенном влиянии таких структурных факторов, как дефектность и хиральность нанотрубок, а также о температурной зависимости электросопротивления.

В настоящей работе рассчитаны время релаксации и вклад в электросопротивление для «грязных» УНТ и представлено возможное объяснение изменений температурной зависимости сопротивления в зависимости от концентрации дефектов и структуры ближнего порядка.

Металлизированная УНТ рассматривается нами как система с примесями и локальными структурными областями с новым ближним порядком. Для вычисления времени релаксации τ , воспользуемся законом дисперсии, описывающим спектр электрона ε_p в идеальной УНТ [6], который выполняется вблизи ε_F :

$$\varepsilon_p = \frac{\sqrt{3}a\gamma_0}{2} \sqrt{\left(\frac{2\pi}{3C_h}\right)^2 + p^2}, \quad (1)$$

где $C_h = a\sqrt{n^2 + mn + m^2}$ хиральность ($C_h/\pi = d$ – диаметр трубки);

(n, m) – индексы хиральности; a – постоянная решетки; γ_0 – интеграл перескока между атомам углерода и его тремя ближайшими соседями.

Получено обратное время релаксации:

$$\frac{1}{\tau} = 4\pi^2 U_0^2 c v_0 \left(1 + BT^{\frac{1}{2}} \right), \quad (2)$$

где U_0 – узельный потенциал электрона в трубке; c – концентрация примесей;

$$v_0 = \frac{p_0 \left(p_0^2 - \left(\frac{2}{3d} \right)^2 \right)^{\frac{1}{2}}}{\pi^2 \sqrt{3} a \gamma_0} \quad \begin{array}{l} \text{– плотность состояний на уровне Ферми и } p_0 \text{ – импульс} \\ \text{Ферми для идеальной} \\ \text{УНТ, наконец,} \end{array} \quad B = \frac{2\sqrt{2\pi}(1-c)m^{3/2}}{v_0 N} \sum_i \alpha_i$$

Здесь m – масса электрона; α_i – параметры ближнего порядка ($\alpha_0 = 1$) и N – количество атомов в области структурной неоднородности.

Из (2) следует, что обратное время релаксации зависит от температуры, концентрации дефектов, параметров ближнего порядка и хиральности. Первое слагаемое в (2) соответствует рассеянию электронов на примеси, а второе – на структурных дефектах типа ближнего порядка. При этом первое слагаемое не зависит от T , α , а второе – от v_0 и хиральности.

Зная обратное время релаксации (2), с помощью формулы Друде получим электросопротивление в металлических УНТ с учетом упругого рассеяния электронов на структурных дефектах:

$$\rho = \frac{m}{ne^2\tau} = \frac{4\pi^2 c U_0^2 m v_0 (1 + BT^{1/2})}{ne^2}, \quad (3)$$

где e – заряд электрона; n – число носителей тока.

Рассчитанная нами зависимость электросопротивления от температуры и параметра ближнего порядка приведена на рисунке, из которого хорошо видно, что при изменении T и α тип проводимости УНТ меняется с металлического на полупроводниковый, и наоборот.

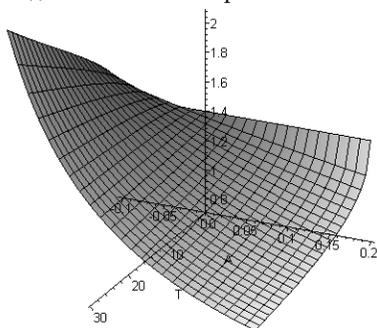


Рис. (Вкладка: стр. I, рис. 5)
Электросопротивление УНТ в зависимости от температуры ($T < 30$ K) и параметра ближнего порядка α

ЛИТЕРАТУРА

1. Елецкий А.В. // УФН. 2004. Т. 174. № 11. С. 1191–1231.
2. Thess A., Lee R., Nikolaev P. et al. // Science. 1996. V. 273. P. 483–487.
3. Аврамов П.В., Якобсон Б.И., Scuseria G.E. // ФТТ. 2004. Т. 46. Вып. 6. С. 1131–1137.
4. Belavin V.V., Bulusheva L.G., Okotrub A.V. // International Journal of Quantum Chemistry. 2004. V. 96. № 3. P. 239–246.
5. Li D.-C., Dai L., Huang S., et al. // Chem. Phys. Lett. 2000. V. 316. P. 349–355.
6. Charlier J.-C., Blase X., Roche S. // Reviews of modern physics. 2007. V. 79. P. 677–732.

ИССЛЕДОВАНИЕ ЭЛЕКТРОФИЗИЧЕСКИХ СВОЙСТВ СИНТЕТИЧЕСКИХ МОНОКРИСТАЛЛОВ АЛМАЗА ЛЕГИРОВАННЫХ БОРОМ

**Бормашов В.С., Тарелкин С.А., Кузнецов М.С., Терентьев С.А., Буга С.Г.,
Голованов А.В., Бланк В.Д.**

ФГБНУ «Технологический институт сверхтвердых
и новых углеродных материалов», г. Троицк, Россия;
ФГАОУ ВПО «Московский физико-технический институт»
(государственный университет), г. Долгопрудный, Россия;
e-mail: bormashov@gmail.com

Синтетические монокристаллы алмаза – это уникальные по своим механическим, оптическим, тепловым и электрическим свойствам материалы в современном высокотехнологичном приборостроении: оптике, оптоэлектронике, микро-, нано- и акустоэлектронике для средств связи, транспорта, горнодобывающей техники, энергетики, химии, медицины, систем вооружений и военной техники, мониторинга окружающей среды. Хорошо известно, что алмаз самый твердый из природных материалов, обладает рекордной теплопроводностью и в чистом виде, без примесей, идеально прозрачен во всем оптическом диапазоне от ультрафиолетовой до дальней ИК-области. Кроме того, алмаз химически инертен, устойчив в агрессивных средах, обладает высокой термической стойкостью и самой высокой радиационной стойкостью. В чистом виде алмаз является хорошим диэлектриком, а при наличии легирующих примесей проявляет свойства широкозонного полупроводника с высокой подвижностью носителей заряда.

Наиболее привлекательными для электроники являются синтетические алмазы, легированные примесью бора. В алмазе бор является акцептором с характерной величиной энергии активации равной 0,37 эВ. Такие алмазы встречаются в природе, и в настоящее время разработано несколько методов синтеза монокристаллических алмазов с контролируемым содержанием примеси бора. Легированные бором алмазы обладают низким электрическим сопротивлением и демонстрируют p -тип проводимости с высокой подвижностью носителей заряда. В частности, в работе [1] сообщается о очень высоких значениях подвижности носителей заряда в алмазе p -типа.

В настоящее время существует множество публикаций, посвященных изучению проводимости легированных бором алмазов [2–10]. Однако только несколько работ посвящены детальному рассмотрению механизмов рассеяния носителей заряда в таких кристаллах [6, 11]. В частности, обнаружено несоответствие концентрации компенсирующей донорной примеси, определяемой из зависимостей концентрации дырок и их подвижности от температуры. Также не обосновано изменение акустического деформационного потенциала в алмазе при вариации уровня легирования.

Важной проблемой при получении легированных алмазов является компенсация активного бора донорной примесью азота. В случае отсутствия специальных средств и мер по минимизации концентрации данной паразитной примеси, получаемые образцы будут обладать плохой воспроизводимостью электрических свойств, что существенно затрудняет исследования. Поэтому зачастую многие исследователи считают, что единственным методом, позволяющим осуществлять прецизионное

легирующие алмаза бором, является химическое осаждение из газовой фазы (CVD). Данное утверждение обычно связывают с двумя факторами: возможностью более точного контроля чистоты исходных газовых компонент, используемых для синтеза, и возможностью осуществлять точное дозирование легирующей примеси в ростовую камеру. При этом удастся достичь крайне низкого содержания фоновой примеси азота (менее 10^{14} см^{-3}), что позволяет получать образцы алмазных пленок с концентрацией бора в очень широком диапазоне от 10^{14} до 10^{20} см^{-3} .

Однако в ФГБНУ ТИСНУМ отработана технология получения легированных бором синтетических алмазов методом температурного градиента при высоком давлении (НРНТ). Используя специальный состав ростовой смеси с добавлением геттеров азота и контролируя чистоту ее компонентов, удастся получать объемные синтетические кристаллы алмаза размером до 10 карат легированные бором также в очень широком диапазоне концентраций.

Данная работа была направлена на изучение электрофизических свойств синтетических НРНТ алмазов легированных бором с помощью исследования эффекта Холла. Для анализа механизмов рассеяния носителей заряда и определения концентрации активного бора в образцах была разработана количественная модель проводимости полупроводникового алмаза p -типа.

ЗОННАЯ СТРУКТУРА И ЭФФЕКТИВНЫЕ МАССЫ

Исследования и моделирование зонной структуры алмаза ведутся уже достаточно давно. Результаты по численному расчету эффективных масс в алмазе приведенные в [13] были дополнительно проверены численными расчетами по методу функционала электронной плотности. Моделирование показывает что в валентной зоне алмаза существует три типа носителей заряда с разной эффективной массой: «легкие», «тяжелые» и «спин-орбитально отщепленные» дырки (величина энергетического отщепления по расчетам и экспериментальным данным [14] лежит в диапазоне $6 \div 13$ мэВ). Для простоты описания далее будут приведены формулы без учета спин-орбитального расщепления валентной зоны. В таком случае, для расчета плотности состояний в валентной зоне и зоне проводимости можно пользоваться суммарной эффективной массой дырок [13]:

$$m_h^* = \left(m_{hh}^2 + m_{lh}^2 + m_{so}^2 \right)^{\frac{3}{2}} = 0,82 m_0. \quad (1)$$

По данным из литературы акцепторный уровень бора лежит на $E_A = 0,370$ эВ выше потолка валентной зоны. Основной донорной примесью в исследуемых кристаллах является азот с энергетическим уровнем $E_D = 1,7$ эВ.

КОНЦЕНТРАЦИЯ СВОБОДНЫХ НОСИТЕЛЕЙ ЗАРЯДА

Для поиска концентрации свободных носителей заряда рассматривается распределение Ферми для электронов и дырок совместно с условием электронейтральности. В приближении низкой температуры (для алмаза $T < 2000$ К) можно считать, что в зоне проводимости отсутствуют носители заряда $n(T) = 0$ и все доноры ионизированы. Тогда система уравнений упрощается до:

$$\frac{p(p + N_D)}{N_A - p - N_D} = \frac{N_V}{2} \exp\left(-\frac{E_A}{k_b T}\right). \quad (2)$$

График решений уравнения $p(T)$ в области температур доступных в эксперименте приведен на рис. 1. Подбирая значения N_A и N_D и добиваясь наилучшего соответствия теоретической кривой и экспериментальных данных, можно легко находить концентрацию атомов акцепторов (бора) и доноров (азота) в алмазе.

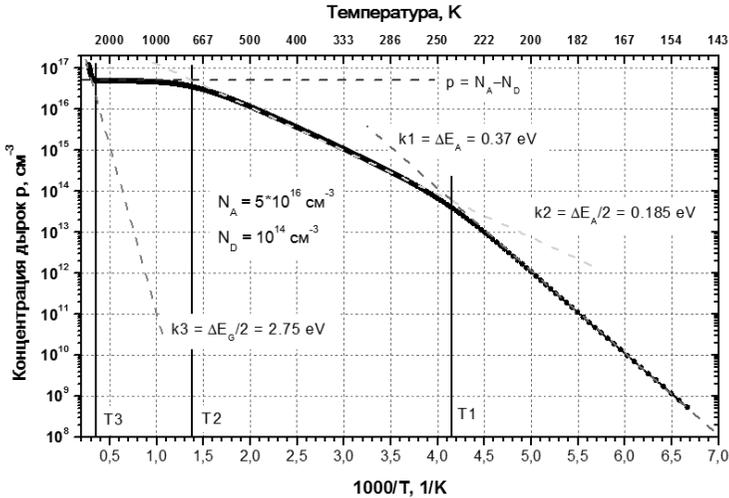


Рис. 1. (Вкладка: стр. I, рис. 6) Рассчитанная зависимость концентрации свободных носителей заряда (дырок) от температуры в алмазе с концентрацией акцепторов (бора) $N_A = 5 \cdot 10^{16} \text{ 1/см}^3$ и доноров (азота) $N_D = 10^{14} \text{ 1/см}^3$

ТРАНСПОРТНЫЕ СВОЙСТВА АЛМАЗА И ФАКТОР РАССЕЙНИЯ ХОЛЛА

Для численного определения подвижности носителей заряда использовалась модель, приведенная в [11]. Учитывались четыре механизма рассеяния заряда (на ионизированных и нейтральных примесях, на оптических и на акустических фононах).

В результате анализа количественной модели проводимости показано, что в случае полупроводникового алмаза для корректного определения концентрации доноров и акцепторов следует учитывать фактор рассеяния Холла r_H .

В приближении времени рассеяния и с учетом трех типов носителей с различными эффективными массами в результате термодинамического усреднения r_H отличается от единицы и имеет температурную зависимость. Этот факт учитывался при анализе экспериментальных данных полученных при исследовании эффекта Холла.

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Данная работа посвящена исследованию механизмов рассеяния носителей заряда и проводимости легированных бором синтетических монокристаллов алмаза,

полученных методом НРНТ. Основное внимание в работе было уделено определению зависимости удельного электросопротивления и концентрации активных акцепторов и компенсирующих доноров (азот) от содержания бора в исходной ростовой смеси.

Для исследований была подготовлена группа кристаллов синтетического алмаза с содержанием бора в ростовой смеси (Fe-C-Al-B) в диапазоне от 0,002 до 4 атомных процента. Образцы были выращены при давлении 5,5 ГПа и температуре около 2200 К. Пристальное внимание было уделено выбору и подготовке алмазных образцов из выращенных кристаллов для проведения электрических измерений. Для этого из каждого кристалла с помощью установки для лазерного раскроя были вырезаны пластины с ориентацией (100) толщиной примерно 200 мкм. Далее пластины были отполированы с обеих сторон и химически протравлены для удаления поверхностных металлических и органических загрязнений.

Как известно, при легировании в процессе НРНТ роста бор входит в решетку алмаза неоднородно по объему. Кроме того, с увеличением концентрации бора в исходной ростовой смеси увеличивается количество структурных дефектов в алмазе. Для подготовки максимально качественных образцов по изображениям рентгеновской топографии были выбраны участки пластин свободные от протяженных структурных (ростовых) дефектов. Путем совмещения карт рентгенотопографии и УФ-фотолюминесценции для визуализации областей, соответствующих одному ростовому сектору, были вырезаны алмазные образцы с однородным распределением концентрации примеси. Типичный размер подобных образцов составлял $2,5 \times 2,5 \times 0,15$ мм³.

Исследования электрических свойств алмазных образцов проводилось на установке для исследования эффекта Холла HMS 7708 компании Lake Shore Inc в диапазоне температур от 77 до 800 К и при магнитном поле до 2 Тл. Контактные площадки размером 200×200 мкм², расположенные в углах алмазных образцов, изготавливались путем напыления двухслойной металлизации титан-платина с последующим отжигом при температуре ~1000 К. Подобная высокотемпературная обработка приводит к формированию переходного слоя карбида титана на поверхности алмаза, что способствует увеличению адгезии покрытия и уменьшению величины потенциального барьера на границе полупроводниковый алмаз – металл.

Измерения электрических свойств алмазных образцов проводились четырехзондовым способом в геометрии Ван-дер-Пау. Неопределенность измерения удельного электросопротивления составляла менее 2 %, а концентрации и подвижности – около 10÷20 % [12].

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Полученные зависимости удельного сопротивления алмазных образцов от температуры при различном содержании бора в исходной смеси приведены на рис. 2. Важно отметить что, при увеличении концентрации бора в ростовой смеси в 400 раз удельное сопротивление снижается менее чем на порядок. Данное обстоятельство связано с уменьшением подвижности носителей заряда в сильнолегированных образцах объясняющееся рассеянием на примесных атомах. При дальнейшем увеличении концентрации бора в ростовой смеси происходит резкое падение удельного сопротивления, что обусловлено сменой механизма проводимости.

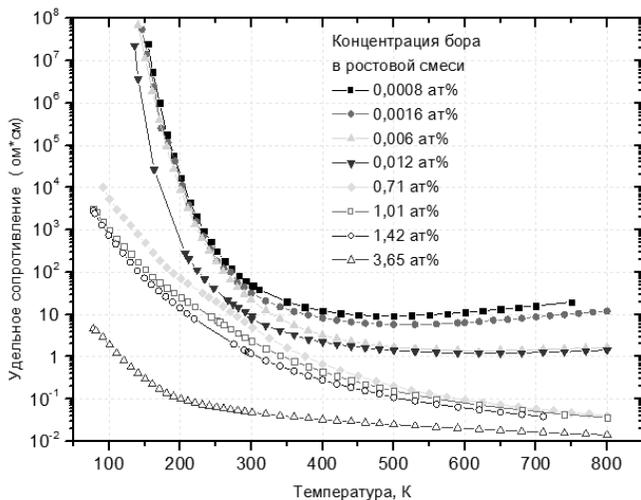


Рис. 2. (Вкладка: стр. II, рис. 7) Зависимость удельного электросопротивления синтетических алмазов *p*-типа от температуры при различном содержании бора в ростовой смеси

Экспериментальные значения концентрации дырок определенные из Холловских измерений при разной температуре для 3х образцов с различной концентрацией бора в исходной смеси и теоретические данные, описывающие такую температурную зависимость, приведены на рис. 3.

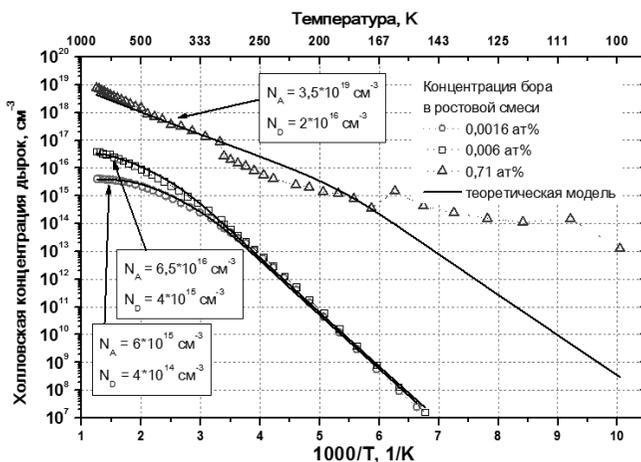
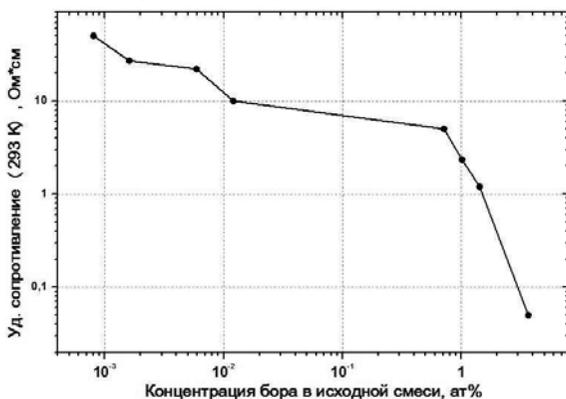


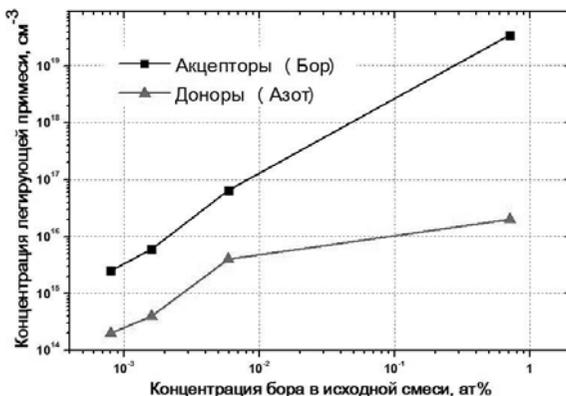
Рис. 3. (Вкладка: стр. II, рис. 8) Экспериментальные зависимости Холловской концентрации свободных носителей заряда (дырок) от температуры в алмазах с разной концентрацией бора в ростовой смеси. Стрелками показаны параметры теоретического анализа каждой из зависимостей

Для образцов с низкой степенью легирования бором концентрационные зависимости хорошо описываются теоретической моделью во всей области температур. Это подтверждает адекватность активационной модели проводимости в этой области концентраций. Для образца с существенно большей исходной концентрацией примеси и, следовательно, большим содержанием акцепторов активационная модель адекватна только в области высоких температур. Отклонение от активационной модели при температурах ниже комнатной может быть объяснено переходом к прыжковой проводимости по соседним акцепторам [4]. Данный факт будет подробно исследован в будущем.

Для каждого из образцов с помощью подхода описанного выше были определены концентрации акцепторов и доноров. Графики зависимости данных параметров и удельного сопротивления образцов при комнатной температуре от концентрации бора в исходной ростовой смеси приведены на рис. 4.



а)



б)

Рис. 4. Зависимость удельного сопротивления алмазов при комнатной температуре от концентрации бора в исходной ростовой смеси (а). Зависимость концентраций легирующих примесей (атомов в положении замещения) от концентрации бора в исходной ростовой смеси (б)

Как видно из графиков внедрение бора в алмаз происходит, скорее всего, не монотонно (при низких уровнях легирования). Возможно, не учитываются другие факторы, влияющие на внедрение бора в решетку (температурное поле в процессе роста и пр.).

Для более систематического изучения механизмов проводимости легированных бором полупроводниковых алмазов необходимо подготовить серию образцов с небольшим шагом по концентрации бора в исходной смеси.

Отдельный интерес представляет исследование легированных алмазных образцов из ростовых секторов ориентации отличной от (100).

Наблюдаемое отклонение рассчитанных зависимостей от экспериментальных может быть обусловлено как высокой погрешностью измерений (до ~20 %), так и неточностями в модели (неточности в задании эффективных масс, механизмов рассеяния и т.п.).

Чтобы уменьшить влияние не точно известных параметров на результаты следует модернизировать экспериментальную установку для расширения диапазона экспериментальных температур до 1300÷1500 К.

Для уточнения параметров модели необходимо проводить Холловские измерения при нескольких величинах магнитного поля (0,5; 1; 2 Тл). Это также позволит оценить корректность учета механизмов рассеяния носителей заряда в алмазе.

ЛИТЕРАТУРА

1. **Isberg J., Hammersberg J., Johansson E. et al.** // *Science*. 2002. V. 297. № 5587. P. 1670–1672.
2. **Werner M., Locher R., Kohly W. et al.** // *Diamond Relat. Mater.* 1997. V. 6. № 2–4. P. 308–313.
3. **Yamanaka S., Watanabe H., Masai S. et al.** // *Jpn. J. Appl. Phys.* 1998. V. 37. P. L1129–L1131.
4. **Thonke K.** // *Semicond. Sci. Technol.* 2003. V. 18. № 3. P. S20.
5. **Nebel C.E.** // *Semicond. Sci. Technol.* 2003. V. 18. № 3. P. S1.
6. **Tsukioka K., Okushi H.** // *Jpn. J. Appl. Phys.* 2006. V. 45. P. 8571–8577.
7. **Teraji T., Wada H., Yamamoto M. et al.** // *Diamond Relat. Mater.* 2006. V. 15. № 4–8. P. 602–606.
8. **Mortet V., Daenen M., Teraji T. et al.** // *Diamond Relat. Mater.* 2008. V. 17. № 7–10. P. 1330–1334.
9. **Gabrysch M., Majdi S., Hallén A. et al.** // *Phys. Status Solidi A*. 2008. V. 205. № 9. P. 2190–2194.
10. **Volpe P.N., Pernot J., Muret P., Omnès F.** // *Appl. Phys. Lett.* 2009. V. 94. № 9. P. 092102.
11. **Pernot J., Volpe P.N., Omnès F. et al.** // *Phys. Rev B*. 2010. V. 81. № 20. P. 205203.
12. **Van der Pauw L.J.** // *Philips Research Reports*. 1958. V. 13. № 1. P. 1–9.
13. **Willatzen M., Cardona M., Christensen N.E.** // *Phys. Rev. B*. 1994. V. 50. № 24. P. 18054–18059.
14. Landolt-Börnstein: Numerical Data and Functional Relationships in Science and Technology. Group III: Crystal and Solid State Physics / edited by K.H. Hellwege, O. Madelung. Berlin: Springer. 1982. V. 22.

ВЛИЯНИЕ МЕХАНОХИМИЧЕСКОЙ АКТИВАЦИИ НА СОСТАВ ПОВЕРХНОСТНЫХ ГРУПП УГЛЕГРАФИТОВЫХ МАТЕРИАЛОВ

Юдина Т.Ф.¹, Братков И.В.¹, Смирнов Н.Н.¹, Ершова Т.В.¹,
Бейлина Н.Ю.²

¹ГОУВПО «Ивановский государственный химико-технологический университет», г. Иваново, Россия;

²ОАО «НИИГрафит», г. Москва, Россия;
e-mail: yudina@isuct.ru

Актуальным направлением в современном материаловедении является разработка новых углерод-углеродных композитов. В качестве наполнителя в таких материалах часто используют коксы различной природы. Одним из факторов, влияющих на характеристики композитов, может быть состав и концентрация поверхностных групп кокса.

В настоящей работе исследовалось влияние продолжительности механохимической активации (МХА) кокса марки КП на состав его поверхностных функциональных групп (ПФГ). Размол проводили в вибромельнице средней энергонапряженности VM-4, время обработки составляло от 0 до 60 мин. Методом РСА определяли параметры кристаллической решетки кокса, затем методом кислотно-основного титрования устанавливали состав и концентрацию ПФГ.

На начальном этапе МХА (0÷10 мин) происходит значительное уменьшение межплоскостного расстояния (рис. 1), что вызвано протеканием упругих деформаций. Данные РСА показывают, что после 10 мин размола происходит падение интегральной интенсивности дифракционных линий, свидетельствующее об увеличении содержания фазы аморфного углерода. Дальнейший размол (10÷50 мин) приводит к существенному изменению физико-химических свойств материала: понижению насыпной плотности, а также образованию прочной графитовой пленки на поверхности мелющих тел. Данные изменения, скорее всего, вызваны воздействием высоких локальных температур и протеканию пластических деформаций. Предполагается, что воздействие высоких температур приводит к поверхностному окислению и интеркалированию графитированных слоев кокса парами воды и атмосферным кислородом. Происходит объемное экзотермическое окисление накопленных в объеме в ходе активации углеродного материала карбоксильных и лактоновых групп до CO и CO_2 .

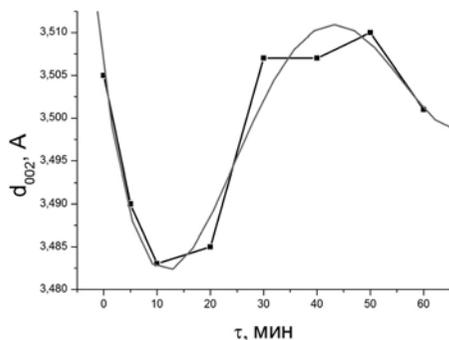
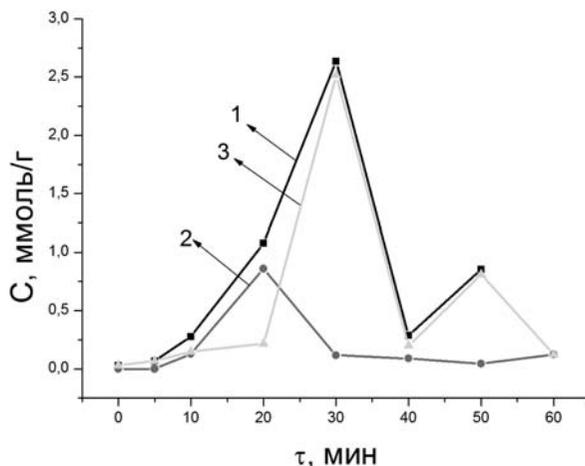


Рис. 1 (Вкладка: стр. I, рис. 3).
Зависимость межплоскостного
расстояния от времени размола

Установлено, что продолжительность МХА влияет на состав и концентрацию ПФГ. Если на поверхности исходного кокса содержится порядка 0,03 ммоль/г ПФГ, то по истечении 60 мин обработки концентрация увеличивается до 0,249 ммоль/г. На рис. 2 приведена зависимость концентрации, и природы ПФГ от времени обработки.



1 – общая концентрация; 2 – концентрация кислых групп;
3 – концентрация основных групп

Рис. 2 (Вкладка: стр. I, рис. 4).
Зависимость концентрации, и природы ПФГ от времени обработки

Из рис. 2 видно, что изменение состава и концентрации ПФГ, как и структуры, так же происходит волнообразно. Пик концентрации ПФГ приходится на 30 мин обработки и соответствует резкому увеличению количества групп типа С=О. Полученные данные совпадают с увеличением межплоскостного расстояния (рис. 1) и очевидно свидетельствуют о поверхностном окислении и интеркаляции графитированных слоев кокса за счет кислорода воздуха. Дальнейшая обработка приводит к снижению общей концентрации ПФГ. Концентрация кислых групп при обработке меняется незначительно а концентрация основных групп остается непостоянной и колеблется в пределах $0,25 \div 0,85$ ммоль/г.

Полученные данные свидетельствуют о протекании конкурирующих процессов упругих и пластических деформаций, а так же процессов окисления и восстановления поверхности кокса.

МОДИФИЦИРОВАННЫЕ УГЛЕГРАФИТОВЫЕ ВОЛОКНИСТЫЕ МАТЕРИАЛЫ ДЛЯ ЭЛЕКТРОСИНТЕЗА ПЕРЕКИСИ ВОДОРОДА

**Бригаднова Н.С.¹, Потапова Г.Ф.¹, Давыдов Р.И.¹, Касаткин Э.В.¹,
Мантузов А.В.¹, Шульга Ю.М.²**

¹ГНЦ РФ ФГУП «Научно-исследовательский физико-химический институт им. Л.Я. Карпова», г. Москва, Россия;

²ФГБУН Институт проблем химической физики РАН,
г. Черноголовка, Россия;
e-mail: flower20_05@mail.ru

Разработка технологии получения H_2O_2 ионизацией O_2 на катодах из углеродных материалов в щелочном растворе без выделения H_2O_2 экономически выгодна. Себестоимость производства растворов H_2O_2 заметно ниже по сравнению с существующей традиционной технологией, связанной с выделением H_2O_2 .

Модифицирование поверхности углеграфитовых волокнистых материалов (УГВМ) является важнейшим направлением регулирования их свойств и получение электрокатализаторов с новыми функциональными характеристиками. Поэтому разрабатываются различные методы модифицирования углеграфитовых волокнистых материалов, с целью повышения их электрокаталитической активности, обеспечения повышения энерго- и ресурсосбережения.

Известны разнообразные способы модифицирования поверхности углеродных материалов. В настоящее время модифицирование поверхности углеродных материалов проводится различными методами (физическими, электрохимическими, химическими). Как правило, это многостадийные, ресурсо- и энергозатратные, экологически опасные технологии. Особенно перспективной в практическом, и интересной в фундаментальном аспектах является обработка поверхности углеродных материалов комплексным воздействием электрохимического и химического модифицирования.

Нами были проведены эксперименты, в которых мы подвергали электролизу растворы NaOH различной концентрации в отсутствие стабилизатора гомогенного разложения пероксида водорода с непрерывной инъекцией в катодное пространство потока воздуха или озон-кислородной смеси.

Были проведены исследования для изучения модифицирующего влияния жидкофазного и анодного окисления озоном поверхности УГВМ на электрокаталитические характеристики в процессе электросинтеза H_2O_2 .

На диаграмме представлены данные по влиянию предварительного модифицирования поверхности УГВМ жидкофазным окислением O_3 на эффективность образования H_2O_2 в растворе 1 % NaOH .

Установлено, что модифицирование поверхности УГВМ жидкофазным окислением O_3 изменяет состав, количество поверхностных функциональных кислородсодержащих групп, и, благодаря этому, электрокаталитические характеристики УГВМ, что позволяет целенаправленно управлять процессом электросинтеза перекиси водорода.

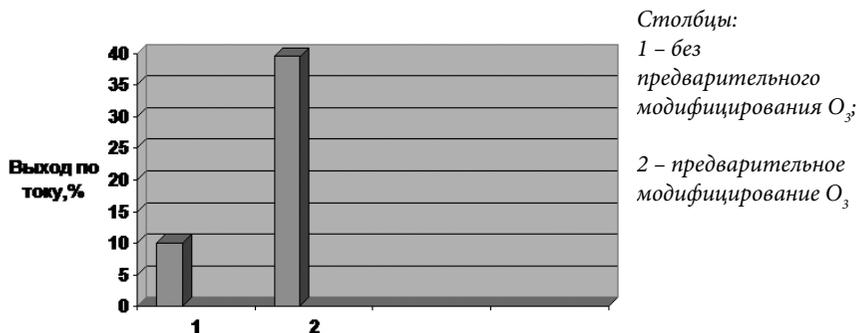


Диаграмма. Влияние предварительного модифицирования поверхности УГВМ жидкофазным окислением O_3 на эффективность образования H_2O_2 в растворе 1 % NaOH при токовой нагрузке – 10 тА, скорости инъекции $O_3 - O_2$ смеси 0,5 л/ч, с концентрацией $O_3 = 3,2 \div 4,6$ об. %

Нами были получены результаты по электрокаталитической активности поверхности УГВМ после предварительного модифицирования путем анодного окисления и введением в поверхности УГВМ металлов путем пропитки растворами солей. Следует отметить, что, во-первых, предварительное модифицирование поверхности УГВМ путем анодного окисления и пропиткой в растворе солей улучшает электрокаталитические характеристики поверхности УГВМ. Перекиси водорода образуется с высокими относительными скоростями (выход по току). Во-вторых, с увеличением продолжительности электролиза падает относительная скорость образования H_2O_2 и при этом уменьшается количество поверхностных фенольных групп, что указывает на протекание редокс-процессов поверхностных групп. И в-третьих, модифицированные поверхности УГВМ, пропитанные растворами солей $MnSO_4$, не являются катализаторами гетерогенного разложения H_2O_2 в католите, что позволит интенсифицировать электролиз H_2O_2 . Относительная скорость образования H_2O_2 выше в 1,7÷2 раза, чем на не модифицированной поверхности УГВМ.

Так же стоит отметить, что для эффективного протекания электролиза H_2O_2 на поверхности УГВМ необходимым условием является или предварительное электрохимическое фторирование поверхности УГВМ или наличие фторид-иона в растворе NaOH.

Показано, что комплексное модифицирование поверхности УГВМ электрохимическим и химическим воздействием существенно изменяет электрокаталитические, ионообменные характеристики поверхности УГВМ. Формирующейся на поверхности УГВМ кислый оксид (обменная емкость по H^+ и малое количество фенольных групп) ингибирует относительную скорость образования H_2O_2 . В то время наличие на поверхности УГВМ оксида основного характера (обменная емкость по ионам OH^- и значительное количество фенольных групп) промотирует скорость образования H_2O_2 .

Таким образом, модифицирование поверхности УГВМ позволяет снизить энерго- и ресурсопотребление процесса электролиза H_2O_2 в результате улучшения каталитической активности поверхности УГВМ и снижения электрического сопротивления. H_2O_2 .

СПОСОБ ИДЕНТИФИКАЦИИ СТРУКТУРНЫХ СОСТАВЛЯЮЩИХ УГЛЕРОДНЫХ МАТЕРИАЛОВ МЕТОДОМ РЕНТГЕНОСТРУКТУРНОГО АНАЛИЗА

Бубненко И.А., Кошелев Ю.И., Орехов Т.В., Сорокин О.Ю.

ОАО «НИИГрафит», г. Москва, Россия,

e-mail: i.bubnenkov@mail.ru

Одним из основных методов оценки степени совершенства кристаллической структуры углеродных материалов является рентгеноструктурный анализ. Упорядоченность углеродного материала определяется различными способами, в том числе измерением межплоскостного расстояния по кристаллографическому направлению (002) [1, 2]. Теоретически и практически доказано [3, 4], что углерод может образовывать несколько структурных политипов, которые, по всей вероятности, оказывают существенное влияние на различные физико-химические процессы, протекающие с участием углерода, что вызывает необходимость идентификации и разделения профилей рентгеновских линий углерода на эти структурные составляющие.

Рентгеноструктурный анализ углеродных материалов осложняется тем, что они обладают высоким показателем проницаемости для рентгеновского излучения, что вызывает сильное уширение дифракционных линий [5] при съемке образца имеющего большую глубину, а соответственно и увеличение среднего межплоскостного расстояния. Следует также отметить, что наличие данного фактора также создает затруднения при съемке методом внедренного эталона, поскольку помещенный в образец эталон должен обладать такой же глубиной проницаемости для рентгеновского излучения, как и исследуемый углеродный материал. Математический учет рентгеновской проницаемости углеродного материала при расчете межплоскостного расстояния, вносит большую погрешность, так как проницаемость реального образца зависит как от примесей, так и от структуры самого образца, которая может изменяться в достаточно широких пределах.

Попытка минимизировать уширение рентгеновской линии посредством уменьшения глубины образца, может вносить большую погрешность, поскольку менее упорядоченные структурные составляющие углерода имеют относительно малую интенсивность и, при меньшей глубине образца, дифракционный максимум (002) мало упорядоченных углеродных структур может быть сопоставим с интенсивностью фона. Уменьшение глубины образца, как и в случае, менее упорядоченных углеродных структур, может вызвать исчезновение линий с малой относительной интенсивностью, что затруднит получение информации о кристаллической структуре образца, в частности размеров L_c и L_a .

Для максимизации информации, получаемой при съемке, и возможности сравнения различных углеродных материалов, с учетом специфики исследуемых объектов и возможностей оборудования, был проведен поиск оптимальных параметров съемки на модельных образцах с заведомо различными углеродными структурами. Исследования проводили при помощи рентгеновского дифрактометра ДРОН-3 на монохроматическом CuK_α -излучении. Глубина образца моделировалась кюветами с глубиной от 0,04 мм до 2 мм. В качестве модельных углеродных материалов были использованы коксы с низкой температурой обработки, искусственные графиты, природный и рекристаллизованный графит, полученный из расплава железо-углерод. Коксы выбраны для оценки особенностей неупорядоченных углеродных структур, природный графит и рекристаллизованный графит

в качестве высокоупорядоченных углеродных форм, искусственные графиты как материал, совмещающий высокоупорядоченные и менее упорядоченные структурные составляющие.

Проведенные исследования показали, что малая глубина кюветы оказывает влияние на отношение интенсивности дифракционных максимумов к интенсивности фона, что приводит к исчезновению рефлексов с малой относительной интенсивностью. Важно обратить внимание, что малая глубина образцов дает возможность получить более четкий профиль спектра (рис.), что позволяет наиболее качественно идентифицировать структурные составляющие углеродного материала, поскольку при малой глубине кюветы начинает происходить разделение ранее накладывавшихся друг на друга отражений. Кроме того, при использовании кювет с малой глубиной наблюдалось значительное изменение среднего межплоскостного расстояния d_{002} , обусловленное отклонением образца от точки фокуса рентгеновской трубки, значительно превышающее аналогичный эффект в условиях съемки глубоких кювет.

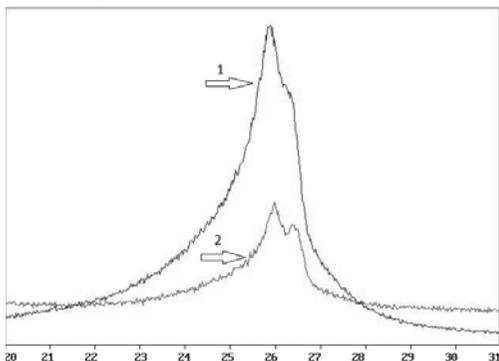


Рис. (Вкладка: стр. II, рис. 9) Спектры кокса КРФС, термообработанного при температуре 2400 °С снятые с глубины слоя 2 мм (стрелка 1) и 0,04 мм (стрелка 2)

Экспериментально установлено, что различия в межплоскостном расстоянии для съемок на кюветах различной глубины может достигать 0,0074 нм, что составляет более 80 % от разницы величин межплоскостных расстояний турбостратной структуры и идеального графита.

Проведенные эксперименты показали, что исследования структуры углеродных материалов необходимо проводить с использованием одинаковой глубины слоя, которая соответствует как для исследования менее графитированных форм углерода, так и для изучения высокосоввершенных материалов. При этом необходимо учитывать съемки, проведенные на тонком

слое исследуемого вещества, поскольку, в этом случае, появляется возможность провести разделение рефлекса на структурные составляющие. Необходимо отметить, что подобные съемки могут вносить значительную погрешность в определение структурных параметров углеродных материалов, которую вызывает возможное расфокусирование системы и малая интенсивность дифракционных линий малоупорядоченных углеродных составляющих.

ЛИТЕРАТУРА

1. **Фиалков А.С.** Углеродные материалы. М.: Энергия. 1979. 320 с.
2. **Островский В.С., Виргильев Ю.С., Костиков В.И., Шипков Н.Н.** Искусственный графит. М.: Металлургия. 1986. 272 с.
3. **Нагорный В.Г., Шевенкова Н.В.** Исследования в области углеродных материалов. М.: Металлургия. 1990. С. 71–75.
4. **Бубненко И.А., Бейлина Н.Ю., Котосонов А.С. и др.** Исследование структурных составляющих углерода в графитовых коксах // Сб. тр. «Производство углеродной продукции. Выпуск 4». Новочеркасск. 2004. С. 147–164.
5. **Горелик С.С., Скаков Ю.А., Расторгуев Л.Н.** Рентгенографический и электроннооптический анализ. М.: МИСИС. 1994. 328 с.

ОСОБЕННОСТИ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ УГЛЕРОДНЫХ МАТЕРИАЛОВ РАЗЛИЧНОЙ НАДКРИСТАЛЛИТНОЙ СТРУКТУРЫ С РАСПЛАВОМ КРЕМНИЯ

**Бубненко И.А.¹, Сорокин О.Ю.¹, Кошелев Ю.И.¹, Кондрашенкова Л.А.¹,
Котосонов А.С.¹, Селисская Н.В.¹, Чеблакова Е.Г.¹, Полушин Н.И.²,
Степарева Н.Н.²**

¹ОАО «НИИГрафит», г. Москва, Россия;

²ФГОУ ВПО «Национальный исследовательский технологический университет «МИСиС», г. Москва, Россия;
e-mail: os1981@list.ru

Пропитка пористой углеродной основы расплавом Si включает в себя ряд физико-химических процессов: смачивание углеродного материала расплавом Si с его одновременным растеканием, капиллярную пропитку, растворение углерода в расплаве Si, образование и рост слоя SiC, изменение вязкости расплава Si за счет растворения в нем углерода и др.

Целенаправленное управление этими процессами возможно с помощью регулирования пористой структуры углеродной основы и ее реакционной способности по отношению к Si [1, 2].

Если общие подходы создания оптимальной пористой структуры для силицирования достаточно хорошо освещены [3], то сведений по взаимодействию углеродных материалов с Si в литературе крайне мало.

Некоторые исследователи считают, что применение углеродных материалов, обладающих лучшей способностью к графитации, позволяет получить силицированный графит (СГ) с более высоким содержанием SiC [4]. С другой стороны, углеродные материалы, имеющие в своем составе в основном неупорядоченную структуру (например, сажи), также обладают высокой реакционной способностью к Si [5]. Построенная авторами по результатам работы [6] зависимость содержания SiC от степени графитации имеет S-образный характер с двумя четко выраженными экстремумами. В работе [7] было показано, что взаимодействие призматических плоскостей пирографита с Si протекает более активно, чем с базисной плоскостью. При этом возможно проникновение атомов Si между базисными плоскостями, что приводит к расслоению пирографита.

Для выяснения особенностей взаимодействия углеродных материалов с Si были использованы углеродные материалы с различной надкристаллитной структурой и степенью совершенством кристаллической структуры: изотропные (сланцевый, нефтяной, пековый) и анизотропные (сланцевый, пековый), труднографитирующиеся материалы (сажа марки K354, кокс фибры, кокс резольной ФФС), а также пековый и нефтяной коксы, применяющиеся в настоящее время для получения графитов. Использование углеродных материалов различной надкристаллитной структуры, прошедших термическую обработку в диапазоне температур 1200+2600 °С, позволяет дополнительно получить ряд материалов с различной степенью совершенства кристаллической структуры. Анализ полученных материалов проводили с помощью

рентгеноструктурного анализа. Практическое разделение линии (002) на структурные составляющие ($G_{ам}$, G_0 , G_1 , G_2), теоретическое и экспериментальное подтверждение существования которых приведено в работах [8, 9], проводили с помощью специальной программы, разработанной в НИТУ МИСиС.

Показано, что реакционная способность углеродного материала, определяемая количеством SiC в силицированном материале, а также капиллярная пропитка зависит от наличия тех или иных структурных составляющих (см. таблицу). Реакционная способность максимальна для углеродных материалов, содержащих аморфную и турбостратную составляющие ($G_{ам}$ и G_1). Степень капиллярной пропитки, вычисленная как отношение пропитанной кремнием области к общей площади образца, возрастает от значения 0,205 для структурного политаипа $G_{ам}$ до 0,825 для графитовой составляющей G_2 . Вычисленные значения являются средним арифметическим, полученным на углеродных порошках с содержанием определенной структурной составляющей в количестве свыше 76 %.

Таблица
Вклад углеродных составляющих в реакционную способность
и степень капиллярной пропитки

Оценка	$G_{ам}$	G_0	G_1	G_2
Реакционная способность (SiC, масс. %)	84,1	80,9	82,9	77,9
Степень капиллярной пропитки, отн. ед.	0,205	0,222	0,609	0,825

Установлено, что для получения высокоплотного силицированного графита с монокристаллическим каркасом необходимо использование углеродного наполнителя, одновременно содержащего как турбостратную G_1 , так и графитовую составляющие G_2 .

ЛИТЕРАТУРА

1. Margiotta J.C., Zhang D., Nagle D.C., Feeser C.E. // J. Mater. Res. 2008. V. 23. № 5. P. 1237–1248.
2. Кошелев Ю.И., Бубненко И.А., Чеблакова Е.Г. и др. // Цветные металлы. 2007. № 12. С. 61–63.
3. Тарабанов А.С., Костиков В.И. Силицированный графит. М.: Металлургия. 1977. 208 с.
4. Calderon N.R., Martinez-Escandell M., Narciso J., Rodriguez-Reinoso F. // Carbon. V. 47. 2009. P. 2200–2210.
5. Бауэр К.В., Нонишнева Н.П., Подкопаев С.А. и др. // Тез. докл. конф. «Керамика и композиционные материалы», 20-27 июня 2004 г. Сыктывкар. 2004. С. 38–39.
6. Карбид кремния / Под ред. И.Н. Францевича. Киев: Наукова Думка. 1966. С. 147–150.
7. Corman G.S., Einset E.O., Hillig W.B. // GE Research and Development Center, Technical Information Series, 97CRD033, March 1997.
8. Нагорный В.Г., Шевенкова Н.В. Исследования в области углеродных материалов. М.: Металлургия. 1990. С.71–75.
9. Бубненко И.А., Бейлина Н.Ю., Котосонов А.С. и др. // Сб. тр. «Производство углеродной продукции. Выпуск 4». Новочеркасск. 2004. С. 147–164.

ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССА КАРБОНИЗАЦИИ ФЕНОЛФОРМАЛЬДЕГИДНОЙ СМОЛЫ И УГЛЕРОДПОЛИМЕРНЫХ КОМПОЗИЦИЙ НА ЕЕ ОСНОВЕ

**Бубненко И.А., Кошелев Ю.И., Орехов Т.В., Чеблакова Е.Г.,
Кондрашова И.А., Малинина Ю.А.**

ОАО «НИИГрафит», г. Москва, Россия,

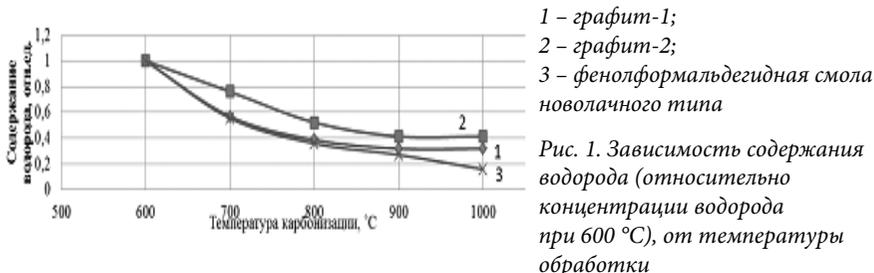
e-mail: i.bubnenkov@mail.ru

Фенолформальдегидная смола используется для создания различных конструкционных материалов, в частности, такие смолы используются для создания графитопластов АТМ-1 [1, 2]. Материалы подобного класса обладают низкой теплостойкостью и теплопроводностью. Ранее, для химического аппаратостроения, уже разрабатывались материалы из карбонизованного АТМ-1, что позволяло значительно увеличивать теплостойкость и теплопроводность [3]. Однако, в связи с изменением сырьевой базы для производства и новыми требованиями к конечному продукту, процесс получения материалов подобного класса требует значительной доработки и оптимизации.

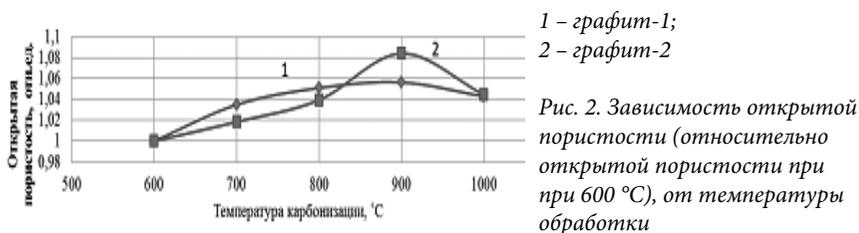
Ранее достаточно подробно рассматривался процесс карбонизации различных фенолформальдегидных смол в зависимости от их исходных свойств [4], в то же время, при наличии графитированного наполнителя, по всей видимости, процессы карбонизации фенолформальдегидной смолы новолачного типа должны зависеть не только от свойств самой смолы, используемой для создания графитопласта, но и от свойств наполнителя, используемого в композиции. В связи с этим, для определения влияния кристаллической структуры углеродного наполнителя, проведено исследование не только карбонизации самой смолы, но и процесса карбонизации графитопластов с наполнителем из двух искусственных графитов (далее по тексту графит-1 и графит-2). Графиты были получены на основе нефтяного пиролизного специального кокса и среднетемпературного пека, но с значительным отличием по уровню кристаллического совершенства, обусловленным разными параметрами процесса графитации. Степень графитации для графита-1 и графита-2 составляет, соответственно 0,66 и 0,56.

Исследование было проведено на лабораторных образцах при температурах карбонизации от 600 °С до 1000 °С с шагом 100 °С. Нагрев производился со скоростью 100 °С в час с выдержкой при максимальной температуре карбонизации в течение одного часа. Степень карбонизации оценивали по содержанию летучих в карбонизованных образцах. Также были проведены исследования удельного электросопротивления, кажущейся плотности, пикнометрической плотности, удельной поверхности, общей и открытой пористостей.

Исследования показали, что процесс удаления летучих заметно замедляется при температурах 800÷900 °С. Эти температуры также соответствуют и резкому замедлению скорости уменьшения удельного электросопротивления. Одним из определяемых летучих соединений является водород, изменение содержания водорода, относительно концентрации при минимальной температуре обработки (600 °С), в зависимости от температуры карбонизации представлено на рис. 1. В случае использования в качестве наполнителя более упорядоченной углеродной структуры происходит более быстрое и полное удаление летучих во время карбонизации. Интересно отметить, что процесс карбонизации фенолформальдегидной смолы новолачного типа в присутствии графитового наполнителя несколько замедляется.



При исследовании изменения открытой пористости от температуры карбонизации (зависимость представлена на рис. 2), показано, что относительная открытая пористость при температуре 1000 °С практически равна и составляет 1,043 для графита-1 и 1,045 для графита-2, но в интервале температур 800÷1000 °С относительная открытая пористость для графита-2 претерпевает гораздо более резкие изменения.



Важно отметить, что с ростом температуры обработки выше 900 °С уменьшается доля открытой пористости. Очевидно, что с увеличением температуры термообработки общая пористость растет за счет процесса коксования фенолформальдегидной смолы, который протекает почти с двукратной потерей массы, а в области высоких температур происходит его замедление. На протяжении всего процесса имеет место постепенная усадка материала, вызванная теми же причинами. Из этого следует, что, вероятно, в области относительно высоких температур обработки, скорость усадки начинает превышать скорость порообразования.

В результате исследований показано, что структура графитированного наполнителя оказывает влияние на процесс карбонизации. Карбонизация протекает более полно при использовании в качестве наполнителя графита с более высокой степенью совершенства структуры, при этом процесс карбонизации практически заканчивается при температуре 800 °С.

Установлено, что макроструктурные параметры получаемого материала (пористость), можно варьировать в определенных пределах при температурах выше температуры фактического окончания процесса карбонизации.

ЛИТЕРАТУРА

1. Сагалаев Г.В. Антегмит и его применение. М.: Госхимиздат. 1953.
2. Крылов В.Н., Вильк Ю.Н. Углеродистые материалы и их применение в химической промышленности. М.: Химия. 1965.
3. Зареченский Е.Т., Фокин В.П., Тащилова Л.П., Стромина О.В. // Конструкционные материалы на основе графита. М.: Металлургия. 1970. С. 18–22.
4. Журавлева Т.А., Лапина Н.А., Максимова Н.А. и др. // Конструкционные материалы на основе графита. М.: Металлургия. 1972. С. 116–121.

ВЛИЯНИЕ ПОЛИТИПОВ АЛМАЗА НА ПРОФИЛЬ РЕНТГЕНОГРАММ АЛМАЗОСОДЕРЖАЩИХ ОБРАЗЦОВ

Буйлов Л.Л., Ботев А.А.

ФГБУН Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина
РАН, г. Москва, Россия,
e-mail: leonid.bouilov@gmail.com

В некоторых алмазосодержащих образцах, синтезированных различными методами, кроме кристаллов кубического алмаза могут наблюдаться кристаллиты его политипов. Наиболее часто некубический алмаз присутствует в виде лондейлита – двухслойного гексагонального 2Н-политипа. В литературе имеются отрывочные сведения о существовании многослойных политипов алмаза (МПА) с числом слоёв в элементарной ячейке $N = 4 \div 21$; возможность существования политипов с ещё большими периодами рассмотрена в [1]. Цель настоящей работы – исследовать влияние МПА на профиль рентгеновских дифрактограмм алмазосодержащих образцов. Для этого будут обсуждены особенности дифрактограммы, полученной в [2] при изучении образцов, синтезированных в условиях статического сжатия, и будет предложена альтернативная интерпретация этой рентгенограммы. Будет построена модельная дифрактограмма, являющаяся суммой контуров, рассчитанных нами для различных рефлексов от нескольких МПА; суммарная расчётная кривая удовлетворительно совпадает с экспериментальной.

В [2] приводятся два участка дифрактограммы в диапазонах отражающих углов 2θ от 37° до 51° и от 61° до 97° (использовалось CuK_α -излучение). Эти рисунки были нами увеличены, профили кривых частично сглажен (удалены только мелкие неровности контура) и оцифрован через $0,05^\circ$. Наиболее сложный и весьма информативный район углов отражения от 39° до $48,5^\circ$ воспроизведён на рис.: часть точек на экспериментальной кривой исключена для того, чтобы расчётный профиль (сплошная линия) был лучше виден.

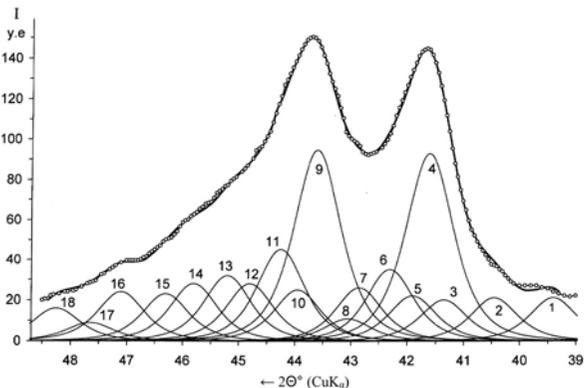


Рис. Точки – экспериментальная рентгеновская дифрактограмма алмазосодержащего образца (см. текст); сплошные линии – компоненты её разложения (см. табл.) и суммарная расчётная кривая

Авторы [2] считали, что основной особенностью полученных ими дифрактограмм является отсутствие интенсивных линий 10.1, 10.2 и 10.3 (при углах $2\theta = 47,1^\circ$; $61,9^\circ$ и $83,1^\circ$, соответственно), что «обусловлено полной или существенной (более 50 %) частичной одномерной разупорядоченностью базисных плоскостей лонсдейлита». Для кубического алмаза было найдено $a_k = 0,3558$ нм; параметры решётки лонсдейлита составили $a_n = 0,2516$ нм и $c_n = 0,418$ нм. Таким образом, согласно [2] координационные тетраэдры в лонсдейлите не являются правильными: они несколько сжаты в базисной плоскости и сильно растянуты вдоль оси «с» – относительное растяжение составляет $\sim 1,5$ %, что в ~ 5 раз больше, чем у поли типа 2Н карбида кремния (кристаллографического аналога алмаза). Эти параметры решётки лонсдейлита были воспроизведены в обзорах и монографиях, изданных позже [3, 4]; они, однако, находятся в противоречии с используемыми многими исследователями значениями $a_n = 0,2522$ нм и $c_n = 2 \cdot 0,2059 = 0,4118$ нм.

На анализируемой экспериментальной дифрактограмме имеются и другие особенности (не упомянутые в [2]), которые являются признаками присутствия в продуктах синтеза кристаллитов, отличных от кубического алмаза и лонсдейлита. Например, при углах отражения $2\theta \sim 37,2^\circ$ и $38,4^\circ$ на дифрактограмме в [2] видны небольшие «выступы»; от $39,5^\circ$ до $40,1^\circ$ интенсивность отражения постоянна и профиль образует «полочку»; явные «плечи» наблюдаются в угловых интервалах $40,2 \div 40,6^\circ$ и $42,8 \div 43,0^\circ$; подобные особенности имеются также на участке от 61° до 97° . В этих местах дифрактограммы интенсивность отражений довольно велика, и можно думать, что она вызвана углеродными кристаллитами. Все перечисленные особенности экспериментальной рентгенограммы могут быть объяснены и смоделированы при построении расчётной дифрактограммы если предположить, что кроме кубического алмаза и лонсдейлита в образцах, исследованных в [2], присутствует несколько МПА различной слоистости. Диапазон их возможной слоистости может быть оценён из данных [2]: размер кристаллитов алмаза составляет ~ 10 нм, а блоков лонсдейлита ~ 4 нм. Распределение кристаллитов по размерам при синтезе бывает существенно ассиметричным, и можно предположить, что в образцах, изученных в [2], имеется некоторое количество кристаллитов некубического алмаза, размер которых достигает 10 нм. Поэтому максимально возможное число слоёв в алмазных поли типах можно оценить как $N(\text{макс.}) = 10 / 0,206 \approx 48$, а нижний предел близок, видимо, к значению $N(\text{мин.}) = 4 / 0,206 \approx 20$. Мы полагаем, что довольно много кристаллитов МПА могут иметь слоистость примерно от 18 до 46. Выбор конкретных политипов из этого диапазона следует из анализа двух районов экспериментальной дифрактограммы, соответствующих межплоскостным расстояниям $d < 0,126105$ нм (рефлекс 220 идеального кубического алмаза) и $d > 0,21842$ нм (рефлекс 10.0 неискажённого лонсдейлита).

Параметры решёток кубического алмаза и лонсдейлита были определены в [2] по пику, максимум которого расположен вблизи рефлекса 220 кубического алмаза. Точное положение этого максимума в тексте [2] не указано, но оно может быть легко определено из приведённого там значения $a_k = 0,3558$ нм. Действительно, $d(220) = a_k / \sqrt{8} = 0,1258$ нм, и для $\text{CuK}\alpha$ -излучения получим $2\theta = 75,59^\circ$. Этот максимум смещён на $\sim 0,2^\circ$ относительно значения $2\theta = 75,37^\circ$, соответствующего неискажённым решёткам кубического алмаза и лонсдейлита. Такой сдвиг может быть обусловлен политипами, не имеющими отражений 10l при $2\theta = 75,37^\circ$, но имеющими довольно интенсивные

рефлексы в диапазоне от $75,6^\circ$ до примерно 76° . При таком выборе верхнего предела этого диапазона симметричность верхней части модельного пика, центрированного при $2\theta = 75,59^\circ$, не будет сильно нарушена при правильном подборе интенсивностей рефлексов МПА. Нами были рассчитаны межплоскостные расстояния $d(10l)$ вблизи значения $d = 0,1261$ нм для алмазных политипов со слоистостью $N = 14 \div 46$ по известным для гексагональных структур формулам при $a_0 = 0,25221$ нм и $c_N = N \cdot 0,2593$ нм, а затем и соответствующие углы отражения. Из проведённых расчётов следует, что семь гексагональных МПА с числом слоёв $N = 20, 26, 32, 38, 40, 44$ и 46 имеют рефлексы в диапазоне углов $75,70 \div 76,11^\circ$. Политипы 28Н и 34Н имеют отражения при $2\theta = 76,43^\circ$ (01.38) и $76,24^\circ$ (10.46), соответственно; они могут использоваться для моделирования, если предположить, что их интенсивности не очень велики.

Из приведённого перечня МПА необходимо выбрать такой набор политипов, который объяснял бы также упомянутые выше особенности экспериментальной кривой при углах отражения $37,2^\circ$ и $38,4^\circ$, а также в угловых интервалах $39,5 \div 40,1^\circ$ и $40,2 \div 40,6^\circ$, где могут проявляться только рефлексы $00l$. Анализ отражений $00l$ указанных политипов показал, что для объяснения особенностей экспериментальной дифрактограммы, наблюдаемых в диапазоне $37 \div 41,34^\circ$, необходимо использовать набор МПА, состоящий из 3–5 политипов. Набор из 4–5 политипов позволяет более точно воспроизвести наблюдаемые особенности, а набор из 3 политипов показывает принципиальную возможность моделирования. Для построения расчётной дифрактограммы мы выбрали набор из трёх политипов: 26Н, 32Н и 40Н. Необходимо специально подчеркнуть, что такое решение не является единственно возможным, но оно позволило успешно осуществить моделирование наиболее сложного района экспериментальной рентгенограммы при $39^\circ < 2\theta < 48,5^\circ$.

Профиль модельных пиков, сумма которых образует контур расчётной дифрактограммы, аппроксимировался модифицированным Лоренцианом. Для данного диапазона углов полная ширина пиков на половине их высоты была принята равной $1,0^\circ$ для всех алмазных структур, что является, конечно, первым приближением. В диапазоне $39,4^\circ \leq 2\theta \leq 48,25^\circ$ от трёх указанных МПА потенциально могут реализоваться 66 рефлексов $00l$ и $10l$, в том числе 18 отражений от политипа 26Н, 21 отражение от 32Н и 27 от 40Н. В табл. приведены интенсивности (I) и угловые положения для центров восемнадцати модельных пиков, пронумерованных на рис., а также 34 отражения от алмазных структур, соответствующих этим пикам. Из этих отражений 30 принадлежат многослойным политипам, что составляет менее половины из потенциально возможных.

Компоненты разложения экспериментальной дифрактограммы – модельные пики и соответствующие им отражения от различных алмазных структур

Пики на рисунке			Лонсдейлит			Политип 26Н			Политип 32Н			Политип 40Н		
№	2 θ°	I у.е.	hkl	d 10 ⁻¹ нм	2 θ°	Hkl	d 10 ⁻¹ нм	2 θ°	hkl	d 10 ⁻¹ нм	2 θ°	hkl	d 10 ⁻¹ нм	2 θ°
1	39,40	21												
2	40,45	21				00,24	2,2309	40,43				00,36	2,2881	39,38
3	41,35	20	10,0	2,1842	41,34	10,0	2,1842	41,34	10,0	2,1842	41,34	10,0	2,1842	41,34
4	41,60	92				10,1	2,1824	41,37	10,1	2,1830	41,36	10,1	2,1834	41,35
5	41,90	22				10,4	2,1557	41,91				10,4	2,1720	41,58
6	42,30	35										10,6	2,1571	41,88
7	42,85	26							01,8	2,1112	42,83	10,10	2,1367	42,30
8	43,05	11				10,7	2,1003	43,07				01,8	2,1367	42,30
9	43,60	94				01,8	2,0764	43,59						
10	43,95	25	00,2	2,0593	43,97	00,26	2,0593	43,97	00,32	2,0593	43,97	00,40	2,0593	43,97
Кубический алмаз – рефлекс 111, d = 0,20593 нм, 2 θ = 43,97°														
11	44,25	45										01,14	2,0477	44,23
12	44,80	28				10,10	2,0224	44,81						
13	45,20	32							10,13	2,0059	45,20			
14	45,80	28							01,14	1,9813	45,80			
15	46,30	23				10,12	1,9618	46,28				00,42	1,9612	46,29
16	47,10	24	10,1	1,9296	47,09	10,13	1,9296	47,09	10,16	1,9296	47,09	01,20	1,9296	47,09
17	47,65	9										10,21	1,9083	47,65
18	48,25	16										10,22	1,8648	48,23

В табл. интенсивность модельных пиков указана в условных единицах; для экспериментальной кривой $I_{\max 1}(2\theta = 43,70^\circ) = 150$, $I_{\max 2}(41,65^\circ) = 144$, $I_{\min}(42,70^\circ) = 91,5$ у.е. В диапазоне углов от $48,5^\circ$ до $50,5^\circ$ интенсивность отражения уменьшается почти линейно от 20 до 11 у.е.; при $2\theta = 50,8 \div 51,0^\circ$ наблюдается небольшой ($I = 13$ у.е.) выступ, который может быть обусловлен отражениями 01.17 политипа 26Н и 10.21 политипа 32Н. В диапазоне от 39° до 37° интенсивность сигнала уменьшается очень медленно от 22 до 19 у.е.; при $2\theta = 38,2 \div 38,6^\circ$ и при $2\theta \sim 37,2^\circ$ имеются небольшие выступы ($I = 23$ и 21 у.е., соответственно), которые можно связать с отражениями 00.28 политипа 32Н и 00.34 политипа 40Н.

Минимизация отклонений суммарной расчётной кривой от экспериментальной осуществлялась в несколько этапов путём перебора вариантов сочетания потенциально возможных рефлексов (метод подбора). При этом учитывались упомянутые выше особенности экспериментальной дифрактограммы, а также тенденции изменения интенсивностей отражений для политипов алмаза и SiC при увеличении их слоистости, отмеченные в [1]. Совпадение расчётной и экспериментальной дифрактограммы в диапазоне углов $39,5^\circ < 2\theta < 48,5^\circ$ вполне удовлетворительное; незначительные расхождения в некоторых её местах будут обсуждаться в стендовом докладе. Особенности экспериментальной дифрактограммы [2] в диапазоне углов от 61° до 97° (смещение и уширение пиков, наличие «плеч» и «полочек» на их склонах, отсутствие интенсивных отражений при $2\theta = 61,9^\circ$ и $83,1^\circ$) также можно объяснить наличием в продуктах синтеза гексагональных политипов с $N = 26, 32$ и 40 .

Выше отмечалось, что состав набора политипов для моделирования можно изменить (пригодны семь МПА и условно пригодны ещё два политипа). Неоднозначность математического разложения экспериментальной дифрактограммы связана также с возможностью несколько изменять набор модельных пиков (варьируя их число, интенсивность и угловое положение центра), выбирая при этом соответствующие отражения из потенциально реализуемых (в данном случае их было 66). Кроме того, трудности расшифровки состава алмазосодержащих образцов связаны с вероятностью

присутствия даже в очищенных продуктах синтеза различных примесей, кристаллитов неалмазных углеродных фаз и с многовариантностью упаковки многослойных политипов. Последнее обстоятельство делает невозможным расчёт интенсивностей отражений от МПА до установления их тонкой структуры. Способы постепенного решения этих проблем были намечены в [1, 5].

Нам представляется, что всё вышеизложенное является убедительным доказательством наличия МПА в некоторых алмазосодержащих образцах. Ряд упреждений, принятых здесь при моделировании дифрактограммы, и неоднозначность проведённого её разложения не могут повлиять на этот принципиальный вывод. Отсюда вытекает необходимость коррекции существующих методов оценки состава алмазосодержащих образцов, определения размеров ОКР и степени деформации в кристаллитах алмаза и его политипов. Нет сомнений в том, что в некоторых МПА возможна частичная разупорядоченность структуры, как это имеет место в ряде политипов SiC. Однако степень искажений решёток лонсдейлита и других алмазных политипов едва ли будет такой большой, как предполагалось в [2]. Более того, следует ожидать, что некоторые МПА могут иметь хорошо упорядоченную структуру даже при $N \sim 100$, как это наблюдается у SiC [6].

Настоящая работа может быть полезна для уточнения представлений о механизмах синтеза алмаза различными методами. Отклонение условий синтеза от оптимальных значений может привести к появлению МПА в полученных продуктах. Это иногда наблюдается в CVD-алмазных плёнках и наиболее вероятно при статическом, динамическом и взрывном синтезе алмаза, когда параметры процесса варьируются в различных точках реакционного объёма. В результате могут отличаться и свойства образцов (партий) ультрадисперсного и нанокристаллического алмаза (УДА и НА); наличие в них даже небольших включений МПА будет влиять на стабильность характеристик создаваемых на их основе устройств и препаратов (в частности, медицинских) из-за возможных политипных переходов в алмазных структурах или превращений МПА \rightarrow графит. Поэтому методы обнаружения и идентификации МПА в алмазосодержащих материалах (ныне практически не разработанные) имеют важное практическое значение.

ЛИТЕРАТУРА

1. Буйлов Л.Л. В кн.: Современные проблемы физической химии наноматериалов. М.: Издательский дом «Граница». 2008. С. 194–205.
2. Курдюмов А.В., Слесарев В.Н., Островская Н.Ф. и др. // Докл. АН СССР. 1980. Т. 255. С. 1382–1385.
3. Курдюмов А.В., Малоголовец В.Г., Новиков Н.В. и др. Полиморфные модификации углерода и нитрида бора. Справочник. М.: Металлургия. 1994. 318 с.
4. Курдюмов А.В., Бритун В.Ф., Боримчук Н.И., Ярош В.В. Мартенситные и диффузионные превращения в углероде и нитриде бора при ударном сжатии. Киев: Куприянова О.О. 2005. 192 с.
5. Буйлов Л.Л. Политипы алмаза с большими периодами // Тез. докл. Шестой Межд. конф. «Углерод: фундаментальные проблемы науки, материаловедение, технология», 28-30 октября 2009. Троицк: ТИСНУМ. 2009. С. 134.
6. Верма А., Кришна П. Полиморфизм и политипизм в кристаллах. М.: Мир. 1969. 276 с.

ЭЛЕКТРОННО-МИКРОСКОПИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ НАНОТРУБОК СОСТАВА БОР-УГЛЕРОД-АЗОТ С Al_2O_3 В КАЧЕСТВЕ НАПОЛНИТЕЛЯ

**Буранова Ю.С., Пережогин И.А., Кульницкий Б.А., Поляков Е.В.,
Перфилов С.А., Бланк В.Д.**

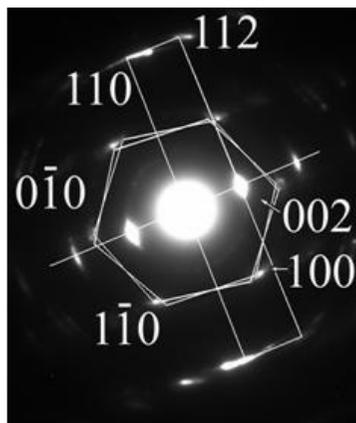
ФГБНУ «Технологический институт сверхтвёрдых и новых углеродных
материалов», г. Троицк, Россия,
e-mail: buranova.yulia@gmail.com

Нанотрубки и нановолокна состава BCN полигонального сечения были синтезированы в газостате [1] в аргоне при температуре свыше $1650\text{ }^\circ\text{C}$ в присутствии иттрий-алюминиевого граната (ИАГ). Электронно-микроскопические исследования проводили на просвечивающем микроскопе JEM-2010 с EELS и EDS приставками.

Полученные трубки содержали наполнитель состава Al_2O_3 в различных модификациях: β -, ε - и γ -фазы. Исследованы особенности кристаллографии полученных нанотрубок и их наполнителей. Электронно-микроскопический анализ (на просвечивающем и сканирующем микроскопе) показал, что полученные BCN нанотрубки диаметром от 50 до 500 нм и длиной в несколько десятков микрон оказывались часто ограниченными и деформированными, иногда попадались цилиндрические нанотрубки, а также наноконусы. EELS анализ показал, что нанотрубки и нановолокна состоят из трех элементов: бора, азота и углерода в разных количествах. При этом концентрация углерода менялась от трубки к трубке в довольно широких пределах, в то время как концентрации бора и азота для каждой трубки были практически одинаковыми. Различное поведение разных фрагментов нанотрубки в результате различного температурного воздействия приводит к возникновению напряжений в трубках, что, в свою очередь, приводит к деформациям. Подтверждением напряжений, которые возникают в трубках, может быть разбивка граней на слегка разориентированные и закрученные фрагменты.



а)



б)

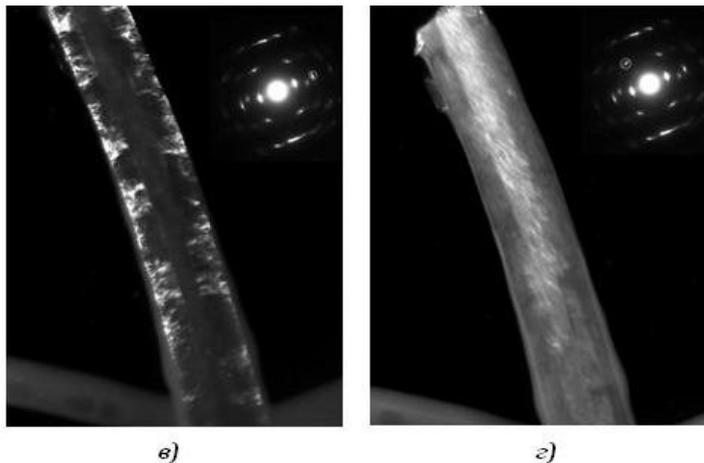


Рис. Полая нанотрубка состава В-N-С (а). Темные поля, полученные, соответственно, в рефлексах (100) и (110) показаны кружками на вставках на (в, з). МД (б) картина не характерна для обычных нанотрубок. Она представляет собой две системы рефлексов с осями зон, соответственно, [001] и [110]. Рефлексы слегка размыты и образуют дуги. Это свидетельствует, вероятнее всего, о том, что параллельно расположенные графеновые плоскости, из которых состоят грани трубки, слегка разориентированы по отношению друг к другу

Работа проводилась при финансовой поддержке Министерства образования и науки Российской Федерации ГК № 16.552.11.7014.

ЛИТЕРАТУРА

1. **Blank V.D., Kulnitskiy B.A., Perezhogin I.A. et al.** Cobalt: Characteristics, Compounds and Applications. Novapublishers. 2011. P. 131–147.

ПЕРСПЕКТИВЫ СНИЖЕНИЯ ГОРЮЧЕСТИ ПОЛИМЕРОВ (ПЭТФ) МОДИФИЦИРОВАННЫХ УГЛЕРОДНЫМИ НАНОМАТЕРИАЛАМИ

Ваганов В.Е.¹, Орлов В.Ю.³, Ломакин С.М.², Решетняк В.В.¹, Захаров В.Д.¹

¹ФГБОУ ВПО «Владимирский государственный университет им. А.Г. и Н.Г. Столетовых», г. Владимир, Россия;

²ФГБУН Институт биохимической физики им. Н.М. Эмануэля РАН, г. Москва, Россия;

³ФГБОУ ВПО «Ярославский государственный университет им. П.Г. Демидова», г. Ярославль, Россия; e-mail: viktor.vaganov@vlsu.ru

Снижение воспламеняемости и горючести полимеров и создание пожаробезопасных материалов, в первую очередь, применяемых в качестве строительных материалов – актуальная проблема, требующая неотложного решения.

В разработке полимерных негорючих материалов существует три основных направления – синтез малогорючих базовых полимеров, химическая и физическая модификация, и применение замедлителей горения (антипиренов).

В качестве антипиренов применяются различные вещества, механизм действия которых сильно отличается. Галогеносодержащие антипирены позволяют значительно уменьшить горючесть разных полимерных материалов, однако при деструкции полимерных композитов на основе таких добавок выделяются ядовитые газы, что, в свою очередь, не способствует снижению пожарной опасности, даже при снижении горючести. По этой причине галогеносодержащие антипирены все реже используются в производстве.

На смену галогеносодержащим антипиренам приходят фосфоросодержащие добавки, а так же оксиды и гидроксиды металлов. В последнее время все большее внимание уделяется вопросу создания полимерных нанокомпозитов, использующих в качестве наполнителя наночастицы слоистых силикатов, углеродные нановолокна и нанотрубки, а так же комбинации наночастиц.

Впервые добавление в полимерную матрицу наночастиц с целью повышения пожарной безопасности было предложено в работах Gilman [1] с соавторами. В дальнейших исследованиях выполненными Kashiwagi [2, 3], Ломакиным С.М. и др. [4] было показано, что наиболее эффективны в этой роли слоистые алюмосиликаты, а также многослойные нанотрубки и, по-видимому, нановолокна, являющиеся эффективными антиоксидантами и способствующими карбонизации полимерных композитов на их основе.

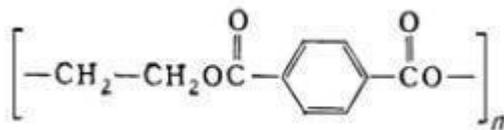
Процесс термоокислительной деструкции полиэтилентерефталата (ПЭТФ) имеет свои характерные особенности. ПЭТФ содержащий в своей структуре ароматические циклы, может быть отнесен к условно карбонизирующимся полимерам. В условиях пиролитического процесса в макромолекулах образуются участки с сопряженными кратными связями, происходит переход от линейной структуры к пространственно-сетчатой. Это приводит к формированию нелетучего карбонизированного остатка. Поэтому, для снижения горючести ПЭТФ необходимо создать условия, которые бы способствовали замедлению процесса пиролиза и образованию защитного

карбонизированного слоя. При термодеструкции ПЭТФ первоначально происходит разрыв молекулярной цепи. Затем идут вторичные реакции, приводящие к выходу летучих низкомолекулярных фрагментов, и/или нелетучего остатка при температуре 500 °С. Общую скорость пиролиза лимитирует начальный разрыв молекулярной цепи, тогда как последующие реакции происходят значительно быстрее. Поэтому ингибирование первой стадии может остановить образование летучих фрагментов.

В лабораторных условиях были получены образцы полимерных наноккомпозитов на основе ПЭТФ и различных углеродных наноматериалов.

Углеродный депозит, полученный в результате каталитического пиролиза, предварительно очищался от остаточного катализатора и аморфного углерода. Затем полученный материал обрабатывался в специально подобранных химических составах с целью прививки к поверхности функциональных групп. Исследования, проведенные на электронном и атомно силовом микроскопе показали, что в результате такой обработки исходные клубки плотно переплетенных нанотрубок и нановолокон распадаются на отдельные единицы. С целью последующего их применения полученные УНМ были диспергированы ультразвуком в растворах, в том числе воде до получения устойчивых коллоидных дисперсий. В результате термической обработки (выпаривания) полученный сухой остаток смешивался с полимером в атриторе и сплавлялся в таблетки при температурах 270÷274 °С. Исследования, выполненные методами РЭМ и АСМ микроскопии, убедительно показали равномерное распределение в объеме ПЭТФ углеродных материалов.

В условиях реального производства полимерных волокон ПЭТФ были рассмотрены возможные варианты введения УНМ в объем полимерного волокна. Весьма существенным для формирования свойств является степень взаимодействия углеродных нанообъектов (для нашего случая – УНТ) с полимерным материалом. В качестве полимерной составляющей композита в рамках настоящего исследования является полиэтилентерефталат, структурную формулу полимерного звена можно представить в следующем виде:



Наличие полярных функциональных групп позволяет предположить, что усиление взаимодействия с углеродными нанообъектами следует ожидать при дополнительной поляризации фрагментов последних. Одним из способов управляемой регулировки структуры (а соответственно и тонкого варьирования свойств) является их химическая модификация как за счет создания дополнительных ковалентных связей (формирование на поверхности объекта гетероатомных функциональных групп, например, атомов галогена, карбоксильной группы и др.) По сравнению с исходными структурами, модифицированные разнообразными функциональными группами углеродные нанотрубки проявляют другие физические и физико-химические свойства, появляется возможность плотной сборки трубок в один упорядоченный массив со строго определёнными характеристиками или равномерность распределения

в полимерной матрице при достаточно сильном взаимодействии с макромолекулами полимера.

Однако, во многих случаях для функционализации требуются либо весьма дорогие (боргидриды, нитриды и др.) либо весьма высокотоксичные (галогены) агенты, что делает их применение при даже малотоннажном производстве композитов весьма затруднительным и затратным. Наиболее перспективным представляется подход, основанный на окислительных процессах и ведущий к карбоксилизации УНТ. Однако, во многих случаях для функционализации требуются либо весьма дорогие (боргидриды, нитриды и др.) либо весьма высокотоксичные (галогены) агенты, что делает их применение при даже малотоннажном производстве композитов весьма затруднительным и затратным. Наиболее перспективным представляется подход, основанный на окислительных процессах и ведущий к карбоксилизации УНТ.

На ИК спектре видно появление полосы поглощения с волновым числом 1640 см^{-1} , соответствующей валентным колебаниям карбонильной группы, а также полосы с волновым числом 3410 см^{-1} , которую можно отнести к валентным колебаниям гидроксильной группы (рис. 1).

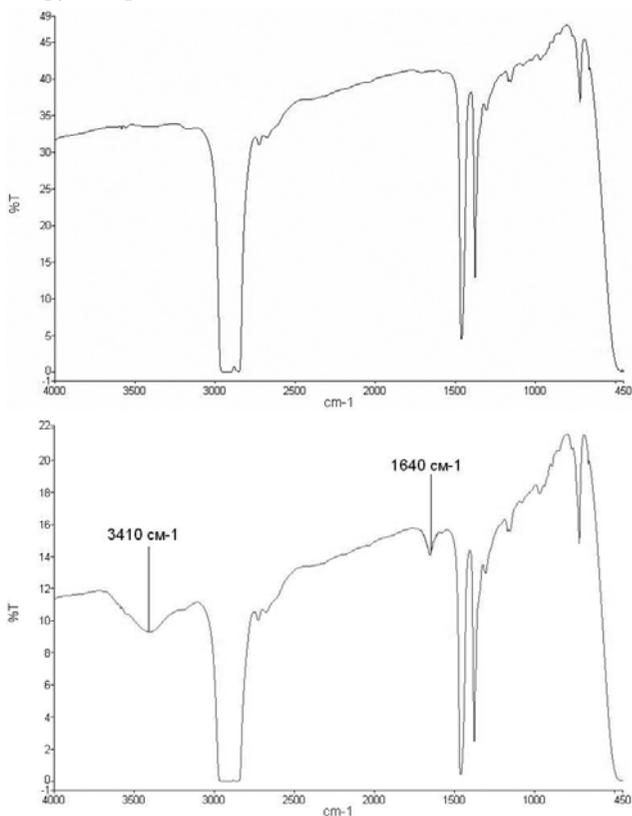


Рис. 1. Инфракрасные спектры исходных и окисленных нанотрубок

Анализ результатов с точки зрения минимизации расхода реагентов, остаточных количеств аморфного углерода, катализатора и степени «спутанности» УНТ позволил предложить следующую методику функционализации и последующей подготовки к внесению в полиэтилентерефталат:

Углеродные нанотрубки с примесью частиц катализатора и аморфного углерода просеивают через сито с диаметром ячеек $0,4 \pm 0,6$ мм для отделения крупных частиц примесей.

К 250 г просеянных УНТ добавляют 20 мл концентрированной HNO_3 и 400 мл концентрированной H_2SO_4 смесь нагревают в колбе объемом 2 л при постоянном перемешивании до температуры 60°C в течение одного часа. За это время происходит окисление частиц металлического катализатора до соли с выделением газа и появлением зеленого окрашивания раствора, характерного для катиона никеля. Спустя один час смесь охлаждают, выливают в стакан с дистиллированной водой и фильтруют под вакуумом, промывая осадок НТ дистиллированной водой до обесцвечивания и нейтральной реакции промывных вод.

Дальнейшую дезинтеграцию наночастиц и обеспечение устойчивости суспензии осуществляли с помощью поверхностно-активного вещества. Для преодоления седиментации наночастиц использована жидкая среда. Кроме того, эффективным и доступным методом преодоления седиментации углеродных наночастиц в является ультразвуковое воздействие (УЗИ). Одновременно достигается дезинтеграция наноматериала. Дозу УЗИ нужно регламентировать, чтобы не допустить механодеструкции.

Образцы карбоксилизованных трубок предназначены для внесения совместно с вторичным пластиком в зону плавления. Из 5 кг карбоксилизованных УНТ было приготовлено 25 л водной суспензии, обработанной УЗИ, что обеспечило формирование не ассоциированных образцов. Внесение суспензии (5 л на 40 кг пластика) в частицы полимера при температуре $200 \pm 210^\circ\text{C}$ привело к образованию пористых гранул с равномерным распределением неагломерированных УНТ (рис. 2а, б).

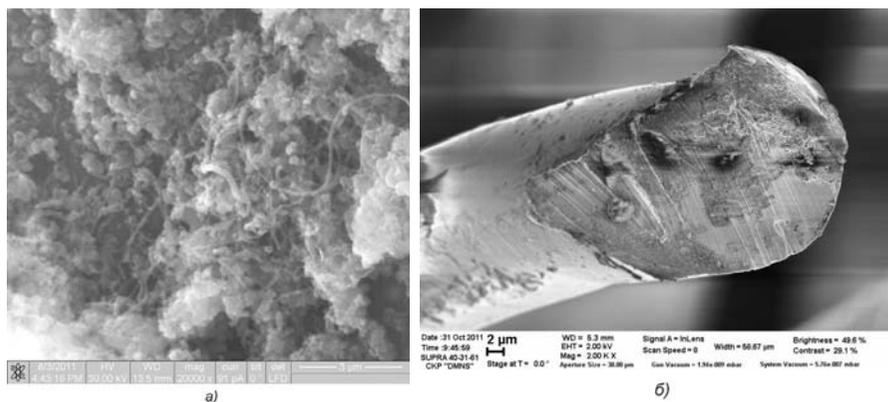


Рис. 2. Пористые гранулы полимера с УНТ (а) и срез полимерного волокна (б)

Добавлением полученных вспененных гранул пластика с УНТ к расплаву ПЭТФ при перемешивании были получены волокна с содержанием УНТ $0,1 \div 0,5$ % масс. и характеризующиеся равномерным распределением углеродных наноструктур. Структура полученного композита весьма существенно отличалась от структуры исходного ПЭТФ и характеризовалась явным влиянием УНТ на формирование надмолекулярной структуры.

Термические характеристики образцов изучали на дериватографе «MOM Q1500» (Венгрия). Кинетический анализ термической деструкции композиций выполняли с использованием программного обеспечения «Thermokinetics NETZSCH-Geratebau GmbH (Германия)».

Термогравиметрические исследования ряда образцов ПЭТФ показали, что в отличие от линейных полиолефинов (ПП, ПЭ), а также (возможно) органических полимеров термически разлагающихся по «закону случая», углеродные добавки нанотрубок различных морфологий не влияют на первую (основную) стадию термодеструкции. На первой стадии термодеструкции ПЭТФ ($400 \div 450$ °С) в присутствии кислорода воздуха происходит преимущественно внутримолекулярный разрыв сложноэфирных связей, приводящий к образованию кислотных фрагментов фталиевой кислоты и набора углеводородов различной химической природы. Основным интерес представляет вторая стадия термодеструкции ($450 \div 550$ °С), где деструкция происходит по радикальному механизму. На этой стадии наблюдается стабилизирующий эффект углеродных добавок. Максимальный стабилизирующий эффект (20°) наблюдался для образца ПЭТФ – УНТ «перистые» – 3,8 %. Природа стабилизирующего эффекта может иметь как химический (реакции сшивания, коксообразование), так и физический характер (образование защитного барьерного слоя на поверхности деструктирующего полимера, затрудняющего диффузию летучих продуктов). Поскольку температура на поверхности горящего полимера может достигать $400 \div 450$ °С, данный эффект может способствовать понижению горючести материалов на основе ПЭТФ.

Снижение горючести полимерных волокон не решает в целом проблему, связанную с тем, что данное волокно, как правило, применяется в виде матов полученных различными способами. Наиболее распространенными способами получения являются: иглопробивной; термоскрепленный. На рис. 3 представлены дифференциальные кривые скорости потери массы от времени ПЭТФ обработанного по различным методикам: создание нанокомпозитной структуры; крейзинг; поверхностная обработка антипиренами; термоскрепленное полотно из крейзингованных волокон ПЭТФ.

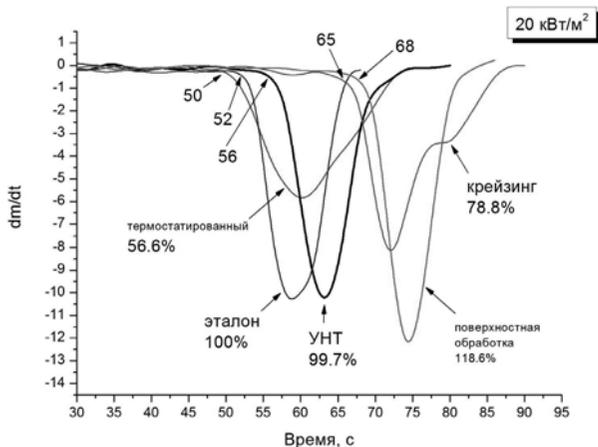


Рис. 3 (Вкладка: стр. II, рис. 10). Скорости потери массы от времени ПЭТФ, обработанного по различным методикам

Как следует из представленных данных, материал изготовленный методом термоскрепления из крейзингованных полимерных волокон показал уменьшение скорости потери массы на 43,5 % относительно эталона, но при этом время до начала его воспламеняемости было меньше. Образец с поверхностной обработкой показал самое большое время до начала процесса деструкции (воспламеняемости), но при этом имел максимальную скорость потери массы. Наилучшими показателями обладал материал, полученный из крейзингованного волокна, повышалось время до воспламеняемости, а также уменьшалась скорость потери массы. Полимерный нанокompозит с УНТ также проявил тенденцию на улучшение параметров горения: улучшалась воспламеняемость материала, а также незначительно снижалась скорость потери массы по сравнению с эталоном. Полученные результаты также подтверждаются исследованиями выполненными в условиях сертификационных испытаний в лаборатории «ИвПожЛаб» (г. Иваново), где было установлено уменьшение воспламеняемости нанокompозитных полимерных ПЭТФ волокон. На основании литературных данных, а также проведенных исследований можно с уверенностью утверждать о торможении процессов термоокислительной деструкции нанокompозитов ПЭТФ/УНТ в сравнении с исходными полимером ПЭТФ. По-видимому, природа данного эффекта во многом зависит от радикально-акцепторных свойств УНТ, которые проявляются при деструкции нанокompозита в реакциях обрыва алкильных и алкоксильных радикалов и сопровождается последующими процессами сшивания и карбонизации нанокompозита.

ЛИТЕРАТУРА

1. Gilman J.W., Kashiwagi T., Lichtenhan J.D. // SAMPE J. 1997. V. 33. P. 40–46.
2. Kashiwagi T., Morgan A.B., Antonucci J.M. et al. // J. Appl. Polym. Sci. 2003. V. 89. № 8. P. 2072–2078.
3. Kashiwagi T., Grulke E., Hilding J. et al. // Polymer. 2004. V. 45. № 12. P. 4227–4239.
4. Lomakin S.M., Rakhimkulov A.D., Dubnikova I.L. et al. // J. Mater. Sci. 2010. 45:633–640.

ПЕРСПЕКТИВЫ РАЗВИТИЯ УГЛЕРОДНЫХ И УГЛЕРОДОСОДЕРЖАЩИХ МАТЕРИАЛОВ В РЕСПУБЛИКЕ БЕЛАРУСЬ

Витязь П.А.¹, Звонарев Е.В.², Ильющенко А.Ф.^{2,3}, Петюшик Е.Е.³

¹Президиум Национальной академии наук Беларуси, г. Минск, Беларусь;

²ГНУ «Институт порошковой металлургии», г. Минск, Беларусь;

³ГНПО порошковой металлургии, г. Минск, Беларусь;

e-mail: vitiaz@presidium.bas-net.by

Практически ни одна отрасль современной техники и науки не обходится без применения углеродных материалов, а многие получили интенсивное развитие только благодаря углероду. Причиной почти универсального применения углеродных материалов являются их уникальные физические и химические свойства.

Так, графитированные изделия из особо чистого графита имеют спектральный уровень чистоты, то есть содержат от 10^{-4} % до 10^{-5} % примесей элементов и обеспечивают надежную работу многочисленного спектрального оборудования, приборов атомной адсорбции. Практически все производства полупроводниковой техники построены на применении особо чистого графита. Это лодочки, тигли, пирамиды для эпитаксиального наращивания кремния, тепловые узлы установок «Редмет» для выращивания крупных слитков кремния методом Чохральского, подложки для получения полупроводниковых приборов.

Изделия из крупнозернистого и мелкозернистого графитов различных марок незаменимы для литья цветных металлов и сплавов на их основе. Это стопорно-различочная оснастка, тигли, лодочки. Графитовые кристаллизаторы для установок непрерывного литья цветных металлов значительно повышает эффективность этого процесса.

Применение стеклоглерода в цветной металлургии определяет комплекс его цветных свойств и прежде всего его высочайшая химическая стойкость. Замена платиновой посуды на стеклоглеродную во всех видах химического анализа дает экономический эффект.

Применение графита в теплообменных аппаратах позволяет ускорить химические процессы, получить химически чистые вещества, не загрязненные продуктами коррозии, а также экономить цветные металлы и высоколегированные стали. Из композиционного углеродного материала углеволокнита изготавливают насосы, успешно работающие на перекачке плавиковой, кремнефтористо-водородной и других кислот.

Применение антифрикционных материалов позволило решить ряд серьезных проблем по созданию узлов трения, работоспособных при температуре от 250 °С до 1300 °С в вакууме, сухих газах, окислительных и агрессивных средах, а также в жидкостях, содержащих абразивы.

Широкая гамма этих материалов – углеродные графитированные и обожженные материалы, графитофторопластовые композиционные материалы, силицированные графиты, самосмазывающиеся композиционные материалы на основе углеродных графитированных тканей незаменимы в различных технологических процессах цветной металлургии. Это вкладыши подшипников, работающие в условиях сухого трения в окислительной среде при температурах 450 °С и нейтральной – до 2500 °С, уплотнительные и направляющие кольца поршневых компрессоров для сжатия воздуха, азота, кислорода и других газов, детали узлов трения, испытывающих высокие ударные нагрузки, работающие без смазки.

Перспектива использования углеродных материалов в цветной металлургии требует дальнейших исследований по улучшению качества графита, расширению номенклатуры материалов, оптимизации конструкций технологических агрегатов и установок, использующих графитовую оснастку.

Очередной виток научно-технического прогресса в конце XX-го века к известным аллотропическим формам углерода – графиту, алмазу и карбону – добавил углеродные нанотрубки и фуллерены, к которым позже прибавились графен и графан. Есть все основания считать, что XXI век, в котором началась НТР, связанная с использованием нанотехнологий, будет веком углеродсодержащих материалов.

Первые целенаправленные работы в Беларуси по созданию углеродсодержащих материалов, включая алмазы, проводились в тесном сотрудничестве с учеными России и Украины.

Так, начиная с середины 70-х годов прошлого века, в г. Светлогорске при содействии Института «НИИГрафит» и активном личном участии чл.-корр. Костикова В.И. была освоена промышленное производство углеродных волокон, тканей и углерод-углеродных композитов. Сегодня в РБ РУП «Светлогорское ПО «Химволокно» известно далеко за пределами Беларуси как производитель высококачественных углеродных материалов, в том числе, радиопоглощающих материалов, металлоуглеродных волокон с магнитными свойствами и др.

В Республике Беларусь направления и приоритеты научно-технических исследований вырабатываются научным сообществом страны с учетом потребности национальной экономики и утверждаются на пятилетний период. Так, в 2010 г. на Общем Собрании НАН Беларуси приняты стратегические направления и приоритеты научно-технических исследований в Беларуси на период до 2015 г. Для реализации указанных приоритетов сформированы государственные программы научных исследований, государственные, отраслевые и региональные научно-технические программы. Ставится задача практической реализации всего цикла использования новых знаний: от фундаментальных исследований через прикладные разработки к производству наукоемкой продукции.

Если обратить внимание на структуру приоритетов, запланированных к реализации на ближайшее пятилетие, можно заметить, что многие из них содержат возможности для дальнейшего развития и использования новых углеродных и углеродсодержащих материалов.

К стратегическим направлениям и приоритетам научно-технических исследований в Республике Беларусь на 2015 г. отнесены:

- энергетика и энергосбережение;
- химические технологии;
- биотехнологии;
- медицина;
- информационные и космические технологии;
- промышленные технологии и производства;
- инновационные технологии сельхозпроизводства;
- экология и рациональное природопользование, защита от чрезвычайных ситуаций;
- новые, в том числе углеграфитовые материалы;
- экономика и общество;
- укрепление обороноспособности.

Большое внимание в Республике Беларусь уделяется развитию работ в области наноматериалов и нанотехнологий. Систематические исследования в этом направлении в настоящее время выполняются в рамках раздела 5 «Композиционные

наноматериалы, технологии их получения и сертификация» ГПНИ «Функциональные и машиностроительные материалы, наноматериалы» на 2011–2015 гг., в которой значительное внимание уделяется исследованию и разработке углеродосодержащих материалов. В выполнении программы принимают участие институты НАН Беларуси, университеты и институты Минобразования, а также предприятия Минпрома и концерна «Белнефтехим». Стратегия деятельности в области создания наноматериалов и нанотехнологий логически строится по пути усложнения поставленных целей во временной перспективе. Она включает параллельное и взаимозависимое решение научных и технологических задач.

В частности, ближайшая перспектива связана с желанием исследователей и объективной потребностью в получении устойчивых результатов при изготовлении нанопорошков и других наноразмерных дискретных структур из различных по химическому составу и по природе материалов (металлы, керамика, и, в частности, графит, и др.). В первоочередные задачи включено и получение экспериментальных образцов консолидированных наноматериалов для исследовательских целей.

Дальнейшие работы предполагают установление закономерностей консолидации наноразмерных дискретных структур в изделия практически ценных объемов и разработку соответствующих технологий. Особенность этого этапа, который будет выполняться в среднесрочной перспективе, выявить физико-химические и технологические условия для обеспечения сохранения уникальных свойств, присущих наночастицам, в реальных образцах материалов.

Наконец, в отдаленной перспективе ставятся задачи научно обоснованного сознательного проектирования структур наноматериалов и изделий из них, обладающих комплексом заданных и совершенно определенных функциональных свойств, технологического и аппаратного обеспечения изготовления изделий для различных областей науки и техники.

В настоящее время усилия ученых сосредоточены преимущественно на решении краткосрочных и среднесрочных задач. Но можно отметить уже полученные результаты.

Так, в Институте тепло- и массообмена НАН Беларуси, Белорусском государственном университете информатики и радиоэлектроники (БГУИР) и Белорусском государственном университете разрабатываются технологии и оборудование для получения углеродных нанотрубок и фуллеренов, исследуются их структура и свойства. Разработаны технологии и оборудование для получения углеродных нанотрубок с помощью высоковольтного разряда при атмосферном давлении и температуре 500 °С производительностью 100 г/час и для выращивания на кремниевой подложке массивов УНТ с помощью каталитического пиролиза ксилена. Характеристики: удельная поверхность до 1000 м²/г; высокая проводимость; совместимость с биологическими объектами.

Ученые БГУИР под руководством академика В.А. Лабунова разработали конструктивную схему полевого транзистора с каналом на основе углеродной нанотрубки и с нижним затвором и полевой эмиссионный дисплей на основе углеродных нанокатодов и пленочных люминофоров в матрицах анодного оксида алюминия на основе регулярных вертикально ориентированных массивов УНТ в упорядоченных матрицах, имеющих металлоксидный полупроводниковый и металлический контактный интерфейс с кремниевой подложкой.

Ученые Белорусского государственного университета и специалисты приборостроительного объединения «Планар» разработали полуавтоматический

комплекс для синтеза фуллеренов, включающий установку для синтеза смеси фуллеренов C_{60} , C_{70} в углеродной плазме, систему очистки и упаковки продукта.

В ГНПО «НПЦ по материаловедению НАН Беларуси» разработана опытная технология получения графена с использованием процессов химической обработки порошков графита.

Проводятся исследования по использованию фуллеренов в триботехнике, биологии и медицине. Так, ученые Института физики твердого тела и полупроводников НАН Беларуси и Белорусского государственного технологического университета разработали на основе порошка карбонильного железа, модифицированного фуллереновой чернью и многочисленными углеродными нанотрубками, композит с микротвердостью $HV = 98$ ГПа и размером ОКР α -Fe порядка 10 нм. Микротвердость остальных фаз (Fe-C основа карбиды) находится в пределах $7,6 \div 9,8$ ГПа. Полученный нанокompозит перспективен в качестве сверхтвердого инструмента.

В НИЦ «Плазмотег» НАН Беларуси разработаны технология и оборудование для получения алмазоподобных пленок. Установки компьютеризованные, имеют модульную конструкцию, встроенную систему диагностики и по своим параметрам (производительность, прочность связи покрытия с подложкой и др.) превосходят зарубежные аналоги. Такие пленки используются в качестве износостойких покрытий на сверлах диаметром $0,8 \div 1,5$ мм, головках термопринтеров, сердечных клапанах и др.

Ученые Института механики металлополимерных систем НАН Беларуси разработали перспективные трибокомпозиты на основе политетрафторэтилена, модифицированного короткими высокомодульными углеродными волокнами белорусского производства. Чтобы обеспечить технологическую совместимость компонентов и прочность связи волокон с матрицей, была разработана технология плазмохимического покрытия волокон слоем фторполимера толщиной порядка десяти нанометров. Плазменная полимеризация позволяет получить конформные покрытия, проникающие в самые мелкие неровности и углубления волокон, снизить величину поверхностной энергии волокон до уровня политетрафторэтилена (19 кДж/м²) и обеспечить высокую прочность связи матрицы с волокнами. Разработанный в институте трибокомпозит «Суперфлувис», не имеющий аналогов в мировой практике, имеет повышенную прочность, твердость и теплопроводность по сравнению с материалами «Флувис», которые производятся в Беларуси с 1995 г., его модуль упругости увеличился до 1100 МПа, а износостойкость возросла в $1,5 \div 2$ раза. На опытном производстве института освоено производство трибокомпозита «Вакофлувис» (фторпласт – 4 – порошок MoS_2 – углеродная лента), предназначенная для работы в условиях вакуума. Материалы «Флувис», армированные углеродными волокнами в количестве до 30 масс. %, которые производятся на Гродненском механическом заводе, используются более чем на 100 предприятиях России и Беларуси.

Начатые в 60-е годы прошлого века под руководством академика Н.Н. Сироты работы по созданию сверхтвердых инструментальных материалов послужили основой создания в Беларуси современного производства алмазного инструмента.

Существенный вклад в становление алмазного инструмента в Республике Беларусь внесли ученые Института сверхтвердых материалов им. В.Н. Бакуля НАН Украины, в частности, академик Н.В. Новиков. В сжатые сроки на Гомельском ПО «Кристалл» было создано производство алмазных порошков и инструмента различного назначения, а также производство ювелирных изделий. Применение этих материалов значительно повысило эффективность и конкурентоспособность многих производств.

В настоящее время работы в области синтеза порошков алмаза и кубического

нитрида бора, а также инструмента на их основе, успешно продолжают в ГНПО «Научно-практический центр по материаловедению НАН Беларуси», ГНПО порошковой металлургии и ряде других организаций и предприятий различной формы собственности.

Большой вклад в развитие работ в области создания промышленной технологии и создания производства крупных монокристаллов алмаза внесли ученые Белорусского государственного университета. Созданные здесь мощности (РУП «Адамас-БГУ») позволяют выпускать до 10 тыс. карат монокристаллов алмаза инструментального и ювелирного применения. Следует отметить, что в 1996 г. в Минске на НПП «Синта» было освоено производство ультрадисперсных порошков алмаза детонационного синтеза мощностью 2 т/год с использованием российских взрывных камер объемом 20 м³. Консистентные смазки с наноалмазами обеспечивают пониженный коэффициент трения и существенно повышают срок службы триботехнических узлов.

В Государственном научном учреждении «Институт порошковой металлургии» (ГНУ ИПМ) НАН Беларуси системные исследования и разработка технологий получения углерод-углеродных, а также углеродокерамических композитов в широкой области применения, в том числе для нужд спецтехники, были начаты в 2011 г. в рамках ГППИ «Композиционные материалы». Продолжаются они и в настоящее время. Основной целью работ является накопление знаний в этой специфической области материаловедения, создание экспериментальной базы для их получения, выявление перспективных областей применения таких материалов в научно-технической сфере страны. Сегодня в Республике Беларусь проводятся работы по получению порошков карбида кремния, УУКМ, силицированного графита, самосвязанного карбида кремния для нужд машиностроения, нефтехимии, а также специальных видов техники. Получены первые обнадеживающие результаты. Планируется выполнение НИР по получению из таких материалов подложек оптических элементов для оптико-электронных приборов, эксплуатируемых в условиях значительного градиента температур в вакууме. Создается материально-техническая база для проведения экспериментальных работ. ГНУ ИПМ приобретена и вошла в действие высокотемпературная печь с рабочей температурой до 2700 °С, а также установка для горячего изостатического прессования с рабочей температурой до 2000 °С и давлением до 200 МПа.

Получают развитие научные исследования, направленные на получение функциональных композиционных материалов на основе углерода. Например, в ГНУ ИПМ и БНТУ установлен механизм формирования блочных проницаемых наноструктурированных материалов на основе углеродного волокна и пигментной алюминиевой пудры ПАП-2. Аналитически и экспериментально исследована удельная поверхность композиционного углеродно-керамического материала (адсорбента) с соотношением исходных компонентов 50/50 масс. %. углерода и аморфизированного бемита. Разработанный материал может найти применение в химической промышленности в качестве сорбента, селективного к конкретному извлекаемому компоненту, в частности селективного сорбенты воды. Материал перспективен для формирования капиллярно-пористых фитилей тепловых труб. Благодаря возможности формирования пористой структуры непосредственно в корпусе тепловой трубы, возможно, обеспечить необходимый механический контакт пористого тела и корпуса достигая, таким образом, максимального теплового контакта.

В развитие ионно-плазменных и ионно-лучевых методов нанесения покрытий в ГНПО порошковой металлургии выдвинута и получила экспериментальное подтверждение гипотеза о том, что в процессе нанесения покрытий производится распыление не отдельных

атомов материала мишени, а сформированных кластерных структур. В перспективе разрабатываемая технология ионно-лучевого распыления мишеней позволит технологам создавать новые покрытия со специально заданным уровнем свойств для широкого класса материалов. Одним из примеров таких покрытий являются покрытия на основе хрома и никеля упрочненного УДА, свойства, которых существенно превосходят свойства известных аналогов по микротвердости, износостойкости и коррозионной стойкости.

В ГНУ ИПМ и Физико-техническом институте НАН Беларуси разработаны технологии и оборудование для газотермического и плазменного нанесения защитных пластмассовых покрытий, модифицированных УДА и углеродными волокнами. Модификация УДА пластмасс позволяет повысить их прочность и износостойкость.

Оценивая возможности углеродсодержащих материалов, большие перспективы которых подтверждаются интересом к ним во всем мире, и наши достижения, следует констатировать, что мы пока находимся на одной из начальных ступенек знания, как в научном плане, так и в технологическом. Совершенно очевидно, что научные и технологические работы в области углеродных материалов, в том числе наноструктурных, не теряют произвольных толкований происходящих сложных физических и химических процессов. В этой связи первостепенное значение придается исследовательской базе. В ГНУ ИПМ действует аккредитованный и сертифицированный исследовательский центр в области материаловедения. В 2009 г. Центр единственный в Беларуси получил сертификат «Роснано» за № 2 на проведение исследований наноматериалов. В настоящее время ставятся и решаются вопросы стандартизации и сертификации нанопродукции. Существует настоятельная необходимость в создании единой системы требований к нанопродукции, в защите ее на рынке, в гарантировании стабильности свойств и безопасность. В связи с этим актуальной задачей является разработка методик выполнения измерений пространственных характеристик наноматериалов и наноструктур с целью в дальнейшем проводить сертификацию изделий, содержащих наноматериалы или имеющих наноструктурное строение. В ГНУ ИПМ уже разработана методика препарирования наноструктурных материалов для исследования в сканирующем электронном микроскопе высокого разрешения, разработан проект методики выполнения измерений нанообъектов в сканирующем электронном микроскопе высокого разрешения.

Наиболее важная задача при постановке и решении серьезных научно-технических задач – наличие квалифицированных специалистов. В Республике Беларусь подготовка научных кадров осуществляется при тесном взаимодействии ВУЗов, академических институтов и производственных структур. В ГНПО порошковой металлургии, в частности, работает аспирантура по трем специальностям: 05.16.06 «Порошковая металлургия и композиционные материалы», 05.02.10 «Сварка, родственные процессы и технологии», 05.16.08 «Нанотехнологии и наноматериалы». Последняя открыта в 2010 году. Предполагается, что работы в этой области дадут новый толчок развитию, в том числе, технологий получения углеродных материалов.

В Республике Беларусь придается большое значение разработкам в области создания новых материалов. Группа углеродных материалов здесь не является исключением, а приведенная в настоящем сообщении информация в отношении работ по созданию в Беларуси материалов на основе углерода, безусловно, не является исчерпывающей. Интенсификации таких работ может способствовать международная интеграция усилий ученых и специалистов. Взаимодействие в этом направлении ученых сопредельных стран – Беларуси, России, Украины, традиционно тесно и плодотворно сотрудничающих – является залогом новых успехов и достижений.

СИНТЕЗ ПОЛИКРИСТАЛЛИЧЕСКИХ АЛМАЗНЫХ МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ ДЕТОНАЦИОННЫХ НАНОАЛМАЗОВ

Витязь П.А.¹, Хейфец М.Л.¹, Сеньюк В.Т.², Колмаков А.Г.³

¹Президиум Национальной академии наук Беларуси, г. Минск, Беларусь;

²Объединенный институт машиностроения НАН Беларуси,
г. Минск, Беларусь;

³ФГБУН Институт металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова РАН,
г. Москва, Россия; e-mail: vitiaz@presidium.bas-net.by

ВВЕДЕНИЕ

Отличительной особенностью синтетических алмазов и подобных материалов является наивысшая твердость, а также возможность изготовления из них острых лезвийных и самозатачивающихся абразивных инструментов [1]. Поэтому сверхтвердые материалы, обеспечивающие высокую надежность, долговечность и большой ресурс работы инструментов, заняли важное место в современном производстве [2].

Основой получения и рационального применения сверхтвердых материалов являются необратимые фазовые превращения углерода или нитрида бора при высоких давлениях и температурах [1, 2].

Для управляемого синтеза алмаза особо важен анализ фазовой диаграммы состояния, согласно которому можно определять p - T -параметры кристаллизации и их временные изменения [3, 4]. В этом направлении в научной и технической литературе имеется достаточно информации. В тоже время, научно-обоснованных данных по синтезу алмазных наноструктурных материалов недостаточно.

Целью настоящей работы является поиск перспективных путей синтеза наноструктурных материалов на основе анализа фазовых диаграмм состояния.

ФАЗОВАЯ ДИАГРАММА СОСТОЯНИЯ УГЛЕРОДА, УЧИТЫВАЮЩАЯ РАЗМЕР ЧАСТИЦ

Рассмотренные с позиций термодинамики открытых неравновесных систем и принципов самоорганизации процессы в физико-химических системах показали, что синтез алмаза проходит двумя путями [2, 5, 6]: прямым и каталитическим; при этом возможно их сочетание за счет перехода с одного на другой.

Синтез алмаза из графита, в зависимости от условий формирования кристаллов алмаза, может осуществляться по различным механизмам [1, 2, 7]:

1) при экстремальных условиях (условия прямого перехода графита в алмаз без использования растворителей углерода) происходит трансформация решетки графита в алмазную (переход мартенситного типа);

2) при синтезе монокристаллического алмаза (при малых пересыщениях) рост кристаллов происходит за счет диффузии атомов углерода через расплавленный металл;

3) при синтезе поликристаллического алмаза (при больших пересыщениях) рост кристаллов может осуществляться одновременно за счет диффузии микрогруппировок графита и атомов углерода через расплавленный металл.

Граница области стабильности алмаза и графита впервые с достаточной точностью определена в работе [8] и затем неоднократно уточнялась [2, 7] в других исследованиях.

Однако в случае кристаллов графита и алмаза малых размеров, для которых вклад поверхностной энергии в термодинамический потенциал значителен, условия фазового равновесия графит-алмаз существенно отличаются от предсказанных принятой фазовой диаграммой состояния углерода. Есть подтвержденные расчетами предположения [9], согласно которым при малых размерах наночастиц именно алмаз, а не графит является термодинамически стабильной формой углерода.

Граница области стабильности алмаза в этом случае должна описываться некоторой поверхностью в пространстве «давление-температура-размер кристаллитов» [10]. Примером может служить поверхность фазового равновесия графит-алмаз, построенная с учетом экспериментальных данных в интервале температур $T = 0 \div 3000$ К (рис. 1).

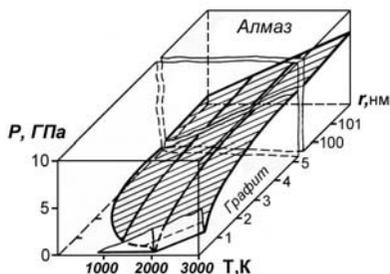


Рис. 1. Фазовая диаграмма состояния графит-алмаз, учитывающая размер кристаллитов [10]

При уменьшении размеров кристаллитов ($r \leq 10$ нм) поверхность фазового равновесия заметно отклоняется от плоскости в сторону малых давлений, а при $r \cong 1$ нм алмаз стабилен и при отсутствии внешнего давления до $T \leq 2000$ К. Область размеров, в которой реально можно ожидать появления кристаллитов со структурой алмаза при $P = 0$, составляет $r \cong 0,3 \div 1,5$ нм.

У нанопорошков алмаза детонационного синтеза толщина слоя аморфного углерода, окружающего зерно, составляет величину порядка межатомного расстояния [11]. В случае ударно-индуцированной коалесценции детонационных нанопорошков алмаза при слабом динамическом нагружении с амплитудой 10 ГПа происходит взаимодействие алмазных нанокластеров, обладающих возбужденными кристаллическими решетками. В результате могут образовываться ковалентные связи между внешними атомами кристаллических зерен соприкасающихся частиц. В силу малой длительности импульса давления, составляющей 10^{-5} с, можно полагать, что рост частиц происходит в основном в метастабильных условиях для алмаза на фазовой диаграмме углерода (при «нулевом» давлении и при повышенных остаточных температурах).

Выполненные оценки показывают, что за время остывания образца порядка 100 с в системе образуются две подсистемы частиц со средними размерами $1,5 \cdot 10^{-5}$ и $1,5 \cdot 10^{-4}$ м. В условиях скоростного охлаждения размеры алмазных частиц уменьшаются на 2–3 порядка [11]. Установленное соответствие совокупности расчетных и экспериментальных данных свидетельствует в пользу модели роста алмазоподобных структур при уровне нагрузок, исключающих образование жидкой фазы.

Данные выводы подтверждаются результатами ряда экспериментальных работ, в которых также наблюдались превращения наночастиц графита, луковичного углерода в

алмаз путем нагрева без приложения внешнего давления [12]. В условиях относительно невысоких статических давлений, соответствующих области стабильности графита, например из фуллеренсодержащей шихты при $P = 2$ ГПа и температуре $T > 1300$ К в присутствии металлов-растворителей углерода были получены алмазные кристаллы размером $100 \div 800$ мкм [7].

СИНТЕЗ АЛМАЗНЫХ МАТЕРИАЛОВ ПУТЕМ КОМПАКТИРОВАНИЯ НАНОЧАСТИЦ

В настоящее время разрабатываются новые технологии получения микропорошков алмаза путем компактирования наночастиц без их рекристаллизации в условиях высоких давлений. После термобарической обработки спек измельчают механически, а затем продукты размола подвергают химической очистке от неалмазных форм углерода. В результате получают порошок, состоящий из овализованных гранул с размером частиц от долей микрометра до нескольких микрометров, областью практического применения которых является суперфинишная абразивная обработка различных материалов [13].

По первому варианту, в условиях высоких давлений и температур спекают наноалмазы, поверхность которых покрыта тонким слоем неалмазного углерода толщиной около 1 нм (рис. 2). Порошок алмаза и графит (неалмазный углерод), находящиеся в нанодисперсном состоянии, представляют собой метастабильную систему, характеризующуюся избыточной поверхностной энергией.

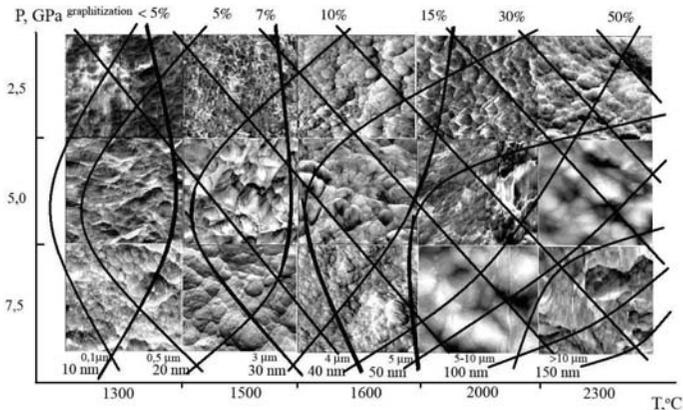


Рис. 2. Структуры ультрадисперстного порошка алмаза с неалмазными формами углерода на поверхности после термобарической обработки в течение 15 с. Размеры кристаллитов алмаза в нанометрах, поликристаллических частиц в микрометрах, степень графитизации спеченного материала в процентах

Синтез алмазного наноструктурного материала в этом случае происходит путем, подобным каталитическому, с использованием сочетания механизмов роста кристаллов и поликристаллов, в результате которых образуются две подсистемы частиц – за счет диффузии атомов углерода (2-ой механизм) и диффузии микрогруппировок графита (3-ий механизм).

По второму варианту, после химической очистки, также спекают очищенные нанопорошки алмаза в условиях высоких давлений и температур, но как в области стабильности алмаза, так и в области его метастабильности (рис. 3).

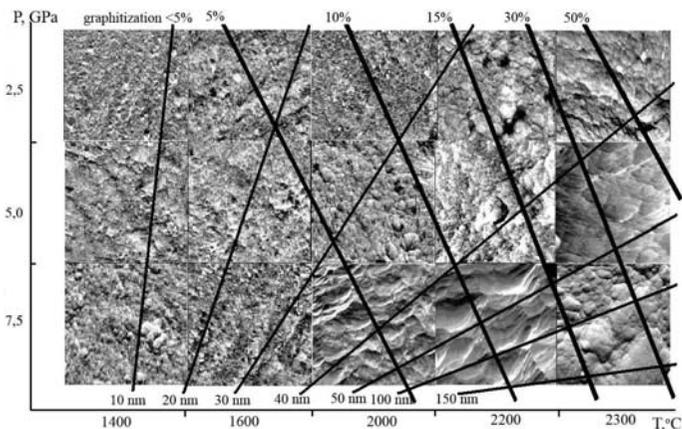


Рис. 3. Структуры очищенного ультрадисперстного порошка алмаза после термобарической обработки в течение 10 с. Размеры кристаллитов алмаза в нанометрах, степень графитизации спеченного материала в процентах

Создание материала в этом случае идет путем более близким к прямому, сочетая трансформацию решетки графита в алмазную (1-ый механизм) и диффузию микрогруппировок графита (3-ий механизм) при синтезе поликристаллического алмаза.

Таким образом, по первому варианту, при спекании нанопорошков алмаза, поверхность которых покрыта тонким слоем неалмазного углерода (толщиной около 1 нм), синтез материала происходит путем, подобным каталитическому, а не прямым путем, посредством трансформации решетки графита в алмазную. В результате наночастицы углерода можно рассматривать в качестве катализаторов при синтезе алмаза.

При термобарической обработке шихты, в первом случае, в тонких поверхностных слоях на основе неалмазных форм углерода происходит их превращение в алмаз (алмазоподобный углерод), при этом исходные агрегаты из частиц наноалмаза объединяются в более крупные частицы с сохранением первичной структуры. В этом случае возможно образование частиц алмаза субмикронного и микронного диапазонов [7]. Из анализа данных рентгеноструктурного анализа и просвечивающей электронной микроскопии установлено, что частицы обладают субструктурой, характерной для исходных нанопорошков (рис. 4а).

На основе нанопорошков алмаза детонационного синтеза путем индуцированной самосборки могут быть получены достаточно крупные (несколько десятков микрон) псевдокристаллы, обладающие характерной для частиц алмаза огранкой [7].

В результате проведенных экспериментов по термообработке алмазосодержащей шихты на основе нанопорошков алмаза в условиях пониженных давлений ($P - 10^{-3}$ мм рт. ст.) в диапазоне температур 500÷1100 К [7] получены отдельные волокна и частицы с характерным алмазным габитусом в диапазоне размеров от 100 до 800 мкм, прозрачные для видимого света (рис. 4б). В частицах не было обнаружено включений графита. Наиболее крупные из них обладают огранкой и по внешнему виду не отличаются от кристаллов алмаза статического синтеза. Микротвердость полученных частиц, измеренная методом Викерса при нагрузке 100 г, находится в диапазоне от 15 до 40 ГПа, максимальные значения превышают 100 ГПа и получены при индентировании наиболее крупных и совершенных частиц (рис. 4б).

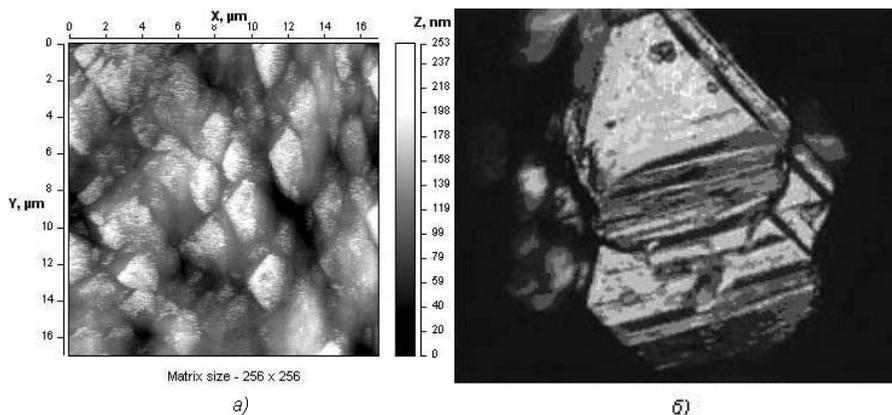


Рис. 4. Монокристаллы на основе нанопорошков алмаза: микрочастицы размером $1\div 4$ мкм (а); крупная частица размером свыше 700 мкм (б) [7]

Использование методов ударно-волновой консолидации возможно во втором случае для очищенных поверхностей с целью получения порошков поликристаллического алмаза из нанопорошков алмаза детонационного синтеза [14]. Нанопорошки алмаза после очистки и предварительной подпрессовки в ампуле из нержавеющей стали до плотности $\rho \sim 1,23$ г/см³ и вакуумного рафинирования при 700 К в течение 30 мин подвергались ударно-волновой обработке зарядом бризантных взрывчатых веществ, что позволило получить поликристаллические частицы материала размером до 500 мкм (рис. 5).

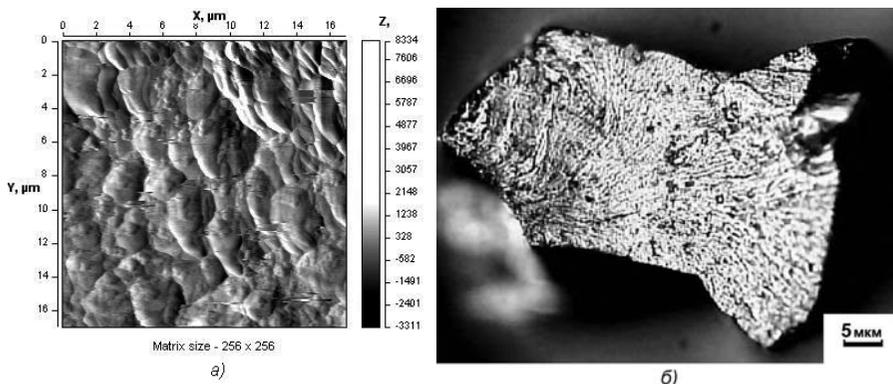


Рис. 5. Структура и внешний вид поликристалла, полученного ударно-волновой консолидацией нанопорошков алмаза: микроструктура излома (а); отдельная поликристаллическая частица (б)

Данные рентгеноструктурного анализа и просвечивающей электронной микроскопии показали, что частицы имеют поликристаллическое строение, при этом анализ дифрактограмм подтвердил наличие в образцах монокристаллических областей.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Анализ диаграммы состояния графит-алмаз, учитывающий размер частиц, изучение режимов синтеза алмазных материалов из наноструктурных и ультрадисперсных порошков позволили выявить особенности спекания как очищенных частиц, так и частиц с неалмазными формами углерода на поверхности.

Установлено, что при спекании нанопорошков алмаза, поверхность которых покрыта тонким слоем неалмазного углерода (толщиной около 1 нм), синтез материала происходит путем, подобным каталитическому, а не прямой трансформацией решетки графита в алмазную. В рассмотренном процессе наночастицы углерода являются катализаторами при синтезе алмаза.

ЛИТЕРАТУРА

1. **Витязь П.А., Ильющенко А.Ф., Хейфец М.Л. и др.** Технологии конструкционных наноструктурных материалов и покрытий / Под общ. ред. П.А. Витязя, К.А. Солнцева. Минск: Белорусская наука. 2011. 283 с.
2. **Витязь П.А., Жорник В.И., Кукареко В.А. и др.** Модифицирование материалов и покрытий наноразмерными алмазосодержащими добавками / Под общ. ред. П.А. Витязя. Минск: Белорусская наука. 2011. 522 с.
3. **Аносов В.Я., Озерова М.И., Фиалков Ю.Я.** Основы физико-химического анализа. М.: Наука. 1976. 504 с.
4. **Курнаков Н.С.** Введение в физико-химический анализ. М.–Л.: АН СССР. 1940. 562 с.
5. **Витязь П.А., Хейфец М.Л.** Анализ метастабильных и неравновесных процессов по диаграммам состояния при синтезе сверхтвердых материалов // Доклады НАН Беларуси. 2007. Т. 51. № 2. С. 95–99.
6. **Хейфец М.Л.** Развитие принципов физико-химического анализа для неравновесных процессов синтеза и применения материалов // Доклады НАН Беларуси. 2011. Т. 55. № 4. С. 100–105.
7. **Витязь П.А., Грицук В.Д., Сеньют В.Т.** Синтез и применение сверхтвердых материалов. Минск: Белорусская наука. 2005. 359 с.
8. **Лейпунский О.И.** // Успехи химии. 1939. Вып. 8. С. 1519–1534.
9. **Gamarnik M.Y.** // Phys. Rev. B. 1996. V. 54. № 3. P. 2150–2156.
10. **Чайковский Э.Ф., Розенберг Г.Х.** Фазовая диаграмма углерода и возможность получения алмаза при низких давлениях // ДАН СССР. 1984. Т. 279. № 6. С. 1372–1375.
11. **Долматов В.Ю.** Ультрадисперсные алмазы детонационного синтеза. Получение, свойства, применение. СПб: СПбГПУ. 2003. 344 с.
12. **Tomita S., Fujii M., Hayashi S., Yamamoto K.** // Diamond Relat. Mater. 2000. V. 9. № 3–6. P. 856–860.
13. **Новиков Н.В., Богатырева Г.П., Волошин М.Н. и др.** // Инструментальный свет. 2002. № 1. С. 13–15.
14. **Vityaz P.A., Roman O.V., Smirnov G.V., Komorny A.A.** // J. Phys. IV France. 2000. № 10. P. 107–112.

ЗАХВАТ ЭЛЕКТРОНОВ В ПОЛЫЕ ПОЛЯРИЗУЮЩИЕСЯ МОЛЕКУЛЫ УГЛЕРОДА В НАНОКОМПОЗИТАХ

Высикайло Ф.И.

ФГБНУ «Технологический институт сверхтвердых и новых углеродных
материалов», г. Троицк, Россия,

e-mail: filvys@yandex.ru

1. Волновые свойства частиц давно открыты и их волна де Бройля в полом квантовом резонаторе описывается стационарным уравнением Шредингера:

$$\Delta\psi_n + k_n^2\psi_n = 0. \quad (1)$$

Волновые сферически и цилиндрически симметричные звуковые резонаторы – полости известны сотни лет и давно применялись в соборах и костелах. Явления в них также описываются уравнением Гельмгольца (1). Отражение световых резонансных волн от зеркал (и соответствующая юстировка оптического резонатора, например, резонатора Фабри – Перо) позволяет накапливать энергию и импульс резонансных световых волн с энергией всегда больше нуля (для каждой из них между зеркалами укладывается целое число **полуволен** в оптических квантовых генераторах. И в этом случае граничные условия на границе волновода или зеркала ($\psi_n = 0$) выделяют два класса решений по отношению к центру резонатора. Это косинус волны, для которых $\psi_n \neq 0$ в центре резонатора (это симметричные относительно центра резонатора ψ -функции). В случае косинус-волн, в резонаторе укладывается нечетное количество полуволен ($2(n-1/2)$). Синус-волны описываются ассиметричными ψ -функциями и их в резонаторе укладывается $2n$ полуволен, т.е. это целые волны. Аналогично, установлено формирование квантовых резонаторов для волн де Бройля частиц с массой отличной от нуля, например, для электронов. Обычно считается, что электрон садится в потенциальную яму и в ней имеет энергию меньше нуля. Резонаторы, запирающие электроны называются закрытыми квантовыми ямами, линиями и квантовыми точками. В случае сферически (и цилиндрически) симметричных резонаторов (ловушек для акустических и электромагнитных волн) для косинус-волн в центре резонаторов происходит кумуляция интенсивности излучения, так как для этих волн $\psi = \cos(k_n r)/r \rightarrow \infty$ при $r \rightarrow 0$. Эти явления изучены в акустике и обычной оптике. В акустике эти явления применяют для изучения сонолюминесценции и кавитации. Явления кумуляции света сферическими зеркалами полностью аналогично действию обычной линзы, фокусирующей свет Солнца.

2. *Встает вопрос: а возможны ли квантовые резонаторы для электронов с энергией больше нуля и фокусирующие их ψ_n -функцию к центру резонатора или гипотеза де Бройля о эквивалентном поведении частиц и обычных волн в этом случае нарушается?* Если гипотеза де Бройля верна для полых сферически симметричных резонаторов для косинус-волн де Бройля электронов с $E_n > 0$, то $\psi_n = \cos(k_n r)/r \rightarrow \infty$ при $r \rightarrow 0$, т.е. требование ограниченности ψ_n -функции может нарушаться в сферически симметричных резонаторах для волн де Бройля.

3. Применяя квантовые резонаторы-ловушки, описываемые (1), можно накапливать (кумулировать) электроны, их энергию, массу, импульс и увеличивать

заряд и электрическое поле в области таких квантовых ловушек. Это свойство полых структур – играть роль ловушек для электронов с резонансными энергиями открывает новые возможности в плане физического легирования наноструктурированных материалов и управления свойствами композитных материалов (их параметрами).

Для обозначения эндофуллеренов используется формула $M_k@C_N$, где M – инкапсулированный атом или молекула, а нижние индексы k и N указывают на число таких атомов и атомов углерода в молекуле фуллера соответственно. Используемое обозначение позволяет отличать эндоэдральные молекулы от обычных химических соединений, которые в случае фуллеренов обозначаются символом M_kC_N . Во всех указанных случаях вложенные структуры сформированы электронейтральными атомами или молекулами, которые сами состоят из сложно распределенных в пространстве слоев положительных и отрицательных зарядов. (Основы такого понимания архитектуры или фемтотехнологий со слоями объемного заряда заложил еще Резерфорд в начале прошлого века в своих экспериментах). В то же время хорошо известно, что молекулы фуллеренов являются сильными акцепторами электронов, так сродство к электрону у C_{60} – 2,7 эВ, а поляризуемость $\alpha = 90 \cdot 10^{30} \text{ м}^3$. Благодаря сродству к электрону молекулы фуллеренов легко образуют химические соединения. Электроны из-за образования химической связи, локализируются с внешней стороны молекулы фуллера. Как показывают эксперименты [1–2], возможен и другой «сценарий» взаимодействия электрона с фуллереном (или иной полый молекулой). За счет **поляризационного взаимодействия** полые молекулы способны захватывать (локализовывать внутри себя) электроны с энергией больше 10 эВ (рис. 1, 2).

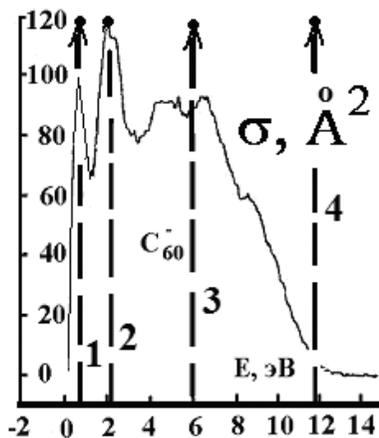


Рис. 1. Экспериментально измеренные сечения захвата электрона к C_{60} в зависимости от его энергии для C_{60} [1]. Прямыми жирными вертикальными линиями отмечены собственные энергии (с главными числами $n = 1, 2, 3, 4$), рассчитанные по (1) с учетом действия сил поляризации C_{60} на стабилизацию эндоиона фуллера

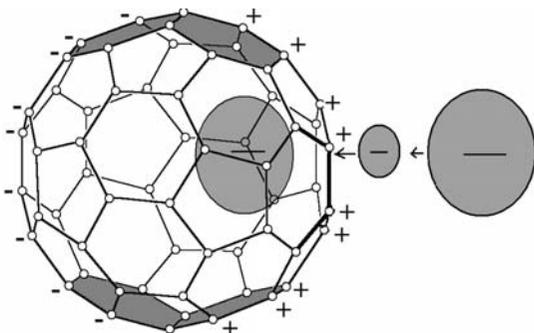


Рис. 2. Схема формирования ловушки для электронов при кумулятивном сбросе электрона с энергией от 0,2 до 12 эВ в полость молекулы C_{60} и резонансного образования эндоиона $e_k@C_N$. Приведено последовательное уменьшение длины волны де Бройля электрона, налетающего на поляризующуюся им же молекулу фуллерена [4]

Фуллерены представляют ловушку для электронов, обладающих резонансной энергией $E_n > 0$. При резонансном захвате во внутреннюю полость формируется эндоэлектрон в фуллеренах и иных полых молекулах. Отрицательный ион фуллерена C_N с эндоэлектронем или их системой в полости можно назвать **эндоионом** и ввести обозначение для него $e_k@C_N$ [4–5]. Здесь e – электрон, k – число эндоэлектронов в эндоионе. Работа посвящена аналитическому обоснованию возможности поляризационного захвата: аналитическим расчетам резонансных уровней энергий квантовых резонаторов для электронов и сравнению расчетов с обнаруженными резонансами в сечениях захвата электронов S [1–3].

О возможном появлении эндоэлектронов и соответственно эндоионов фуллеренов и иных полых молекул впервые сообщалось в [5] в виде гипотезы и её качественного обоснования. В случае **полой** молекулы C_{60} наблюдается следующая картина (рис. 1). Продуктов распада C_{60} или C_{70} после захвата резонансного электрона обнаружено не было. Резонансные пики в сечениях прилипания (рис. 1), согласно [3], для C_{60} в экспериментах наблюдаются при резонансных энергиях активации электронов: $E_n = 0,2; 1,5; 4,5; 5,5; 8$ эВ. Если первый резонансный уровень с $n = 1$ четко идентифицируется на рис. 1 (в [1] указывается, что $E_1 = 0,24$ эВ), то уровни $n = 2-5$, отмеченные в работе [1], установлены менее точно и их расположение вызывает сомнение (так в [1] приводятся значения $E_{2-5} = 2,25; 3,8; 4,9; 6,1$ эВ). При хорошем внешнем согласии, результаты экспериментальных работ [1–3] существенно отличаются в структуре резонансных уровней. Автор склоняется к большей достоверности результатов для двух первых резонансных пиков с абсолютными значениями сечений, приведенных в [1] (рис. 1). Согласно [1] (рис. 1) эффективный радиус поляризационного взаимодействия R превышает характерный радиус молекулы C_{60} ($r_{C_{60}} \approx 0,36$ нм) и для электронов с энергией порядка 2 эВ достигает $R \approx 0,62$ нм, что на $r_{ind} \approx 0,26$ нм превышает радиус молекулы. Это явление, несомненно, связано с поляризационными силами, возникающими между внешним (экзо) электроном и поляризованной этим экзоэлектроном молекулой C_{60} (рис. 2).

В результате поляризационного взаимодействия происходит формирование внутри полости молекулы стоячей сферической волны – эндоэлектрона (рис. 3, 4). Исследование

поляризационных явлений проводилось в рамках модели с резким поляризационным барьером, отражающим электрон во внутреннюю полость молекулы. Полагалось, что бесконечный барьер расположен за оболочкой молекулы C_{60} на расстоянии 0,26 нм, т.е. $\psi(r \geq R = 0,62 \text{ нм}) \equiv 0$. Впервые аналитически, согласно решению (1) с так выбранными граничными условиями, описан процесс квазистационарной кумуляции и зеркального отражения от поляризованных «зеркал» электронов (с резонансной энергией $E_n > 0$), локализующихся из-за поляризационных сил в области квантовых резонаторов (рис. 2–4). Аналитически вычислены для фуллеренов собственные (резонансные) значения энергии для косинус волн де Бройля эндоэлектрона:

$$E_{\text{нСН}} = \pi^2 (n - 1/2)^2 \hbar^2 / 2mR^2 = 0,37 \cdot (n - 1/2)^2 / R^2 [\text{эВ}]. \quad (2)$$

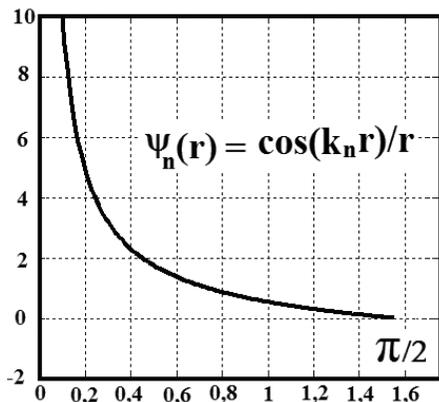


Рис. 3. Зависимость (неограниченная кумуляция) ψ_1 -функции электрона от расстояния до центра полой молекулы (r – в радианах)

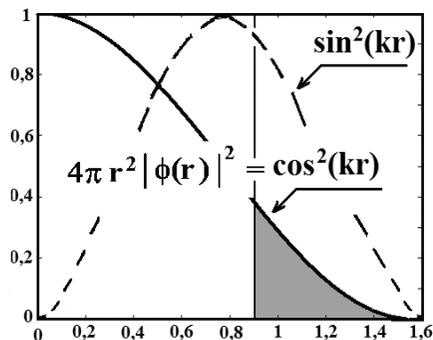
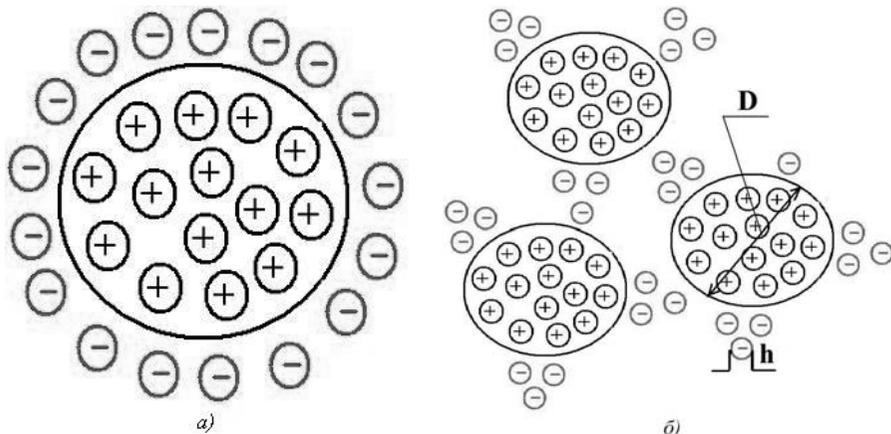


Рис. 4. Относительная вероятность $4\pi r^2 |\psi(r)|^2 dr$ найти электрон в области полой сферически симметричной молекулы от расстояния до её центра для косинус-резонанса (с $E \cos 1$) обозначается сплошной линией и для синус-резонанса (с $E \sin 1$) – пунктирная линия. Прямой вертикальной линией разделены внутренние и внешние области полой поляризующейся сферически симметричной молекулы. Затемнена относительная вероятность нахождения электрона при косинус-резонансе вне оболочки полой молекулы (расчеты выполнены для C_{60})

Согласно (2), учитывая разницу в характерных размерах C_{60} и иных фуллеренов, можно рассчитать резонансные энергии электронов для любых фуллеренов. Так для $C_{60} - E_{nC_{60}} = 0,23; 2,1; 6,0; 11,8$ эВ; для $C_{70} - E_{nC_{70}} = 0,21; 1,9; 5,6; 11,1; 17,8$ эВ и т.д. Определены и построены соответствующие им профили собственных ψ -функций ($\psi_n(r) = A_n \cos(k_n r)/r$), определяющих вероятность нахождения электрона в области молекулы и действия сил поляризации (рис. 3 и 4). В результате исследования впервые аналитически описана **кумуляция** волн де Бройля (ψ_n -функций, рис. 3 и 4) электронов в поляризующихся, сферически симметричных, **квантовых резонаторах для волн де Бройля электронов** – полых молекулах (на примере C_{60} , C_{70} и др.). Эндозэлектрон имеет положительную полную энергию, но из-за поляризационных сил, действующих на него, постоянно отражается от поляризационного барьера и кумулирует к центру полой сферически симметричной молекулы (C_{60}), в результате формируется отрицательный эндоион (атом наоборот) с электроном запертым внутри полой молекулы (вероятность нахождения электрона внутри полой молекулы ≈ 90 %). Эндозэлектрон, с резонансной энергией активации $E \geq 0,23$ эВ, локализуется (в виде локализованного солитона), не образует с ними химических связей, а за границей области его локализации ($r \geq R$) вероятность его нахождения равна нулю (т.е. $\psi_n(r \geq R) \equiv 0$). По мнению автора, механизмом «стабилизации» электронов, с энергиями менее 12 эВ, сталкивающихся с молекулой фуллерена, является их отщепление во внутреннюю полость молекулы C_{60} и последующая локализация электронов к центру поляризующейся молекулы. В процессе проникновения электрона в фуллерен существенную роль играет поляризация молекулы C_{60} и её геометрическая сферическая форма. Частота плазмона в молекуле C_{60} велика и существенно превышает характерную частоту захваченного электрона с энергией порядка 0,24 эВ, так как фуллерен является сеткой графена с вкраплением в неё нескольких пентагонов. Как доказывается в данной работе, поляризация и такая геометрия определяют не только ширину потенциального барьера, но и его высоту (более 12 эВ). Хорошее совпадение экспериментальных наблюдений с аналитическими расчетами дает основание автору считать полученные аналитически решения правильными. Следует отметить, тот факт, что функция $-\psi_n = \cos(k_n r)/r$ кумулирующего к центру электрона растет неограниченно к центру поляризующейся молекулы, однако вероятность нахождения электрона в центре ограничена из-за геометрического мультипликатора $4\pi r^2$. Это и является основой кумулятивной квантовой механики, предложенной автором в [4, 6].

4. Захват электронов, с энергиями активации резонанса от 0,2 до 20 эВ, полыми молекулами – квантовыми резонаторами для волн де Бройля электронов можно применить для физического легирования нанокompозитных материалов. Ловушки с эндозэлектронами формируют слой отрицательного заряда на поверхности физически легируемого наноматериала (рис. 5, [4–7]). Собственные значения энергий для квантовых резонаторов – C_{60} рассчитаны автором аналитически: $E_n = 1 - 4 = 0,23; 1; 2,1; 6,0; 11,8$ эВ. Эти энергии близки энергиям активации электронов для их резонансного захвата в ловушку (C_{60}) [1]. Далее выполнены аналитические расчеты квантовых скачков параметров нанокompозитных материалов, обусловленных последовательным изменением концентраций квантовых резонаторов, физически легирующих наноматериал по схеме рис. 5а,б. Установлено, что с изменением радиуса нанокристаллов (R) изменяется резонансная концентрация ловушек (ζ). Это концентрационно-квантово-размерный эффект.



D – размер зерна нанокompозита;
 h – характерный размер квантового резонатора-ловушки

Рис. 5. Модификация свойств композитных материалов слоями объемного заряда, формируемого ловушками для электронов. Схема физического принципа легирования материалов [5–7] (а). Структуризация заряда в объеме нанокompозита, обусловленная захватом свободных электронов ловушками – квантовыми резонаторами для волн де Бройля электронов в нанокompозите [5–7] (б)

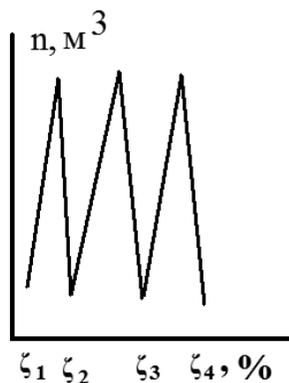


Рис. 6. Характерная зависимость параметров нанокompозита, например, концентрации ионов или электронов n от объемного содержания квантовых резонаторов – C_{60} , в композите

5. Проведём расчеты объёмного процентного содержания модификатора. Объем нанокристалла, в приближении сферической симметрии:

$$V = 4\pi R^3/3, \quad (3)$$

где R – радиус кристаллита.

Объем занимаемый модификатором, покрывающим одним плотным слоем

модифицируемый (легируемый) нанокристалл:

$$V_c = 4\pi R^2 \cdot h, \quad (4)$$

где h – характерный размер молекулы, конгломерата атомов и др. (или даже электрона [3]), выполняющих роль модификатора. Имеем:

$$\zeta = V_c/V = 3h/R. \quad (5)$$

Мультипликатор 3 в (5) учитывает трехмерность пространства (пространственный фактор). Далее будем работать в рамках сферической симметрии. Если модифицируемый материал полностью покрывается модификатором и нет излишков модификатора, то такую концентрацию будем называть **оптимальной** объемной концентрацией модификатора. Согласно (5) **оптимальное** процентное объемное содержание модификатора с характерным размером h равно: $x = 300 \cdot h/R$ [%]. С увеличением R оптимальная объемная доля модификатора уменьшается.

6. Рассмотрим модификацию прочностных свойств материалов при выборе в качестве ловушки для электронов (модификатора) молекулы C_{60} (рис. 5). Коэффициент эффективности захвата электронов молекулой C_{60} может изменяться от $k = 1$ до 6 электронов на молекулу C_{60} . Сила Кулона, сжимающая материал и тем его упрочняющая кулоновским обжатием (растет жесткость модифицированной структуры):

$$F_{C_{60}} = K(eN)^2/R^2 = K(ekN_{C_{60}})^2/R^2 = K(ek4\pi R^2/h^2)^2/R^2, \quad (6)$$

где N – полное число электронов, захваченных модификатором в режиме **оптимальной** концентрации; $N_{C_{60}} = 4\pi R^2/h^2$ – количество ловушек для электронов, т.е. молекул фуллерена на поверхности модифицируемого кристалла радиусом R ; e – заряд электрона; $K = 1/4\pi\epsilon_0 = 0,9 \cdot 10^{10}$ Н·м²·К⁻².

Давление, модифицирующее свойства кристалла:

$$P_{C_{60}} = F_{C_{60}}/S, \quad (7)$$

где $S = 4\pi R^2$.

Откуда:

$$P_{C_{60}} = K(ekS/h^2)^2/(S \cdot R^2) = 4\pi K(ek/h^2)^2 = 2,9 \cdot k^2(h_0/h)^4 [ГПа], \quad (8)$$

где $h_0 = const = 1$ нм; h – размер модификатора, для C_{60} $h \approx 1$ нм.

Если $k = 6$, то упрочнение фуллеренами с характерным размером 1 нм, может достигать 104 ГПа. Мягкая (отожженная) медь имеет прочностные характеристики на уровне 400 МПа, а наклепанная до 1,1 ГПа [8]. Согласно полученным результатам и предложенной в [5–7] методике модификации любых материалов (имеющих свободные электроны) слоями объемного заряда можно упрочнить (обжать) кристаллы минимум до 2,9 и максимум до 104 ГПа. Упрочнение, согласно (4), обратно пропорционально четвертой степени характерного размера модификатора и не зависит от сорта материала и модификатора. (В качестве модификаторов могут выступать и высоко энергетичные электроны [9]. Такое упрочнение или кулоновское обжатие частицами с отрицательным зарядом имеет место в белых карликах и нейтронных звездах и, по-видимому, в ядрах атомов [9]). При легировании нанокристаллов алюминия молекулами фуллерена в режиме не разрушения фуллерена, предлагаемый физический принцип легирования может оказаться более эффективным, чем обычный химический способ карбидизации.

7. Сравним кулоновские силы между эндоионами, стремящимися отодвинуть их друг от друга:

$$F_{i-1} = K(ke)^2/h^2 \quad (9)$$

и силами, кумулирующими все отрицательно заряженные частицы эндоионов к общему, положительно заряженному центру (аттрактору), т.е. к модифицируемому нанокристаллу (рис. 5а). Сила притяжения к аттрактору эндоиона, при **оптимальной** концентрации модификатора, равна:

$$F_{1-N} = Kek(eN)/R^2 = 4\pi K(ke)^2/h^2. \quad (10)$$

Из (9) и (10) следует, что сила притяжения к общему, положительно заряженному аттрактору в 4π раз больше, чем сила отталкивания между отрицательно заряженными частицами модификатора. Это означает, что частицы модификатора, при **оптимальной** объемной концентрации модификатора, могут плотно покрывать модифицируемый кристалл только одним монослоем. Второй слой не может формироваться, так как отрицательно заряженные частицы второго слоя отталкиваются в этом случае отрицательно заряженными частицами первого слоя, т.е. слои фуллерита плавятся из-за кулоновского плавления [3].

8. Проведём расчеты кинетических энергий электронов на поверхности положительно заряженного нанокристалла. Согласно (10), напряженность электрического поля у поверхности нанокристалла, равномерно одним слоем покрытого ловушками для электронов (рис. 5):

$$E(R) = K(eN)/R^2 = 4\pi K(ke)/h^2. \quad (11)$$

Характерная энергия электронов у поверхности нанокристалла, приобретаемая ими во внешнем электрическом поле на размере $h/2$ (половине размера модификатора):

$$\varepsilon(R, h) \approx 2\pi K(ke)/h \approx 9 \cdot k \text{ [эВ]}. \quad (12)$$

Если концентрация модификатора существенно меньше, чем **оптимальная** и поверхность нанокристалла не покрыта полностью, то средняя энергия электронов, приобретаемая ими в области модификатора на поверхности положительно заряженного нанокристалла – $\varepsilon(R, h)$ будет меньше и может совпасть с собственной энергией квантового резонатора $C_{60} - E_{nC_{60}} = 0,23; 2,1; 6,0; 11,8$ эВ. В случае достижения таких резонансов на поверхности нанокристалла, из-за резонансного захвата электронов фуллеренами, должны наблюдаться в этой области значений относительных объемных концентраций квантовых резонаторов $\zeta_n(E_n)$ (E_n см. (2)) резкие колебания средних концентраций электронов и ионов в всем физически легируемом нанокompозитном материале, а также иных параметров нанокompозита (рис. 6), как целого. Размах колебаний концентраций свободных электронов может достигать:

$$2nN_{C_{60}} = kN_{C_{60}}, \quad (13)$$

где $N_{C_{60}}$ – концентрация молекул фуллерена в единице объема нанокompозита.

При средних значениях радиуса нанокристалла $R \approx 17$ нм получаем следующий спектр собственных значений относительных объемных концентраций квантовых резонаторов (по (2)):

$$\zeta_{nC_{60}} = E_n \cdot 300h/(18Rn) = 0,22; 1,0; 2,0; 2,9 [\%]. \quad (14)$$

Следует отметить, что если энергия первого резонанса установлена достаточно точно, то для второго в литературе приводятся энергии $E_2 = 1,5$ эВ. Для такой энергии колебания параметров будут наблюдаться в области $\zeta_{2C_{60}} = V_2/V = 0,7$ %, а не 1 %. На рис. 6 качественно представлены колебания параметров нанокompозита в зависимости от концентрации (C_{60}) квантовых резонаторов-ловушек для электронов. Согласно (14) в [6] впервые доказано, что в нанокompозитных материалах пара «собственная функция – собственная энергия» составляющие квантовое состояние в наномире,

помеченное основным квантовым числом n , в мезомире легируемых нанокomпозитов заменяется двумя параметрами наномира: радиусом нанокomпозита R и резонансной относительной концентрацией модификатора – ζ_n .

9. Заключение. Автором в [4–7] и данной работе впервые исследован квантово-размерный эффект, обусловленный поляризационным взаимодействием полярных молекул с электроном с энергией больше нуля. Впервые поставлена и решена задача о резонансных концентрациях квантовых резонаторов – ловушек для электронов. Исследована возможность упрочнения и управления параметрами композитных материалов в результате формирования на их поверхности слоев объемного заряда. Управление осуществляется выбором размеров нанокристаллов (R) и процентным содержанием концентрации модификатора (ζ), формирующего слои объемного заряда на поверхности нанокристалла. Согласно расчетам можно надеяться на упрочнение до 104 ГПа для кристаллитов меди, алюминия и др. материалов со свободными электронами. В качестве ловушек для свободных электронов, формирующих отрицательно заряженный слой объемного заряда на поверхности упрочняемого материала, можно использовать фуллерены, нанотрубки, слои графита и иные наноструктуры с большим сродством к электрону и поляризационной способностью. Наноструктуры с этими свойствами вытягивают на себя свободные электроны и тем заряжают положительным зарядом модифицируемый наноматериал. Захват электронов приводит к изменению концентраций электронов и тем обеспечивает изменение проводимости и иных параметров нанокomпозитных материалов с квантовыми резонаторами. Существенно модифицируются свойства полупроводников n - и p -типа, когда концентрация ловушек, порядка концентрации носителей заряда, осуществляющих перенос тока.

Рассмотренные свойства, обусловленные формированием заряженных эндодральных структур и заряженных би-слоев из таких структур, в частности, из отрицательных ионов $e_k@C_n$, на поверхности положительно заряжающихся наноматериалов представляют, по мнению автора, как практический, так и научный интерес.

Работа проводилась при финансовой поддержке Министерства образования и науки Российской Федерации ГК № 16.552.11.7014 и ГК № 16.523.11.3002 (работы по термoeлектрическому материалу).

ЛИТЕРАТУРА

1. Jaffke T., Illenbergen E., Lezius M. et al. // Chem. Phys. Lett. 1994. V. 226. P. 213.
2. **Туктаров Р.Ф., Ахметьянов Р.Ф., Шиховцева Е.С.** и др. // Письма ЖЭТФ. 2005. № 81(4). С. 207–211.
3. **Huang J., Carman H.S., Compton R.N.** // J. Phys. Chem. 1995. V. 99. P. 1719–1726.
4. **Vysikaylo Ph.I.** // Surface Engineering and Applied Electrochemistry. 2010. V. 46. № 6. P. 547–557.
5. **Высикайло Ф.И.** Формирование иона фуллерена и кулоновское плавление фуллеритов // Тез. докл. науч.-практич. конф. «Нанотехнологии производству – 2009», 1-3 декабря 2009. Фрязино. С. 18–19.
6. **Высикайло Ф.И.** // Нанотехника. 2011. № 1(25). С. 19–36.
7. **Vysikaylo Ph.I.** // Surface Engineering and Applied Electrochemistry. 2010. V. 46. № 4. P. 291–298.
8. **Свойства элементов.** Справочник / Под ред. М.Е. Дрица. М.: Металлургия. 1985. 672 с.
9. **Высикайло Ф.И.** Архитектура кумуляции в диссипативных структурах. М.: МФТИ – ФГУ ТИСНУМ, НОЦ «Физика и химия наноструктур». 2009. 192 с.

ВЛИЯНИЕ ОТЖИГА НА ВЕЛИЧИНУ ВНУТРЕННИХ НАПРЯЖЕНИЙ В НАНОРАЗМЕРНЫХ УГЛЕРОДНЫХ ПОКРЫТИЯХ, СФОРМИРОВАННЫХ НА КРЕМНИИ

Галкина М.Е., Колпаков А.Я., Поплавский А.И., Кунгурцев М.С.,
Алейников А.Ю.

ФГАОУ ВПО «Белгородский государственный национальный
исследовательский университет», НИЛ проблем разработки и внедрения
ионно-плазменных технологий,
г. Белгород, Россия,
e-mail: galkina@bsu.edu.ru

Особенностью наноразмерных углеродных покрытий, формируемых в результате осаждения ускоренных частиц углерода на подложке, являются высокие внутренние напряжения, которые вызывают изгиб подложки и при увеличении толщины до определенного значения приводят к его отслаиванию. По результатам многих исследований величина внутренних напряжений в аморфных углеродных покрытиях достигает $10 \div 12$ ГПа, в зависимости от параметров процесса его нанесения [1, 2]. Аномально высокие внутренние напряжения в наноразмерных углеродных покрытиях, получаемых в неравновесных условиях при низкой температуре подложки (< 150 °С) и энергии ионов углерода в диапазоне $50 \div 100$ эВ, имеют структурный характер, и их возникновение связывают с процессами генерации и эволюции радиационных дефектов [3, 4]. Отжиг является одним из наиболее распространенных методов снижения величины внутренних напряжений, который приводит к полной или частичной их релаксации. Установлено, что термостойкость наноразмерных углеродных покрытий в атмосфере воздуха не превышает $350 \div 400$ °С, что связано с его окислением.

Учитывая вышесказанное, для отжига выбраны две методики: отжиг в атмосфере воздуха и в вакууме. В первом случае необходимо учитывать процесс окисления покрытия, приводящего к уменьшению его толщины, вторая методика позволяет исключить окисление и определить влияние температуры на величину внутренних напряжений и морфологию поверхности наноразмерных углеродных покрытий, полученных при различных параметрах процесса. Для отжига в атмосфере воздуха в диапазоне температур $100 \div 350$ °С использовали муфельную печь LT5/12/B170 компании «Nabertherm», для отжига в вакууме в диапазоне температур $350 \div 600$ °С – вакуумную печь GHA 12/600 компании «CARBOLITE».

Величину внутренних напряжений определяли по величине прогиба образцов с покрытием, используя формулу Стоуни [5], так как использование рентгеновских или электронно-микроскопических методов, основанных на определении изменений постоянных кристаллической решетки, вызванных напряженным состоянием, в случае неупорядоченной структуры покрытий аморфного алмазоподобного углерода не представляется возможным. Такая методика используется в большинстве работ, посвященных исследованиям внутренних напряжений в алмазоподобных углеродных покрытиях [4, 6, 7].

В ходе исследований установлено, что одним из основных параметров, влияющим на величину внутренних напряжений, является угол наклона плазменного потока

углерода к поверхности подложки. Поэтому особый интерес представляет динамика изменения величины внутренних напряжений в покрытиях, полученных при различных углах наклона плазменного потока углерода к подложке после отжига.

Получены зависимости внутренних напряжений в наноразмерных алмазоподобных углеродных покрытиях на кремнии толщиной до 100 нм, сформированных при различных углах падения плазменного потока к подложке импульсным вакуумно-дуговым методом, от температуры отжига в атмосфере воздуха и в вакууме. Анализ зависимостей показал, что в процессе отжига дефектов, с которым связано уменьшение внутренних напряжений, имеет значение не только время отжига, но, главным образом, температура отжига, которая обуславливает перестройку дефектов (отжиг) с определенной энергией миграции. Для каждой температуры отжига имеет место предельный уровень снижения внутренних напряжений, достигаемый за 1÷5 мин, и при дальнейшей достаточно длительной термообработке (60 мин) величина напряжений не изменяется. Отжиг в атмосфере воздуха при температуре 350 °С позволяет снизить величину внутренних напряжений в наноразмерных углеродных покрытиях на 45 %. Отжиг в вакууме при температуре 600 °С позволяет снизить величину внутренних напряжений более чем в 5 раз, для покрытий сформированных из потока углеродной плазмы, нормального к поверхности подложки и только лишь на 30 % для покрытий, сформированных при угле наклона плазменного потока к подложке порядка 70°.

Представлены методики анализа данных изменения внутренних напряжений при последующем отжиге для идентификации покрытий и экспресс-анализа их свойств.

Работа выполнена при финансовой поддержке проекта № 2.3451.2011 «Влияние термической обработки на структуру и свойства алмазоподобных углеродных покрытий», выполняемого в рамках Государственного задания Минобрнауки России подведомственным вузам на выполнение НИОКР.

ЛИТЕРАТУРА

1. **Polo M.C., Andújar J.L., Hart A. et al.** // *Diamond and Related Materials*. 2000. V. 9. P. 663–667.
2. **Xu Shi, Tay B.K., Tan H.S. et al.** // *J. Appl. Phys.* 1996. V. 79. № 9. P. 7234–7240.
3. **Davis C.A.** // *Thin Solid Films*. 1993. V. 226. P. 30–34.
4. **Inkin V.N., Kolpakov A.Y., Oukhanov S.I. et al.** // *Diamond and Related Materials*. 2004. V. 13. P. 1474–1479.
5. **Stoney G.G.** // *Proceedings of the Royal Society of London A*. 1909. V. 82. P. 172–175.
6. **Трахтенберг И.Ш., Владимиров А.Б., Югов В.А. и др.** Измерение твердости и внутренних напряжений в реальных алмазоподобных покрытиях // *Алмазные пленки и пленки родственных материалов: Сб. докл. 15-го межд. симпозиума «Тонкие пленки в оптике и электронике»*. Харьков: ННЦ ХФТИ. 2003. С. 217–222.
7. **McKenzie D.R., Muller D., Pailthorpe B.A.** // *Physical Review Letters*. 1991. V. 67. № 6. P. 773–776.

ОЦЕНКА ВОЗМОЖНОСТИ ЗАМЕЩЕНИЯ ДОРОГОСТОЯЩЕГО ПЕРВИЧНОГО СЫРЬЯ ТЕРМОПЛАСТОВ НАПОЛНИТЕЛЯМИ НА ОСНОВЕ ПРОМЫШЛЕННЫХ ОТХОДОВ УГЛЕРОДНЫХ ВОЛОКОН ПРИ ПРОИЗВОДСТВЕ ПОЛИМЕРНЫХ КОМПОЗИЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ СТРОИТЕЛЬНОГО НАЗНАЧЕНИЯ

Гареев А.Р.

ОАО «НИИГрафит», г. Москва, Россия,

e-mail: 89166197013@mail.ru

Большой практический интерес представляют способы экономии первичного сырья термопластов при производстве ответственных изделий народного потребления: напорных труб, ударопрочных панелей, облицовочных материалов, транспортной многооборотной тары, корпусов и деталей машин.

В настоящее время на рынке первичных термопластичных конструкционных стеклопластиков, наибольшее распространение имеют композиции на основе полиамида, полипропилена, полибутилентерефталата, полистирола.

При рассмотрении многотоннажного рынка вторичного сырья термопластов общего технического назначения, более актуальными, чем получение высокопрочных полимерных композиций, становятся задачи экономии дорогостоящего первичного сырья и организации утилизации пластических масс способом вторичной переработки (*механическим рециклингом*).

В этой связи создание наполненных полимерных композиционных материалов на основе вторичного сырья полиолефинов, поливинилхлорида, полистирола и других полимеров из группы общетехнического назначения, содержащих до 30 % армирующего наполнителя с учетом введения специальных добавок и соответствующих пластификаторов, позволит высвободить до 40 % дорогостоящего первичного сырья.

Для применения в качестве связующего в составе наполненных полимерных композиций наиболее применимы технологические отходы производства: кромки, высечки, обрезки, литники, облой, а также чистые отходы производственного потребления (техническая тара, упаковка, пленка). В отраслях промышленности, занимающихся производством и переработкой пластмасс, таких отходов образуется от 5 % до 35 %.

В условиях производства ОАО «НИИГрафит» перспективным наполнителем для создания полимерных композиционных материалов на основе вторичных полимеров выступают отходы углеродного сырья. При этом высокая степень гомогенизации может быть достигнута за счет совместной экструзии наполнителя и связующего.

В экспериментальных целях для получения различных составов полимерных композиционных материалов с дисперсным углеродным наполнителем оборудована технологическая линия (фото).



Фото. Экспериментальная линия

Для повышения адгезии в зависимости от типа связующего предусмотрено проведение соответствующей подготовки углеродного волокна, в том числе обжиг, промывка в технической воде с добавлением ПАВ, обработка в кислотной или щелочной средах.

Сечение фильеры экструдера позволяет получать пластины для проведения последующих механических испытаний. Для контроля вязкости при выходе из сечения готового материала и достижения максимальной однородности в полученных составах применяются термостабилизирующие добавки.

Низкая насыпная плотность применяемых вторичных полимеров вызывает неравномерную подачу материала через загрузочную камеру. Для обеспечения равномерности на малых объемах загрузка наполнителя и связующего производится отдельно – наполнитель засыпается после первичной пластификации связующего.

На данный момент на основе полипропилена, блоксополимера пропилена и компаунда на основе АБС-пластика и поликарбоната методом экструзии получены серии образцов с дисперсным углеродным наполнителем в интервале концентраций от 10 % до 30 %. Проводится исследование механических и физико-химические свойств полученных образцов.

В дальнейшем наиболее оптимальные свойства композиций планируется получить при комбинированном наполнении термопластов дисперсным углеродным наполнителем и минеральными наполнителями с применением соответствующих функциональных добавок – антипиренов, термостабилизаторов, антистатиков.

Оптимизация свойств получаемых полимерных композиций позволит решить проблемы снижения относительного удлинения, эластичности и стойкости к растрескиванию, возникающие при кратной переработке вторичного сырья термопластов. При высоких долях наполнения возможно достижение прочностных характеристик сходных с характеристиками первичных термопластов.

Таким образом, получение композиций на основе вторичных полимеров с дисперсным углеродным наполнителем, получаемым из отходов углеродного сырья, может стать оптимальным способом утилизации исходных компонентов, то есть утилизации путем переработки в новые материалы и изделия.

ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ ТЕМПЕРАТУРЫ СПЕКАНИЯ АКМ НА ПРОЧНОСТЬ ПОРОШКОВ СИНТЕТИЧЕСКИХ И ПРИРОДНЫХ АЛМАЗОВ

Герасимов В.Ф., Журавлёв В.В., Чернобай А.П., Хабаров И.А.

ООО НИЦ «Вятич» резидент технопарка ФГБУН ФИАН им. П.Н. Лебедева,
г. Троицк, Россия,
e-mail: vfgerasimov@gmail.com

Разработка новых алмазосодержащих композиционных материалов (АКМ) с высокотемпературными связующими, содержащими железо, никель, кобальт, твёрдый сплав и другие компоненты требует понимания, насколько изменятся прочность алмазного сырья в результате нагрева в условиях спекания. Это позволяет сделать правильный выбор данного сырья и прогнозировать свойства полученных АКМ. Результаты исследований влияния температуры, окружающего металла, времени выдержки при температуре испытания и атмосферы на прочность алмазных шлифпорошков (АШ) различной зернистости приведены в работах [1, 2]. Как следует из работы [1] влияние нагрева на различные типы АШ различно. Так для АШ-АС6, 200/160 нагрев до 1000 °С при времени обработки 15 мин приводит к снижению прочности на 10 % нагрев до 1200 °С при том же времени приводит к уменьшению прочности на 49 %. Аналогичная обработка АШ-АС15, 200/160 приводит, соответственно, при температуре 1000 °С к потере прочности на 5 % и при температуре 1200 °С на 20 %. Из [1] следует общая тенденция снижения прочности АШ при нагреве до температуры 1600 °С – с увеличением температуры прочность АШ всех исследованных зернистостей снижается, однако относительное снижение прочности с увеличением температуры снижается с уменьшением зернистости АШ в диапазоне исследованных зернистостей (80/63-400/315). Таким образом, минимальное снижение прочности соответствует АШ с минимальной зернистостью. В работе [2] приведены результаты сравнительных исследований влияния на прочность АШ температуры в диапазоне 600÷1500 °С. Как оказалось более высокая остаточная прочность АШ после нагрева до 1500 °С соответствует порошкам более высоких марок от АС2 до АС6. Снижение прочности природных алмазов термически обработанных в интервале исследованных температур незначительно, наибольшее снижение при 1500 °С составляет всего 8 %. В работе [3] приводятся данные, что прочность синтетических алмазов практически не зависит от температуры до 950 К. При дальнейшем её повышении прочность кристаллов синтетических алмазов, содержащих металлические включения, резко снижается независимо от системы катализаторов – растворителей углерода, в которой они получены. Так, падение прочности после нагрева у природных алмазов не наблюдается при нагреве вплоть до 1473 К, а у синтетических она уменьшается в 2,5–3 раза. Особняком от приведенных результатов приводятся данные по термической стойкости синтетических АШ ведущих иностранных производителей. Например, транснациональная компания «Elementsix» [4] приводит данные по влиянию температуры на прочность синтетических АШ серии SDB1000 при трёх уровнях 20 °С, 900 °С и 1100 °С. Из этих данных можно сделать вывод, что с ростом температуры прочность падает наименее заметно для АШ типа SDB1125 и наиболее сильно для SDB1025. То же относится к серии «the MaxGrit series» – NDG120 при нагреве до 1100 °С теряют минимум прочности, NDG80 максимум.

Сегодня ситуация с разработкой АКМ такова, что температуры технологического передела всё время растут, поэтому для освоения диапазона температур выше 1100 °С необходимо знание об изменении прочности АШ в этом диапазоне. Наша организация занимается разработкой твёрдосплавно-алмазных композиционных материалов (ТАКМ). Основным связующим данных ТАКМ являются твёрдые сплавы ВК6-ВК20, поэтому температура спекания находится в диапазоне 1200÷1400 °С. В связи с этим для нас также актуально было исследовать влияние температуры на прочность современных АШ именно в этом диапазоне.

Изделия на основе данного ТАКМ производятся методом горячего прессования в защитной среде аргон. Экспериментальная установка представляет собой пресс горячего прессования нашей разработки [5] камера которого на фото 1. Пресс-форма, в которой производился нагрев навески алмазов, изображена на фото 2 она и устанавливалась в камеру пресса фото 1 между графитовыми электродами. Алмазы засыпались в отверстия в графитовой матрице пресс-формы. Нагрев навески алмазов производился прямым пропусканием постоянного тока через пуансоны и матрицу воспроизводился временной ход температуры в циклограмме спекания. Температура измерялась преобразователем термоэлектрического типа ТВР (А1) (вольфрам-рений) в молибденовом чехле с максимальной температурой измерения 2500 ± 4 °С и тепловой инерцией не более 2 с. Термопреобразователь устанавливался в центре графитовой матрицы пресс-формы фото 2. Временной ход температуры регистрировался вторичным прибором. Статическая прочность АШ измерялась прибором немецкой фирмы VdiamantDia Test-SI.



Фото 1. Камера пресса горячего прессования с установленной пресс-формой

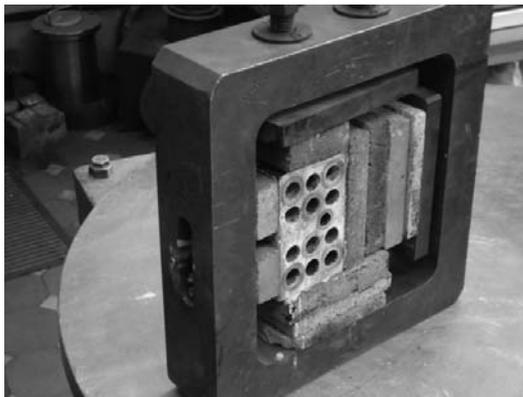


Фото 2. Собранный пресс-форма горячего прессования

РЕЗУЛЬТАТЫ ИЗМЕРЕНИЙ

Для определения возможного применения АШ в качестве режущих зёрен ТАКМ нами были подвергнуты нагреву наиболее прочные и термостойкие алмазные шлифпорошки производства компании «Elementsix»: SDBLBW-50/60mesh, SDB-1075-30/40, SDBTSP-50/60, PDA999TF 120/140, SDB-1100 30/40, SDB-1125 30/40, SDBTSP-30/40, SDBTCH-30/40 и природные АШ Российского производства А6, К80-800/630 мкм.

Характерный временной ход нагрева и охлаждения АШ в матрице пресс-формы изображён на графиках рис. 1, по которым можно определить время выдержки АШ при заданной температуре. Результаты измерения прочности АШ при различных температурах приведены в таблице. Как следует из таблицы, нагрев на прочность различных типов синтетических АШ влияет по-разному.



Рис. 1. (Вкладка: стр. II, рис. 11) График временного хода нагрева навески порошков алмазов: время в минутах, T °C

Таблица

Данные изменения прочности АШ при различных температурах и времени

№	Марка и зернистость АШ mesh	Темпер. нагрева, °С	Время выдержки при T_{\max} , сек	Время выдержки при $T^{\circ}\text{C} > 1100$	Прочность Ньютон, Н	Потеря прочности, %
1	SDBLBW 50/60	1130 20	160	–	172,8 193	10,5
2	SDB-1075 30/40	1130 20	160	–	312 329,7	5,4
3	SDBTCP 50/60	1320 20	133	261	107,7 172,1	37,4
4	PDA-999TF 120/140	1320 20	133	261	38,7 62,9	38,5
5	SDB-1075 30/40	1320 20	133	261	179,4 329,7	46
6	SDB-1100 30/40	1290 20	120	340	217,6 434,7	50
7	SDB-1100 30/40	1290 20	240	635	238,5 434,7	45
8	SDB-1125 30/40	1290 20	120	340	261 468,7	44
9	SDB-1125 30/40	1290 20	240	635	278 469	40
10	SDBTCP 30/40	1290 20	126	420	261,7 465,4	44
11	SDBTCH 30/40	1290 20	120	391	245,2 356,7	31
12	A6 K80 800/630	1320 20	133	–	184 184	Нет

Так АШ типа SDBLDW 50/60 и SDB1075 30/40 при нагреве до температуры 1130 °С теряют прочность незначительно на 10,5 % и 5,4 % соответственно. Повышение температуры испытаний на 190 °С до 1320 °С существенно изменяет ситуацию – прочность АШ SDB1075 30/40 резко снизилась на величину 46 % несмотря на уменьшение времени выдержки при максимальной температуре (на 17 %). Другие типы АШ соответствующие более высоким маркам и имеющие покрытие из карбида титана также потеряли прочность при нагреве до температуры 1320 °С, но несколько меньше так SDBTCP 50/60 и PDA999TF 120/140 потеряли соответственно 37,4 % и 38,5 % прочности. Для дальнейших испытаний максимальная температура нагрева была снижена на 30 °С и составила 1290 °С с № 6 по № 11 таблицы и испытания были продолжены с АШ высоких марок SDB-1100 30/40 и SDB-1125 30/40. Как оказалось снижение максимальной прочности данных АШ увеличилось и составило соответственно 50 % № 6 таблицы и 44 % № 8 таблицы, однако остаточная прочность существенно превышает прочность АШ более низких марок, а именно она важна для дальнейшей эксплуатации в инструменте. Два оставшихся синтетических АШ с покрытием № 10 и № 11 таблицы показывают, что наличие покрытия несколько уменьшает потери прочности синтетических АШ при нагреве до температуры 1290 °С. Сводные данные по поведению прочности после нагрева различных АШ одной зернистости приведены на графике рис. 2. Из графика хорошо видно поведение остаточной прочности АШ различных марок после нагрева.

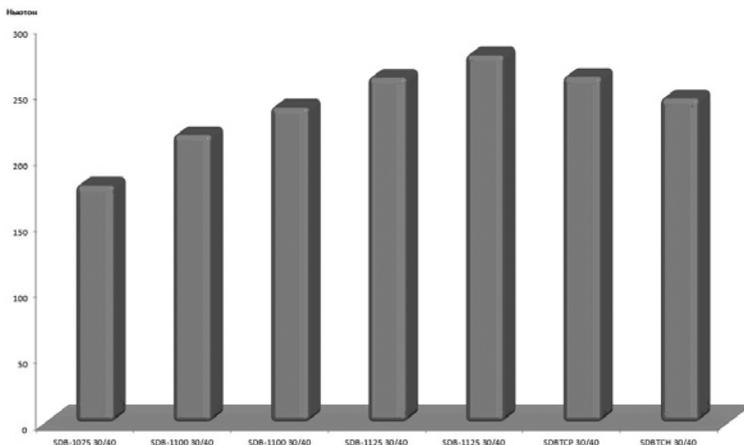


Рис. 2. Гистограмма распределения прочности алмазных шлифпорошков различных марок одной зернистости. Температура 1305 ± 15 °C

Максимальная остаточная прочность соответствует АШ с максимальной прочностью при комнатной температуре. Минимальная потеря прочности при высоких температурах соответствует синтетическому АШ типа SDBTCH-30/40 и составляет 31 %. Меньше всего от нагрева № 12 таблицы, как и ранее, было установлено, страдают природные алмазы – потери прочности при нагреве до 1320 °C не зарегистрированы. Странное явление обнаружено для АШ двух типов SDB-1100 30/40 и SDB-112530/40 с увеличением времени выдержки при высокой температуре в два раза величина остаточной прочности увеличивается №№ 6, 7 таблицы и №№ 8, 9 таблицы соответственно.

Таким образом, проведенный цикл измерений прочности синтетических АШ в зависимости от температуры нагрева демонстрирует возможность использования синтетических АШ высоких марок при температурах до 1320 °C.

ЛИТЕРАТУРА

1. **Верещагин В.А., Журавлёв В.В.** Композиционные алмазосодержащие материалы. Минск: Наука і Тэхніка. 1991. 208 с. с илл.
2. **Поляков В.П., Ножкина А.В., Чириков Н.В.** Алмазы и сверхтвёрдые материалы. М.: Металлургия. 1990. 327 с. с ил.
3. **Физические свойства алмаза. Справочник** / Под ред. акад. АН УССР Новикова Н.В. Киев: Наукова думка. 1987. 189 с.
4. **www.e6.com.**
5. **Чернобай А.П., Герасимов В.Ф., Журавлёв В.В., Хабаров И.А.** Разработка прессов горячего прессования с нагревом изделий прямым пропусканием постоянного тока в защитной среде // Мат. Седьмой межд. конф. «Углерод: фундаментальные проблемы науки, материаловедение, технология, конструкционные и функциональные материалы», 17-19 ноября 2010. Владимир: Изд-во ВГУ. С. 416–420.

ИССЛЕДОВАНИЕ МЕХАНИЧЕСКИХ СВОЙСТВ ПОКРЫТИЙ НА ОСНОВЕ ЛИНЕЙНО-ЦЕПОЧЕЧНОГО УГЛЕРОДА ДЛЯ МЕДИЦИНСКИХ ПРИМЕНЕНИЙ

**Гоголинский К.В.¹, Беляев Л.В.², Ваганов В.Е.², Кочаков В.Д.³,
Кравчук К.С.¹, Новиков Н.Д.³**

¹ФГБНУ «Технологический институт сверхтвердых
и новых углеродных материалов», г. Троицк, Россия;

²ФГБОУ ВПО «Владимирский государственный университет
им. А.Г. и Н.Г. Столетовых», г. Владимир, Россия;

³ФГОУ ВПО «Чувашский государственный университет им. И.Н. Ульянова»,
г. Чебоксары, Россия; e-mail: nanoscan@newmail.ru

При разработке биомедицинских материалов наиболее важной является проблема биологической совместимости, которая обусловлена влиянием биологической среды на материал, и воздействие материала на окружающие ткани.

Подходящими для этих целей материалами являются полимеры, устойчивые к воздействию биологических сред: воды, солей, ферментов, а также не претерпевающие метаболической деструкции в организме.

Абсолютная биологическая совместимость углерода с sp^1 -гибридизацией атомов априорно предсказана Rouf R. et Williams D. еще в 1975 г. Они предположили, что углерод с отсутствующими свободными ковалентными связями не будет оказывать химического и физического влияния на ткани реципиента, и не будет вызывать клеточных реакций на инородное тело [1].

Уникальная электронная структура карбина, обусловленная sp^1 -типом связи атомов углерода в цепочке (одиночная σ - и двойная π -связи), предполагает множество интересных физических и химических свойств, в том числе и медицинских. По своим физико-механическим свойствам это – анизотропный углеродный полимер, он очень эластичен поперек цепочек и прочнее алмаза вдоль их. Плотнупакованная структура sp^1 -углерода состоит из параллельных цепочек и является прекрасной командной поверхностью для ориентированного осаждения на ней молекул белков и липидов, поскольку расстояние между цепочками, равное 5 ангстремам, совпадает с межмолекулярными расстояниями у большинства органических молекул. Другими словами, она задает первичную ориентацию биологических молекул в живых организмах, что весьма важно для обеспечения идеальной биосовместимости. Кроме того, ориентированные слои sp^1 -углерода способны менять параметр решетки, т.е. являются лабильными, пропускают ионы и молекулы жидкостей, действуя как молекулярный фильтр. Последнее свойство объясняется слабым Ван-дер-Ваальсовским взаимодействием цепочек между собой, что делает возможным их раздвигание при взаимодействии с молекулами и ионами [2, 3]. Другим важнейшим свойством покрытий на основе линейно-цепочечного углерода (ЛЦУ) является уникальность их механических свойств: адгезии; прочности и упругости [4].

Так в экспериментах по определению адгезии углеродных покрытий на силиконовой резине углеродные покрытия удалялись только с частями материала подложки. Механические свойства силиконовой резины, покрытой ЛЦУ, разнообразно

тестировались, в том числе удлинением на 300 % и многообразными деформациями. Покрытие выдерживали эти тесты без признаков разрушения [5].

При изучении длительно находящихся в человеческом организме (от 4 до 7 лет) ультратонких полимерных пластин, покрытых ЛЦУ, обнаружилось что протезы, защищенные ЛЦУ, своих физических свойств не теряли: упругость пластины и ее вибрационные свойства сохранялись на прежнем уровне, обеспечивая стабильность функции звукопроводения [6].

К числу полимеров активно применяющихся в медицине относится полиуретан. Одной из областей применения полиуретанов является их использование при изготовлении искусственных желудочков сердца (ИЖС) для аппаратов вспомогательного кровообращения (ВК) и искусственного сердца (ИС). Выбор полиуретана, прежде всего, обусловлен его физико-механическими свойствами: эластичностью или жесткостью, механической прочностью, прозрачностью. Кроме того, учитываются такие факторы как технологичность изготовления и невысокая трудоемкость обработки, возможность стерилизации конечного изделия, изготовленного из выбранного материала.

Однако в чистом виде технический полиуретан – биологически активный материал, и он не может использоваться для изделий медицинского назначения. Полиуретаны, используемые в медицине, имеют собственный полимерный состав и содержат высокий процент добавок, обеспечивающих снижение их токсичности и требуемые механические свойства. Эти добавки обычно выбираются после рассмотрения их комплексной эффективности и влияния на биологическую совместимость, но добавки могут снизить физико-механические и технологические свойства материала. Поэтому необходимо использовать такие методы подготовки материала, которые сохранили бы требуемые механические характеристики и обеспечили повышенные биосовместимые свойства материала.

Одним из путей решения данной проблемы является модификация поверхностного слоя основного материала. Для модификации поверхностей полимеров, в том числе ИЖС используется либо текстурирование [7] поверхности, либо нанесение различных по химическому составу и природе покрытий [8, 9] повышающих биосовместимость и тромборезистентность.

Таким образом, одним из перспективных направлений по созданию биомедицинских материалов с высокими механическими свойствами и биосовместимыми показателями, является модифицирование поверхностей полимеров за счет формирования однослойных, многослойных, простых или сложных по химическому составу покрытий, обладающих необходимыми физико-механическими, адгезионными и биохимическими свойствами.

Одним из материалов, хорошо зарекомендовавших свои биосовместимые и тромборезистентные свойства [10], для модифицирования полимеров медицинского назначения может служить углерод благодаря его уникальным свойствам, в первую очередь из-за возможности получения различных химических модификаций – sp^3 -алмазной, sp^2 -графитовой, sp^1 -карбоновой.

В данной работе представлены результаты исследований физико-механических и адгезионных свойств углеродных покрытий толщиной $\sim 500 \text{ \AA}$, нанесенных на поверхность полиуретана марки ВИТУР ПФ ТМ-0533-90 с целью его дальнейшего применения в качестве материала для изготовления ИЖС.

Покрытие было нанесено на установке ионно-плазменного напыления пленок ЛЦУ УРМ-3.279.070 «Алмаз» в межвузовской лаборатории высоких технологий Московского

государственного университета им. М.В. Ломоносова и Чувашского государственного университета им. И.Н. Ульянова.

В отличие от углерода в sp^2 -гибридизации (графит) ЛЦУ ближе по своей природе к живым тканям как по своему строению (цепочечный углерод), так и по своей вторичной структуре (способность образовывать плотноупакованную структуру, напоминающую структуру клеточных оболочек и мембран). В таблице приведены физико-механические свойства ЛЦУ.

Таблица

Основные физико-химические свойства ЛЦУ

Параметр	Значение
Толщина, Å	От 6 до более 104
Плотность, г/см^{-3}	1,43
Морфология поверхности	Очень гладкая и однородная поверхность. Шероховатость порядка 1 Å
Адгезия	Адгезия на большинстве подложек сильнее связей внутри подложки. Легко подвергается легированию
Механические свойства	Максимально достижимая прочность цепочек при растяжении (на разрыв) и твердость при их сжатии. Эластичность и гибкость пленки – легко испытывает растяжение поперек цепочек и деформацию изгиба цепочек
Стабильность	Термическая стабильность и химическая инертность – выдерживает все существующие методы стерилизации
Коэффициент трения скольжения	$\approx 0,1$
Электрофизические свойства	Сопротивление сильно анизотропно. Отношение удельной проводимости вдоль цепочек σ' (практически – сверхпроводник) и поперек цепочек σ_{\perp} (идеальный изолятор) $\sigma'/\sigma_{\perp} \approx 10^6 \div 10^8$
Оптические свойства	Оптическая прозрачность в видимой области света, сильное поглощение ультрафиолета ($\lambda \leq 300 \text{ nm}$)

Исследование поверхности и измерение физико-механических свойств проводилось на атомно-силовом микроскопе (АСМ) «Интегра» и сканирующем нанотвердомере «НаноСкан-3D».

Сканирующие нанотвердомеры серии «НаноСкан» [11] предназначены для исследования рельефа и измерения механических свойств поверхностей материалов и тонких пленок на субмикронном и нанометровом масштабе. В основе их работы лежат принципы сканирующей силовой микроскопии и нанотвердомерии. Главным отличием данных приборов от классических сканирующих зондовых микроскопов (СЗМ) является применение пьезорезонансного кантилевера камертонной конструкции с высокой изгибной жесткостью консоли. Использование режима резонансных колебаний позволяет осуществлять контроль контакта острия зонда

с поверхностью по двум параметрам: изменение амплитуды и частоты колебаний зонда. Резонансный режим работы зонда обеспечивает высокую стабильность амплитуды и частоты колебаний и гарантирует достаточно мягкий контакт острия с поверхностью исследуемого материала во время сканирования. На базе сканирующего нанотвердомера «НаноСкан-3D» для измерений механических свойств поверхности реализован метод измерительного индентирования в соответствии с рекомендациями международного стандарта ISO 14577 [12], а также метод склерометрии. Метод склерометрии (нанесения и анализ царапин) имеет ряд преимуществ перед методами вдавливания при измерении твердости пленок на наномасштабе [13]. Царапание с переменной нагрузкой дает возможность определить сразу несколько параметров пленки в рамках одной измерительной процедуры: область упругого взаимодействия, пороговую нагрузку, при которой начинается пластическая деформация (появляется видимый след на поверхности), условия отслоение пленки.

Изображение поверхности образцов с пленкой и без покрытия, полученные с помощью АСМ «Интегра» представлены на рис. 1. Представленные изображения имеют явные различия, свидетельствующие о наличии покрытия на поверхности полиуретана.

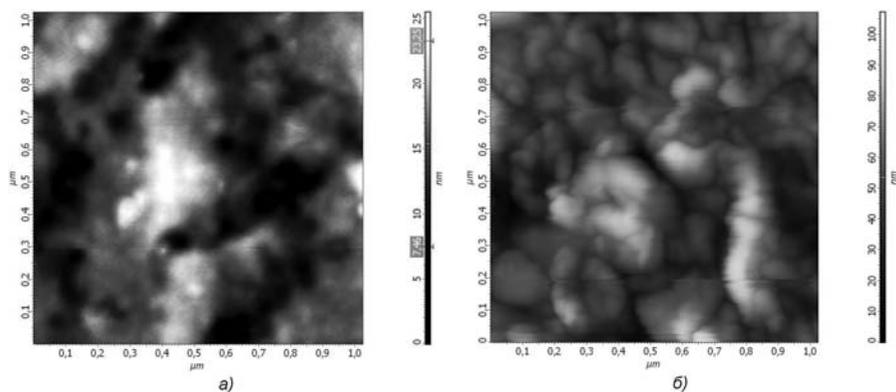


Рис. 1. АСМ-изображение поверхности образца без пленки (а) и с пленкой (б)

Анализ рельефа поверхности образца позволил определить основные параметры микронеровностей поверхности с нанесенным покрытием: наибольшая высота профиля (R_{\max}) – 147,843 нм; среднее арифметическое отклонение профиля (R_a) – 11,931 нм; высота неровностей профиля по десяти точкам (R_z) – 125,573 нм.

Сравнительные исследования физико-механических характеристик исходной поверхности полиуретана и образца с нанесенным покрытием производилось на сканирующем нанотвердомере «NanoScan-3D». Образцы исследовались методом измерительного индентирования, а также методом склерометрии. Для механических испытаний применялся индентор типа Берковича, который, представляет собой трехгранную алмазную пирамиду с углом при вершине около 142°. Методом измерительного индентирования были получены данные о значениях твердости, модуля упругости, и коэффициента упругого восстановления. Диапазон максимальных нагрузок при индентировании составлял от 100 мкН до 5 мН. Особенностью исследуемых материалов является высокий коэффициент упругого восстановления при индентировании, достигающий ~95 %. Этот эффект проявляется в том, что

кривая нагрузки на графике «нагружение-внедрение» (рис. 2) почти совпадает с кривой разгрузки, что приводит к сложности интерпретации данных и корректного вычисления значения твердости.

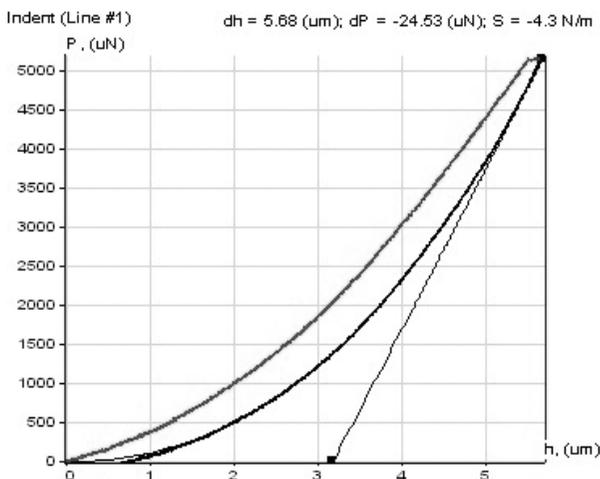
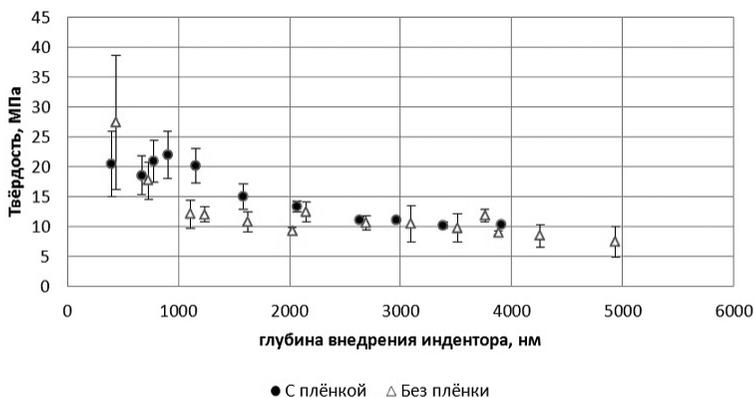


Рис. 2 (Вкладка: стр. II, рис. 12). График зависимости нагрузки P от глубины внедрения h при индентировании на образце с пленкой

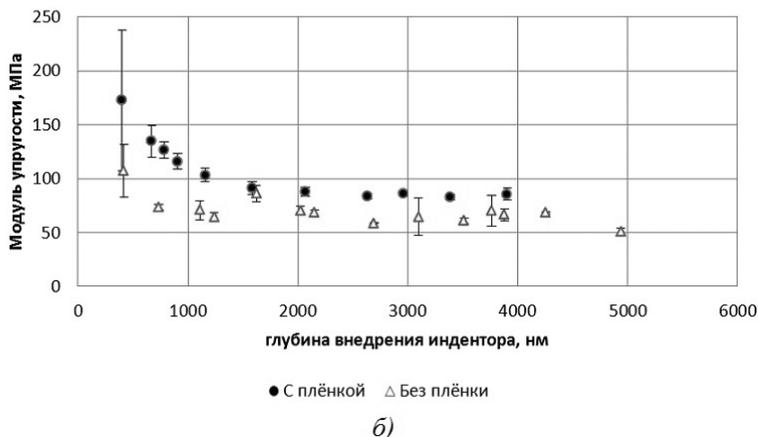
На рис. 3а приведен график зависимости твердости от глубины внедрения индентора значения твердости образцов с покрытием и без него практически совпадают в пределах случайного разброса данных. В то же время, вычисленные по тем же экспериментальным данным значения модуля упругости (рис. 3б), демонстрируют значительное (1,5–2 раза) превышение модуля на поверхности с покрытием.

Твёрдость



а)

Модуль упругости



б)

Рис. 3 (Вкладка: стр. III, рис. 13). Механические свойства исследуемых образцов:
а) твердость;
б) модуль упругости (диапазон нагрузок от 100 мкН до 5 мН)

Представленные на рис. 3 данные показывают, что существенное различие механических свойств наблюдается при глубине индентирования менее 1 мкм. Эта величина связана с соотношением глубины индентирования и толщины пленки: при глубине внедрения индентора, сопоставимой с толщиной пленки измеряемое значение в основном определяется свойствами подложки. В то же время, измеренный модуль упругости поверхности с пленкой остается более высоким, чем у исходного материала на глубинах внедрения индентора, в разы превышающих толщину пленки. Это свидетельствует о том, что покрытие сохраняет упругие свойства и не разрушается при больших относительных деформациях.

Для исследования прочности и адгезионных свойств покрытия применялся метод склерометрии с переменной нагрузкой. На поверхности образцов наносились царапины длиной около 75 мкм, нагрузка при царапании менялась в пределах от 0 до 5 мН. Царапание полиуретана без покрытия приводит к образованию царапин с нечетко очерченными краями глубиной до 500 нм. Аналогичный эксперимент на образце с покрытием (рис. 4) не приводит к существенной деформации поверхности, за исключением наплывов в конце царапины с максимальной нагрузкой 5 мН, связанных, по-видимому, с частичным переносом материала на поверхности. При этом не наблюдается отслаивание пленки от подложки, что говорит о хороших адгезионных свойствах покрытия.

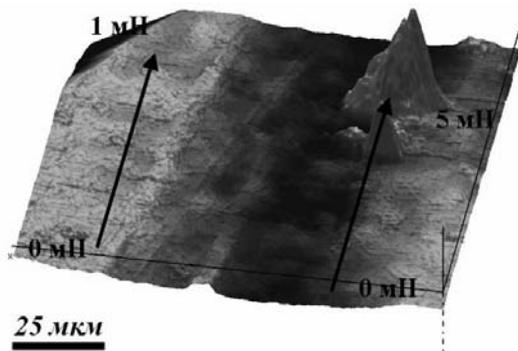


Рис. 4. Изображение поверхности образца с пленкой после нанесения царапин с переменной нагрузкой от 0 до 1 мН слева и от 0 до 5 мН справа

Результаты проведенных исследований рельефа и физико-механических свойств покрытий на основе ЛЦУ, нанесенного на полиуретан, методами СЗМ, наноиндентирования и склерометрии показывают, что нанесение покрытий уменьшает пористость поверхности, увеличивает ее прочность и износостойкость, повышает упругость и коэффициент упругого восстановления при деформации. Покрытие имеет высокую степень адгезии к подложке и не отслаивается при механическом воздействии. Показано, что методы СЗМ, измерительного индентирования и склерометрии могут быть использованы для контроля качества углеродных покрытий на изделиях из полиуретана.

ЛИТЕРАТУРА

1. Вильямс Д., Роуф Р. Имплантанты в хирургии. М.: Медицина. 1978. 552 с.
2. Александров А.Ф., Гусева М.Б., Корнеева Ю.В. и др. // Интеграл. 2011. № 5(61). С. 27–31.
3. Бабаев В.Г., Новиков Н.Д., Гусева М.Б. // Нанотехнологии: разработка, применение. 2010. № 1. Т. 2. С. 53–68.
4. Малин Д.А., Александров Ю.Г. Новиков Н.Д. // Нанотехника, Нанотехнологии – медицине. 2007. № 2(10). С. 64–69.
5. Доброва Н.В. и др. Исследование сосудистых протезов из углеродсодержащего волокна Витлан // Тез. докл. Всесоюзной конф. «Актуальные вопросы организации, профилактики и хирургического лечения болезней магистральных сосудов». Москва. 1991.
6. Александров Ю.Г., Малин Д.А. // Новости оториноларингологии и логопатологии. 1998. № 3(15). С. 24–25.
7. Kwant P.B. Implantable electromechanical displacement blood pumps: systematic design and validation methods. 2007. 157 p. (<http://darwin.bth.rwth-aachen.de/opus/volltexte/2008/2380/>).
8. Sarna J., Kustosz R., Major R. et al. // Bull. Pol. Ac.: Tech. 2010. V. 58(2). P. 329–335.
9. Lavee J., Paz Y. // Israel Medical Association Journal. 2002. V. 4. P. 125–130.
10. Ritwik R., Kwang-Ryeol L. // Journal of Biomedical Materials Research. Part B: Applied Biomaterials. 2007. V. 83B. № 1. P. 72–84 (<http://diamond.kist.re.kr/DLC/publication/pdf/p-75.pdf>).
11. Тоголинский К.В., Львова Н.А., Усеинов А.С. // Заводская лаборатория. 2007. Т. 73. № 6. С. 28–36.
12. ИСО 14577:2002, 2007. Материалы металлические. Определение твердости и других параметров материалов инструментальным методом вдавливания. Ч. 1–4.
13. Усеинов А.С., Тоголинский К.В., Решетов В.Н. // Известия ВУЗов. Химия и химическая технология. 2011. Т. 54. Вып. 7. С. 51–54.

РЕАКТИВНОЕ ИОННОЕ ТРАВЛЕНИЕ ПОВЕРХНОСТИ СИНТЕТИЧЕСКОГО МОНОКРИСТАЛЛА АЛМАЗА В ФТОРСОДЕРЖАЩЕЙ ПЛАЗМЕ

**Голованов А.В., Бормашов В.С., Волков А.П., Тарелкин С.А.,
Буга С.Г., Бланк В.Д.**

ФГБНУ «Технологический институт сверхтвёрдых
и новых углеродных материалов», г. Троицк, Россия;
ФГАОУ ВПО «Московский физико-технический институт»
(государственный университет), г. Долгопрудный, Россия;
e-mail: golovanovanton@rambler.ru

Алмаз является одним из лучших материалов для видимой, ИК и рентгеновской оптики. Он подходит для создания микролинз и дифракционных решеток для видимого и ИК света благодаря прозрачности в широком диапазоне длин волн [1]. Обладая низким атомным номером, углерод позволяет изготавливать на основе алмаза собирающие линзы для рентгеновского излучения с низким поглощением [2]. Рентгеновская оптика предъявляет высокие требования, как к степени кристаллического совершенства, так и к качеству поверхности алмазных оптических элементов.

Кроме того, при синтезе алмаза осаждением из газовой фазы (CVD-процесс) на монокристаллические алмазные подложки, растущая алмазная пленка наследует дефекты подложки. Поэтому чрезвычайно важно обеспечивать высокую гладкость поверхности исходного монокристалла алмаза.

Эффективным методом полировки и создания рельефных структур на поверхности алмаза является плазмохимическая обработка. В настоящее время получили развитие две технологии: реактивное ионное травление (RIE) [3] и плазменное травление с источником индуктивно связанной плазмы (ICP) [4]. Однако большинство исследований посвящено обработке CVD-алмазных пленок выращенных на кремниевых подложках (поликристаллический алмаз) либо на подложках из природного алмаза с большим количеством ростовых дефектов и примесей. Оптические свойства таких элементов далеки от предельных, рассчитанных теоретически. Нами было исследовано влияние газового состава плазмы при реактивном ионном травлении на скорость травления и полировки алмазной поверхности синтетических монокристаллов алмазов.

В качестве образцов были взяты монокристаллы алмаза, изготовленные в ФГБНУ ТИСНУМ методом роста при высоком давлении и температуре (HPHT), с примесью бора (типа Ib) поверхность которых была предварительно отполирована механически.

Реактивное ионное травление является комбинацией процессов химической эрозии поверхности и физического распыления [5]. В плазме на основе SF_6 наличие тяжёлых ионов увеличивает относительную долю распыления по сравнению с изученным процессом травления в плазме на основе Ar/O_2 . Было проведено реактивное ионное травление образцов в плазме SF_6 . В таблице сравниваются два процесса. Материалом маски в обоих случаях был алюминий.

Таблица

Сравнение реактивного ионного травления в плазмах различного состава

Газовый состав плазмы	Мощность ВЧ источника, Вт	Давление, Па	Скорость травления, нм/мин	Селективность к алюминию
Ar/O ₂ 1:1	30	4	6	10
SF ₆	30	5,3	70	4

Была разработана методика измерения скорости травления по высоте ступеньки, получаемой на границе со стеклянной маской (рис.). Высота ступеньки определялась при помощи АСМ. Использование фторсодержащей плазмы на порядок повышает скорость реактивного ионного травления.

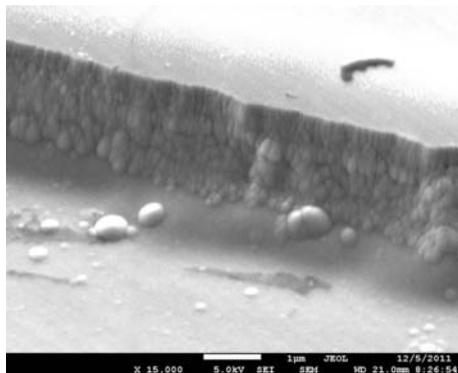


Рис. Вид ступеньки на границе со стеклянной маской

Было проведено исследование топографии поверхности алмазных образцов до и после обработки в плазме. Плазма SF_6 растравливает дефекты поверхности, увеличивая её шероховатость.

Селективность алюминия к алмазу в плазме SF_6 ниже, чем в кислородсодержащей плазме на основе Ar/O_2 . Это объясняется тем, что стойкость оксида алюминия к физическому распылению в 5 раз выше, чем стойкость алюминия. Для увеличения селективности масок планируется осуществить реактивное ионное травление синтетических монокристаллов алмаза в плазме SF_6 с добавлением кислорода, а также использовать оксид алюминия в качестве материала для маски.

Работа проводилась при поддержке Министерства образования и науки Российской Федерации ГК № 16.552.11.7014 и ГК № 16.523.12.3003.

ЛИТЕРАТУРА

1. Karlsson M., Nikolajeff F. // Opt. Express. 2003. V. 11. P. 502–507.
2. Nöhammer B., David C., Rothuizen H. et al. // Microelectronic Engineering. 2003. V. 67–68. P. 453–460.
3. Sandhu G.S., Chu W.K. // Appl. Phys. Lett. 1989. V. 55. № 5. P. 437–438.
4. Lee C.L., Gu E., Dawson M.D. et al. // Diamond & Related Materials. 2008. V. 17. № 7–10. P. 1292–1296.
5. Leech P.W., Reeves G.K., Holland A. // Journal Of Materials Science. 2001. V. 36. № 14. P. 3453–3459.

ЛОКАЛЬНЫЕ ЭЛЕКТРОПРОВОДЯЩИЕ СВОЙСТВА ШУНГИТОВ КАРЕЛИИ

Голубев Е.А.

ФГБУН Институт геологии Коми НЦ УрО РАН, г. Сыктывкар, Россия,
e-mail: golubev@geo.komisc.ru

Среди углеродных материалов значительный интерес вызывают стеклоуглероды. Природный аналог стеклоуглерода – шунгит – имеет широкие возможности для использования при экранировании электромагнитного излучения, в электротермических процессах, что связано с его уникальными электромагнитными свойствами. Отличие шунгитов от синтетического стеклоуглерода заключается прежде всего в наличии разнообразных примесей и широко варьирувании структурных параметров, обусловленном различными физико-химическими условиями образования в геологической среде. Научный и практический интерес к шунгитам усилился после обнаружения в них фуллеренов и наноразмерных фуллереноподобных, в том числе луковичных, структур [1–5]. На основании результатов структурных исследований шунгитов обосновываются схемы возможных механизмов влияния наноразмерных структур на их электрофизические свойства [6–10]. Однако все схемы основаны на изучении макроэлектрофизических свойств шунгитов. Это стимулировало изучение локальных электропроводящих свойств шунгитового углерода с помощью сканирующей зондовой микроскопии методом отображения сопротивления растекания тока.

В качестве образцов использовались образцы наноструктурированных углеродных веществ из различных шунгитовых месторождений и проявлений Карелии. Различия условий образования привело к некоторым отличиям молекулярной структуры и надмолекулярного строения, а также исследованию электрофизических свойств проводилось с помощью АСМ Интегра Prima (NT-MDT, Зеленоград, Россия). Съемки проводились на свежесколотых поверхностях шунгитов в комнатных условиях. Структурное состояние изучаемой поверхности контролировалось методом спектроскопии комбинационного рассеяния, а элементный состав оценивался методом рентгеноспектрального анализа с помощью спектрометра Link ISIS, сопряженного со сканирующим электронным микроскопом JSM6400 (Jeol, Япония).

Сопоставление топографических изображений и соответствующих им изображений сопротивления растекания с результатами рентгеноспектрального элементного картирования позволило различить вклад структурной и химической составляющей в электропроводящие свойства образцов. Локальные вольт-амперные характеристики (ВАХ) позволили определить, что в шунгитах либо преобладает электропроводимость по металлическому типу практически без порогового напряжения, либо имеется существенная величина порогового напряжения, свидетельствующая о полупроводниковом характере электропроводимости. Причем первый тип проводимости свойственен жильным шунгитам, тогда как второй – переотложенным. Среди причин подобного различия наиболее вероятным на данном этапе исследований представляется влияние химического состава образцов. Оценка вклада наноразмерных частиц, слагающих шунгиты, и параметров молекулярной структуры, ранее определенных по данным рентгеноструктурного анализа и

электронографии, показывает, что наноразмерные частицы вносят решающий вклад в электропроводность шунгитов. Для ВАХ образцов из разных месторождений имеются индивидуальные особенности, в частности, несимметричность ВАХ, гистерезисы ВАХ в области как положительных, так и отрицательных подаваемых напряжений. Для ранее описанных структурно-схожих наногранулированных композитов металл-диэлектрик гистерезис ВАХ объясняется процессами поляризации диэлектрической составляющей. В точках снятия таких ВАХ в шунгитах количество примесных диэлектрических элементов (кремния, хлора, азота) локально достигает существенных для изменения электропроводящих свойств значений.

ЛИТЕРАТУРА

1. **Зайденберг А.З., Ковалевский В.В, Рожкова Н.Н, Туполев А.Г.** // Журнал физической химии. 1996. Т. 70. № 1. С. 107–110.
2. **Ковалевский В.В.** // Журнал неорганической химии. 1994. №. 39. С. 28–32.
3. **Kovalevski V.V., Buseck P.R., Cowley J.M.** // Carbon. 2001. V. 39. № 2. P. 243–256.
4. **Юшкин Н.П.** // Доклады АН. 1994. Т. 337. № 6. С. 800–803.
5. **Голубев Е.А.** Надмолекулярные структуры природных рентгеноаморфных веществ. Екатеринбург: УрО РАН. 2006. 155 с.
6. **Парфеньева Л.С., Смирнова И.А., Зайденберг А.З. и др.** // Физика твердого тела. 1994. Т. 36. № 1. С. 234–236.
7. **Березкин В.И., Константинов П.П., Холодкевич С.В.** // Физика твердого тела. 1997. Т. 39. № 10. С. 1783–1786.
8. **Берёзкин В.И.** Формирование, строение, свойства замкнутых частиц углерода и структур на их основе. Автореф. дисс. докт. физ.-мат. наук. Новгород. 2009. 33 с.
9. **Зайцев Г.Н., Ковалевский В.В.** // Геология и полезные ископаемые Карелии. 2006. Вып. 9. С. 135–139.
10. **Туполев А.Г., Рожкова Н.Н.** // Геология и полезные ископаемые Карелии. 2008. Вып. 11. С. 249–254.

ПРИМЕНЕНИЕ УГЛЕРОДНЫХ НАНОМАТЕРИАЛОВ ДЛЯ МОДИФИЦИРОВАНИЯ БЕТОНА

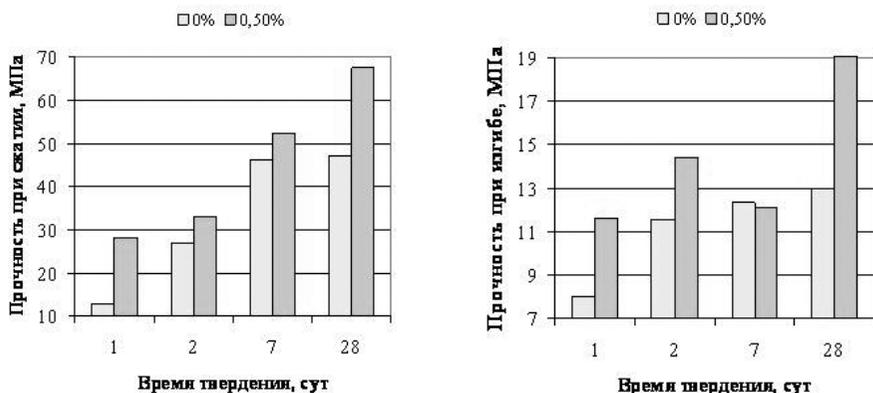
Голубков В.В., Нгуен Хыу Ван, Потапова Е.Н., Раков Э.Г.
ГОУ ВПО «Российский химико-технологический университет
им. Д.И. Менделеева», г. Москва, Россия;
e-mail: eg_rakov@rctu.ru

В литературе описаны попытки применения углеродных нанотрубок (УНТ) и углеродных нановолокон (УНВ) для модифицирования бетона с целью повышения его прочности при растяжении и изгибе, увеличения трещиностойкости, придания ему электропроводности и способности поглощать и рассеивать электромагнитное излучение. Бетон с УНТ проявляет способность к самодиагностике (сигнализирует о развитии в нем трещин) и может служить сенсором нагрузки.

Для введения УНТ использованы несколько способов: смешение цемента с водными дисперсиями УНТ, выращивание УНТ на минеральных компонентах цемента (алюмоферрит; глинозем или кремнегель с добавками металлов) или на цементе, модифицированном солями металлов-катализаторов, и др. (см., например, [1, 2]). Водные дисперсии УНТ получают либо путем химической функционализации УНТ, либо с помощью ПАВ [3]. Добавки вводят в количестве от ~0,02 % до 5,0 % от массы сухого цемента.

Проведенные нами испытания нескольких способов модифицирования бетона введением УНТ и УНВ показали их определенные недостатки (включая относительно высокую цену добавок) и обусловили необходимость поиска и испытания новых углеродных наноматериалов.

Химической обработкой дешевого сырья была создана серия материалов РАНГ, в состав которых входят оксиды графена (графита). Результаты испытаний стандартными методами одного из таких материалов приведены на графиках.



Видно, что при добавке 0,5 % по отношению к массе цемента механические характеристики бетона повышаются более чем на 40 %. Состав РАНГ и количество добавок будут оптимизированы.

ЛИТЕРАТУРА

1. Raki L., Beaudoin J., Alizadeh R. et al. // Materials. 2010. V. 3. P. 918–942.
2. Насибулина Л.И., Мудимела П.Р., Насибулин А.Г. и др. // Вопросы материаловедения. 2010. № 1(61). С. 121–125.
3. Konsta-Gdoutos M.S., Metaxa Z.S., Shah S.P. // Cement Concrete Res. 2010. V. 40. P. 1052–1059.

ИССЛЕДОВАНИЯ РАСПРОСТРАНЕНИЯ УПРУГИХ ВОЛН В МОНОКРИСТАЛЛЕ СИНТЕТИЧЕСКОГО АЛМАЗА

**Гордеев Г.И., Сорокин Б.П., Квашнин Г.М., Теличко А.В.,
Кузнецов М.С.**

ФГБНУ «Технологический институт сверхтвёрдых и новых
углеродных материалов», г. Троицк, Россия;
e-mail: ggordey@yandex.ru, bpsorokin2@rambler.ru, mat-inf@rambler.ru

Крупные природные монокристаллы алмазы хорошего качества весьма редки, имеют большую стоимость и поэтому не могут рассматриваться как значимый источник сырья в таких наукоемких областях, как оптика и электроника. В России в последние 3–4 года ФГБНУ ТИСНУМ освоило производство достаточно крупных образцов синтетических диэлектрических алмазов с линейными размерами до 10 мм воспроизводимого качества. Целью данной работы было измерение скоростей объемных акустических волн (ОАВ), вычисление упругих констант и расчет анизотропии распространения ОАВ в синтетическом алмазе (тип Па, с пониженным содержанием азота).

Для измерений был изготовлен ориентированный с точностью $\pm 5'$ образец монокристалла алмаза с плоскостями $[110]$, $[\bar{1}\bar{1}0]$ и $[001]$, неплоскостностью не хуже ± 100 нм/мм и неплоскопараллельностью противоположных граней не хуже ± 1 мкм/см. Фазовые скорости ОАВ измерялась импульсно-фазовым методом (методом длинного импульса) на установке Ritec Advanced System RAM-5000. Измерения проводились на гармониках кварцевых преобразователей вплоть до 200 МГц. Для создания акустического контакта между образцом и буфером из плавленого кварца использовалась эпоксидная смола. В процессе измерения определялись частоты f_n , при которых отраженные волны оказывались точно в фазе. Фазовая скорость рассчитывалась по формуле:

$$v = \frac{2df_n}{n + \frac{\gamma}{360}}, \quad (1)$$

где d – толщина образца;

n – число полуволн, укладываемых на толщине образца;

γ – угол фазового сдвига (в градусах) акустической волны, отраженной от границы «образец-смазка».

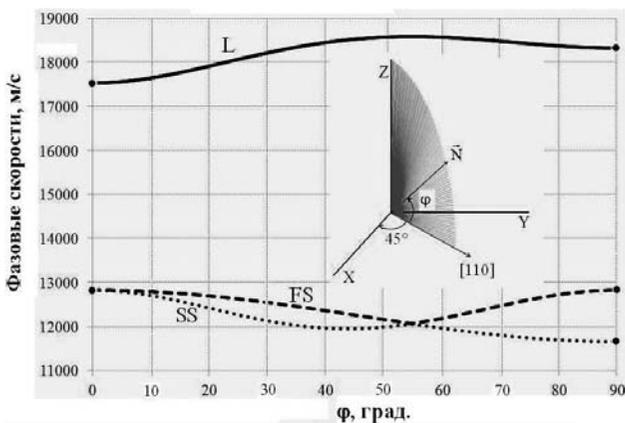
Как было показано в [1], угол γ с ростом частоты уменьшается. При этом увеличивается число полуволн n . В наших экспериментах значение n превышало 60 для продольных и 90 для сдвиговых волн. В итоге поправка $\gamma/360$ к n в знаменателе формулы (1) становится несущественной, а скорость звука асимптотически приближается к скорости звука в бесконечной среде. Измерения на высоких частотах позволяют также минимизировать дисперсионные ошибки, обусловленные дифракционными эффектами, а также пренебречь отражением волн от боковых стенок образца как волновода.

Полученные результаты были использованы для вычисления модулей упругости (таб.) и расчета анизотропии распространения ОАВ в алмазе (рис.). Используются данные по «рентгеновской» плотности алмаза $\rho = 3516$ кг/м³. Фазовая скорость

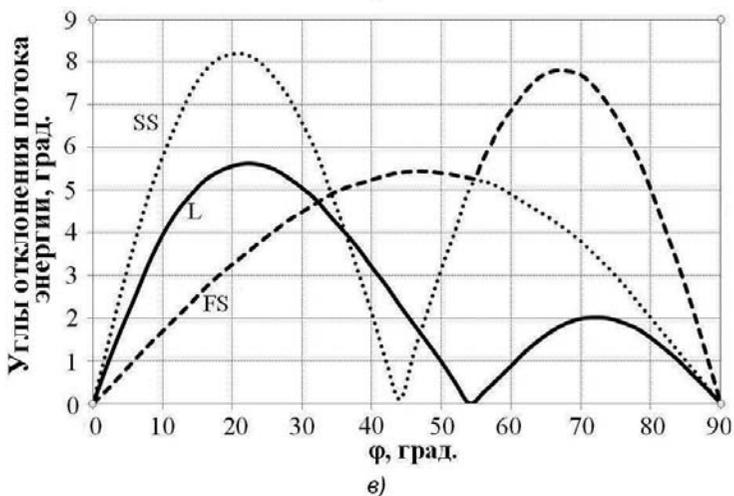
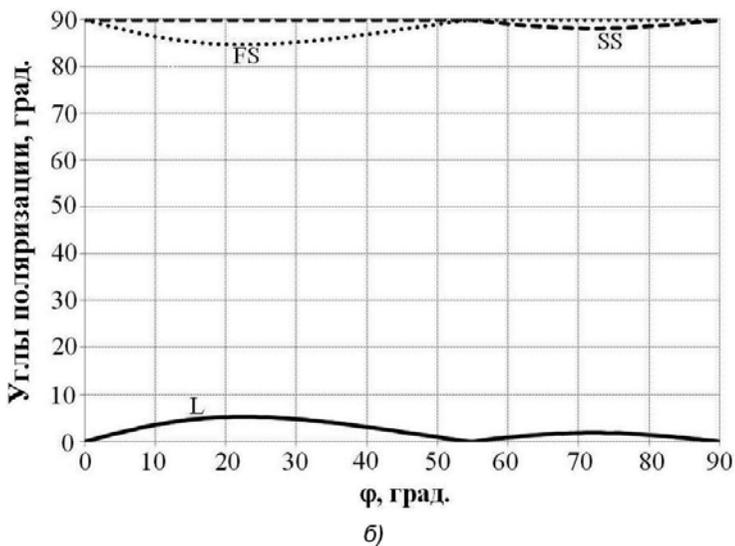
продольной волны в направлении [111] (угол $\varphi \approx 55^\circ$) достигает максимального среди известных для твердых тел значения 18593,6 м/с (рис. а). Из числа известных в кубических кристаллах особенностей распространения ОАВ отметим наличие акустических осей касательного типа в направлениях $\langle 100 \rangle$ и конического типа - в направлениях $\langle 111 \rangle$. На рис. б имеется характерное явление «обмена решениями» для сдвиговых волн при переходе через точку вырождения в направлении [111], при котором векторы смещений поворачиваются на 90° . Пользуясь рис. б и в, можно определить, что в направлениях [100] и [110] реализуются условия распространения «чистых мод» в широком и узком смыслах, однако в направлении акустической оси [111] имеется явление внутренней конической рефракции, при котором энергия сдвиговых волн отклоняется от волновой нормали и распределена по конусу направлений с углом раствора $\sim 5,3^\circ$. Практически интересными являются направления распространения и упругие волны с минимальным отклонением вектора потока энергии от волновой нормали.

Таблица
Скорости объемных упругих волн и модули упругости
 C_{ij} (ГПа) в алмазе ($T_{\text{комн}}$)

Направление распространения ОАВ	Направление смещения ОАВ	Тип волны	ρv^2	Фазовая скорость ОАВ, м/с
[100]	[100]	L	C_{11}	17542
[100]	$\perp(100)$	S	C_{44}	12828
[110]	[110]	L	$\frac{1}{2}(C_{11} + C_{12} + 2C_{44})$	18333
[110]	[001]	S_1	C_{44}	12829
[110]	$[\bar{1}\bar{1}0]$	S_2	$\frac{1}{2}(C_{11} - C_{12})$	11659
C_{11}		C_{12}	C_{44}	
$1081,9 \pm 1,0$		$125,2 \pm 0,8$	$578,6 \pm 0,2$	



а)



L – продольная, *FS* и *SS* – быстрая и медленная сдвиговые волны.
Точками обозначены экспериментальные значения

Рис. Анизотропия параметров распространения ОАВ в плоскости $(\bar{1}\bar{1}0)$ алмаза:
а – фазовые скорости; б – углы поляризации; в – углы отклонения потока энергии

ЛИТЕРАТУРА

1. McSkimin H.J. // J. Acoust. Soc. Am. 1961. V. 33. № 5. P. 606–615.

ХИМИЯ ГРАФЕНА

Губин С.П.

ФГБУН Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН,
г. Москва, Россия, e-mail: gubin@igic.ras.ru

Открытие графена явилось одним из выдающихся достижений последнего времени; этот материал обладает уникальным сочетанием электрических, оптических, тепловых, механических свойств. В то же время с материаловедческой точки зрения однослойный графен – это скорее не материал, а вещество; больше того, это отдельная молекула и, надо сказать, не самая большая из известных. С химической точки зрения однослойный графен – это полимер, причём всего одна молекула полимера с массой около 1 пикограмма.

Для специалиста – материаловеда в первую очередь важно знать, насколько данный материал доступен, как его воспроизводимо получать (нарабатывать) в достаточных количествах, как, какими методами можно надёжно (и просто) характеризовать новый материал и отдельные его партии, насколько воспроизводимы его свойства. Ответы на эти вопросы мы постараемся в той или иной мере осветить в докладе. Открытие комплекса уникальных свойств графена и его возможные применения привели к лавинообразному росту числа работ, посвященных поиску удобного метода получения этого материала в больших количествах, прежде всего однослойного графена хорошего качества. В настоящее время разработаны несколько основных методов получения графена, каждый из которых имеет ряд особенностей как по методу получения, так и по качеству получаемых образцов. В докладе будут рассмотрены современное состояние производства графена.

Идентификация образцов графена является весьма непростой задачей; отдельные чешуйки графена в получаемых продуктах обычно различаются как латеральным размером, так и числом графеновых слоев. Для идентификации графена чаще всего используют КР-спектроскопию и атомно-силовую микроскопию; реже – ПЭМ и другие методы. В докладе будут рассмотрены возможности и ограничения методов идентификации графена.

Реакционная способность графена определяется наличием в нём протяжённой полиароматической π -системы и концевыми координационно ненасыщенными атомами С. Последние обычно связаны с –ОН или (реже) –COОН группами, свойства которых мало отличаются от фенолов и ароматических карбоновых кислот. Легко поляризуемая π -система графена в равной степени активна как по отношению к электрофильным, так и нуклеофильным реагентам. В докладе будут рассмотрены особенности:

- диспергирования графена и оксида графена в растворителях;
- взаимодействие оксида графена с ионами металлов в растворах;
- гидрирование и фторирование графена;
- органическая химия графена

Одно из перспективных направлений модификации свойств графена – иммобилизация металлосодержащих наночастиц на поверхности чешуек графена.

Среди основных направлений практического применения графена наиболее революционной является идея создания полностью углеродной высокоскоростной наноэлектроники, где все элементы (элементная база) будут изготовлены на основе графена и его производных: активные и пассивные элементы, интегральные схемы, теплоотводящие подложки, проводники, полупроводники различных типов, транзисторы, переключатели и т.п. Считается, что дешёвые и гибкие полностью углеродные интегральные схемы на основе графена можно будет производить с помощью интенсивно разрабатываемой в настоящее время нанолитографии и принтерной технологии. В докладе будет кратко освещено современное состояние работ в этом направлении.

ЛИТЕРАТУРА

1. Губин С.П., Ткачев С.В. Графен и родственные наноформы углерода. М.: Либроком. 2011. 104 с.

ПИРОЛИТИЧЕСКИЙ СИНТЕЗ И НЕКОТОРЫЕ ПРИМЕНЕНИЯ ГРАФЕНОВЫХ ОБОЛОЧЕК

Давыдов С.Ю.¹, Абрамова Н.В.², Крюков А.Ю.¹, Нгуен Хыу Ван¹,
Извольский И.М.³, Соколов В.И.², Раков Э.Г.¹

¹ГОУ ВПО «Российский химико-технологический университет
им. Д.И. Менделеева», г. Москва, Россия;

²ФГБУН «Институт элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова
РАН», г. Москва, Россия;

³ООО Глобал СО, г. Москва, Россия;
e-mail: davidoff_s@mail.com

Термическим разложением на воздухе монокристаллов $Mg(OH)_2$, имеющих форму гексагональных пластинок со средним размером сторон шестиугольников ~ 700 нм, получены псевдоморфные поликристаллы MgO , которые сохраняли форму и размер исходных пластинок. При этом удельная поверхность образцов повышалась от 6 до 65 m^2/g . Пиролизом CH_4 на этих поликристаллах синтезирован углеродный наноматериал, также сохраняющий внешнюю форму гексагональных пластинок и представляющий собой агрегаты из двух-трехслойных графеновых оболочек (ГО). Эти оболочки оказались проницаемыми для растворов кислоты. После растворения MgO в разбавленной HCl , промывки и сушки ГО имели удельную поверхность до 1500 m^2/g и удельный объем пор более 3 cm^3/g [1].

Осаждением Pd на ГО из раствора $Pd_2(dba)_3$ [2] в толуоле при 50 °С и перемешивании в течение 30 мин с последующим охлаждением, отделением осадка и промывкой были получены эффективные катализаторы, содержащие 5,2 мас. % Pd . Наночастицы Pd имели округлую форму, размер от 1,5 до 5,5 нм (более 70 % – от 2,0 до 3,0 нм) и были распределены на носителе равномерно. Катализатор использовали для проведения реакции Хека в растворе ДМФА и триэтиламина при 120÷125 °С. Конверсия иодбензола за 2 ч составила 100 %, конверсия бромбензола за 20 ч – 16 %.

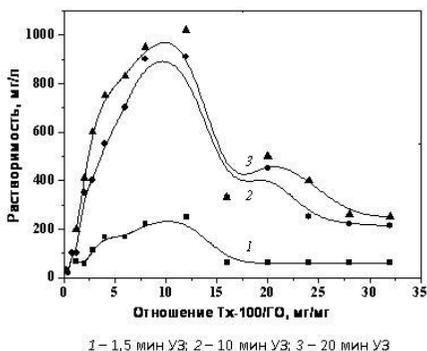


Рис. Влияние длительности озвучивания

Для получения водных дисперсий ГО использовали ПАВ Triton X-100 при ультразвуковом воздействии. Как видно из приведенных на рисунке результатов, при оптимальном отношении ПАВ:ГО (~10) и длительности озвучивания 20 мин «растворимость» ГО превышает 1000 мг/мл. Это позволяет использовать аэрографию для нанесения тонких покрытий из ГО.

Кислотная обработка позволила получить дисперсии функционализированных ГО.

ГО имеют сравнительно высокую электропроводность и могут использоваться в качестве материала электродов.

Описанный пиролитический процесс испытан также для получения сферических ГО и композиционных углеродных наноматериалов.

ЛИТЕРАТУРА

1. Крюков А.Ю. и др. // Неорган. материалы. 2012. Т. 48. С. 297–301.
2. Соколов В.И., Бумагин Н.А., Раков Э.Г. и др. // Российские нанотехнологии. 2008. Т. 3. № 9–10. С. 84–88.

ПОЛИМЕРНЫЕ КОМПОЗИЦИИ, СОДЕРЖАЩИЕ УГЛЕРОДНЫЙ НАНОСТРУКТУРНЫЙ МАТЕРИАЛ

Джатиева Р.Д.¹, Беляева Т.Н.¹, Ткачев А.Г.²

¹ГБУ «Инновационно-технологический центр материаловедения»,
г. Владикавказ, Россия;

²ООО «Тамбовский инновационно-технологический центр
машиностроения», г. Тамбов, Россия;
e-mail: dgarem@mail.ru

Переход от современной микроэлектроники к нанoeлектронике невозможен без разработки новых нанокomпозиционных материалов со специальными свойствами.

Одним из способов получения полимерных материалов с новыми свойствами является введение в полимерную матрицу различных наполнителей – это позволяет в широких пределах регулировать прочностные, химические, теплофизические, электрические, эксплуатационные и другие характеристики получаемых композиционных материалов. В настоящее время большой интерес проявляется к наноразмерным порошкам углерода, кремния, металлов.

Одним из таких материалов, рекомендуемых в качестве наполнителя для термостойких полимеров и других композиционных материалов, является углеродный наноструктурный материал (УНМ) «Таунит», разработанный Тамбовским государственным техническим институтом и Тамбовским инновационно-технологическим центром машиностроения.

УНМ «Таунит» представляет собой одномерные наномасштабные нитевидные образования поликристаллического графита в виде сыпучего порошка (ТУ 1266-001-0269289-2006). Это смесь нановолокон и нанотрубок с наружным диаметром от 10 до 60 нм, длиной от 2 мкм. В ряде публикаций приводятся данные о применении «Таунита» в качестве наполнителя в композитах на основе эпоксидно-диановых смол, ароматического полиамида фенилон С-2, ПЭНД, полиамида 6. Достигнуто улучшение эксплуатационных характеристик исходных полимеров [1–3].

Целью данной работы являлось исследование влияния УНМ «Таунит» на электрические характеристики эпоксидных смол, модифицированных элементоорганическими олигомерами (марка СЭДМ), широко используемых в качестве основы клеев, компаундов и паст для монтажа изделий электронной техники.

УНМ «Таунит» вводили в количествах от 1,0 до 15,0 масс. ч. на 100 масс. ч. полимера.

На рис. 1 и 2 приведены графики зависимости электрических характеристик материала от количества вводимого в полимер наполнителя.

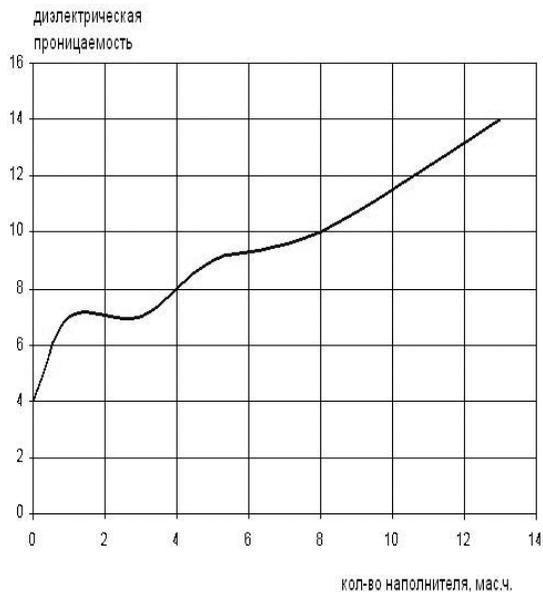


Рис. 1. Зависимость диэлектрической проницаемости композиций от количества УНМ «Таунит»

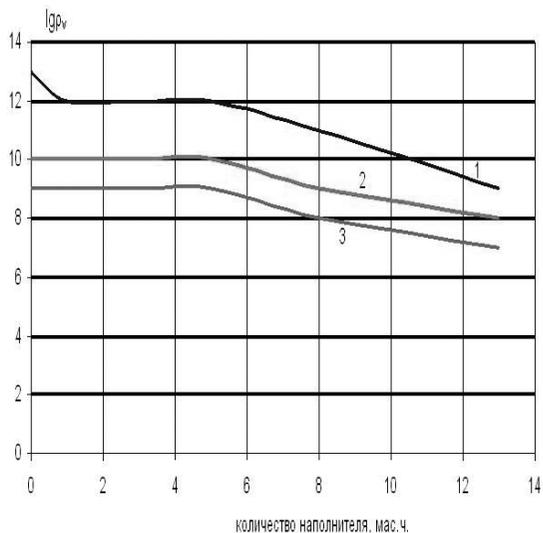


Рис. 2. Зависимость удельного объёмного электрического сопротивления композиций от количества УНМ «Таунит» при температурах, °С: 1 – 20; 2 – 100; 3 – 200

Как видно из рисунка, при введении в полимерную матрицу УНМ «Таунит» величина удельного объёмного электрического сопротивления композиций снижалась с $1 \cdot 10^{13} \div 1 \cdot 10^{14}$ Ом·см до $1 \cdot (10^8 \div 10^7)$ Ом·см. Увеличение содержания «Таунита» в композиции приводило к повышению значений диэлектрической проницаемости с 3÷4 до 14. Таким образом, использование в качестве наполнителя УНМ «Таунит» дает возможность получения полимерного материала со строго определённым значением диэлектрической проницаемости.

Введение его в количестве от 10,0 до 15,0 масс. ч. значительно увеличивало вязкость композиций, снижало их жизнеспособность, ухудшало технологические свойства. Это препятствует использованию их в качестве клеев и герметизирующих материалов, т.к. нанесение материала на поверхность вручную затруднено, тем более сложно применять их при автоматической сборке изделий.

В процессе работы полученные композиции исследовали методом термогравиметрического анализа. Ниже приведены кривые ТГА для двух наиболее технологичных композиций, содержащих 4,5 % и 6 % наполнителя (рис. 3).

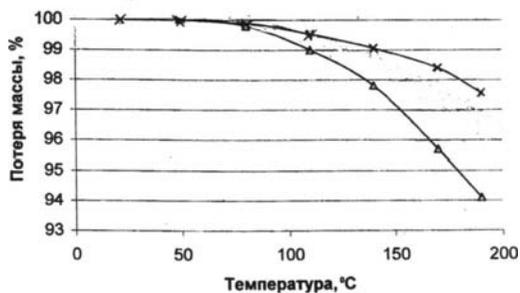


Рис. 3. Термогравиметрические кривые композиций, содержащих УНМ «Таунит» в количестве 4,5 % (Δ) и 6 % (×)

Как следует из полученных данных, до температуры 75 °С в обеих композициях практически не наблюдается потеря массы, затем масса снижается довольно резко, и при температуре 200 °С потери составляют соответственно 6 % и 3,5 %.

Проведенные исследования показали возможность регулирования электрических свойств полимерного связующего путем введения УНМ «Таунит» и получения на его основе материала со строго определенными параметрами.

ЛИТЕРАТУРА

1. Буря А.И., Ткачёв А.Г., Негров В.Л., Казаков М.Е. Патент РФ № 2383569. Полимерная композиция. 2007.
2. Ткачёв А.Г. // Перспективные материалы. 2007. № 3. С. 5–9.
3. Джатиева Р.Д., Ткачёв А.Г., Беляева Т.Н. // Сб. тр. Шестой Межд. научно-практической конф. «Исследование, разработка и применение высоких технологий в промышленности». СПб.: Изд-во СПб ГПУ. 2008. С. 113.

ИСПОЛЬЗОВАНИЕ ЭЛЕКТРОФИЗИЧЕСКИХ МЕТОДОВ ДЛЯ ХАРАКТЕРИСТИКИ МИКРОСТРУКТУРЫ ИСКУССТВЕННОГО ГРАФИТА

Дмитриев А.В.

ФГБОУ ВПО «Челябинский государственный университет»,
г. Челябинск, Россия, e-mail: admirtiev@csu.ru

Для характеристики микроструктуры искусственных графитов используют методы световой микроскопии, рентгеноструктурного анализа результаты исследования явлений переноса. На возможность выявления по результатам измерения величины удельного электрического сопротивления и его температурной зависимости условия контакта кристаллов в углеродных материалах, принимая, что различие поликристаллических и монокристаллических образцов относится к влиянию агрегации кристаллов в поликристалле искусственного графита, указывал В.С. Веселовский [1]. Физические методы исследования широко используются для характеристики текстурированности и размеров кристаллитов в искусственных графитах. На основе измерения интенсивности отраженного потока рентгеновских лучей определяют интегральную ориентационную плотность слоев графита в материале. Размеры областей кристалличности определяют с использованием дифракции рентгеновских лучей по уширению пиков отражения. На основе результатов измерений величин теплопроводности вычисляют размеры блоков мозаики, сравнивая эту характеристику с длиной свободного пробега фононов. Для этого используют также результаты определения температуры наблюдения минимума на температурной зависимости удельного электрического сопротивления. Эти методы применимы для изотропных или близких к ним искусственных графитов, так как в анизотропных материалах размеры блоков мозаики значительно отличаются при исследовании образцов, вырезанных вдоль или перпендикулярно оси текстуры [2]. Поэтому представляет интерес расширение применения физических методов для характеристики параметров микроструктуры искусственных графитов.

Для численного определения текстуры и размеров блоков мозаики в искусственном графите в [3] предложены модельные представления, характеризующие особенности электрического подключения кристаллов в поликристалле. В основу положено выделение трубок электрического тока, сечение которых равно сечению отдельных кристаллов в поликристалле. Электрическое сопротивление материала вдоль трубок тока рассматривается с использованием цепочечной модели проводимости. По этой модели все кристаллы имеют одинаковый размер и подключены в проводящие цепочки, составляющие трубки тока. Число трубок тока равно числу кристаллов в перпендикулярном общему потоку электричества сечении материала. Для трубок тока параметрами являются ориентационная плотность, вид подключения кристаллов и соответственно соотношение омического и контактного электрического сопротивления в электрическом сопротивлении отдельных кристаллов. Эта модель применена для описания проводимости модельной композиции на основе чешуйчатого явнокристаллического графита, при этом различие вычисленных и измеряемых величин характеризует особенности электрического подключения, связанные с агрегацией кристаллов в поликристалле. На основе цепочечной модели получены формулы для вычисления размеров блоков мозаики в кристаллах искусственного графита. Также модель позволяет

характеризовать особенности электрического подключения кристаллов в искусственных графитах на основе нефтяных коксов с различной текстурой в микрообъемах.

По цепочечной модели полагается, что пластинчатое зерно графита в двухмерном случае толщиной H и длиной D , электрически может быть подключено в цепочки по торцам, по одну или по противоположным сторонам оснований с вероятностями p_1 , p_2 и p_3 соответственно. Учтя влияние пористости и текстуры поправочными коэффициентами $S(\varepsilon)$ и K_1 соответственно, для цепочечной модели в [3] получена формула для удельного электрического сопротивления:

$$\rho = K_1 S^{-1}(\varepsilon) [p_1 p_a + p_2 v^{-1} (p_a p_c)^{0,5} + p_3 v^{-1} p_c] \quad (1)$$

где ρ_a и ρ_c – удельные электрические сопротивления вдоль и поперек слоев графита;
 $v = D/H$ – анизотрия кристаллов.

По виду температурной зависимости ρ можно выделить такие области температур, когда либо преобладает вклад от кристаллов, подключенных по противоположным сторонам оснований, либо преобладает омическое сопротивление вдоль слоев. Первый случай соответствует низким температурам со снижающимся ρ при росте температуры, второй случай – возрастанию ρ при увеличении температуры. В переходной области температур измерения преобладает контактное электрическое сопротивление и $\rho \sim (\rho_a \rho_c)^{0,5}$. Переходная область температур находится в интервале от азотной до температуры минимума на температурной зависимости ρ [3]. По соответствию электрофизических свойств искусственного графита вычисленным с использованием цепочечной модели можно судить об ее применимости, и различие относится к особенности агрегации кристаллов графита в поликристалле. Для искусственного графита с аксиальной текстурой вычисленная по цепочечной модели анизотропия ρ приведена на рисунке. При вычислении было принято, что условия подключения кристаллов от их ориентации не зависят, и анизотропия ρ определяется анизотропией величин K_3 , определяемых удлинением проводящих цепочек. На рисунке приведена также анизотропия ρ для модели с постоянной величиной напряженности электрического поля в материале (модель Рейнольдса). При ориентации плоскостей чешуек в направлении аксиальной оси и отсутствия направленной ориентации в противоположном направлении максимальная анизотропия составляет 2,6 для цепочечной модели, и 2,0 для модели Рейнольдса.

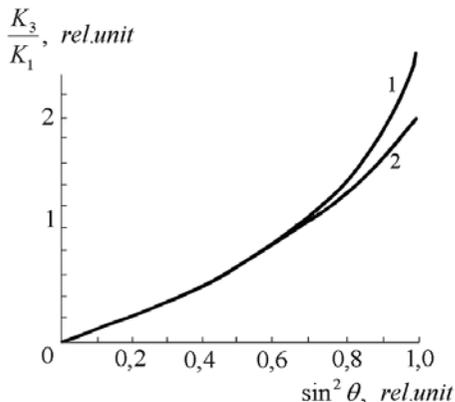


Рис. Расчетная анизотропия коэффициентов текстурированности K_3/K_1 для аксиального поликристалла графита в зависимости от средней величины угла между аксиальной осью и нормалью к плоскостям кристалликов

Для композиции ГР30 на основе природного чешуйчатого графита вычисленная на основе определенной рентгенографическим методом ориентационной плотности анизотропия ρ составляет 2. Экспериментальные значения анизотропии ρ достигают 5, различие, можно полагать, связано с особенностями структуры материала, связанной с агрегацией чешуек в поликристалле.

Условия диссипации электрической энергии использованы для определения размеров блоков мозаики в искусственных графитах. Если обозначить расчетное магнетосопротивление для контакта с «недеформированной» областью стягивания $(\Delta\rho/\rho)_0$, а определенное экспериментально в направлении протекания тока j суммированием магнетосопротивлений при трех взаимно перпендикулярных

ориентациях образца в магнитном поле $(\Delta\rho/\rho) = \sum (\Delta\rho/\rho)_i$, то влияние деформации области стягивания определится через отношение этих величин как $\Phi = (\Delta\rho/\rho)_i / (\Delta\rho/\rho)$, где Φ – поправочный коэффициент на деформацию области стягивания. Выразив $(\Delta\rho/\rho)_i$ через соответствующие магнетосопротивления вдоль и поперек слоев, получим для размеров блоков мозаики l_b выражение:

$$l_b = \left\{ \frac{eH}{m^* v} [\Phi(\Delta\rho/\rho + 1)^2 - 1]^{-0,5} - l_p^{-1} \right\}^{-1} \quad (2)$$

где e – заряд электрона;

m^* – эффективная масса носителей заряда в базисной плоскости;

μ_a – подвижность носителей заряда в базисной плоскости;

v – групповая скорость носителей заряда в базисной плоскости;

l_p – длина свободного пробега при рассеянии носителей заряда на фононах.

В [3] величина Φ вычислена для искусственного графита на основе изотропного кокса КНПС, для азотной и комнатной температур. В таблице приведены размеры блоков мозаики для графита на основе игольчатого кокса, кокса КНПС и модельной композиции на основе природного чешуйчатого графита величина Φ составляет 0,581 и 0,374 при 300 и 80 К. Расчетные значения l_b приведены в таблице.

Таблица

Величины полного магнетосопротивления $\Delta\rho/\rho$ и размеры блоков мозаики l_b , вычисленные для искусственных графитов по формуле (2)

Вид искусственного графита	$\Delta\rho/\rho$		l_b , мкм	l_b , мкм	$\frac{l_b(300\text{ К})}{l_b(80\text{ К})}$
	80 К	300 К	80 К	300 К	
ГР30, поперек оси текстуры	1,4	0,3	1,465	1,9	1,297
ГР30, вдоль оси текстуры	1,5	0,33	2,12	–	–
Композиция на основе игольчатого кокса	0,836	0,2795	0,3834	0,851	2,22
Композиция на основе кокса КНПС	0,33	0,15	0,1263	0,127	1

По данным таблицы при 300 К по величине $\Delta\rho/\rho$ композиции на основе природного графита в два раза больше, чем у композиции на основе кокса КНПС, и более чем в четыре при 80 К. Различие в размерах блоков мозаики у этих материалов превышает порядок, причем для ГР30 при протекании тока вдоль оси текстуры материала расчеты выполнимы только для 80 К. Можно полагать, что различие размеров l_y при различных температурах измерения и с различной направленностью оси текстуры в измеряемом образце определяются способом упаковки кристаллов, и зависят от размеров, вида подключения и сечения пятен электрических контактов. Это учитывается поправочным коэффициентом Φ для деформации области стягивания в формуле (2), так что для текстурированных графитов величину поправочного коэффициента необходимо корректировать. Соответственно величина корректировки будет характеризовать особенности упаковки кристаллов в проводящих цепочках.

Анизотропия ρ для цепочечной модели характеризуется анизотропией коэффициентов K_x , а также согласно формуле (1) зависит от анизотропии $S^{-1}(\epsilon)$ и распределения по видам подключения кристаллов в цепочках. При пакетной агрегации кристаллов как первичных структурных элементов в изотропных графитах образуется неоднородность распределения электрических токов внутри пакетов и между пакетами. Так как кристаллы внутри пакетов подключены параллельно внешним, то они могут быть не связаны в проводящие цепочки или увеличивают их проводящее сечение, что эквивалентно увеличению пористости материала. Направленная ориентация пакетов, являясь вторичной агрегацией, увеличивает проводящее сечение материала и соответственно снижает удельное электрическое сопротивление вдоль ориентации пакетов. Как показано для модельной композиции на основе природного чешуйчатого графита ГР30, эффект направленной ориентации пакетов превышает снижение ρ за счет меньшей извилистости проводящих цепочек. Электрофизические методы дополняют результаты микроструктурных исследований с использованием световой и электронной микроскопии, а также рентгеноструктурного анализа. А такие величины, как размер блоков мозаики и характеристики особенностей структуры, связанные с текстурой материала, другими методами определить достаточно сложно. Особенно ценны электрофизические методы из-за простоты, высокой производительности и точности измерений с представлением результатов в цифровых значениях измеряемых величин.

ЛИТЕРАТУРА

1. **Веселовский В.С.** Угольные и графитные конструкционные материалы. М.: Наука. 1966. 226 с.
2. **Лутков А.И.** Тепловые и электрические свойства углеродных материалов. М.: Металлургия. 1990. 176 с.
3. **Дмитриев А.В.** Научные основы разработки способов снижения удельного электрического сопротивления графитированных электродов. Челябинск: ЧелГПУ. 2005. 198 с.

ПОВЕРХНОСТЬ РАЗРУШЕНИЯ ГРАФИТОВОЙ РУДЫ

Дмитриев А.В., Башарин И.А.

ФГБОУ ВПО «Челябинский государственный университет»,
г. Челябинск, Россия,
e-mail: admirtiev@csu.ru

ВВЕДЕНИЕ

Графитовые руды скрытокристаллических графитов образуют пласты толщиной в десятки метров. Они образованы метаморфизированными антрацитами при прогреве с давлением. Это обуславливает сланцеватость руды и пониженную газо- и водопроницаемость. Большие залежи рудного скрытокристаллического графита имеются в Восточной Сибири и на юге Челябинской области [1, 2]. При добыче и последующем обогащении руда дробится, измельчается и подвергается обогащению. Обычно обогащение связано с измельчением для вскрытия графитовой составляющей, так что переизмельченная минеральная составляющая отсеивается. Но товарный обогащенный графит после переизмельчения также достаточно дисперсен. Это затрудняет его применение в электродной промышленности. Имеются опыты применения кусковой руды после ручного обогащения и измельчения после прогрева в электродной печи графитации. Отмечается низкая анизометрия частиц после доизмельчения в молотковых дробилках, а также расслоение с отделением тонких слоистых частиц [3].

Механическое измельчение связано с усилиями внешнего сдвливания и истирания [4]. При измельчении внешние силы, прилагаемые к поверхности, создают в кусках руды напряжения, превышающие прочность материала. Это вызывает разрушение кусков руды до необходимой дисперсности. В результате разрушения руды, из-за локальности приложения внешних сил, деформируется поверхностный слой кусков и это задает потребительские свойства руды. Также для измельчения руды скрытокристаллического графита возможно использование разрушения разрывом. Этот вид разрушения вызывается внутренним давлением в материале посредством перегрева воды в порах. Критическое давление образуется при использовании прогрева до температуры выше 250 °С. Разрушение разрывом осуществляется при помещении увлажненных кусков руды в нагретую печь. Это создает распределенное критическое давление в поверхностных слоях кусков увлажненной руды скрытокристаллического графита, на глубине, необходимой для препятствия выхода водяного пара. В результате распространения магистральной трещины приповерхностный слой отделяется в виде тонкой пластинки, процесс повторяется до полного разрушения куска руды [5, 6]. Данный вид измельчения не вызывает поверхностных деформаций продуктов разрушения, так как не связан с локализацией напряжений. Нами проведены микроструктурные исследования методами световой и электронной растровой микроскопии поверхности разрушения руд скрытокристаллического графита для характеристики дефектности поверхности разрушения.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Для исследования использовали рудный скрытокристаллический графит Курейского (восточная Сибирь) и Толстовского (юг Челябинской области) месторождений. Для разрушения кусочки руды намачивали до насыщения и в контейнере помещали в нагретый до известной температуры муфель. Через промежуток времени в несколько минут руда прогревалась и с треском разрушалась, прекращение звуковых сигналов свидетельствовало о полном разрушении. Контейнер извлекали из муфеля и после охлаждения полученный порошок фракционировали. Частицы имеют вид тонких пластин. Форма частиц неправильная, края неровные, но значительная анизометрия в плоскости пластин не выделена. Поверхность частиц после разрушения исследовали при помощи растрового электронного микроскопа марки JSM-6460 LV при увеличении $200\div 5500$.

При многочисленных экспериментах по разрушению разрывом выявили, что часть кусков рудного графита Курейского месторождения разрушается разрывом частично, так что часть куски отделяется в виде дисперсных частиц, а часть не разрушается. Особенностью неразрушающейся части руды является цветная, в основном рыжеватая окраска. Поверхность измельченного обычным способом неразрушающегося разрывом Курейского графита исследовали отдельно.

На рис. 1 показан вид поверхности чешуйки Курейского графита.

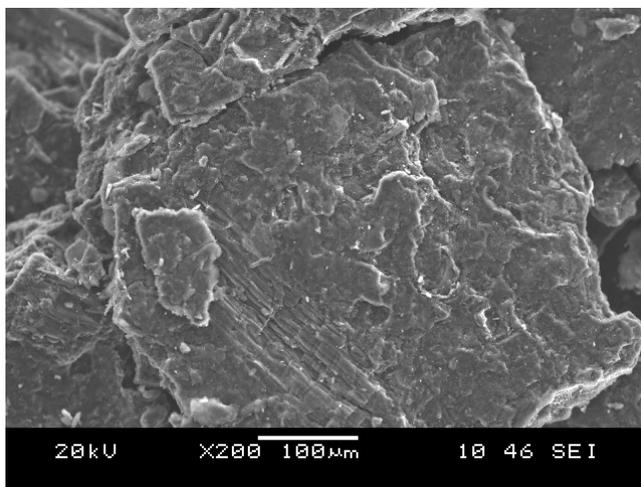


Рис. 1. Чешуйка скрытокристаллического графита, полученная разрушением разрывом

Слоистая структура проявляется в виде ступенек разрушения, размер ступенек приблизительно одинаков. Эти ступеньки на поверхности выделяют слоистую структуру, плотно упакованную в материале (рис. 2). Толщина слоев составляет $2\div 4$ мк.

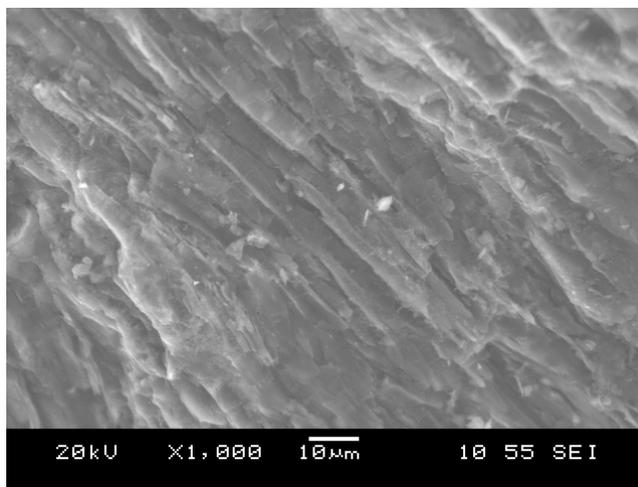


Рис. 2. Слоистая структура на поверхности чешуйки скрытокристаллического графита

При наибольшем увеличении видна слоистая микроструктура слоев. Слои в них параллельны слоистости и образованы тонкими листочками (рис. 3).

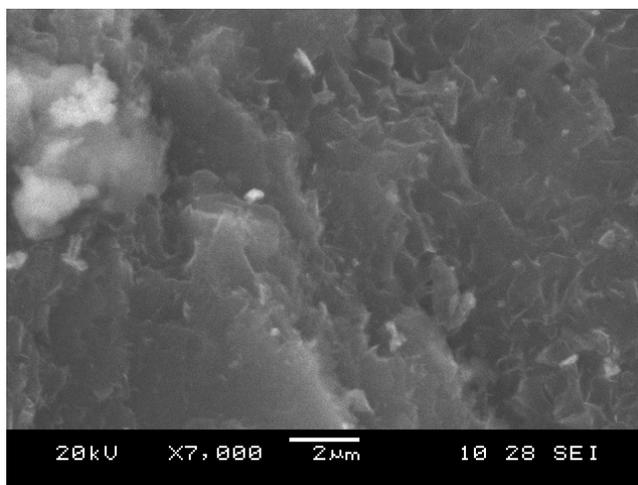


Рис. 3. Слоистая структура поверхности разрушения при большем увеличении

Размеры листочков составляют несколько микрон в длину и в десятки раз меньшую толщину. Внешне тонкие листочки похожи на листочки термографенита, полученного термическим расширением окисленного природного явнокристаллического графита.

Толстовский графит также имеет слоистую структуру, на полученных нами образцах порошка разрушенного разрывом графита видно (рис. 4), что структура частиц слоистая. Слои Толстовского скрытокристаллического графита имеют большую искривленность, чем у Курейского. Также у частиц разрушенного разрывом Толстовского графита форма менее вытянутая, чем у частиц Курейского графита. Внутренняя микроструктура слоев у него состоит из тонких пластинок (рис. 5), но размер листочков при таком же увеличении более крупный, чем у Курейского графита.

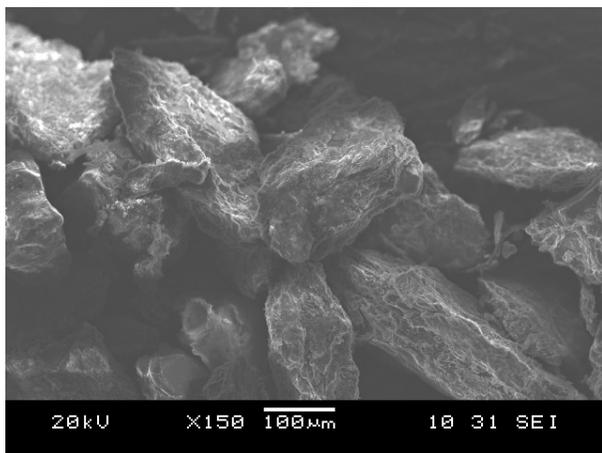


Рис. 4. Поверхность разрушения руды Толстовского скрытокристаллического графита

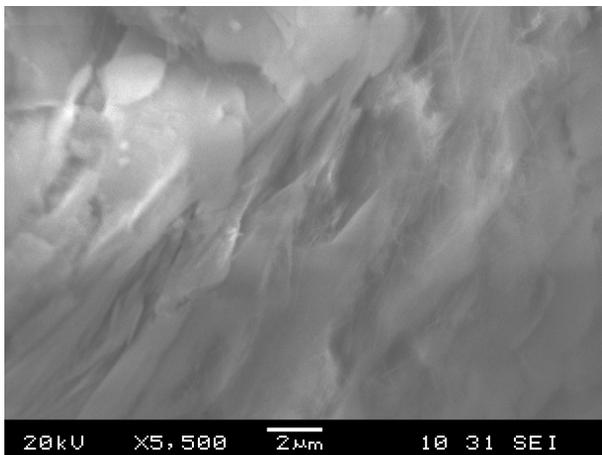


Рис. 5. Поверхность разрушения руды Толстовского скрытокристаллического графита под большим увеличением

Возможно, это связано с тем, что проба Толстовского графита отобрана с поверхностного шурфа. Курейский графит отбирался из промышленной выработки из глубины пласта.

Часть кусков руды Курейского графита не разрушается разрывом. Такая руда тоже имеет слоистую структуру. Слои графита проложены прослойками минеральной составляющей. Эти слои растрескались (рис. 6, 7).

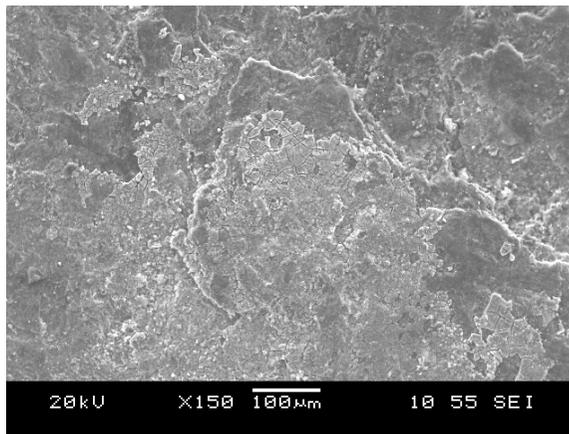


Рис. 6. Поверхность минерализованной руды Курейского графита, не разрушающейся разрывом

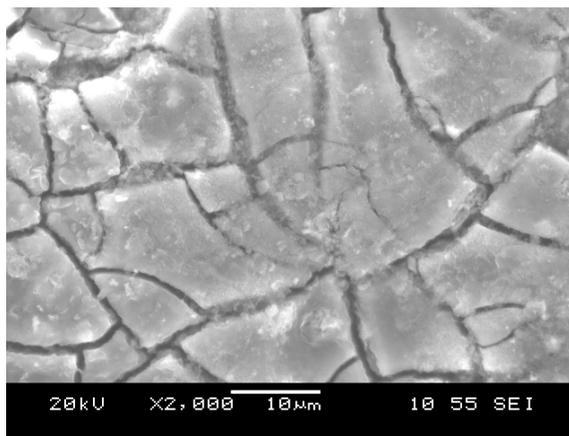


Рис. 7. Система усадочных трещин в минеральной прослойке на поверхности частицы после механического разрушения Курейского графита

Минеральные слои имеют толщину в микроны и поверхность покрыта сетью усадочных трещин, разбивающую прослойку на фрагменты. Сеть трещин образует связанную систему каналов как промежутков между фрагментами, Каналы препятствуют образованию повышенного давления при быстром нагреве, так как пары воды через трещины выходят из объема материала.

Размеры фрагментов на поверхности минеральных прослоек составляют 5÷20 мк. Это больше, чем размеры листочков в слоистой структуре графита. Можно полагать, что растрескивание не вызвано механической связью слоев графита и минеральных прослоек, так как размер фрагментов вдоль и поперек слоя значительно больше, чем продольный размер тонких листочков слоистой структуры руды скрытокристаллического графита. Микронзондовым методом установлено, что минеральная составляющая этих прослоек состоит из магнетита Fe_3O_4 с небольшими добавками фосфора, кремния, кальция и алюминия. Растрескивание минеральных прослоек, по-видимому, связано с усадкой при прогреве в процессе рудообразования.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ И ВЫВОДЫ

Разрушение разрывом позволяет получить из хрупкого скрытокристаллического графита тонкие чешуйки без механических повреждений в виде смятия и расслоения. Микроструктура чешуек слоистая, образована тонкими листочками субмикронной толщины. Кроме того, выделяется более крупная слоистость толщиной в несколько микрон из большого количества плотно упакованных листочков подобных термографиниту. Собственно графитовую структуру имеют тонкие листочки, их агрегация, несмотря на слоистость, не образует продолжения графитовых плоскостей в области контакта отдельных листочков. Сжатие при прогреве образовало слоистость при деструкции исходных органических остатков, но отсутствие пластичности материала сохранило в нем внутреннюю пористость. Соединяющие каналы между порами утоньшены в результате метаморфизма, и это вызывает их пониженную газопроницаемость. Это способствует возрастанию давления перегретого водяного пара при быстром нагреве увлажненной руды скрытокристаллических графитов, разрушению разрывом подвержены графиты различных месторождений, что установлено для Курейского из Восточной Сибири и Толстовского с юга Челябинской области месторождений.

Условия газопроницаемости кусков руды скрытокристаллического графита зависят от минерального состава прослоек. Если минеральные прослойки образованы магнетитом, то в результате растрескивания в них образуются усадочные трещины. Соединение трещин образует сеть газопроницаемых каналов, что препятствует разрушению разрывом.

ЛИТЕРАТУРА

1. Смирнов О.М., Крушенко Г.Г., Щипко М.Л., Махрова Ю.В. // Обогащение руд. 1999. № 1–2. С. 19–22.
2. Челябинская область. Энциклопедия. Челябинск: «Каменный пояс». 2003. Т. 1. С. 935–936.
3. Дмитриева Г.В., Рысс М.А. Опыт применения естественного графита при производстве электродных масс для самоспекающихся электродов // Сб. тр. ЧЭМК. М.: Металлургия. 1975. Вып. 4. С. 203–212.
4. Цыганов А.М., Елисеев Н.И., Гришин И.А. Дробление, измельчение и подготовка сырья к обогащению. Магнитогорск: Изд-во Магнитогорского ГУ. 2006. С. 45.
5. Дмитриев А.В. // Химия твердого топлива. 2010. № 1. С. 39–44.
6. Дмитриев А.В., Башарин И.А., Бочарников В.А. // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 2010. Т. 53. Вып. 7. С. 75–77.

ИССЛЕДОВАНИЕ ЗАКОНОМЕРНОСТЕЙ ПРОЦЕССОВ ФУНКЦИОНАЛИЗАЦИИ И МОДИФИЦИРОВАНИЯ УГЛЕРОДНЫХ НАНОТРУБОК

Дьячкова Т.П., Ткачёв А.Г., Горский С.Ю., Мележик А.В., Аносова И.В.
ФГБОУ ВПО «Тамбовский государственный технический университет»,
г. Тамбов, Россия, e-mail: nanotam@yandex.ru

Углеродные нанотрубки (УНМ) обладают выдающимися физико-механическими, каталитическими, адсорбционными характеристиками и могут использоваться и как армирующий элемент композитов, и как модифицирующая добавка, которая вызывает специфическое структурирование полимеров. Однако поверхность многослойных углеродных нанотрубок изначально химически инертна и гидрофобна, что затрудняет их введение в полярные матрицы, и является причиной явлений агломерации и неэффективности практического использования. Совместимость УНТ с матрицами различной природы может быть достигнута химической функционализацией их поверхности. Одним из примеров ковалентной функционализации служит окисление углеродных нанотрубок, способствующее появлению на их поверхности полярных кислородсодержащих групп (карбоксильных и гидроксильных). Применение окисленных УНТ в составе различных композиционных материалов в ряде случаев показывает высокую эффективность. В частности, предварительная функционализация углеродных нанотрубок способствует их хорошей совместимости с полианилином (ПАНИ), являющимся представителем класса электропроводящих полимеров. Модифицированные полианилином УНТ могут применяться в биосенсорике, медицине, в качестве электродных материалов в химических источниках тока, суперконденсаторах, фотокатализаторах, преобразователях солнечной энергии и т.п.

Целью настоящей работы явилось исследование закономерностей окисления УНТ азотной кислотой и влияния способа предварительной функционализации на свойства модифицированных полианилином углеродных нанотрубок.

В работе использованы углеродные нанотрубки «Таунит» ($d = 20 \div 70$ нм; $l = 2$ μ м; $S_{уд} = 120 \div 130$ м²/г), «Таунит-М» ($d = 8 \div 15$ нм, $l = 2$ μ м; $S_{уд} = 300 \div 320$ м²/г) и «Таунит-МД» ($d = 30 \div 80$ нм, $l = 20$ μ м; $S_{уд} = 180 \div 200$ м²/г), произведенные ООО «Нанотехцентр» (г. Тамбов). Применено два способа окисления углеродных нанотрубок: жидкофазный (кипячение в концентрированной азотной кислоте) и газофазный (выдержка в парах азотной кислоты при 140 °С).

Поверхностные функциональные группы идентифицированы методом ИК-спектроскопии. Проводился термогравиметрический анализ исходных и окисленных УНТ. Количество СООН-групп (ммоль) на единицу массы УНТ определялось титриметрически. Оценивались спектры комбинационного рассеяния (КР) образцов УНТ.

Модифицирование полианилином осуществлялось в ходе окислительной полимеризации анилина (An) под действием персульфата аммония $(NH_4)_2S_2O_8$ (PSA) в присутствии углеродных нанотрубок. Оценивалось массовое содержание полианилина в полученных образцах материалов. Электронные изображения модифицированных полианилином углеродных нанотрубок получали с помощью двухлучевого сканирующего электронного микроскопического комплекса Neon 40, Carl Zeiss.

ИК-спектры исходных и окисленных различными способами УНТ (рис. 1) характеризуются присутствием полос поглощения, обусловленных наличием связей С–Н (2920; 2850 и 1460 см^{-1}), >C=C< (1630 см^{-1}) и О–Н (3450 см^{-1}). Последний пик может быть также объяснен присутствием как гидроксильных групп, образующихся при окислении нанотрубок, так и адсорбированной на поверхности материала воды. Маловыраженная полоса поглощения, соответствующая колебанию связей С=О в карбоксиле (1740 см^{-1}) появляется на ИК-спектре УНТ, окисленных кипячением в азотной кислоте. А для материала, окисленного в парах азотной кислоты, этот пик становится выраженным. Таким образом, на основании данных ИК-спектроскопии обработка углеродных нанотрубок в парах азотной кислоты способствует более глубокому окислению и появлению большего количества карбоксильных групп, чем при кипячении в концентрированной HNO_3 .

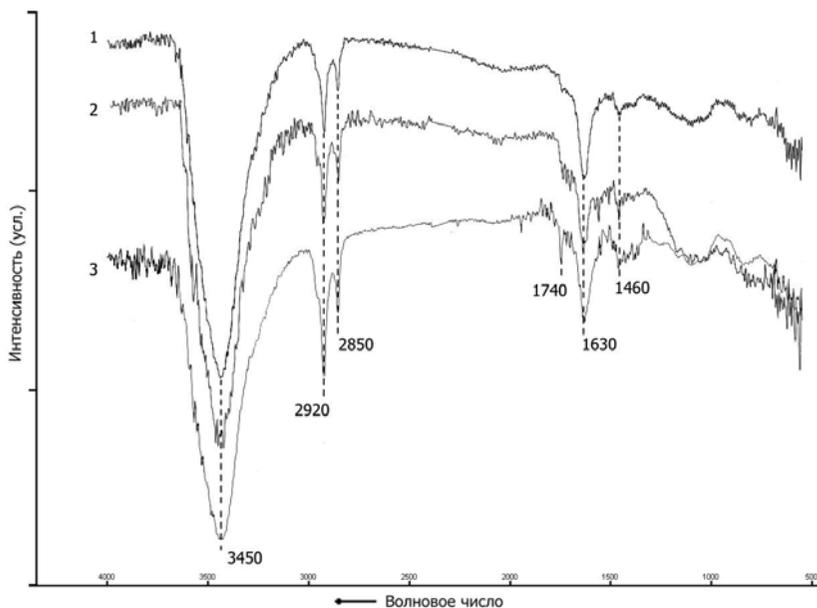


Рис. 1. ИК-спектры исходных (1), окисленных кипячением в концентрированной азотной кислоте (2) и в ее парах (3) углеродных нанотрубок «Таунит-МД»

Характер термогравиметрических кривых функционализированных материалов заметно отличается от ТГ-кривой неокисленных образцов (рис. 2). Участок потери массы материалов в температурном интервале до 150 $^{\circ}\text{C}$ связан с испарением адсорбированной воды. Второй – со 150 $^{\circ}$ до 350 $^{\circ}$ – соответствует декарбоксилации функционализированных УНТ. Потери массы материала при температурах от 350 $^{\circ}\text{C}$ до 500 $^{\circ}\text{C}$ могут быть объяснены отщеплением гидроксильных групп. И, наконец, при температурах выше 500 $^{\circ}\text{C}$ происходит окисление самого углерода. Тепловой эффект окисления углерода по данным ДСК тем ниже, чем больше степень его функционализации кислородсодержащими

группами. Таким образом, ТГ-анализ также указывает на более высокую степень функционализации УНТ при газофазном окислении.

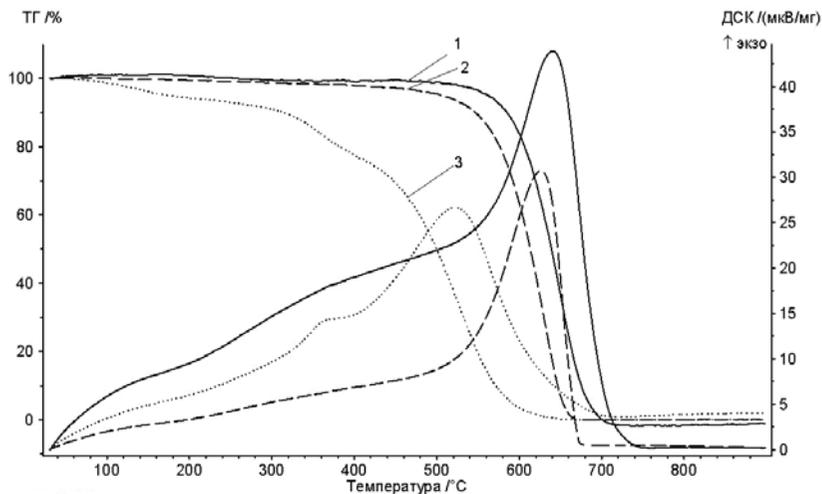
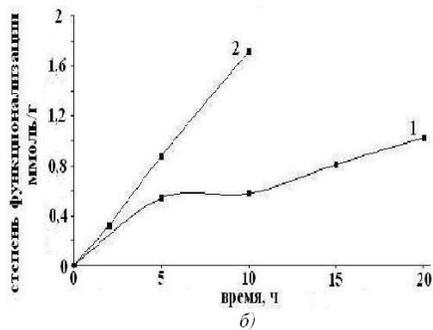
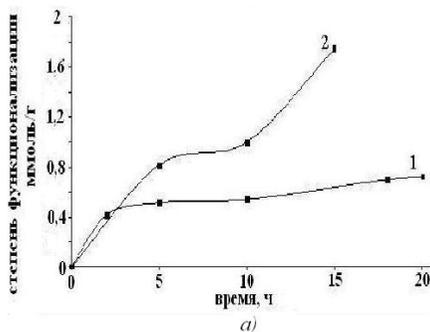


Рис. 2. ТГ- и ДСК-кривые исходных УНТ «Таунит-МД» (1), окисленных кипячением в концентрированной азотной кислоте (2) и в парах HNO_3 (3)

Это подтверждается и данными титриметрии анализа. Количество COOH -групп на поверхности материалов «Таунит», «Таунит-М» и «Таунит-МД», окисленных в газовой фазе выше, чем при жидкофазном окислении азотной кислотой при одинаковой продолжительности процессов (рис. 3). С увеличением времени разность степеней функционализации УНТ карбоксильными группами при разных способах окисления становится все более выраженной.



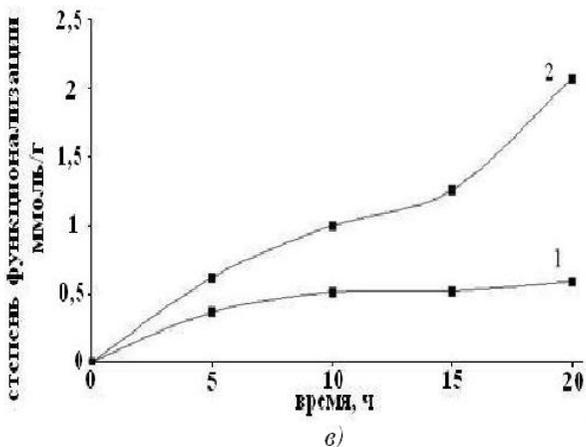


Рис. 3. Изменение степени функционализации карбоксильными группами УНТ «Таунит» (а), «Таунит-М» (б) и «Таунит-МД» (в) во времени при жидкофазном (1) и газофазном (2) окислении азотной кислотой

При кипячении в азотной кислоте УНТ «Таунит» (рис. 3а) и «Таунит-МД» (рис. 3в) степень функционализации карбоксильными группами во времени стремится к некоторому предельному значению. Средний диаметр УНТ «Таунит-МД» и «Таунит» примерно одинаков, но у этих наноматериалов различная форма графеновых слоев. «Таунит-МД» состоит из цилиндрических углеродных нанотрубок, поверхность которых малодфектна. А именно дефекты поверхности, состоящие из выступающих атомов углерода в состоянии sp^3 -гибридизации, являются более реакционноспособными центрами при функционализации. Поэтому из рассматриваемых материалов «Таунит-МД» имеет наименьшие значения степеней карбоксилирования. Концентрация СООН-групп на поверхности «Таунита» несколько выше, т.к. его графеновые слои имеют коническую форму. Атомы углерода в состоянии sp^3 -гибридизации, которые находятся на концах графеновых слоев конических нанотрубок, в более значительной степени подвержены окислению, чем sp^2 -гибридизованные атомы углерода на поверхности цилиндрических нанотрубок.

Степень функционализации «Таунита-М» (рис. 3б) при одинаковой продолжительности обработки несколько выше, чем у «Таунита» и «Таунита-МД». «Таунит-М» – цилиндрические трубки, но их диаметр в несколько раз меньше, чем у отдельных УНТ «Таунит-МД», а удельная поверхность – выше. При одинаковом соотношении числа карбоксильных групп к общему числу атомов углерода наружного слоя нанотрубок, степень функционализации УНТ «Таунит-М», выраженная в ммоль на 1 г материала, окажется выше, чем «Таунита-МД», потому что у последнего большее число слоев углеродных атомов. При этом окислению подвергается преимущественно поверхностный слой, а остальные остаются нетронутыми. Более высокая степень карбоксилирования «Таунита-М» по сравнению с «Таунитом» объясняется как меньшим числом слоев углеродных атомов, так и более высокой удельной поверхностью.

Для «Таунита-М» свойственен и иной характер изменения степени функционализации с увеличением времени кипячения в азотной кислоте. В течение

первых 5 ч происходит резкий рост концентрации карбоксильных групп. В следующие 5 ч степень карбоксилирования увеличивается весьма незначительно, но, достигнув некоторого значения, начинает резко возрастать в последующие 10 ч, не проявляя тенденции к выходу на предельный показатель. Возможно, это связано тем, что в силу специфичности материала, разрушение его поверхностных слоев происходит легче, чем у «Таунита-МД». После насыщения карбоксильными группами наружных слоев нанотрубок начинается их разрушение, после чего происходит окисление и деструкция следующих – подповерхностных слоев.

При газофазном окислении при равном времени обработки наибольшую степень функционализации также показывают УНТ «Таунит-М». Причем во времени концентрация поверхностных групп для этого материала растет резко, не показывая каких-либо предельных значений. Видимо, происходит быстрое окисление поверхностного слоя, который затем начинает разрушаться, и окислению подвергаются нижележащие слои. На разрушение УНТ «Таунит-М» при окислении в парах азотной кислоты косвенно указывает уменьшение массы материалы при длительном процессе. Следовательно, для «Таунита-М» подходит лишь кратковременный процесс обработки парами азотной кислоты, позволяющий достичь высокой степени функционализации.

Степень карбоксилирования «Таунита-МД» при обработке парами HNO_3 растет медленнее. На кривой 2 рис. 3в можно выделить три участка: быстрое увеличение концентрации поверхностных групп (до 10 ч обработки), замедление процесса (10÷15 ч обработки) и, наконец, резкий рост (после 15 ч). Аналогичные участки прослеживаются и на кривой 2 рис. 3а для «Таунита»: быстрый рост наблюдается до 5 ч, с 5 до 10 ч – замедление процесса, после 10 ч – снова резкий рост. Такой вид кривых для «Таунита» и «Таунита-МД», видимо, обусловлен большей устойчивостью поверхностных слоев к разрушению. Задержка роста степени функционализации наблюдается при насыщении поверхностного слоя, а последующий резкий рост связан с его разрушением. По полученным данным, поверхность материала «Таунит-МД» наиболее устойчива к разрушению под действием газообразного окислителя.

Можно предложить несколько причин более эффективного протекания газофазного окисления УНТ. С одной стороны, при жидкофазном процессе пришивка карбоксильных групп происходит только по местам первоначальных дефектов углеродных нанотрубок. Кроме того, как уже отмечалось выше, в жидкости «Таунит-М» и «Таунит-МД» образуются агломераты, из-за чего с окислителем контактирует только поверхность гранулы, а внутренняя ее часть функционализации не подвергается. При газофазном процессе трубки не агломерируют. Вся их поверхность доступна для функционализации, поэтому и степень ее выше. Свое влияние может оказать и температурный фактор. Поскольку жидкофазный процесс протекает примерно при 90÷110 °С, а газофазный – при 140 °С. Более высокая глубина превращения может достигаться за счет более высокой температуры. И, наконец, УНТ всегда содержат остатки катализатора, в частности, переходных металлов. При распределении трубок в жидкой кислоте переходные металлы переходят в растворимые нитраты, которые будут находиться в ходе процесса в растворенном состоянии в низкой концентрации. В газофазном процессе частицы переходных металлов остаются на поверхности нанотрубок. В парах азотной кислоты также могут образовываться нитраты, но они при температуре процесса тут же разлагаются и образуют нелетучие оксиды. Возможно даже установление равновесия «нитрат переходного металла \leftrightarrow оксид переходного металла». Благодаря этому частицы переходных металлов могут даже

мигрировать по поверхности нанотрубок. В то же время известно, что они являются катализаторами процессов окисления. Следовательно, за счет их присутствия и миграции по поверхности возможна пришивка карбоксильных групп не только на местах первоначальных дефектов.

Оценить степень дефектности поверхностных слоев углеродных нанотрубок позволяют спектры комбинационного рассеяния (КР). Как правило, в спектрах КР для УНТ (рис. 4) наблюдается две основные полосы: G ($1250\div 1450\text{ см}^{-1}$), которая характеризует упорядоченную составляющую углеродной фазы, и D ($1500\div 1600\text{ см}^{-1}$), обусловленную двойным резонансным рамановским эффектом, характеризующую дефекты в графитовых слоях. Соотношения интенсивностей линий D/G, позволяющее оценить количество дефектов, для неокисленных образцов «Таунита», «Таунита-М» и «Таунита-МД» составляют 0,917; 0,791 и 0,451 соответственно. После 10-часового окисления в жидкой азотной кислоте эти показатели становятся равны 0,688; 0,760 и 0,670, а после такой же по продолжительности обработки в парах азотной кислоты – соответственно 0,670; 0,640 и 0,595. Таким образом, оптимальное по времени окисление УНТ «Таунит» и «Таунит-М» способствует удалению остаточной аморфной фазы и «залечиванию» дефектов. Окисление «Таунита-МД», напротив, способствует появлению дефектов. Однако газофазное окисление оказывается более щадящим по отношению к поверхности углеродных нанотрубок.

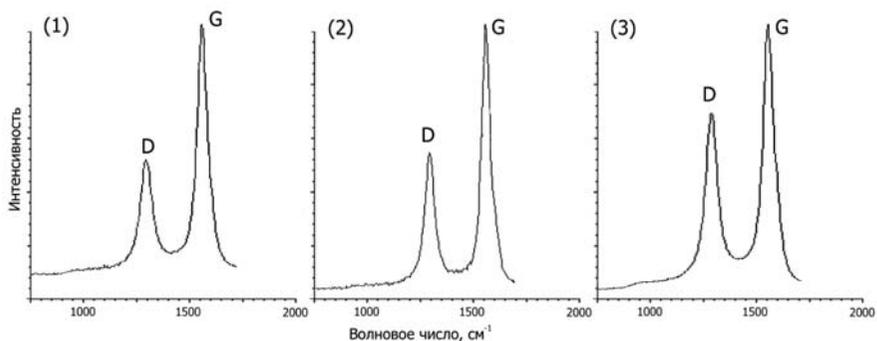


Рис. 4. Спектры комбинационного рассеяния углеродных нанотрубок «Таунит-МД»: (1) – без предварительной обработки; (2) – окисленных в парах азотной кислоты; (3) – окисленных кипячением в азотной кислоте в течение 10 ч

Однако в ходе процесса газофазного окисления соотношение D/G на спектрах КР может изменяться (рис. 5). Так, поверхностные слои углеродных атомов материала «Таунит-М» в течение первых 5 ч окисления упорядочиваются. Однако затем степень дефектности начинает возрастать – сначала медленно, а затем быстро. Таким образом, предположения, сделанные при рассмотрении кривых изменения степени карбоксилирования УНТ во времени, находят свое подтверждение при оценке данных спектроскопии КР.

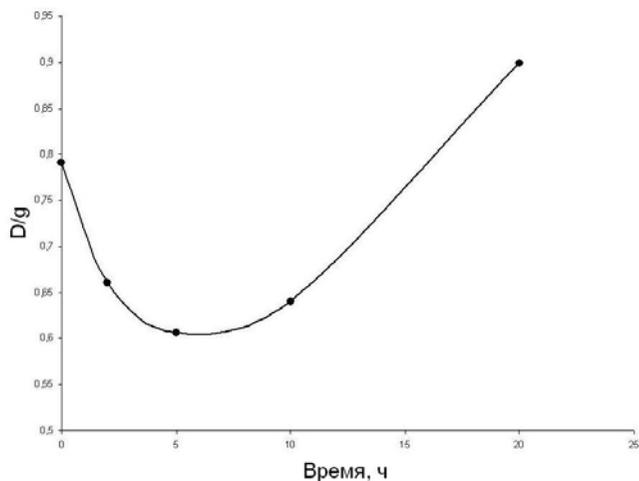


Рис. 5. Изменение соотношения мод D/G спектров комбинационного рассеяния УНТ «Таунит-М» в ходе окисления в парах азотной кислоты

Таким образом, длительное окисление в газовой фазе позволяет получать материал с высокой степенью функционализации, но является причиной деструктивного разрушения поверхностных слоев углеродных атомов. Поэтому необходимо выбирать оптимальное время процесса.

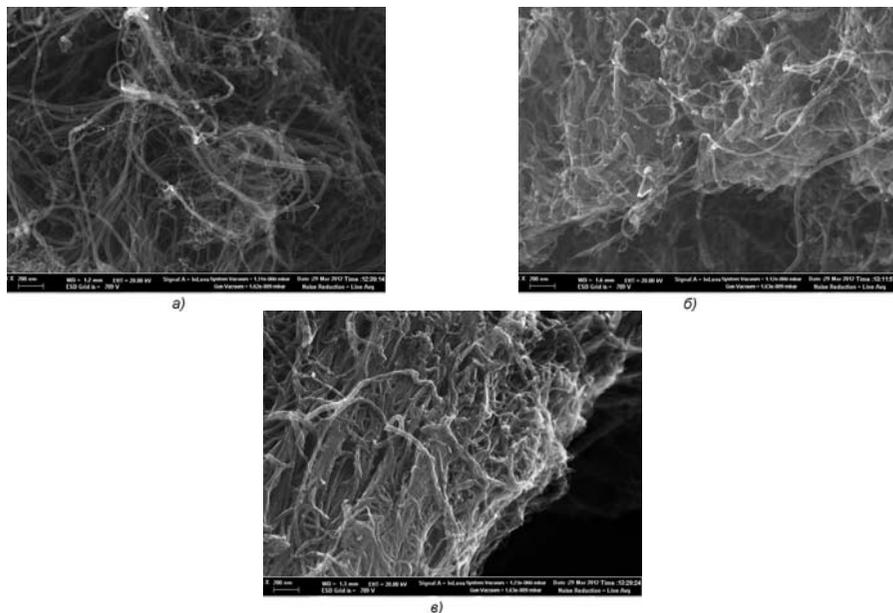
Как указывалось ранее, исходные и функционализированные различными способами УНТ в последствии модифицировали полианилином. В присутствии углеродных нанотрубок эффективность протекания окислительной полимеризации анилина значительно увеличивается (таблица). Карбоксильные группы на поверхности УНТ способствуют протеканию реакции. Причем, на УНТ, окисленных в парах азотной кислоты и имеющих большую степень функционализации, чем обработанные в концентрированной HNO_3 , выход полианилина выше. По визуальным наблюдениям (по интенсивности окраски ацетонового фильтрата при промывке композитов на основе модифицированных полианилином трубок) доля растворимых в ацетоне олигомеров также снижается при оптимальном соотношении реагентов на стадии окислительной полимеризации. При промывке ацетоном композита полианилина с окисленными в парах азотной кислоты УНТ окрашивания фильтрата практически не наблюдалось.

Таблица
Выход полианилина (в % от теоретического) в реакциях окислительной полимеризации

Темплат	Мольное соотношение PrSA:PAAn	
	1,25:1	2,5:1
–	77,4	58,1
«Таунит-МД»	83,5	62,3
«Таунит-МД», окисленный концентрированной азотной кислотой	87,3	68,7
«Таунит-МД», окисленный в парах азотной кислоты	92,6	70,9

Наблюдаемое увеличение выхода высокомолекулярного полианилина на поверхности функционализированных УНТ объясняется тем, что карбоксильные группы являются дополнительными центрами хемосорбции мономеров. При этом взаимодействие анилина с карбоксилированными нанотрубками происходит не только за счет взаимодействия л-системы УНТ с молекулами анилина, но также и благодаря возникновению водородных связей между NH_2 - и COOH -группами.

Анализ SEM-изображений (рис. 6а) показывает, что модифицирование полианилином исходных нефункционализированных нанотрубок приводит к получению материала с неравномерным распределением ПАНИ на поверхности УНТ. А на отдельных трубках полианилиновое покрытие практически отсутствует. На поверхности УНТ, окисленных кипячением в концентрированной азотной кислоте формируется более массивный слой полианилина (рис. 6б). Наилучшим по качеству и равномерности является полианилиновое покрытие на поверхности углеродных нанотрубок, окисленных в парах азотной кислоты (рис. 6в).



а)

б)

в)

а – нефункционализированных;

б – окисленных кипячением в концентрированной азотной кислоте;

в – окисленных в парах азотной кислоты

Рис. 6. SEM-изображения модифицированных полианилином УНТ «Таунит-МД»

Таким образом, в результате проведенных исследований найдены оптимальные условия окисления поверхности углеродных нанотрубок, позволяющие получать материалы с заданной степенью функционализации при сохранении структуры поверхностного слоя углеродных атомов. Определен способ предварительной подготовки УНТ для последующего модифицирования полианилином.

ИССЛЕДОВАНИЕ ФИЗИКО-МЕХАНИЧЕСКИХ СВОЙСТВ НАНОСТРУКТУРНЫХ КОМПОЗИЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ СИСТЕМЫ АЛЮМИНИЙ-НАНОУГЛЕРОД

**Евдокимов И.А.¹, Бланк В.Д.², Пивоваров Г.И.², Ваганов В.Е.¹,
Решетняк В.В.¹, Перфилов С.А.², Кириченко А.Н.², Аксененков В.В.²,
Баграмов Р.Х.², Татьянин Е.В.²**

¹ФГБОУ ВПО «Владимирский государственный университет
им. А.Г. и Н.Г. Столетовых», г. Владимир, Россия;

ФГБНУ «Технологический институт сверхтвёрдых и новых углеродных
материалов», г. Троицк, Россия; e-mail: ivan_911@vlsu.ru

ВВЕДЕНИЕ

Наноструктурирование рассматривается в качестве одного из наиболее перспективных путей повышения физико-механических свойств конструкционных и функциональных материалов. Известно, что свойства наноструктурных композиционных материалов (НКМ) в значительной степени определяются как свойствами самих наночастиц, так и особенностями их взаимодействия [1, 2]. Одним из быстро развивающихся в настоящее время направлений является создание новых НКМ с металлической матрицей, упрочненных различными углеродными наноструктурами (УНС) [3, 4].

В задачу настоящей работы входило получение и исследование свойств НКМ на основе алюминия, упрочненных фуллеренами, углеродными нанотрубками, онионами, графеноподобными структурами и наноалмазами.

МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

Для получения НКМ системы алюминий-наноуглерод в качестве матрицы использовали технически чистый алюминий марки АД0. В качестве второй фазы использовали фуллерит C_{60} , многостенные углеродные нанотрубки (УНТ), ультрадисперсные наноалмазы (УДА), онионы (OLC) и чешуйчатый графит Завальевского месторождения. Механоактивационную (МА) обработку исходных материалов осуществляли в планетарной мельнице АГО-2У при соотношении массы мельящих тел к массе загружаемых компонентов 20:1, времени обработки 40 мин при частоте вращения центрального вала 900 об/мин. Чтобы исключить загрязнение обрабатываемых материалов кислородом и парами воды, все операции с порошками проводили в заполненном аргоном перчаточном боксе BRAUN 7042 при чистоте газа не хуже 0,1 ppm.

Рентгеновские дифрактограммы порошков снимали на дифрактометре ARL X'TRA (Thermo Electron Corporation), Cu K α -излучение. Исследования методом высокоразрешающей электронной микроскопии (ВРЭМ) проводили на установке JEM-2010 при ускоряющем напряжении 200 кВ. Спектры комбинационного рассеяния света, были получены на установке с микроскопической приставкой на базе спектрометра TRIAX 552 (Jobin Yvon) и детектора CCD Spec-10, 2КВUV (2048x512) (Princeton Instruments), с системой отрезающих фильтров для подавления возбуждающих лазерных линий. Источником

возбуждающего света служат лазеры STABILITE 2017. Спектральное разрешение 1 см^{-1} , лазерное возбуждение спектра 514 нм, пространственное разрешение 2 мкм.

Механоактивированные порошки спекали в камерах типа «поршень – цилиндр» под давлением $\approx 0,8 \text{ ГПа}$, при температуре $280 \div 300 \text{ }^\circ\text{C}$ и времени изотермической выдержки 5 мин. Плотность компактных образцов определяли методом гидростатического взвешивания, микротвердость измеряли на приборе ПМТ-3 по ГОСТ 9450-76. Предел прочности при сжатии определяли для образцов диаметром 5,0 мм и высотой $6 \div 7 \text{ мм}$ на универсальной разрывной машине Instron 5982.

Квантово-химические исследования проведены методом Кона-Шема [7] с использованием обменно-корреляционного функционала плотности ВЗЛР [8] и программного пакета PC GAMESS [9].

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Режимы механической активации порошков (частота вращения водила и время) подбирались экспериментальным путем из условия обеспечения необходимой степени измельчения и деструкции УНС не более чем на $3 \div 5 \%$.

При МА с увеличением времени обработки размеры ОКР уменьшаются от исходного значения $250 \div 350 \text{ нм}$ до $40 \div 70 \text{ нм}$, причем наиболее интенсивнее снижение ОКР происходит за первые 20 мин (рис. 1). Скорость измельчения алюминия увеличивается при повышении концентрации УНС, однако характер зависимости ОКР для различных углеродных наноструктур от времени обработки одинаков и не имеет индивидуальных особенностей.

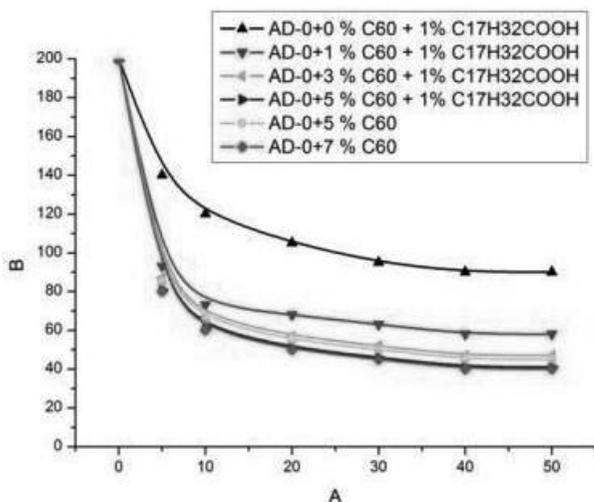


Рис. 1 (Вкладка: стр. III, рис. 14).

Зависимость размера ОКР от времени механоактивации, концентрации УНС и наличия размольного агента для НКМ АД0 + C₆₀

Высокая степень агрегирования металлических порошков является одной из особенностей метода МА [2]. В связи с высокой пластичностью матричного сплава АД0

получить смеси с малым (до 4 вес. %) содержанием УНС практически невозможно. Для предотвращения агрегирования пластичных порошков в качестве размольного агента применяли стеариновую кислоту. Согласно [6, 10, 11] в процессе МА стеариновая кислота покрывает тонким слоем частицы металла и препятствует рекристаллизации и холодному свариванию металлических частиц.

Применение стеариновой кислоты дало возможность снизить размеры ОКР на 15÷20 % и уменьшить размеры агрегатов на 20÷30 % по сравнению с образцами без размольного агента (таблица).

Таблица

Зависимость размера ОКР после МА, от типа и концентрации УНС и размольного агента (р.а.)

Тип УНС	Концентрация УНС, масс. %					
	0 + 1 % р.а.	1 + 1 % р.а.	3 + 1 % р.а.	5 + 1 % р.а.	5	7
Al + C ₆₀	90	58	46	41	44	40
Al + УНТ	90	72	65	59	64	61
Al + УДА	90	76	64	58	–	67
Al + OLC	90	72	55	51	67	53
Al + Графит	90	75	64	58	76	59

Представленные в таблице данные демонстрируют динамику изменения ОКР в зависимости от концентрации УНС. При введении одного процента УНС наблюдается уменьшение ОКР до 50 %. При дальнейшем увеличении концентрации УНС на 1 %, уменьшение ОКР происходит в среднем на 5 %. Данная зависимость прослеживается вплоть до концентрации в 12÷15 %, после чего увеличение концентрации УНС либо не влияет на размер ОКР, либо ведет к его увеличению. Как видно из представленных в таблице результатов, наибольшее влияние на уменьшение размера ОКР оказывает фуллерен C₆₀.

При механической активации и спекании часть УНС претерпевает деструкцию. Уцелевшие УНС и образовавшиеся частицы – графеноподобные структуры, бесструктурный углерод, части сфер (осколки C₆₀) и т.д. образуют оболочки вокруг наночастиц алюминиевой матрицы (рис. 2), которые являются своеобразным барьером, препятствующим холодному свариванию и рекристаллизации металлических наночастиц.

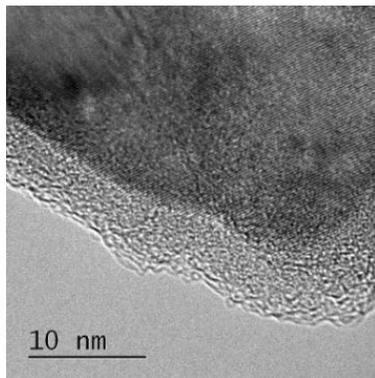


Рис. 2. Оболочка из углерода вокруг частицы алюминия

По данным спектрального анализа полученные порошки состоят из нескольких фаз – чистого алюминия, металлоуглеродных кластеров, аморфного углерода, оксида и карбида алюминия. Следовательно, в результате механической активации происходит как частичная деструкция УНС, так и их взаимодействие с матрицей, сопровождающееся образованием новых фаз.

После механической активации на спектрах КРС наблюдаются как рефлексы от исходных УНС, так и слабые пики в карбидной области. Согласно работам [12, 13] появление этих пиков вызвано образованием новых связей алюминия с УНС.

Проведены квантово-химические оценки взаимодействия атома алюминия с УНС и их фрагментами. На примере фуллерена C_{60} показана возможность образования ковалентных полярных π -связей за счет перекрытия валентных $2p$ орбиталей атомов углерода с $3p$ орбиталью атома алюминия. Равновесной конфигурации структуры $Al-C_{60}$ соответствует состояние, в котором атом Al образует связи с двумя атомами углерода (рис. 3). Образование связи сопровождается перераспределением электронной плотности от менее электроотрицательного атома алюминия (электроотрицательность 1,6) к более электроотрицательным атомам углерода (электроотрицательность 2,6). Эффективные заряды атомов углерода, участвующих в образовании связи, равны, и составляют около $-0,2 e$, в то время как эффективный заряд атома алюминия $0,4 e$.

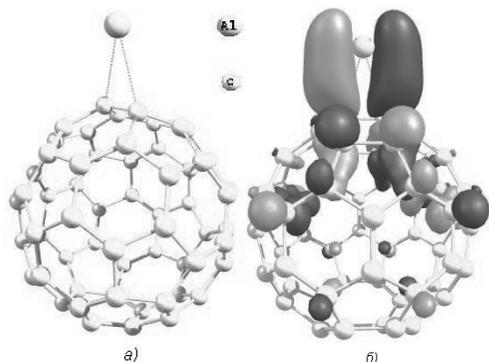


Рис. 3 (Вкладка: стр. III, рис. 1).
Модель структуры
комплекса $Al-C_{60}$:
равновесная конфигурация (а);
визуализация НОМО (б)

На основании анализа данных спектроскопии комбинационного рассеяния и калориметрии можно сделать выводы о механической и термической стабильности различных УНС в процессе МА: наиболее стабильными являются УДА и графит, который измельчается до графеноподобных структур состоящих из нескольких графеновых слоев. Далее в ряду стабильности располагаются УНТ, OLC и фуллерен C_{60} . Такое поведение УНТ и онионов можно объяснить многослойным строением данных объектов, что позволяет сохранять их исходный вид даже при деструкции нескольких внешних слоев, а наименее стойкими оказались фуллерены C_{60} [14, 15].

Методом КРС стеариновой кислоты в порошках НКМ после МА не обнаружено. Данные ПЭМ (рис. 4) показывают повышенное содержание кислорода и углерода в образцах, содержащих размольный агент. Возможно стеариновая кислота или претерпела деструкцию до элементарных кислорода, водорода и углерода, или превратилась в стеараты.

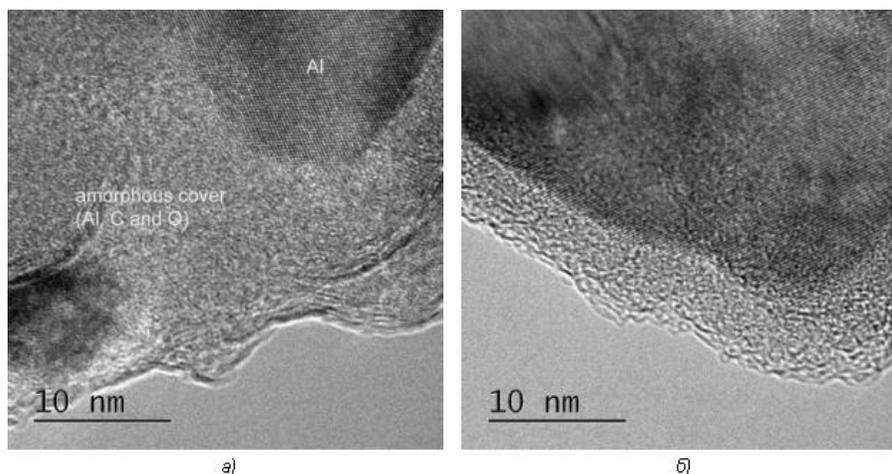


Рис. 4. ПЭМ изображение оболочки:
с размольным агентом (а);
без размольного агента (б)

Физико-механические, химические, структурные и другие характеристики применяемых в данной работе УНС обуславливают их индивидуальный вклад в конечные физико-механические свойства [16].

При механических испытаниях характер кривых деформирования полученных образцов НКМ разных составов практически идентичен и кривые не показывают аномальных отклонений. Относительная деформация при испытаниях на сжатие превышала 15%.

На рис. 5 приведены значения условного предела текучести для материалов системы алюминий-нанотуглерод с содержанием УНС в количестве 5 вес. %.

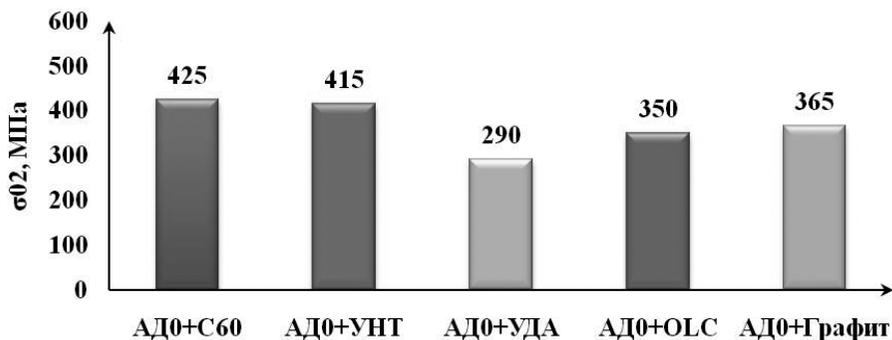


Рис. 5. Условный предел текучести наноструктурных композиционных материалов системы алюминий-наноуглерод содержащих 5 вес. % углеродных наноструктур

На рис. 6 представлены значения условного предела текучести тех же материалов, но с меньшим ОКР (см. таблицу) и при наличии размольного агента.

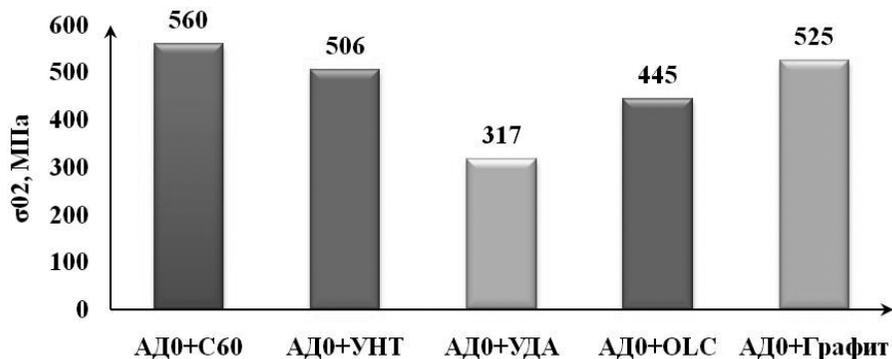


Рис. 6. Предел текучести наноструктурных композиционных материалов системы алюминий-наноуглерод содержащих 5 % УНС и 1 % размольного агента

Наиболее высокое значение предела текучести получено для НКМ алюминий-фуллерен C₆₀. Частично различие значений условного предела текучести НКМ алюминий-наноуглерод можно объяснить разными значениями ОКР (эффект Холла-Петча), а частично – взаимодействием матрицы и УНС с образованием новых фаз (металлоуглеродных комплексов, карбидов, оксидов и др.).

ВЫВОДЫ

Наибольшее влияние на повышение условного предела текучести НКМ оказывает фуллерен, далее следуют чешуйчатый графит, углеродные нанотрубки, онионы и ультрадисперсные наноалмазы.

При выбранных условиях механической активации чешуйчатый графит измельчается до наноразмерного состояния и представляет собой кластеры, состоящие из 7÷10 графеновых слоев.

Методом квантово-химического моделирования показано, что атомы алюминия и углеродные наноструктуры образуют металлоуглеродные комплексы с прочными ковалентными связями.

В процессе механической активации часть углеродных наноструктур претерпевает деструкцию.

Использование стеариновой кислоты в качестве размольного агента при механической активации позволяет уменьшить размер ОКР на 15÷20 %, а размеры агрегатов на 20÷30 %.

ЛИТЕРАТУРА

1. **Гусев И.А.** Нанокристаллические материалы: методы получения и свойства. Екатеринбург: УрО РАН. 1998. 198 с.
2. **Аввакумов Е.Г.** Механические методы активации химических процессов. Новосибирск: Наука. 1986. 305 с.
3. **Аксененков В.В., Баграмов Р.Х., Бланк В.Д. и др.** // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 2010. Т. 53. Вып. 10. С. 49–59.
4. **Корженевский А.П., Куис Д.В., Ойченко В.М. и др.** // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 2010. Т. 53. Вып. 10. С. 90–100.
5. **Евдокимов И.А., Панфилов А.В., Ваганов В.Е., Панфилов А.А.** Изотропные алюмоматричные композиты с наноуглеродными материалами // Тез. докл. Шестой Межд. конф. «Углерод: фундаментальные проблемы науки, материаловедение, технология», 28-30 октября 2009. Троицк: ТИСНУМ. 2009. С. 123.
6. **Kohn W., Sham L.J.** // Phys. Rev. 1965. V. 140. № 4A. P. A1133–A1138.
7. **Becke A.D.** // J. Chem. Phys. 1993. V. 98. № 7. P. 5648 (<http://dx.doi.org/10.1063/1.464913>).
8. **Granovsky A.A.** URL <http://classic.chem.msu.su>.
9. **Kleiner S., Bertocco F., Khalid F.A., Beffort O.** // Materials Chemistry and Physics. 2005. V. 89. № 2–3. P. 362–366.
10. **Saberi Y., Zebarjad S.M., Akbari G.H.** // Powder Metallurgy 2009. V. 52. № 1. P. 61.
11. **Zhang Y.F., Lu L., Yap S.M.** // Journal of Materials Processing Technology. 1999. V. 89–90. P. 260–265.
12. **Maxwell A.J., Brühwiler P.A., Andersson S. et al.** // Phys. Rev. B. 1995. V. 52. № 8. P. R5546–R5549.
13. **Popov M., Medvedev V., Blank V. et al.** // J. Appl. Phys. 2010. V. 108. № 9. P. 094317.
14. **Stengel M., De Vita A., Baldereschi A.** // Phys. Rev. Lett. 2003. V. 91. № 16. P. 166101.
15. **Maxwell A.J., Brühwiler P.A., Arvanitis D. et al.** // Phys. Rev. B. 1998. V. 57. № 12. P. R7312–R7326.
16. **Прохоров В.М., Бланк В.Д., Пивоваров Г.И., Соловьева Л.Ф.** Получение наноструктурированных сплавов алюминий – фуллерен и исследование их механических свойств // Сб. тр. Межд. конф. «Новые перспективные материалы и технологии их получения (НПМ) – 2004», 20-23 сентября 2004. Волгоград: ВолгГТУ. 2004. С. 124–126.

КОМПОЗИЦИОННЫЙ АДСОРБЕНТ НА ОСНОВЕ УГЛЕРОДНОГО ВОЛОКНА

Евтухова Т.Е., Романенков В.Е., Петюшик Е.Е.

Белорусский национальный технический университет, г. Минск, Беларусь;
e-mail: pet88@bk.ru

Для аккумуляции низко- и средне потенциального тепла перспективными являются процессы адсорбции-десорбции паров воды, метилового спирта и других адсорбатов различными пористыми адсорбентами, а также реакции гидратации-дегидратации неорганических солей [1]. Структура адсорбентов [2] имеет принципиальное значение для эффективности теплообменных процессов. Плотность укладки зерен должна обеспечить доступность всей поверхности адсорбента потокам пара и теплоты, а для обеспечения переноса пара в любом микрообъеме адсорбента необходима система связанных транспортных пор.

Авторы [3] методом гидратационного твердения композиции углеродный волокнистый материал (УВМ) Бусофит (ТУ РБ 00204056-108-95, ПО «Химволокно», г. Светлогорск) – пигментная алюминиевая пудра ПАП-2 получили механически прочный объемный композиционный адсорбент: ткань мелко нарезали, просеивали через сито 100 мкм, смешивали с пигментной пудрой, смесь загружали в разъемную многоступенчатую форму из коррозионно-стойкой стали и подвергали гидротермальной обработке при температуре 100 °С в течение 1,5÷2 ч. С помощью методов СЭМ и адсорбции азота изучали его структуру и свойства, исследовали также особенности структуры композита и механическую прочность.

В процессе гидратационного твердения смеси на поверхности углеродного волокна формируется покрытие различной морфологии (рис. 1): в виде отдельных частиц и в виде сплошной плёнки, наблюдаются отдельные крупные частицы (длиной 1÷2 мкм) вещества покрытия, а также поверхность волокна без покрытия. Сплошное покрытие, также как и поверхность самого волокна, состоит из частиц – микроблоков. Оно отличается от исходного волокна более крупными размерами микроблоков (100÷200 нм), и тем, что они расположены хаотично, не упорядочены вдоль оси волокна. Кроме этого, гидроксид алюминия кристаллизуется на волокне УВМ и в виде отдельных частиц размерами до 2 мкм. Ранее [4] было установлено, что наночастицы гидроксида алюминия представляют собой агломераты более мелких частиц с характерным размером не более 10 нм предположительно аморфного строения. Между наночастицами гидроксида алюминия также формируются поры. Таким образом, система пор в модифицированном гидроксидом алюминия УВМ Бусофит имеет структуру двойного сита. Сверху его составляют поры в пленке гидроксида алюминия, ниже поры в самом волокне.

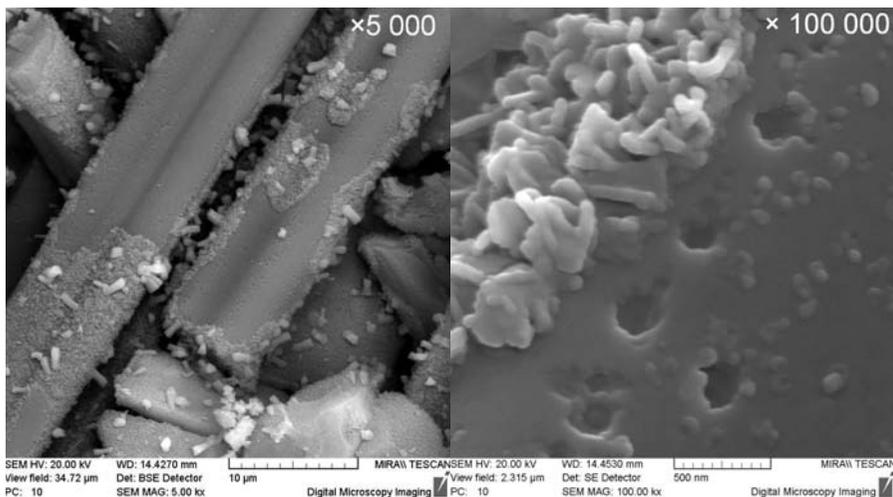


Рис. 1. СЭМ-фото УВМ, модифицированного наночастицами гидроксида алюминия

Наличие гистерезиса на изотерме адсорбции-десорбции азота (рис. 2) обусловлено капиллярной конденсацией в мезопорах. На кривой распределения пор по размерам два максимума: менее выраженный (~4,5 нм) относится к мезопористой структуре нанокерамики, существенно более интенсивный (<4 нм) относится к микропористой структуре УВМ.

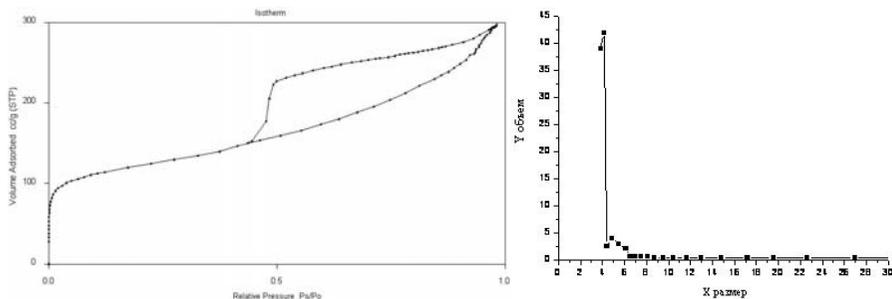


Рис. 2. Изотерма адсорбции-десорбции азота и распределение пор по размерам в композиционном материале состава УВМ Бусофит + ПАП-2 (50/50 мас. %)

На основании результатов адсорбционно-структурных исследований пористой нанокерамики (ПНК) и композита ПНК/УВМ рассчитана сорбционная емкость УВМ (таблица).

Таблица

Текстурные свойства композиционного углеродно-керамического материала ПНК/УВМ и его компонентов

Состав	Удельная поверхность, S_w , м ² /г	Объем микро- и мезопор, V , см ³ /г	Диаметр мезопор, d , нм
ПНК Al(OH) ₃	86	0,07	4,5
ПНК/УВМ	449,95	0,4582	4,5
УВМ	1445,88 (расчет)	0,4062 (расчет)	<4

Механизм формирования блочных адсорбентов на основе УВМ Бусофит может быть представлен так:

1) генерация в раствор ионов алюмината $Al(OH)_4^-$ в процессе электрохимического растворения дисперсного алюминия;

2) формирование раствора электролита, где растворяющийся алюминий является анодом, а УВМ-катодом;

3) перенос ионов алюмината к катоду при установившейся в растворе разности потенциалов и возрастании рН;

4) сорбция молекул гидроксида алюминия в виде тонкого слоя на поверхности волокон и модификация УВМ;

5) массовая кристаллизация наночастиц байерита на модифицированной поверхности УВМ;

6) формирование пористого слоя байерита на поверхности волокон УВМ;

7) формирование фазовых контактов между покрытым слоем байерита УВМ и твердеющим дисперсным алюминием.

Материал имеет высокую для своего класса механическую прочность, а метод гидратационного твердения позволяет формировать фазовые контакты между адсорбентом и алюминиевым корпусом теплопередающего устройства, обеспечивая хороший тепловой контакт.

ЛИТЕРАТУРА

1. **Levitskij E.A., Aristov Yu.I., Tokarev M.M., Parmon V.N.** // Solar Energy Materials and Solar Cells. 1996. V. 44. P.219–235.
2. **Аристов Ю.И.** Термохимическое запасание энергии: новые методы и материалы. Дис. ... д.х.н. Новосибирск: ИК СО РАН. 2003. 375 с.
3. **Романенков В.Е., Петюшик Е.Е., Пинчук Т.И. и др.** Композиционный проницаемый адсорбент на основе углеродного волокна // Материалы 4-го межд. Симпозиума «Пористые проницаемые материалы: технологии и изделия на их основе», 27-28 октября 2011. Мн.: ГНУ ИПМ. 2011. С. 349–359.
4. **Ратько А.И., Романенков В.Е., Болотникова Е.В., Крупенькина Ж.В.** Влияние термической дегидратации байерита на адсорбционно-структурные свойства и механическую прочность пористого композита Al/Al₂O₃ // Доклады НАНБ. Химия. 2003. Т. 47. № 5. С. 62–65.

РЕНТГЕНОВСКАЯ ТРУБКА С АВТОКАТОДОМ ИЗ НАНОСТРУКТУРИРОВАННЫХ УГЛЕРОДНЫХ МАТЕРИАЛОВ

Ерошкин П.А.¹, Романько В.А.², Шешин Е.П.¹

¹ФГАОУ ВПО «Московский физико-технический институт»
(государственный университет), г. Долгопрудный, Россия;

²ФГУП «Научно-исследовательский институт вакуумной техники
им. С.А. Векшинского», г. Москва, Россия;
e-mail: eroshkin.pavel@gmail.com

Благодаря последним исследованиям рентгеновской оптики появилась возможность уменьшить интенсивность источников рентгеновского излучения, использующихся в медицине и промышленности, по меньшей мере, на два порядка, получая при этом те же результаты. В связи с этим необходимо новое поколение компактных маломощных микрофокусных рентгеновских трубок. Путем замены термокатода автоэмиссионным катодом возможно как раз добиться уменьшения размеров рентгеновского источника, а так же потребляемой им мощности [1]. Поэтому в последнее время активно ведутся исследования углеродных волокон и углеродных нанотрубок, как вероятных источников электронов в миниатюрных рентгеновских трубках.

Классификация основных современных методов изготовления автокатодов из двух больших классов углеродных материалов (рис.) рассмотрена в статье [1]. Первый – это материал промышленного производства, а второй – это непосредственно сформированные автокатодные структуры. Также кратко изложены особенности конкретных методов изготовления автокатодов.



Рис. Классификация основных методов изготовления автокатодов из углеродных материалов

В работе [2] рассматривается влияние параметров источника электронов на характеристики рентгеновской трубки в зависимости от различных типов автоэмиссионных катодов, а так же дается сравнение с термокатадами.

В связи с этим предлагается использовать вместо термокатода один или несколько острых автоэмиссионных катодов. Однако следует учитывать, что при появлении искрового разряда внутри рентгеновской трубки будет происходить необратимое разрушение острия эмиттера. Поэтому в качестве вероятных материалов

для автокатодов было решено использовать углеродные волокна [3], как наиболее стабильные и способные к самовосстановлению.

ЛИТЕРАТУРА

1. **Купряшкин А.С., Шешин Е.П., Шука А.А.** // Нано- и микросистемная техника. 2005. № 3. С. 26–32.
2. **Knapp W., Schleussner D., Bjeoumikhov S., Wolff H., Langhoff R.** X-ray sources with carbon field emitter cathodes // Vacuum Electron Sources Conference. IVESC. 2004. P. 309–311.
3. **Knapp W., Schleussner D.** // J. Vac. Sci. Technol. B. 2003. V. 21. № 1. P. 557–561.

ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССА ОСАЖДЕНИЯ КОМПОЗИЦИОННЫХ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИХ ПОКРЫТИЙ С ДИСПЕРСНОЙ УГЛЕРОДНОЙ ФАЗОЙ

Ершова Т.В.¹, Юдина Т.Ф.¹, Строгая Г.М.¹, Бейлина Н.Ю.²,
Ваганов В.Е.³

¹ГОУВПО «Ивановский государственный химико-технологический университет», г. Иваново, Россия;

²ОАО «НИИГрафит», г. Москва, Россия;

³ФГБОУ ВПО «Владимирский государственный университет им. А.Г. и Н.Г. Столетовых», г. Владимир, Россия; e-mail: yudina@isuct.ru

Создание композиционных электрохимических покрытий (КЭП) является одним из актуальных направлений современной гальванотехники.

Углеродные материалы представляют существенный интерес в качестве дисперсной фазы КЭП. Среди них выделяются графит и его производные.

Известно [1], что введение фуллеренов – наноразмерных частиц – в металлическую матрицу позволяет получать новые конструкционные материалы. Включение частиц данного материала в покрытия позволяет значительно улучшить их износостойкость и коррозионную стойкость.

Аналогичное изменение свойств осадков наблюдается, согласно литературным данным, при получении композиционных покрытий на основе никеля, свинца и др., с включениями твердых наноразмерных частиц. Эти покрытия можно рекомендовать к использованию в приборостроении, машиностроении, подшипниковой промышленности, при изготовлении металлорежущего инструмента, пресс-форм, а также для восстановления изношенных деталей машин и механизмов. Одним из определяющих критериев применения КЭП в выше перечисленных областях техники является их повышенная износостойкость и микротвёрдость.

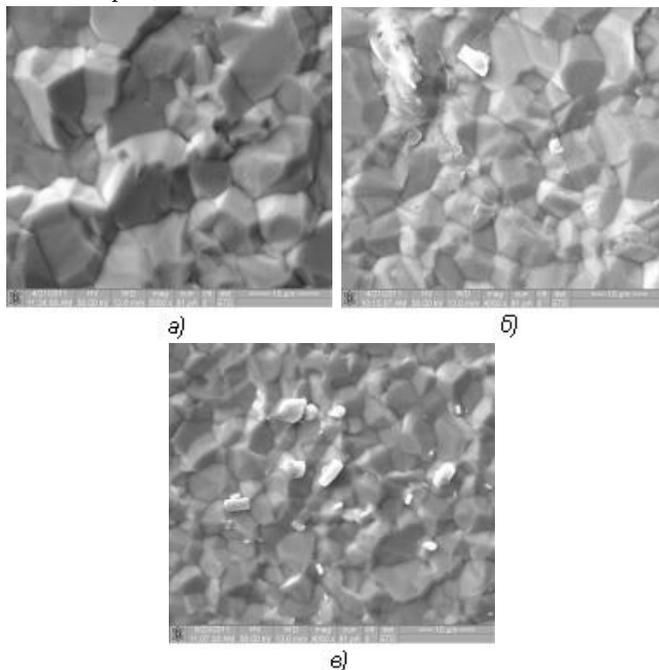
Нами исследована возможность получения высококачественного композиционного электрохимического покрытия с включением в качестве твердой фазы нанотрубок. В качестве металлической матрицы использовали оловянное покрытие, как обладающее невысокой твердостью. На примере этого покрытия легче всего проследить результаты изменения твердости осадка при введении в его структуру твердой фазы.

Нанотрубки вводили в электролит в трех видах: сухие необработанные УНТ (сУНТ), водную суспензию УНТ (вУНТ), и модифицированные УНТ (мУНТ). Суспензию нанотрубок готовили ультразвуковой обработкой в неионогенном ПАВ – Афу-10. Модифицирование нанотрубок проводили для снижения возможности коагуляции частиц и поддержания их в электролите во взвешенном состоянии, при этом изменяется состав поверхностных функциональных групп и, соответственно, потенциал и заряд поверхности частиц.

Модифицирование УНТ проводили в течение 30 мин в растворе состава: УНТ – 1 г, азотосодержащий восстановитель – 0,4 г, азотосодержащий окислитель – 0,4 г, H_2SO_4 конц 5 мл по методике, представленной в [2].

На поляризацию при осаждении олова оказывают влияние свойства нанотрубок и способ их введения в электролит. Поляризация увеличивается в ряду: сУНТ < мУНТ < вУНТ. В этом же направлении улучшается внешний вид композиционных покрытий.

Изучение структуры покрытий с помощью растрового электронного микроскопа Quanta 3D показало, что при повышении содержания нанотрубок в растворе, осадки становятся более мелкокристаллическими. Особенно ярко это выражено при использовании вУНТ (рис.).



а) покрытие без УНТ $\times 4\ 000$; б) покрытие из раствора, содержащего 0,3 г/л вУНТ $\times 4\ 000$; в) покрытие из раствора, содержащего 0,6 г/л вУНТ $\times 4\ 000$

Рис. Изменение структуры осадка с увеличением концентрации УНТ в электролите

С изменением структуры покрытий меняются и их физико-механические характеристики.

Добавки УНТ снижают пористость КЭП, от которой значительным образом зависит коррозионная стойкость системы «основа-покрытие», и повышают твердость. УНТ повышают твердость КЭП в ряду: вУНТ < сУНТ < мУНТ. Наиболее существенное увеличение твердости покрытий (в 2 раза) наблюдается при введении в электролит 0,1 г/л мУНТ.

ЛИТЕРАТУРА

1. **Целуйкин В.Н.** Электролитическое осаждение композиционных покрытий на основе никеля и меди: кинетические закономерности и свойства осадков. Автореф. дис. ... д.т.н. Саратов. 2009. 40 с.
2. **Ершова Т.В., Скурихин А.А., Юдина Т.Ф.** // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 2008. Т. 51. Вып. 10. С. 87–89.

ИССЛЕДОВАНИЯ ХАРАКТЕРИСТИК ИЗЛУЧЕНИЯ АВТОЭМИССИОННЫХ ЛАМП С АВТОКАТОДАМИ ИЗ НАНОСТРУКТУРИРОВАННОГО УГЛЕРОДНОГО МАТЕРИАЛА

Ехменина И.В., Шешин Е.П.

ФГАОУ ВПО «Московский физико-технический институт»
(государственный университет), г. Долгопрудный, Россия,
e-mail: ehmenina@mail.ru

В настоящее время идут интенсивные исследования в области создания плоских энергосберегающих и одновременно эффективных источников излучения [1, 2] на основе автокатодов.

К наиболее привлекательным свойствам рассматриваемых катодолюминесцентных источников излучения следует отнести их высокую экологичность, широкий диапазон рабочих температур, высокую устойчивость к механическим вибрациям и колебаниям напряжения в сети, низкую инерционность (время «электрического» включения катода не превышает 10^{-8} с), широчайший диапазон цветности и высокую долговечность. Благодаря применению автокатаода источник света не имеет греющихся частей.

Весьма перспективными областями применения катодолюминесцентных источников света являются: реклама, освещение на транспорте (здесь определяющие параметры – устойчивость к вибрациям, экологичность), светофоры (по своим эксплуатационным параметрам они не будут сильно отличаться от получающих сейчас все большее распространение светофоров на основе светодиодов, однако их стоимость будет заведомо более низкой), авиация и космос (т.е., прежде всего, работа при низких температурах), аварийное освещение (безопасность, работа от аккумуляторов, экологичность). Следует также отдельно отметить и широкие возможности миниатюризации источников света различного назначения, вплоть до создания цветных матричных дисплейных экранов на основе миниатюрных элементов.

Одной из важнейших задач при разработке автоэмиссионного источника излучения является выбор люминофора, обладающего наилучшими характеристиками: высокой световой эффективностью, подходящим спектральным составом излучения, а также длительным сроком службы.

Цель данной работы – исследование характеристик автоэмиссионных источников излучения, обладающих различным цветом излучения: зеленым, синим, красным, белым, и ультрафиолетовым.

В результате работы были получены спектральные, световые и энергетические характеристики люминесцентных ламп, такие как: спектральный состав излучения, световая эффективность (достигающая значения до 55 Лм/Вт), рабочие анодные напряжения и ток.

ЛИТЕРАТУРА

1. **Itoh S., Tanaka M.** Current status of field emission display // Proc. of IEEE. April 2002. V. 90. № 4. P. 514.
2. **Sheshin E.P., Suvorov A.L., Bobkov A.F., Dolin D.E.** Light Source On The Basis Of Multitip Field Emission Cathode From Carbon Materials // Abst. Of 7th Int. Vac. Microelectron. Conf. France, Grenoble. 1994. P. 423–426.

ИЗМЕРЕНИЕ ТЕПЛОФИЗИЧЕСКИХ ПАРАМЕТРОВ ИСКУССТВЕННЫХ ГРАФИТОВ В ИНТЕРВАЛЕ ТЕМПЕРАТУР 293÷1650 К

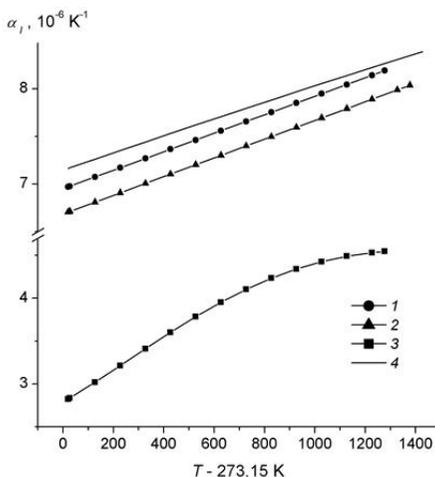
Станкус С.В.¹, Яцук О.С.¹, Жмуриков Е.И.², Tescio L.³

¹ФГБНУ Институт теплофизики им. С.С. Кутателадзе СО РАН,
г. Новосибирск, Россия;

²ФГБНУ Институт ядерной физики им. Г.И. Будкера СО РАН,
г. Новосибирск, Россия;

³Istituto Nazionale di Fisica Nucleare, Legnaro, Italy,
e-mail: evg.zhmurikov@gmail.com

Представлены результаты исследования теплового расширения графитов марок МПГ-6 и AXF-5Q, а также углеродного композита на основе изотопа ¹³C в интервале температур 293÷1650 К. Измерения проведены dilatометрическим методом на установке DIL-402C производства фирмы NETZSCH (Германия) с погрешностью $(1\div4) \cdot 10^{-7} \text{ K}^{-1}$. Получены аппроксимационные зависимости среднего интегрального коэффициента линейного расширения от температуры, рассчитаны справочные таблицы. Показано, что коэффициент теплового расширения композита ¹³C существенно меньше, чем у МПГ-6 и AXF-5Q.



1 – РОСО AXF-5Q; 2 – МПГ-6;
3 – ¹³C; 4 – РОСО АХМ-5Q [1]

Рис. Средний интегральный коэффициент линейного расширения графитов

Объяснение такого различия связано с тем, что величина коэффициента термического расширения углеродного композита определяется двумя конкурирующими факторами: тепловым расширением микрокристаллитов и наличием пор, микротрещин и других нарушений структуры, которые способны компенсировать это расширение. Из-за наличия большой пористости коэффициенты линейного и объёмного расширения турбостратных углеродных материалов всегда будет ниже таковых для монокристаллов и совершенных поликристаллов [2]. Кроме того содержание в углеродном материале неупорядоченной аморфной фазы, расположенной между кристаллитами, также приводит к уменьшению коэффициента термического расширения, так как расширение этой фазы меньше, чем кристаллитов.

ЛИТЕРАТУРА

1. Touloukian Y.S., Kirby R.K., Taylor R.E., Lee T.Y.R. // Thermophysical properties of matter. 1977. V. 13. P. 75–78.
2. Островский В.С., Виргильев Ю.С., Костиков В.И., Шипков Н.Н. Искусственный графит. М.: Металлургия. 1986. 272 с.

АЛМАЗНЫЙ КОМПОЗИЦИОННЫЙ МАТЕРИАЛ ТИПА ТАКМ – НОВОЕ НАПРАВЛЕНИЕ МАТЕРИАЛОВЕДЕНИЯ

Журавлев В.В.¹, Дудаков В.Б.¹, Герасимов В.Ф.²

¹ОАО «Всероссийский научно-исследовательский институт природных, искусственных алмазов и инструмента (ВНИИАЛМАЗ)»,
г. Москва, Россия;

²НПЦ «Вятич», г. Троицк, Россия; e-mail: nojkina@inbox.ru

Одной из основных характеристик алмазных композиционных материалов (АКМ) является его износостойкость.

Возможная (допустимая) концентрация алмаза в композиционном материале зависит от свойств связки и технологической схемы компактирования.

На рисунке представлена диаграмма износостойкости АКМ в зависимости от концентрации алмаза, из которой следует что на концентрационной оси существуют резервные зоны, где в настоящее время АКМ не производится.

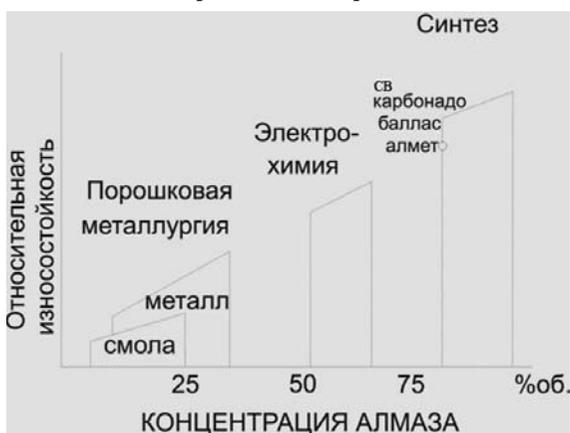


Рис. Диаграмма износостойкости АКМ

Такое положение объясняется существующей максимальной концентрацией алмаза в зависимости от физико-механических свойств связки для всех композиционных материалов, а так же необходимостью разработки (использование) не стандартных технологических процессов компактирование АКМ.

Из диаграммы (рис.) следует, что существуют перспективность получения АКМ с высокой концентрацией алмаза без применения высоких давлений, если будут решены вопросы:

- компактирования алмазного зерна и связки, исключаящие контакт алмаз-алмаз;
- границы между зерен имеют достаточную пластичность и прочность.

Работами ОАО «ВНИИАЛМАЗ, ИПМ АН УССР, ИСМ АН УССР на достаточно большом практическом материале показана возможность изготовления АКМ с равномерно распределенными алмазами в матрице и гарантированным отсутствием контакта алмаз-алмаз, путем использования металлизации и грануляции алмаза до максимальной концентрации алмаза ~69 % об. (см. табл. 1).

Таблица 1

Значение относительной плотности заготовок при оптимальных режимах формирования алмазных микропорошков различной зернистости

Технологическая схема формирования заготовки	Плотность заготовок, полученных из алмазных микропорошков											Примечание
	зернистости											
	0,3/0	0,5/0	0,7/0	1/0	3/2	5/3	10/7	14/10	20/14	40/28		
Литьё суспензии алмазного порошка в воде	69,2	68,1	67,4	64,1	60,3	57,2	56,5	56,0	55,5	52,8		подача суспензии каляями
Виброукладка	58,0	59,1	60,0	60,7	61,4	61,8	62,1	62,5	63,1	64,5		амплитуда 300 мкм
Прессование	59,3 [*] 60,06	60,0	60,5	61,2	не пресс.	не пресс.	не пресс.	не пресс.	не пресс.	не пресс.		усилие прессования 4 тс/см ²

*Порошки, дополнительно обработанные в растворе царской водки и хромпика.

Относительная плотность (концентрация объёмная) уложенных алмазов вне зависимости от технологической схемы находится в пределах статически рыхлой, плотной упаковки шаров $0,61 \div 0,637$ не смотря на то, что мы имеем дело с гранулометрическим набором алмазных зерен, представленных марок зернистости по ГОСТ.

Невозможность получения максимальной объемной доли – 0,74 (концентрации алмаза) частиц алмаза в заданной форме определяется ошибками упаковки.

Для увеличения объёмной доли занятой алмазами в форме (как показали исследования ВНИИАЛМАЗа) необходимо:

- взять две зернистости алмаза (конц. до 80 % об.);
- взять три зернистости алмаза (конц. до 92 % об.).

Большое количество алмазов в АКМ существенно изменяет свойства композиционного материала, т.е. теплопроводность, коэффициент термического расширения, износостойкость, удельную прочность. Так как материал формируется методами порошковой металлургии, то у него нет технологических ограничений по объему заготовки, что также способствует его широкому применению (см. табл. 2).

Таблица 2

Сверхтвердые композиционных материалов (ТАКМ)¹ нового направления в материаловедении

Характеристики материала	Название материалов		
	инструментальные материалы ²	высокотеплопроводные, высококомодульные, износостойкие материалы ³	материалы высокой удельной прочности, E/d
Концентрация алмаза, % об.	25+50	50+80	75+92
Работоспособность, °С	–	до 850	–
Термостойкость, Вт/мК	на уровне твердых сплавов марок ВК	800+1000	800+1000
Модуль упругости, МПа	–	(94+97) · 10	–
Удельная прочность	–	–	на уровне усов – SiC, BC, BN
Плотность (удельный вес), т/см ³	–	–	3,32+4,6
Износостойкость	в 1,5+3 раза выше аналогичного материала «Славутич»	в 1,5+3 раза выше аналогичного материала «Стратопакс»	аналогов материала нет

Примечания: ¹Сверхтвердый композиционный материал представляет собой алмазную композицию с объемными содержанием алмазных зерен до 92 %. Материал может быть использован в различных областях промышленности.

²Обработка труднообрабатываемых материалов (правка абразивных кругов, бурение, камнеобработка, обработка стройматериалов и т.п.).

³Теплоотводы для полупроводниковой промышленности, долговечные высокотемпературные подшипники скольжения, рабочие элементы приборов активного контроля и т.п.

ПРИМЕНЕНИЕ В ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОМ СИНТЕЗЕ ТЕМРОАСШИРЯЮЩИХСЯ СОЕДИНЕНИЙ ГРАФИТА ЭЛЕКТРОЛИТОВ НА ОСНОВЕ ГАЛЬВАНИЧЕСКИХ ОТХОДОВ ВМЕСТО РАСТВОРОВ КИСЛОТ

Забудьков С.Л., Медведева М.В., Мокроусов А.А., Финаенов А.И.

Энгельский технологический институт (филиал) ФГБОУ ВПО «Саратовский
государственный технический университет им. Гагарина Ю.А.»,
г. Энгельс, Россия, e-mail: carbon@techn.sstu.ru

Терморасширенный графит (ТРГ) и изделия на его основе используются при изготовлении уплотнительных и композиционных материалов, в системах водоочистки, электрометаллургии и др. Спектр областей применения постоянно расширяется, что создает определенные предпосылки для развития как научных представлений о механизме образования терморасширяющихся соединений графита (ТРСГ), так и для усовершенствования технологий их получения. Из существующих технологий получения ТРГ можно выделить наиболее распространенные: получение интеркалированных соединений графита химическим или электрохимическим окислением дисперсного графита в серной или азотной кислотах с последующим их термоллизом. Электрохимический синтез ТРСГ в кислотах имеет ряд преимуществ по сравнению с химическим: позволяет вести синтез в управляемом режиме, использовать менее концентрированные растворы кислот, обеспечивает однородность и чистоту продукта, а также получать соединения с новыми свойствами. В настоящее время разработаны основы технологии и оборудование для реализации электрохимического синтеза терморасширяющихся соединений графита. Сдерживающим фактором для его широкого применения является увеличение на 20÷30 % себестоимости ТРСГ по сравнению с полученным по технологии химического синтеза.

Нами была показана возможность электрохимического получения интеркалированных соединений графита в солевых нитратсодержащих электролитах. Выполненные экспериментальные исследования открывают возможность применения широкого спектра растворов с различным катионно-анионным составом. В частности это позволяет прогнозировать использование различных электролитов являющихся отходами гальванических производств.

В настоящем сообщении приведены результаты анодной обработки дисперсного графита в отработанных азотнокислых растворах травления применяемых при производстве печатных плат. После операции травления в составе раствора присутствуют азотная кислота концентрацией до 63 % и катионы меди, железа, никеля и цинка. Используя данный раствор в качестве электролита анодной потенциостатической обработкой дисперсного графита при потенциалах 1,8÷2,1 В с сообщением удельной электрической емкости 200 мА · ч/г были синтезированы образцы интеркалированного графита на основе которых получен ТРГ с насыпной плотностью ($d_{\text{ТРГ}}$) менее 2 г/дм³. В разбавленном в соотношении 1:1 растворе травления в этих же режимах анодной обработки также удалось синтезировать образцы ТРСГ с высокой степенью терморасширения (табл.). При разбавлении раствора возрастает плотность тока при потенциостатической анодной обработке графита, что позволяет сократить

время синтеза, но в тоже время несколько увеличивается насыпная плотность ТРГ, так как в разбавленном электролите доля емкости идущей на процесс выделения кислорода повышается.

Таблица

Результаты электрохимического синтеза терморасширяющихся соединений графита в нитратсодержащих электролитах

Состав электролита	E_a , мВ	t , мин	$d_{\text{ТРГ}}$, г/дм ³
Раствор травления	1800	175	1,55
Разбавленный раствор травления	1800	146	1,91
HNO ₃ 60 %	1800	120	8,0

Примечание: $Q_{\text{уд}} = 200$ мА·ч/г; термообработка при 900 °С.

Присутствующие в растворе травления катионы металлов, по-видимому, приводят к связыванию молекул воды в результате чего кинетика выделения кислорода снижается по сравнению с азотной кислотой, что позволяет синтезировать соединения с большей степенью терморасширения при сообщении меньшей удельной емкости (см. табл.).

Таким образом, в результате проведенных исследований, нами были выбраны электролиты на основе отходов гальванических производств, взамен растворов азотной кислоты, позволяющие снизить себестоимость получения ТРГ с низкой насыпной плотностью. Кроме того использование данных электролитов открывает возможность катодного извлечения металлов, в частности меди, и создает предпосылки для утилизации растворов травления Саратовского региона.

ЛИТЕРАТУРА

1. Забудьков С.Л., Саканова М.В., Финаенов А.И., Яковлев А.В. // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 2009. Т. 52. Вып. 11. С. 134–137.
2. Забудьков С.Л., Саканова М.В., Финаенов А.И., Яковлев А.В. Электрохимический синтез соединений внедрения графита в растворах KNO₃ // Материалы Межд. науч.-технич. конф. «Успехи современной электротехнологии», Саратов. 20-25 октября 2009 г. Саратов: Сарат. гос. техн. ун-т. 2009. С. 166–169.

ЭЛЕКТРОПРОВОДНОСТЬ НАНОФРАГМЕНТИРОВАННОГО И МОДИФИЦИРОВАННОГО ФУЛЛЕРЕНОМ АЛЮМИНИЯ

Замешин А.А.^{1,2}, **Попов М.Ю.**¹, **Медведев В.В.**¹, **Перфилов С.А.**¹,
Ломакин Р.Л.¹, **Буга С.Г.**¹, **Денисов В.Н.**¹, **Кириченко А.Н.**¹,
Скрылева Е.А.³, **Татьянин Е.В.**¹, **Аксененков В.В.**¹, **Бланк В.Д.**¹

¹ФГБНУ «Технологический институт сверхтвердых
и новых углеродных материалов», г. Троицк, Россия;

²ФГОУ ВПО «Московский физико-технический институт
(государственный университет)», г. Долгопрудный, Россия;

³ФГОУ ВПО «Национальный исследовательский технологический
университет «МИСиС», г. Москва, Россия;

e-mail: andrey.zameshin@phystech.edu

Наноструктурирование позволяет управлять как механическими, так и транспортными свойствами материалов. Факторы, влияющие на механические свойства поликристаллических металлов с нанометровым размером зерен, в настоящее время достаточно подробно исследованы, в меньшей степени исследованы транспортные свойства наноструктурированных металлов.

Новые возможности для дальнейшего изменения свойств наноструктурированных материалов открываются при модификации границ между нанокристаллами в объемном материале. Так, в нашей предыдущей работе [1] были получены новые нанокompозиты Al-C₆₀ с образованием ковалентной связи между Al и молекулами C₆₀, исследованы механические свойства и предложена модель структуры таких композитов. Было показано, что в рассматриваемом материале молекулы фуллерена располагаются по границам алюминиевых кристаллитов (т.н. оболочечная модель) с образованием ковалентных связей с атомами Al, препятствуя рекристаллизации в процессе спекания. В результате были получены образцы Al с 3 % C₆₀ с твердостью до 3 ГПа при размере кристаллитов в спеченном образце около 50 нм.

Таким образом, модификация межзеренных границ алюминия фуллереном позволила существенно изменить механические свойства нанокompозита по сравнению с наноструктурированным алюминием. Однако проблема влияния такой модификации на транспортные свойства композита Al-C₆₀ остается открытой.

В работе авторов [2] было проведено экспериментальное и модельное исследование влияния размеров кристаллитов Al и концентрации C₆₀ в нанокompозите на его электропроводность. Построена модель электропроводности композита, которая хорошо согласуется экспериментальными данными и подтверждает предложенную ранее структуру нанокompозита.

Исследования проводились со сверхчистым Al марки 5N (99,999 %) и технически чистым Al (99,5 %). Композит Al-C₆₀ изготавливался путем механоактивации Al с 1÷8 % C₆₀ в планетарной мельнице, полученный порошок спекался и затем экструдировался в проволоку. Плотность готовых образцов отличалась от теоретически рассчитанной не более чем на 1 %.

Электронная микроскопия или сканирующая зондовая микроскопия пока не позволили разрешить отдельные молекулы фуллерена, находящиеся на поверхности

алюминиевых кристаллитов. Изображения ПЭМ, на которых действительно можно установить наличие некоего аморфного углеродного слоя на поверхности алюминиевых кристаллитов перпендикулярно этому слою, были сделаны только для образцов с большим количеством C_{60} и малым временем обработки, где слой фуллерена получается достаточно толстым [1].

Когда слой становится более тонким, увидеть его в электронный микроскоп не удалось, что иллюстрирует рис. 1. Однако удалось получить изображение этого слоя, снятое параллельно границе зерен (рис. 2) – на нём виден некий углеродный материал. Наличие именно C_{60} показывают данные спектроскопии КРС, снятые с этого же места.

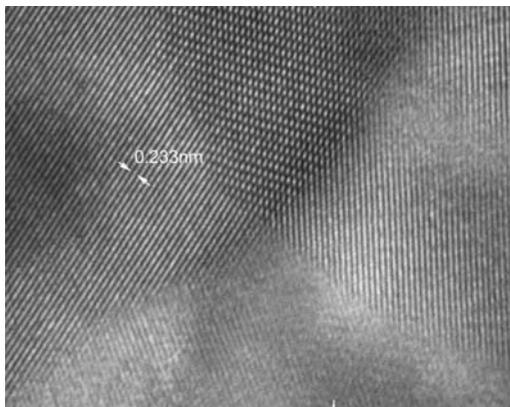


Рис. 1. ПЭМ изображение границы зерен (граница перпендикулярна плоскости рисунка)

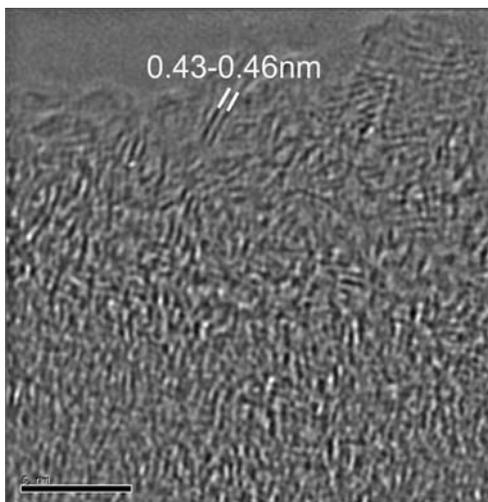


Рис. 2. ПЭМ изображение слоя C_{60} на границе зерен (граница параллельна плоскости рисунка)

Поэтому основным методом, позволяющим установить наличие фуллерена C_{60} в образцах, является спектроскопия КРС.

На рис. 3 приведены типичные спектры КРС для образца с 5 % C_{60} (сверху) и образца с 1 % C_{60} (снизу) для длины волны возбуждения 514,5 нм. Как показано в работе [1], эти спектры имеют вид, характерный для аморфного C_{60} , когда молекула фуллерена возмущена внешними ковалентными связями.

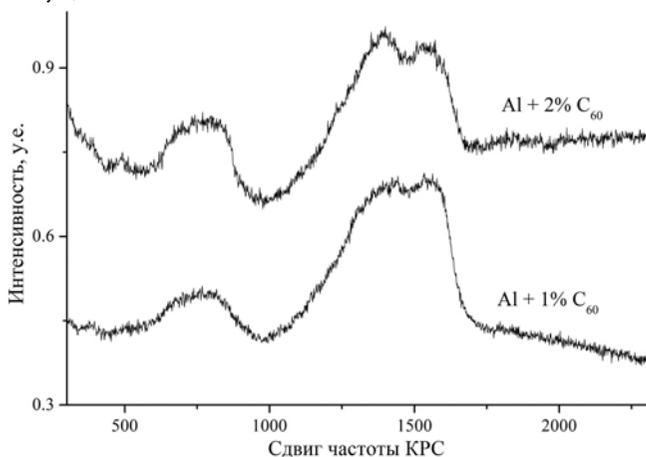


Рис. 3. Спектры КРС для образцов с 2 % и с 1 % C_{60}

Также путем сравнения со спектрами карбидизированных образцов было показано [2], что карбид алюминия Al_4C_3 не образуется при данных условиях получения образцов.

Было рассмотрено влияние на электропроводность материала (в данном случае – алюминия) двух факторов: наноструктурирования и модификации поверхности зерен фуллереном.

Влияние первого фактора можно описать известной моделью Маядаса-Шатцкеса для поликристаллических металлических тонких пленок [3], в которой рассматривается решение уравнения Больцмана для непрерывной среды, разделенной потенциальными δ -образными барьерами, расстояния между которыми совпадают с размером зерен в материале. В этой модели:

$$\sigma_{\text{Grain}} = \sigma_{\text{Bulk}} \cdot 3 \left(\frac{1}{3} - \frac{\alpha}{2} + \alpha^2 - \alpha^3 \ln \left(1 + \frac{1}{\alpha} \right) \right), \quad (1)$$

$$\alpha = \frac{\lambda_{\text{MeanBulk}}}{L} \frac{R}{1 - R}, \quad (2)$$

где σ_{Grain} – электропроводность пленки, учитывающая рассеяние на границах зерен;
 σ_{Bulk} – электропроводность исходного объемного материала;
 $\lambda_{\text{MeanBulk}}$ – длина свободного пробега в исходном металле, обусловленная рассеянием на фононах и дефектах решетки;

L – размер зерна;

R – коэффициент отражения электрона от одиночного δ -образного барьера.

Коэффициент R является эмпирическим параметром в этой модели, в работе [3] Маядас и Шатцкес получили для поликристаллических пленок алюминия значение $R = 0,15$. Другими авторами также были получены $R = 0,19$ [4] и $R = 0,23$ [5].

В рамках модели Маядаса-Шатцкеса можно ввести эффективный (средний по всему образцу) коэффициент отражения от границы:

$$R_{\text{эф}} = k_{\text{free}} \cdot R_{\text{free}} + k_{C_{60}} \cdot R_{C_{60}}, \quad (3)$$

где k_{free} – доля чистой границы;

$k_{C_{60}} = 1 - k_{\text{free}}$ – доля заполненной фуллереном границы;

R_{free} – коэффициент отражения электронов от чистой границы;

$R_{C_{60}}$ – от полностью заполненной фуллереном границы.

Задача о электропроводности сводится к нахождению вида зависимости k_{free} от различных параметров образца (отношение массы C_{60} к массе Al $x \equiv M_{C_{60}} / M_{\text{Al}}$ и средний размер кристаллита L).

В работе [6] методом функционала плотности был проведен расчет проводимости единичной молекулы C_{60} , заключенной между двумя плоскостями из алюминия. Полученное значение на два порядка меньше проводимости алюминия, что позволяет в первом приближении взять значение $R_{C_{60}} \approx 0,99 \approx 1$.

Также введем фактор формы z как отношение площади всех границ S внутри единичного объема материала V к объёму V :

$$\frac{S}{V} = \frac{z}{L}, \quad (4)$$

где L – размер кристаллита.

Для беспористого материала это отношение ровно в два раза меньше, чем отношение площади поверхности к объёму фигур, задающих форму кристаллитов. Для модели материала, составленного из кубических кристаллитов, $z = 3\sqrt{6} / \pi \approx 3,72$, для абсолютно соприкасающихся шаров $z = 3$. Скорее всего, истинное z лежит между этими двумя значениями, например его можно взять равным 3,4. При необходимости в дальнейшем его можно уточнить с помощью исследования изображений, полученных методом темного поля на ПЭМ.

Наиболее простое предположение о k_{free} заключается в том, что фуллерен располагается по границе равномерно до тех пор, пока не заполнит её монослоем при $k_{\text{free}} = 1$. Пренебрегая отличием в плотности алюминия на границе, для такой модели довольно просто получить выражение:

$$k_{C_{60}} = 1 - k_{\text{free}} = \frac{3}{z} \cdot \frac{L\pi(d_{C_{60}})^2 \rho_{\text{Al}} x N_A}{12\mu_{C_{60}} + 2\pi(d_{C_{60}})^3 x \rho_{\text{Al}} N_A}, \quad (5)$$

где ρ_{Al} – плотность алюминия;

$\mu_{C_{60}}$ – молярная масса C_{60} ;

N_A – число Авогадро.

Поскольку $0 \leq k_{C_{60}} \leq 1$, область применения такой модели выглядит следующим образом (рис. 4).

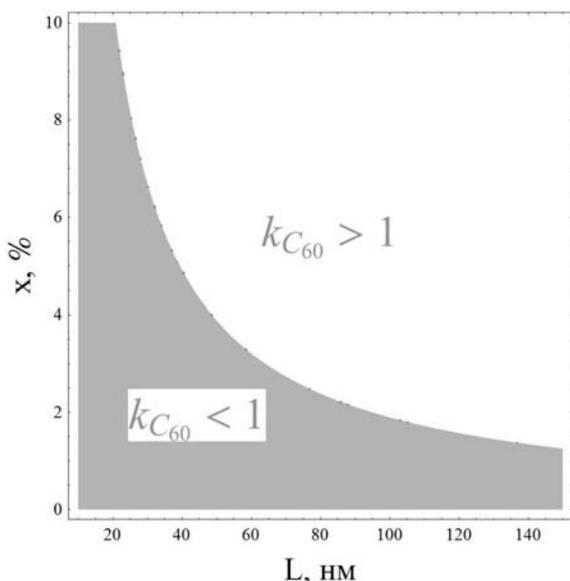


Рис. 4. Область применения модели равномерно распределенного фуллерена

При $k_{free} \rightarrow 0$ и $R_{C_{60}} \approx 1$ электропроводность материала должна сильно упасть (например, до значения $1,3 \cdot 10^5 \text{ Ом}^{-1}\text{м}^{-1}$ при $L=75 \text{ нм}$ и $R_{C_{60}} \approx 0,99$), и по вышеприведенной модели это должно произойти с образцом, содержащим 4 % C_{60} . Однако эксперимент показывает, что его электропроводность равна $2 \cdot 10^7 \text{ Ом}^{-1}\text{м}^{-1}$, т.е. падение не такое значительное.

Скорее всего, это означает, что распределение фуллерена на поверхности не является равномерным и при больших x и L нужно использовать более сложную модель. Ввиду сложности процессов, происходящих в мельнице, точное теоретическое описание не представляется возможным, поэтому используем следующее серьезное модельное упрощение: предположим, что все молекулы располагаются на поверхности случайным образом по очереди и независимо друг от друга.

Возьмем всю площадь поверхностей в образце. Пусть количество молекул C_{60} , которое можно на ней поместить монослоем, равно S . Тогда задача формулируется так: нужно случайно разместить N элементов по S клеткам. Вероятность помещения

элемента в конкретную клетку равна $p = \frac{1}{S} \ll 1$. Тогда этот процесс является

последовательностью испытаний Бернулли с вероятностью успеха p и количеством испытаний N . С учётом того, что $N \gg 1$, $p \ll 1$, вероятность того, что в клетке окажется m элементов при среднем количестве элементов на клетку m_{Average} , дается распределением Пуассона:

$$P(m) = \frac{\lambda^m}{m!} e^{-\lambda}, \quad (6)$$

где $\lambda = Np = N / C \equiv m_{\text{Average}}$.
 Можно представить m_{Average} в виде:

$$m_{\text{Average}} = \frac{\rho_{Al} N_A S_{C60}}{\mu_{C60} \xi z} \frac{1}{1+x} L, \quad (7)$$

где S_{C60} – площадь поверхности границы, занятая молекулой фуллерена;

$$\xi = \frac{\pi}{2\sqrt{3}} \approx 0,9069 \text{ – коэффициент плотной упаковки на поверхности.}$$

Тогда доля свободной поверхности равна $k_{\text{free}} \equiv P(0) = e^{-\lambda} = e^{-m_{\text{Average}}}$.

С использованием изложенной выше модели была построена трехмерная поверхность в координатах «электропроводность – размер кристаллита – массовая доля фуллерена». На этом же графике изображены точки, соответствующие экспериментальным образцам. На рис. 5 изображена проекция этого трехмерного графика. Поверхность, построенная по теоретической модели, построена со следующими параметрами: $R_{Al} = 0,15$; $z = 3,4$; $R_{C60} = 1$; $d_{C60} = 0,9$ нм. Параметры выбирались для наилучшего соответствия теории с экспериментом.

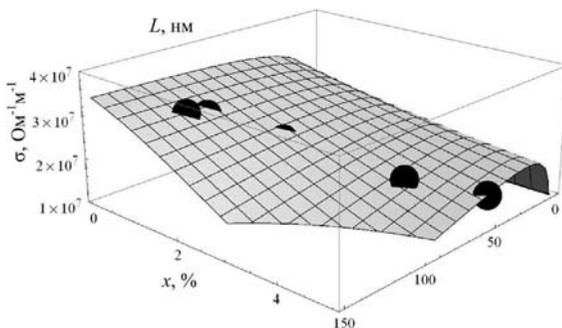


Рис. 5. Произвольная проекция трехмерного графика зависимости электропроводности σ от массовой доли C_{60} x и среднего размера кристаллита L

Хорошее соответствие с экспериментом и правильное качественное поведение поверхности, обусловленное частью модели, ответственной за учёт наличия фуллерена, является дополнительным подтверждением предполагаемой оболочечной модели структуры композита.

ВЫВОДЫ

Предложена модель, описывающая электропроводность нанофрагментированного и модифицированного фуллереном алюминия.

Получены и исследованы образцы с различными массовыми долями C_{60} и размерами кристаллитов, проведены измерения среднего размера кристаллитов, электропроводности и твердости этих образцов. Проведено сравнение теоретической модели с экспериментальными данными. Модель хорошо согласуется с экспериментом, что подтверждает верность оболочечной модели структуры материала.

Показано, что твердость алюминия может быть повышена более чем в 10 раз при сохранении электропроводности на уровне 0,80 от значения исходного (поликристаллического) сверхчистого алюминия.

Исследования структуры материала методами спектроскопии КРС показывают наличие ковалентных связей между алюминием и молекулами C_{60} и согласуются с предложенной оболочечной моделью.

Работа проводилась при финансовой поддержке Министерства образования и науки Российской Федерации ГК № 16.552.11.7014, ГК № 16.523.11.3002 и ГК № 02.740.11.0792.

ЛИТЕРАТУРА

1. **Popov M., Medvedev V., Blank V. et al.** // J. Appl. Phys. 2010. V. 108. P. 094317.
2. **Zameshin A., Popov M., Medvedev V. et al.** // Appl. Phys. A. 2012. V. 107. № 4. P. 863–869 (DOI: 10.1007/s00339-012-6805-x).
3. **Mayadas A.F., Shatzkes M., Janak J.F.** // Appl. Phys. Lett. 1969. V. 14. P. 345.
4. **Tochitskii E.I., Belyavskii N.M.** // Physica Status Solidi (A). 1980. V. 61. № 1. P. K21–K24.
5. **De Vries J.W.C.** // Thin Solid Films. 1988. V. 167. № 1–2. P. 25–32.
6. **Palacios J.J., Perez-Jimenez A.J., Louis E., Verges J.A.** // Nanotechnology. 2001. V. 12. № 2. P. 160.

ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ МОДИФИЦИРОВАННЫХ ХИТОЗАНОМ УГЛЕРОДНЫХ ВОЛОКОН

Земскова Л.А.¹, Войт А.В.¹, Баринов Н.Н.²

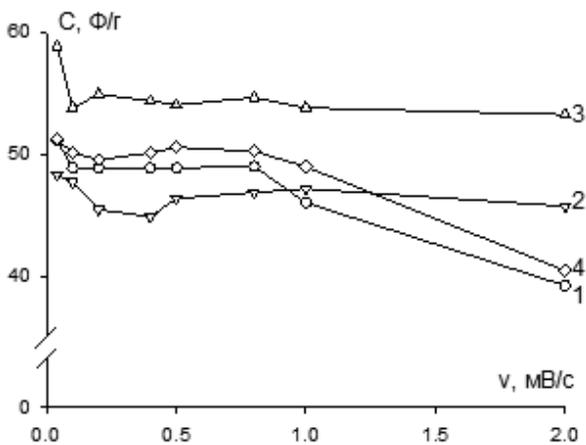
¹Институт химии Дальневосточного отделения РАН,
г. Владивосток, Россия;

²ФГБУН Дальневосточный геологический институт ДВО РАН, г.
Владивосток, Россия; e-mail: zemskova@ich.dvo.ru

Углеродные волокна (УВ) широко используются в качестве армирующих наполнителей при получении композитов с полимерной матрицей, углерод-углеродных композитов, композитов с металлическими и керамическими матрицами. Для улучшения характеристик композитов УВ модифицируют либо окислительной обработкой, либо нанесением различных покрытий. Известно, что активация УВ с образованием на поверхности УВ различных групп, в том числе содержащих гетероатомы, либо внесение различных аддитивов на поверхность волокна придает дополнительные функциональные свойства модифицированным углеродным волокнистым материалам.

Анализ поверхности модифицированных углеродных волокнистых материалов (а именно, тонких покрытий в виде слоев или частиц модификаторов, внесенных в матрицу, гетероатомов) требует использования различных физико-химических методов анализа. Наиболее эффективными являются атомно-силовая и электронная сканирующая микроскопии, рентгеновские методы, ИК- и КР-спектроскопии. Вместе с тем, использование этих методов является достаточно трудоемким при анализе углеродных матриц. Поскольку УВ являются проводящими, для их характеристики могут быть использованы электрохимические методы.

В работе с применением метода циклической вольтамперометрии охарактеризованы хитозан-углеродные материалы (ХУМ) на основе УВ марки Актилен, модифицированного биополимером хитозаном, осажденным на поверхность УВ в различных формах. Получены композиты, в которых хитозан осажден на поверхность УВ в виде полиоснования (нерастворимой форме) электрохимическим способом – ХУМ(-900), адсорбированной форме из 0,25 % раствора хитозана в кислоте без поляризации волокна – ХУМ(б/п), и наноразмерного хитозана в присутствии сульфата натрия – ХУМ(б/п, SO₄). Показана зависимость электрохимических характеристик (ёмкости двойного электрического слоя (рис.) и параметров заряжения электродов из модифицированных УВ (табл.)) в 0,1 М Na₂SO₄ от условий получения композиционных материалов в сравнении с исходным волокном.



- 1 – УВ исх.;
- 2 – ХУМ(-900);
- 3 – ХУМ(6/п);
- 4 – ХУМ(6/п, SO₄)

Рис. Зависимость ёмкости двойного электрического слоя C от скорости развертки потенциала v для исходного и модифицированных УВ

Таблица

Параметры заряжения исходного и модифицированных УВ

Образец	Ёмкость при скорости развертки потенциала 0,04 мВ/с, C , Ф/г	Характеристическое время заряжения, τ , с	Сопротивление образца, R , Ом	Потенциал погружения, E , мВ
УВ исх.	51	178	82	+150
ХУМ(-900)	48	68	36	+100
ХУМ(6/п)	59	64	26	+330
ХУМ(6/п, SO ₄)	51	182	80	+300

УГЛЕРОДНЫЕ ВОЛОКНА ДЛЯ АДСОРБЦИОННО-КАТАЛИТИЧЕСКОГО УДАЛЕНИЯ ФЕНОЛА ИЗ ВОД

**Земскова Л.А.¹, Артемьянов А.П.², Маруневич М.В.²,
Войт А.В.¹, Баринов Н.Н.³**

¹Институт химии Дальневосточного отделения РАН, г. Владивосток, Россия;
2ФГАОУ ВПО «Дальневосточный федеральный университет»,
г. Владивосток, Россия;

³ФГБун Дальневосточный геологический институт ДВО РАН,
г. Владивосток, Россия;
e-mail: zemsikova@ich.dvo.ru

Углеродные волокна (УВ) используются для извлечения широкого круга химических загрязнителей из воды – от тяжелых металлов до ароматических молекул и красок, которые представляют серьезные проблемы для окружающей среды вследствие их потенциальной токсичности для человека. УВ, обладающие высокоразвитой поверхностью и электрической проводимостью, позволяют сочетать адсорбционные методы (наиболее популярные для удаления загрязнителей из сточных вод) с электрохимическим способом, обеспечивающим деструкцию органических загрязнителей вплоть до минеральных составляющих [1]. При этом модифицирование поверхности волокон обеспечивает не только повышение селективности к извлекаемым компонентам, но и устойчивость трехмерных объемных пористых электродов из УВ в электросорбционных процессах.

Настоящая работа связана с разработкой новых модифицированных углеродных волокнистых материалов, обеспечивающих удаление органических загрязнителей (на примере фенола) за счет сочетания процесса адсорбции и электрохимической деструкции. Заданная цель достигается использованием УВ, модифицированных диоксидом марганца, который, как известно, является эффективным катализатором многих процессов.

Нанесение диоксида марганца на УВ осуществляли электрохимическим методом, как в катодной, так и в анодной области в потенциостатическом режиме с использованием УВ в качестве электрода из растворов с различными прекурсорами в присутствии темплатов (неионогенных ПАВ Triton X-100 и полиэлектролита хитозана). Область потенциалов для осуществления электрохимической деструкции фенола была определена на основании исследования электрохимических характеристик композитных материалов методом циклической вольтамперометрии в 0,1 н NaCl. Установлено, что электрохимические свойства композитов значительно различаются в зависимости от условий их получения, потенциалы начала анодных процессов окисления составляли 0,5÷0,9 В (Ag/AgCl).

Процесс электрохимической деструкции проводили в трехэлектродной ячейке при экспериментально определенных анодных потенциалах, соответствующих максимальному току разложения электролита 0,1 н NaCl. Содержание фенола в растворе составляло 10 мг/л. Контроль процесса деструкции осуществляли по изменению спектра поглощения фенола в УФ-области. После выдержки в течение 3÷6 ч наблюдалось

значительное снижение интенсивности полосы поглощения 270 нм (на 40÷60 %), что свидетельствует об окислительной трансформации фенола в растворе. В некоторых случаях через 1÷2 ч фиксировали появление полос поглощения промежуточных продуктов окисления фенола. Известно, что окисление фенола «активным хлором» протекает с образованием сначала хлорфенолов, затем многоатомных фенолов и хиноидных соединений и, наконец, карбоновых кислот [2].

Показано, что наиболее эффективным для адсорбции и деструкции фенола являются композиты, полученные осаждением на волокне диоксида марганца при катодном восстановлении KMnO_4 , а также композит, полученный в анодной области в присутствии MnSO_4 и неионогенного ПАВ Triton X-100.

ЛИТЕРАТУРА

1. **Ayranci E., Conway B.E.** // J. Electroanal. Chem. 2001. V. 513. № 2. P. 100–110.
2. **Милованов Л.В.** Очистка и использование сточных вод предприятий цветной металлургии. М.: Металлургия. 1971. 384 с.

НАНОРАЗМЕРНЫЕ ЧАСТИЦЫ ГРАФИТА И ИХ СОЕДИНЕНИЯ

Зиятдинов А.М.

Институт химии Дальневосточного отделения РАН,
г. Владивосток, Россия, e-mail: ziatdinov@ich.dvo.ru

В настоящее время большое внимание исследователей привлекают различные наноразмерные углеродные системы (фуллерены, нанотрубки, графен и т.п.), обладающие широким спектром уникальных физико-химических свойств [1]. Одним из них является графен. Он представляет собой плоский кусок графена нанометрического размера, обладающий двумерной π -электронной системой. Стопку, состоящую из нескольких графенов, в литературе принято называть графитом. Наличие наноразмерной сопряженной π -электронной системы и краевого π -электронного состояния позволяют рассматривать графиты и их соединения как новую мезоскопическую систему со специфическими свойствами, которые отличают их как от объемного графита, так и от фуллеренов и нанотрубок. Благодаря своему промежуточному положению между объемным графитом и ароматическими молекулами, графиты являются потенциальными источниками новых химических соединений с необычными электронными и магнитными свойствами. В настоящем обзоре кратко изложены основные результаты наших исследований за последние годы строения и свойств наноразмерных частиц графита, а также различных их соединений.

НАНОРАЗМЕРНЫЕ ЧАСТИЦЫ ГРАФИТА И ОСОБЕННОСТИ ИХ ЭЛЕКТРОННОГО СТРОЕНИЯ

В произвольном графене края содержат случайную комбинацию седло- и зигзагообразных участков. Расчеты показывают, что электронная структура графена критически зависит от формы его краев [2, 3]. В графенах с зигзагообразными краями реализуется особое краевое π -электронное состояние. Оно не присуще макроскопическому графиту и не порождено краевыми σ -связями, а обусловлено особенностями топологии сетки π -электронов зигзагообразных краевых рядов атомов. Энергетические зоны, соответствующие π -электронам зигзагообразных краев, имеют вблизи уровня Ферми частично плоское строение, и вследствие этого появляется острый пик в спектре плотности электронных состояний (рис. 1). Плотность заряда в краевом состоянии в основном локализована в зигзагообразных позициях. В расчетах электронного строения графенов с седлообразными краями подобное краевое состояние не возникает. Что же касается графена и графита со случайной структурой краев, то выявить теоретически характерные детали их электронного строения вблизи уровня Ферми пока не удается ввиду сложности вычислений.

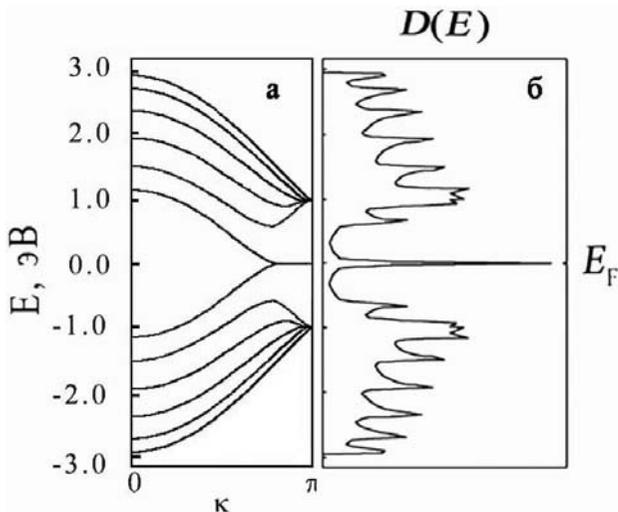


Рис. 1. Энергетические зоны (а) и зависимость плотности состояний от энергии вблизи уровня Ферми (б) для нанографеновой ленты, состоящей из 6-и зигзагообразных рядов [3]

В настоящее время ведется поиск путей выращивания нанографена и нанографита с заданной структурой краев. Однако решение этой проблемы пока только начинает просматриваться. Поэтому эксперименты по изучению электронного строения нанографенов и нанографитов, в основном, нацелены на поиск и изучение краевых π -электронных и спин-поляризованных состояний в образцах с естественной геометрией краев. Одними из таких объектов являются активированные углеродные волокна (АУВ), представляющие собой трехмерную разупорядоченную сетку нанографитов [1]. С использованием взаимодополняющих физических методов мы провели исследования структуры и особенностей электронного строения нанографитов в АУВ.

Для корректного определения структурных параметров нанографитов в АУВ нами была усовершенствована методика аппроксимации профиля экспериментального спектра рентгеновской дифракции теоретическими кривыми, рассчитанными в рамках модели Уоррена-Боденштейна [4]. В результате было установлено, что значения некоторых структурных параметров нанографитов, найденных по этой методике, заметно отличаются от значений соответствующих параметров, определенных с помощью традиционно используемой для этих целей формулы Шеррера. Так, согласно уточненным данным [5], в изученных АУВ нанографиты состоят из 2–4 нанографенов, средний размер которых в плоскости $L_a = 0,267$ нм, а расстояние между ними $d_c = 0,345$ нм.

Для оценки плотности электронных состояний на уровне Ферми нанографитов мы воспользовались тем, что в некоторых из изученных АУВ при низких температурах сигналы электронного парамагнитного резонанса (ЭПР) на локализованных спинах и спинового резонанса на электронах проводимости (СРЭП) наблюдаются одновременно (рис. 2). Как известно, интенсивность сигнала СРЭП пропорциональна плотности состояний носителей тока на уровне Ферми. Концентрацию локализованных спинов в АУВ с хорошей точностью можно определить из данных магнитной восприимчивости волокна при низких температурах (рис. 3).

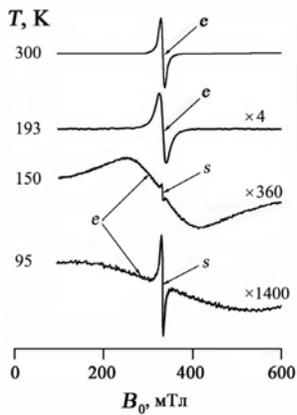


Рис. 2. ЭПР-спектр активированного углеродного волокна. Сигналы *e* и *s* отвечают соответственно электронам проводимости и локализованным спином

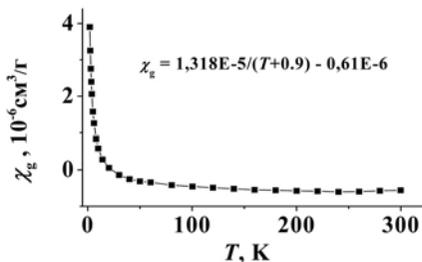


Рис. 3. Зависимость удельной магнитной восприимчивости активированного углеродного волокна от температуры. Точки отвечают экспериментальным значениям. Приведено уравнение сплошной линии

Располагая этой информацией, путем сравнения интенсивностей резонансных сигналов носителей тока и локализованных спинов, можно легко оценить плотность состояний носителей тока на уровне Ферми нанографитов в АУВ. Такого рода оценки для волокон с удельной поверхностью $\approx 2000 \text{ м}^2/\text{г}$ показали, что плотность состояний носителей тока на уровне Ферми нанографитов более чем на порядок превосходит значение соответствующего параметра в упорядоченном трехмерном графите. Полученный результат хорошо коррелирует с данными расчетов электронного строения нанографенов и нанографитов с зигзагообразными краями [2, 3], однако является неожиданным для наноразмерных графитов с естественной геометрией краев. Возможно, он связан с тем, что зигзагообразная форма краев графена и нанографена является энергетически более выгодной, чем их седлообразная форма. Например, наноразмерные островки графенов, полученные на некоторых металлических подложках, как оказалось, имеют преимущественно зигзагообразные края [5–7].

Наличие пика локальной плотности электронных состояний вблизи зигзагообразных участков графена было подтверждено также рядом авторов методами сканирующей туннельной микроскопии (СТМ) и спектроскопии (СТС).

И. Ниими и др. [8] методами сканирующей туннельной микроскопии (СТМ) и спектроскопии (СТС) выявили и исследовали края террас одноатомной толщины на поверхности кристаллитов графита с размерами ≈ 150 нм. Такие кристаллиты образуются, например, при тепловом взрыве (терморасширении) пластинки высокоориентированного пиролитического графита (ВОПГ), интеркалированного азотной кислотой. На поверхности одного из них авторы выявили методом СТМ участки краев террасы с зигзагообразными и седлообразными краями, методом СТС – вблизи участков террасы с зигзагообразными краями отчетливый пик локальной плотности состояний электронов, энергия которого на ≈ 20 мэВ ниже энергии Ферми. Вблизи участков террасы с седлообразными краями подобный пик не был найден. Отметим, что в рассматриваемой работе краевое π -электронное состояние было обнаружено авторами на краях не отдельного нанографена или графена, а фактически на периферии одного из нанографенов, образующих нанографит.

Путем специальной тепловой обработки наноразмерных частиц алмаза, расположенных на поверхности пластинки ВОПГ, можно вырастить отдельный нанографен. Его структура и электронное строение были изучены И. Кобайаши с соавт. [9]. Края нанографена с различной структурой были идентифицированы методом СТМ. В СТС-эксперименте вблизи края нанографена с зигзагообразной структурой также был зафиксирован отчетливый пик локальной плотности состояний электронов с энергией на ≈ 30 мэВ ниже энергии Ферми. Вблизи края с чисто седлообразной структурой подобный пик плотности состояний не наблюдается. Однако если край нанографена с седлообразной структурой содержит дефект, то около него также присутствует пик локальной плотности электронных состояний.

З. Клусек с соавт. [10] изучили методами СТМ и СТС графен, выращенный на поверхности поликристаллического иридия. Методом СТМ они идентифицировали на краях графена, осажденного на террасах кристалликов иридия, участки с зигзагообразной структурой. Данные туннельной спектроскопии вблизи таких участков однозначно указывают на наличие пика локальной плотности состояний электронов с энергией на ≈ 25 мэВ ниже энергии Ферми.

СОЕДИНЕНИЯ НАНОГРАФЕНА И НАНОГРАФИТА

Расчеты электронного строения и магнитных свойств нанографенов показывают [11–13], что их можно изменить путем модификации химического состояния краевых атомов углерода. В частности, основное состояние нанографеновой ленты, у которой атомы углерода в зигзагообразных позициях противоположных краев находятся в химически неэквивалентных состояниях, может быть магнитным [12, 13]. Очевидно, важным этапом на пути к получению подобных соединений является разработка методов синтеза и синтез нанографенов и/или нанографитов, у которых подавляющая часть краевых атомов углерода образует химические связи с выбранным элементом (функциональной группой).

Нами были найдены условия фторирования АУВ, при которых фтор образует ковалентные связи преимущественно с краевыми атомами углерода нанографитов –

структурных блоков волокна, еще до начала образования таких связей с атомами углерода внутренних областей нанографитов. Было установлено, что обработка АУВ молекулами хлора при комнатной температуре также ведет к образованию ковалентных связей между хлором и краевыми атомами углерода нанографитов, без образования таких связей с атомами углерода внутренних областей нанографитов. Образование ковалентных связей между галогеном и краевыми атомами углерода нанографита приводит к изменениям плотности состояний носителей тока на уровня Ферми, значения g -фактора и скорости релаксации спинов носителей тока краевых π -электронных состояний. Полученный результат является важным этапом на пути к получению нанографенов и нанографитов с различным химическим состоянием противоположных краев, у которых, согласно расчетам [11–13], основное состояние может быть магнитным.

Структура и электронное строение нанографитов, образующих АУВ, зависят от природы и количества адсорбированного волокном вещества [14]. В частности, в волокне, адсорбировавшем воду, (002) рефлекс рентгеновской дифракции наблюдается при больших значениях угла 2θ , чем в исходном сухом волокне и в макроскопическом упорядоченном графите (рис. 4). Изменение положения (002) рефлекса рентгеновской дифракции при поглощении волокном воды свидетельствует об изменении периода идентичности нанографита вдоль направления, перпендикулярного к плоскостям нанографенов. Однако специально проведенный анализ показал, что из-за большой ширины (002) рефлекса невозможно отличить, когда он смещается на новую позицию или исчезает без смещения, а на его крыле, при другом значении угла 2θ , возникает новый (002) рефлекс. В то же время вопрос о характере связи между (002) рефлексами исходного волокна и волокна, обработанного тем или иным веществом, имеет принципиальное значение, поскольку смещение (002) рефлекса свидетельствует об уменьшении межслоевого расстояния в нанографите, а зарождение нового (002) рефлекса, наоборот – о его увеличении.

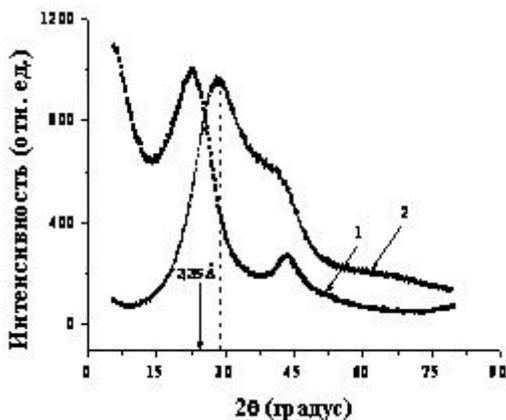


Рис. 4. Изменения (002) рефлекса рентгеновской дифракции АУВ при адсорбции молекул воды:

1 – исходный образец; 2 – после адсорбции молекул воды.

Стрелка указывает положение (002) рефлекса макроскопического графита

Опираясь на данные систематических исследований различных АУВ, обработанных водой, мы пришли к выводу, что (002) рефлекс этих волокон можно рассматривать как отражение, отвечающее нанографитам, интеркалированным водой. Действительно, если указанное изменение положения (002) рефлекса при обработке АУВ водой считать следствием его непрерывного смещения, то его новой позиции в углах 2θ соответствует расстояние между слоями углерода в нанографитах $d_c = 0,322 \pm 0,005$ нм, что существенно меньше расстояния между слоями графена в макроскопическом упорядоченном графите ($d_c = 0,335 \pm 0,001$ нм). Для такого уменьшения расстояния между углеродными слоями к графиту необходимо приложить осевое давление ≈ 35 кбар [15]. Развитие такого высокого давления в микропорах АУВ, например, в результате перехода воды в твердое состояние, маловероятно хотя бы потому, что в этом случае волокно должно деградировать, т.е. рассыпаться на составляющие его нанографиты, чего не наблюдалось даже при многократном повторении цикла сорбция–десорбция воды волокном. Из всего сказанного ясно, что (002) рефлекс АУВ, обработанных водой, следует рассматривать как новое отражение. Оно отвечает периоду идентичности углеродных слоев в нанографите, равному $0,322 \cdot 2 = 0,64 \pm 0,02$ нм. Естественно предположить, что такое значительное увеличение межслоевого расстояния в нанографите связано с внедрением в его галереи молекул воды. Отметим, что при этом плоскости молекул воды должны быть ориентированы относительно нанографенов практически перпендикулярно. При изучении спектров рентгеновской дифракции АУВ, обработанных другими веществами, нами были найдены дополнительные аргументы в пользу изложенной интерпретации природы (002) рефлекса АУВ, обработанных водой.

В АУВ, обработанных азотной кислотой (002), рефлекс рентгеновской дифракции так же, как и в волокнах, обработанных водой, наблюдается при большем, чем в спектре исходного волокна, значении угла 2θ . Этот результат интересен потому, что плотность азотной кислоты, в отличие от плотности воды, при кристаллизации увеличивается (кислота «сжимается»), и в этом смысле ее возможный переход в твердое состояние в микропорах АУВ даже гипотетически не может привести к появлению высоких давлений, воздействующих на наночастицы графита (на стенки микропор). Если же (002) рефлекс АУВ, обработанных азотной кислотой, рассматривать как новое отражение, тогда его положению в углах 2θ отвечает межслоевое расстояние, равное $0,73 \pm 0,02$ нм. Заметим, что найденное значение межслоевого расстояния находится между значениями соответствующего расстояния в α -модификации ($\approx 0,78$ нм) и β -модификации ($\approx 0,66$ нм) интеркалированного соединения макроскопической пластинки графита с азотной кислотой [16].

Нами были также синтезированы и изучены методами рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии, рентгеновской дифракции и ЭПР нанографиты, у которых доминирующая часть краевых атомов углерода образует ковалентные связи с выбранным галогеном (рис. 5). Как оказалось, образование таких связей приводит к изменениям плотности состояний на уровне Ферми, а также значений некоторых параметров спиновой системы носителей тока краевых π -электронных состояний нанографитов.

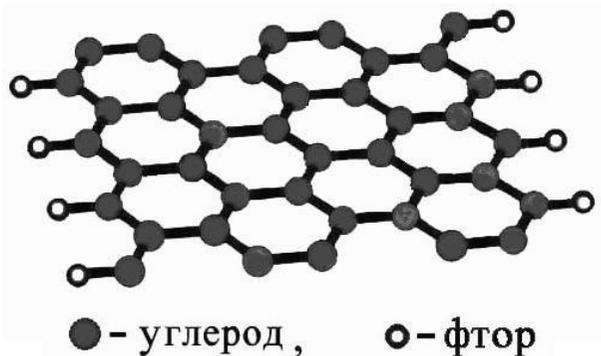


Рис. 5. Нанографен с химически модифицированными краями

Изложенные в обзоре результаты работ по синтезу и исследованию строения и свойств нанографенов, нанографитов, а также их систем и соединений свидетельствуют, что прорыв в данном направлении науки состоялся. Доказано существование краевых π -электронных состояний. Получены соединения нанографита с рядом веществ, в отношении которых макроскопический графит инертен. Освоены работы по дизайну нанографенов. Все это позволяет приступить к следующей фазе исследований: разработке на основе выявленных свойств нанографенов и нанографитов новых функциональных материалов.

Работа была выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проект № 08-03-00211-а) и Президиума РАН (проект № 09-1-П118-07).

ЛИТЕРАТУРА

1. Kruger A. Carbon materials and nanotechnology. Weinheim: Wiley-VCH. 2010. 476 p.
2. Fujita M., Wakabayashi K., Nakada K., Kusakabe K. // J. Phys. Soc. Jpn. 1996. V. 65. P. 1920.
3. Nakada K., Fujita M., Dresselhaus G., Dresselhaus M.S. // Phys. Rev. B. 1996. V. 54. № 24. P. 17954–17961.
4. Саенко Н.С., Зиятдинов А.М. // Вестник ДВО РАН. 2011. № 5. С. 123.
5. Girit G.O., Meyer J.C., Erni R. et al. // Science. 2009. V. 323. P. 1705–1708.
6. Yamamoto M., Obata S., Saiki K. // Surf. Interface Anal. 2010. V. 42. P. 1637.
7. Sabramanian D., Libisch F., Li Y. et al. // Phys. Rev. Lett. 2012. V. 108. № 4. P. 046801 (5 p.)
8. Niimi Y., Matsui T., Kambara H. et al. // Appl. Surf. Sci. 2005. V. 241. № 1. P. 43–48.
9. Kobayashi Y., Fukui K., Enoki T. et al. // Phys. Rev. B. 2005. V. 71. № 19. P. 193406 (4 p.).
10. Klusek Z., Kozłowski W., Waqar Z. et al. // Appl. Surf. Sci. 2005. V. 252. № 5. P. 1221.
11. Saito R., Yagi M., Kimura T. et al. // J. Phys. Chem. Solids. 1999. V. 60. № 6. P. 715–721.
12. Kusakabe K., Maruyama M. // Phys. Rev. B. 2003. V. 67. № 9. P. 092406 (4 p.)
13. Maruyama M., Kusakabe K., Tsuneyuki S. et al. // J. Phys. Chem. Solids. 2004. V. 65. № 2–3. P. 119–122.
14. Зиятдинов А.М. // Рос. хим. журн. 2004. Т. 47. № 5. С. 5.
15. Clarke R., Uher C. // Adv. Phys. 1984. V. 33. № 5. P. 469.
16. Dresselhaus M.S., Dresselhaus G. // Adv. Phys. 1981. V. 30. № 2. P. 139.

О ВЗАИМОСВЯЗИ СТРУКТУРЫ И ПОЧНОСТИ УГЛЕКОМПОЗИТОВ

Зорин Ф.И.

ОАО «НИИГрафит», г. Москва, Россия,

e-mail: fedorzorin@niigrafit.org

Прочность наряду со стоимостью являются основными характеристиками конструкционных углекомполитов, определяющими их конкурентоспособность. В настоящей работе проанализирована взаимосвязь параметров структуры армирующего каркаса с прочностью углекомполита. Рассмотрено испытание на разрыв композита с матрицей из карбонизованного пека вдоль направления расположения армирующих стержней диаметром D и длиной L с объемным содержанием арматуры V . Прочность материала вычисляется по формуле смеси:

$$R_p = [(1 - L_{кр} / 2L)E_M + VE_C] \beta_p,$$

где R_p – прочность на разрыв композита;

V – объемная доля стержней;

E_M – модуль матрицы;

E_C – модуль армирующих стержней;

β_p – предельная деформация разрушения композита;

$L_{кр} = R_C D / 2R_{сц}$;

$R_{сц}$ – прочность сцепления стержня с матрицей.

Как свидетельствует опыт, разрушение при таком характере нагружения при испытании образцов из материалов типа «Десна» (в отличие от образцов из материала «Кимф») после разрыва матрицы происходит путем выдергивания армирующих стержней из матрицы углекомполита, т.е. $L_{кр} > L$ в образцах, приготовленных для испытания.

Материалы типа «Десна» получают собирая 3Д-каркас из армирующих стержней диаметром 1,2 мм из углеродного волокна (далее – УВ) УКН-5000 в три сложения с последующим связыванием каркаса коксом из каменноугольного пека. Оценки показали, что при достигаемых плотностях конечного материала $1,95 \div 2,01$ г/см³ [1] и расчетной степени заполнения объема стержней УВ 0,62, плотность закоксованной матрицы из каменноугольного пека должна находится в диапазоне значений $2.04 \div 2,22$ г/см³.

Из данных по оценке расчетных значений предела прочности 3Д-комполита (150 МПа) вдоль основных направлений по формуле смеси оценены модуль (26 ГПа) и предельная деформация разрушения композита (0,57 %), т.е. армирование приводит к увеличению прочности, модуля и предельной деформации по сравнению с неармированными поликристаллическими графитами (10 ГПа и 0,35 % соответственно).

Прочность сцепления, $R_{\text{сщ}}$, армирующих стержней и матрицы оценена сдвиговой прочностью 19 МПа (сдвиговая прочность графита ВПП с плотностью 1,93 г/см³) при этом глубина их зацементации (анкеровки), оказалась равна 10 см.

Показано, что качество армирования а с ним и физико-механические характеристики, при прочих равных, должны возрастать обратно пропорционально диаметру армирующих стержней.

Таким образом, для получения высокопрочных композитов целесообразно использовать высокомодульные армирующие стержни с предельной деформацией разрушения большей, чем предельная деформация армируемой матрицы, с оптимальным соотношением между: силой зацементации (анкеровки), прочностью армирующих стержней, их диаметром, длиной, рабочими размерами изделия, которое обеспечивает полную реализацию характеристик (в том числе стоимостных) УВ в композите. Для этих же целей, а также для уменьшения коробления армирующего каркаса в процессе коксования связующего пека целесообразно перед связыванием коксом из пека предварительно уплотнить каркас заполнением его крупных пустот мелкодисперсной коксовой компонентой. Уменьшение диаметра стержней до 0,7 мм позволит увеличить прочность композита в 1,8 раза.

Автор благодарит Зайцева Г.Г. за полезные консультации.

ЛИТЕРАТУРА

1. Антанович А.А., Воронов О.А., Давыдов В.А. и др. Патент РФ № 2119469. Способ получения углеродного материала. 1996.

ПЕРВОПРИНЦИПНЫЕ ИСЛЕДОВАНИЯ ВЛИЯНИЯ ПРИМЕСИ АЗОТА НА СТРУКТУРНЫЕ, УПРУГИЕ И КОЛЕБАТЕЛЬНЫЕ СВОЙСТВА АЛМАЗА

Иванова Т.А.^{1,2}, Маврин Б.Н.²

¹ФГБНУ «Технологический институт сверхтвердых
и новых углеродных материалов»,

г. Троицк, Россия;

²ФГБУН Институт спектроскопии РАН,

г. Троицк, Московская область, Россия;

e-mail: tas_88@mail.ru

Азот является одной из характерных примесей в алмазе, оказывающих существенное влияние на свойства алмаза. При концентрациях менее 10^{18} см⁻³ атом азота преимущественно замещает атом углерода, но его положение смещено по направлению [111] [1]. С ростом концентрации азота параметр решетки алмаза увеличивается [2], а в спектрах ИК поглощения и комбинационного рассеяния света (КРС) обнаруживаются особенности, которые предположительно относятся к вкладу колебаний примеси [3, 4]. В данной работе в приближении теории функционала плотности (пакет ABINIT [5]) исследуется динамика кристаллической решетки азотсодержащего алмаза, используя релаксированную кубическую 64-атомную суперячейку алмаза, в которой один атом углерода замещен на азот. В работе сравнивались результаты для азота в позиции замещения (NC_{63}) и со смещением позиции вдоль [111] ($NC_{63}sh$).

При вычислении плотности фононных состояний суперячеек был использован прямой метод вычисления силовых констант межатомных взаимодействий. Для вычисления интенсивности спектра КРС и ИК поглощения были использованы найденные из первых принципов производные компонент тензора диэлектрической восприимчивости, формы колебаний и эффективный заряд Борна.

СТРУКТУРНЫЕ СВОЙСТВА

Параметр решетки релаксированной ячейки NC_{63} уменьшился на 1,1 %, а для $NC_{63}sh$ увеличился на 2,2 % по сравнению с релаксированной ячейкой алмаза без атома азота. В суперячейке NC_{63} углеродные тетраэдры, примыкающие к азоту, деформировались. В этих тетраэдрах связи C¹-C оказались короче длины связи d(C-C) в алмазе (1,5333 Å) на 0,3 %, а связь N-C¹ с ближайшим атомом углерода увеличивалась до ~1,62 Å, как показано на рис. 1а. В суперячейке $NC_{63}sh$ длина связи C_{sh}-C оказалась короче длины связи d(C-C) в алмазе на 0,5 %, а длина связи N-C_{sh} составляла 2,01 Å (рис. 1б).

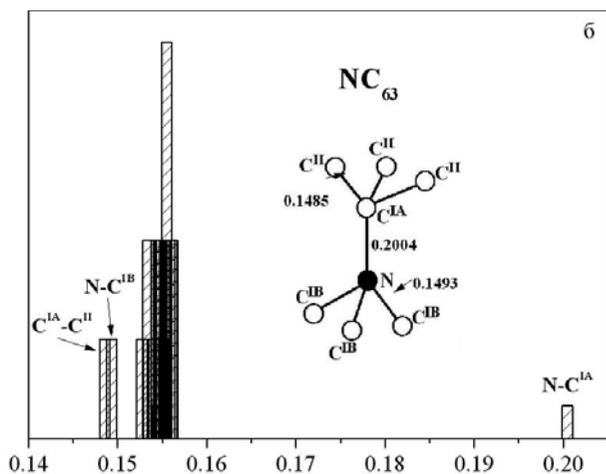
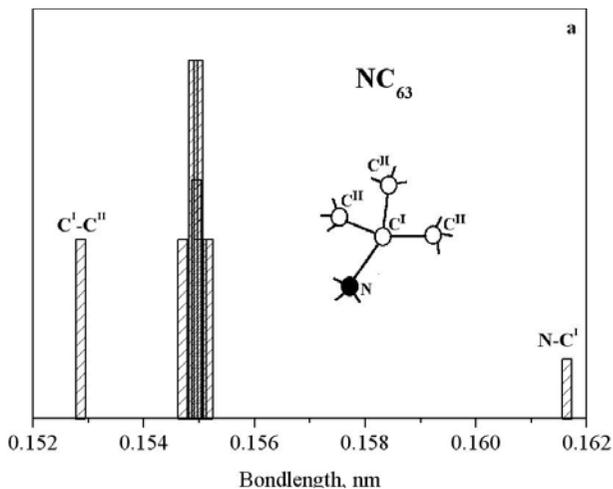


Рис. 1. Распределение длин связей в кристаллах NC_{63} (а) и NC_{63sh} (б)

УПРУГИЕ И МЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА

Из первых принципов были вычислены упругие константы C_{11} , C_{12} и C_{44} , объемный (В) и сдвиговый (G) модули и твердость Н в ГПа:

	C_{11}	C_{12}	C_{44}	В	В'	G	Н
Алмаз	1098	151	595	467	3,7	543	92
NC_{63sh}	1023	132	512	429	3,8	484	83

ПЛОТНОСТЬ ФОНОННЫХ СОСТОЯНИЙ (ПФС)

При добавлении азота происходит не только уширение полос ПФС алмаза, но и сдвиг интенсивного максимума $\sim 1240 \text{ см}^{-1}$ и появление новых особенностей в ПФС. Вклад атомов азота в NC_{63} виден во всей области с образованием дополнительного максимума 216 см^{-1} (рис. 2а). В NC_{63}sh колебания азота менее локализованы и вклад в общую плотность фононных состояний менее отчетлив (рис. 2б).

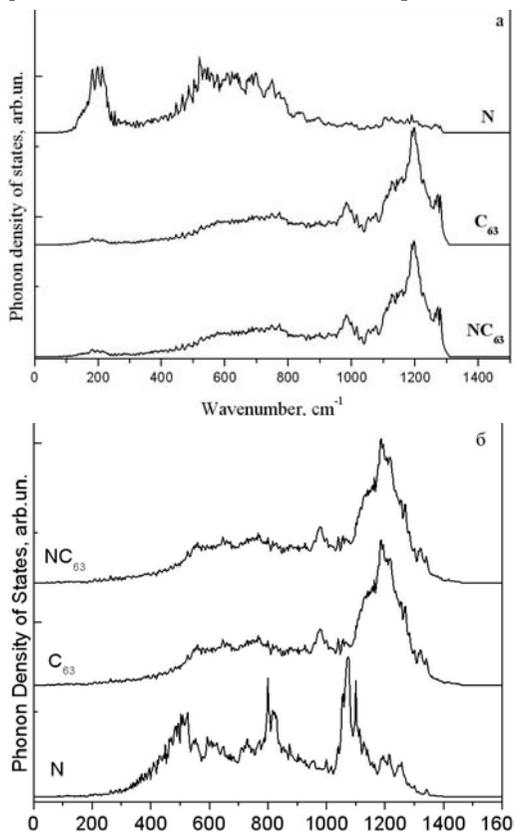


Рис. 2. Плотность фононных состояний кристалла NC_{63} (а) и NC_{63}sh (б)

СПЕКТРЫ КРС И ИК ПОГЛОЩЕНИЯ СВЕТА

Для суперячейки NC_{63} был вычислен общий спектр КРС в двух поляризациях, а также спектры вкладов отдельно атомов углерода и азота. Вклад в спектр КРС азота виден в основном в низкочастотной области с образованием максимумов вблизи $216, 512$ и 600 см^{-1} . Максимум 216 см^{-1} относится к локальному колебанию азота. Для суперячейки NC_{63}sh спектры КРС в поляризациях zz и zx имели различные особенности, поэтому парциальные вклады отдельно атомов углерода и азота были вычислены также в двух поляризациях. В поляризации zx в высокочастотной области отчетливо виден

дублет линий (рис. 3а), который обусловлен вкладом атомов углерода. Вклад в спектр КРС азота виден также в низкочастотной области (максимумы вблизи 526 и 716 cm^{-1}).

В ИК спектре NC_{63}sh (рис. 3б) хорошо виден узкий максимум вблизи 1120 cm^{-1} , который практически полностью обусловлен вкладом атомов азота.

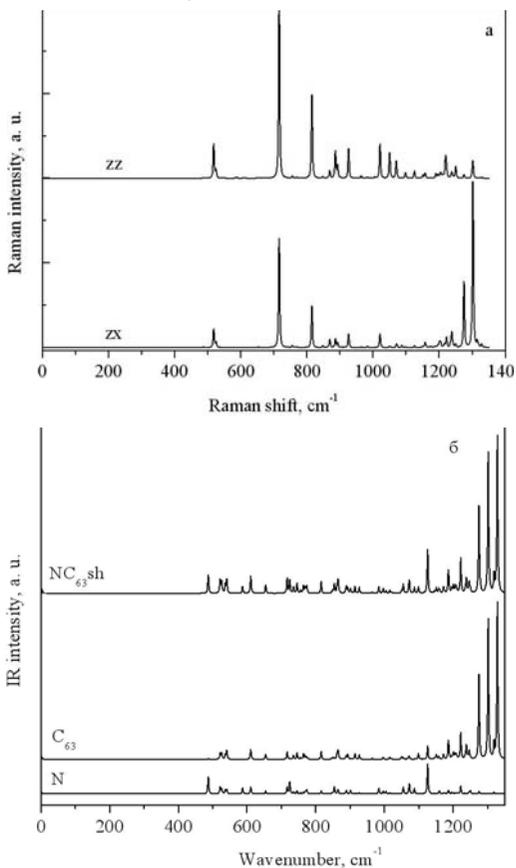


Рис. 3. Спектр КРС в двух поляризациях (а) и ИК поглощения в NC_{63}sh (б)

Работа выполнена на вычислительных ресурсах МСЦ.

ЛИТЕРАТУРА

1. Smith W.V., Sorokin P.P., Gelles I.L., Lasher G.J. // Phys. Rev. 1959. V. 115. № 6. P. 1546–1553.
2. Zaitsev A.M. Optical properties of diamond: A data handbook. Springer. 486 p.
3. Lawson S.C., Fisher D., Hunt D.C., Newton M.E. // J. Phys.: Condens. Matter. 1998. V. 10. № 27. P. 6171–6180.
4. Surovtsev N.V., Kupriyanov I.N., Malinovsky V.K. et al. // J. Phys.: Condens. Matter. 1999. V. 11. № 24. P. 4767–4774.
5. Gonze X., Beuken J.M., Caracas R. // Comput. Materials Science. 2002. V. 25. № 3. P. 478–492.

ПРИМЕНЕНИЕ УГЛЕРОДНЫХ НАНОТРУБОК В ИМПЛАНТОЛОГИИ

**Ивашевская С.Н.¹, Тумашевич А.А.², Кулик Н.В.¹, Воропаев С.А.³,
Саркисян М.А.⁴, Янушевич О.О.⁴, Галимов Э.М.³**

¹ФГБУН Институт геологии КарНЦ РАН, г. Петрозаводск, Россия;

²ГБУЗ «Республиканский онкологический диспансер» МЗ и СР РК,
г. Петрозаводск, Россия;

³ФГБУН Институт геохимии и аналитической химии
им. В.И. Вернадского РАН, г. Москва, Россия;

⁴ГБОУ ВПО «Московский государственный медико-стоматологический
университет», г. Москва, Россия;
e-mail: ivashevskaja@yahoo.com

ВВЕДЕНИЕ

Возможность включения углеродных наноматериалов в живые системы открыло путь для изучения их потенциального применения в новой области – наномедицине. В настоящее время широкий спектр наноматериалов на основе различных форм углерода (фуллерены, нанотрубки, наноалмазы) изучаются в качестве объектов для биомедицинских приложений [1]. В то же время появились доказательства, что наночастицы могут быть опасны для живого организма и могут влиять на функциональность жизненно важных органов.

В течение многих лет идет разработка стоматологических имплантатов, которые оптимально взаимодействуют с костью в различных условиях. Идеальный имплантат – материал, имеющий биосовместимый химический состав, для того чтобы избежать неблагоприятной реакции ткани, хорошую коррозионную сопротивляемость в физиологической среде, приемлемую прочность, высокую устойчивость к износу и модуль упругости схожий с костью, чтобы минимизировать резорбции кости вокруг имплантата. Предпринимается замена металлов на более биосовместимые полимерные материалы, но существенным недостатком последних является их малая механическая прочность. В связи с этим вызывает большой интерес исследование биосовместимости УНТ и их возможного влияния на процесс восстановления костной ткани. Целью настоящей работы является изучение воздействия УНТ на ткани живого организма *in vivo* и создание на их основе новых перспективных материалов для имплантологии.

ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА УНТ

В качестве базового материала были использованы многослойные углеродные нанотрубки «Таунит» (рис. 1), которые производятся в промышленных масштабах ООО «НаноТехЦентр» (г. Тамбов). Для изучения структуры и физико-химических свойств данных УНТ использовался комплекс диагностических методов. Материал УНТ «Таунит» был подвергнут рентгенофлуоресцентному (прибор Thermo Scientific

ARL 9400 Advant'X), рентгеноструктурному (прибор Thermo Scientific ARL X'TRA Powder X-ray Diffraction System, $\text{CuK}_{\alpha 1}$ -излучение, $\lambda = 1,54056 \text{ \AA}$) и термическому анализу (прибор синхронного термического анализа STA 449 F1 Jupiter Netzsch).

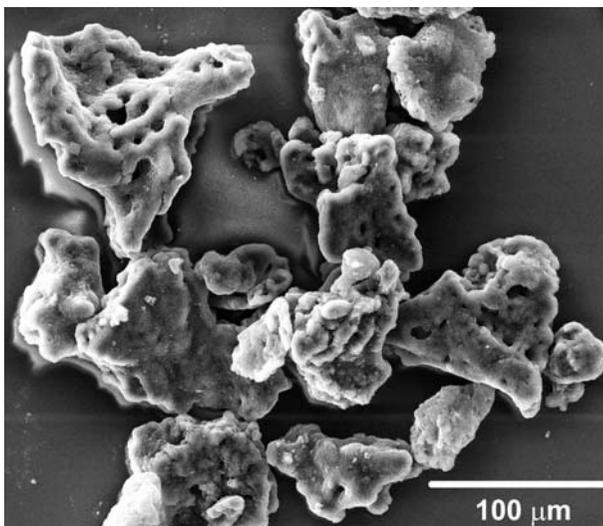


Рис. 1. УНТ «Таунит» (электронный микроскоп VEGA II LSH, ООО TESCAN)

Рентгенофлуоресцентный анализ

Материал УНТ «Таунит» состоит преимущественно из углерода (~99 %). Анализ микропримесей показал повышенное содержание никеля. В незначительном количестве содержатся кальций, рубидий, сера, стронций, хром, медь, титан, фосфор, барий, цинк, и ванадий (результаты представлены в табл. 1).

Таблица 1

Состав микропримесей в «Тауните»

Найдено в образце, % масс.			
Никель		Ванадий	
Ni	довер. инт. % _{масс.}	V	довер. инт. % _{масс.}
0,7053	±0,0016	0,0015	±0,0008
Цинк		Барий	
Zn	довер. инт. % _{масс.}	Ba	довер. инт. % _{масс.}
0,0036	±0,0003	0,0049	±0,004
Фосфор, расчет на форму P ₂ O ₅		Титан, расчет на форму TiO ₂	
P ₂ O ₅	довер. инт. % _{масс.}	TiO ₂	довер. инт. % _{масс.}
0,007	±0,01	0,008	±0,01
Медь		Хром	
Cu	довер. инт. % _{масс.}	Cr	довер. инт. % _{масс.}
0,0083	±0,0007	0,0106	±0,0017
Стронций		Сера	
Sr	довер. инт. % _{масс.}	S	довер. инт. % _{масс.}
0,0177	±0,001	0,019	±0,003
Рубидий		Кальций, расчет на форму CaO	
Rb	довер. инт. % _{масс.}	CaO	довер. инт. % _{масс.}
0,0331	±0,0019	0,06	±0,02

Рентгеноструктурный анализ

Анализ показал, что основной фазой «Таунит» являются углеродные нанотрубки (№ 00-058-1638, база данных ICDD), аморфный графит отсутствует. Результаты представлены на рис. 2 и в табл. 2. На дифрактограмме образца присутствуют три отражения, которые соответствуют отражениям карбида никеля (№ 01-074-5561, база данных ICDD), что полностью согласуется с результатами рентгенофлуоресцентного анализа.

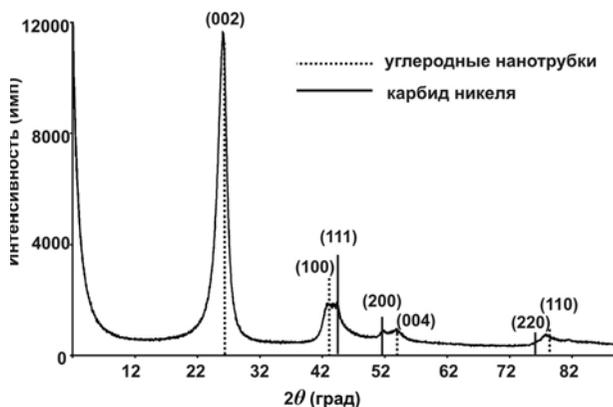


Рис. 2. Рентгенограмма УНТ «Таунит»

Таблица 2

Рентгенофазовый анализ УНТ «Таунит»

УНТ «Таунит»		Соответствие в базе данных ICDD					
		00-058-1638 (Carbon Nanotubes)		00-041-4187 (Graphite)		01-074-5561 (Nickel Carbide)	
№ отражения	2θ (град)	2θ (град)	I _{отн}	2θ (град)	I _{отн}	2θ (град)	I _{отн}
		12,7317	2	–	–	–	–
1	26,4	25,9188	100	26,382	100	–	–
2	43,0	42,9578	26	42,223	2	–	–
3	44,4	–	–	44,393	6	44,3486	100
4	51,8	–	–	–	–	51,6743	42
5	53,9	53,2886	9	54,543	4	–	–
6	76,1	–	–	–	–	76,0974	16
7	78,0	78,7221	8	–	–	–	–

Термический анализ

Методом окислительной термогравиметрии проведены исследования «Таунита» (атмосфера – воздух, скорость нагрева – 10 °С/мин, тигель Pt-Rh, масса образца – 9,5 мг). Результаты представлены на рис. 3.

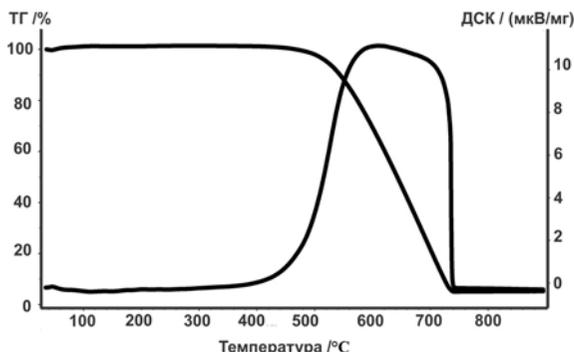


Рис. 3. Дериватограмма УНТ «Таунит»

Исследуемый материал является термостабильным до температуры порядка 400 °С. Материал практически полностью выгорает до температуры 770 °С (остаточная масса 2,7 %). В области 400÷800 °С наблюдается один широкий пик, характеризующий окисление всей массы образца. По данным термогравиметрии, аморфного графита «Таунит» не содержит, что полностью согласуется с результатами РСА. Окисление частиц никеля начинается при 500 °С и сопровождается небольшим увеличением наклона кривой ДТГ [2].

ИССЛЕДОВАНИЕ ТОКСИЧНОСТИ УНТ

Исследования по токсичности наночастиц показывают, что многостенные УНТ могут быть потенциально опасными в зависимости от дозы и времени их воздействия [3], причем токсический эффект зависит от их длины и проявляется более заметно в случае длинных трубок [4–6]. В настоящий момент, основными гипотезами взаимодействия УНТ с поверхностью клетки являются две теории: возникновения окислительного стресса (способность генерировать активные формы кислорода, которая определяется присутствием на их поверхности различных молекул, адсорбированных в процессе синтеза) и проникновения через мембрану в клетку. Дополнительную опасность могут нести частицы металлов, которые захватываются НТ в процессе их синтеза [7].

Тем не менее, существует ряд исследований, в ходе которых было выявлено, что НТ могут быть биосовместимыми [8, 9]. Так, в работе [8] было показано, что УНТ могут быть использованы в качестве безопасных агентов проникновения внутрь клеточного пространства с целью доставки противораковых препаратов или модифицированных молекул ДНК (для генной терапии) прямо к месту их непосредственного применения. Техника, разработанная в Университете Бата (Великобритания), включает в себя укорачивание, модификацию и очистку УНТ, чтобы сделать их абсолютно безопасными. Полезная нагрузка в виде малых молекул или фрагментов ДНК закрепляется плотным слоем вокруг всей поверхности НТ. А в работе [9] исследовали влияние на рост и функционирование костеобразующих клеток образцов нановолокон (НВ) различного диаметра (<100 нм и >100 нм) как необработанных, так и модифицированных. Установлено, что НВ меньшего диаметра оказывают более заметное влияние на процессы внутриклеточного синтеза белка и накопления внеклеточного кальция по сравнению с НВ большего диаметра. Авторы делают вывод о том, что исследованные НВ не проявляют цитотоксических свойств.

К аналогичному заключению пришли при изучении адгезии костеобразующих клеток (остеобластов), хрящевых клеток (хондроцитов) и клеток соединительной ткани

(фибробластов) на поверхности НВ [9, 10]. Показано, что НВ меньшего размера обладают лучшими адгезионными свойствами при взаимодействии с остеобластами, чем волокна большего размера. В то же время, адгезионные свойства НВ по отношению к хондроцитам и фибробластам зависят не столько от размера волокна, сколько от его поверхностной энергии, а повышение концентрации НВ приводит к усилению адгезии остеобластов и ослаблению адгезии фибробластов. Авторами сделан вывод о биологической безопасности НВ.

Нужно учитывать тот факт, что характеристики, полученные *in vitro*, часто переоценивают токсичность материала из-за относительно короткого срока службы культивируемых клеток. В культуре ткани сохраняются небольшие фрагменты тканей, но не обязательно их организация (архитектура). Отсутствие системных факторов васкуляризации ограничивает питание и дыхание, удаление отходов жизнедеятельности, а, следовательно, экстраполяция результатов в естественных условиях ограничена. Динамические свойства клеточной культуры трудно контролировать и воссоздать надлежащее взаимодействие клеток *in vivo*. Одним из основных ограничений культуры кости является отсутствие контролируемой физиологической нагрузки, так как без нагрузки увеличивается резорбция кости. По этим причинам животные имеют существенное значение для оценки биосовместимости, ответу тканей и механических функций стоматологического материала до клинического использования в организме человека.

Анатомия, морфология, лечение и реконструкция костей показывают, что свиньи являются подходящим тест-объектом. Сравнение состава показало, что свиные кости схожи в минеральной плотности и концентрации костной ткани относительно человеческих. Скорость регенерации кости свиней имеет большую схожесть к скорости регенерации кости человека. Кроме того, результаты ремоделирования в изучении влияния фторидов на корковый слой кости в выращивании свиней показывают, что кортикальные кости и скорость минерализации контрольных животных аналогичны человеческим [11].

Для комплексной оценки степени токсичности УНТ «Таунит» в качестве структурирующего и укрепляющего материала имплантов были проведены хирургические операции на свиньях (минипигах). В ходе операций в челюсти подопытных животных были внедрены импланты из УНТ «Таунит» с целью последующего анализа регенерирующей костной ткани. После трех месяцев наблюдений, были приготовлены препараты костной ткани челюстей минипигов (рис. 4) в жидкости Рихмана-Гельфанда-Хилла со следующими компонентами: 90 % муравьиной кислоты (100 мл), 38,8 % соляной кислоты (плотность 1,19÷80 мл), дистиллированной воды (820 мл). Кусочки костной ткани декальцинировали в этой смеси 1÷5 дней при 20 °С и 6÷24 ч при 37 °С. Перед деминерализацией проводили фиксацию 10 %-ным раствором формалина.



Рис. 4. Фотографии челюсти минипига после внедрения импланта

Анализ морфологии препаратов производился следующим образом: фрагменты челюсти из зоны искусственного канала были распилены на тонкие пластинки размерами $1 \times 1 \times 0,5$ см. при помощи костной пилы. После этого препараты были погружены в декальцинирующую среду Рихмана-Гельфанда-Хилла со следующими компонентами: концентрированная 90%-ная муравьиная кислота (100 мл); концентрированная 38,8 %-ная соляная кислота удельным весом 1,19 (80 мл); дистиллированная вода (820 мл) – готовый «Декальцинирующий электролитный раствор» (пр-во: ОАО «Первая лабораторная компания»). Деминерализация проводилась 76 ч по стандартной схеме.

После этого деминерализованный фрагмент челюсти был помещен в парафиновую среду (парафин «Histomix»), а затем были изготовлены срезы толщиной $10 \div 12$ мкм, произведена депарафинизация и окраска гематоксилином и эозином.

Гистологический анализ проводился на микроскопе Zeiss Axioskop 40 при увеличениях в 40, 100, 250 и 400 крат. Были выявлены следующие результаты: репаративные процессы несколько усилены. В костной ткани, сопряженной с искусственным каналом, умеренная лимфогистиоцитарная инфильтрация с развитием неспецифической грануляционной ткани. Отмечается выраженная реваскуляризация данных участков, сформирована новая грубоволокнистая кость, которая отделена от канала тонкой прослойкой фиброзной ткани. В зоне прослойки (пограничные участки) выявляются отдельные макрофаги и гигантские многоядерные клетки.

Получить гистологические срезы с УНТ не удалось. Содержимое искусственного канала оказалось стойким к деминерализации с последующей проводкой препаратов. В исследование взята зона, смежная с данным каналом.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Гистологический анализ тканей тестовых животных показал отсутствие ярко выраженных воспалительных реакций и иммунологических сдвигов. Скорость регенерации костной ткани была выше обычной. Стало очевидно, что необходима разработка способов усиления закрепления УНТ в костной ткани, например, с помощью дополнительной обработки их поверхности для улучшения адгезии.

Авторы выражают благодарность сотрудникам аналитической лаборатории ИГ КарНЦ РАН за помощь и сотрудничество: Терновому А.Н. (сканирующая электронная микроскопия), Ининой И.С. (рентгеноструктурный анализ), Терновой Г.С. (термический анализ) и Бурдюх С.В. (рентгенофлуоресцентный анализ). Работа поддержана ОНЗ РАН-5.

ЛИТЕРАТУРА

1. **Bianco A., Kostarelos K., Prato M.** // Expert Opin Drug Deliv. 2008. V. 5. № 3. P. 331.
2. **Осипова И.В.** Получение и свойства нанодисперсных форм углерода в плазме ВЧ дуги с НЧ модуляцией. Дис. ... к.ф.-м.н. Красноярск. 2009.
3. Сб. тез. 1-ой межд. научн. школы «Наноматериалы и нанотехнологии в живых системах» 29 июня – 4 июля 2009 г. (<http://www.nanobionanomed.ru/archive-ru.html>).
4. **Hoet P.H., Nemmar A., Nemery B.** // Nat. Biotechnol. 2004. V. 22. P. 19.
5. **Warheit D.B., Laurence B.R., Reed K.L. et al.** // Toxicol. Sci. 2004. V. 77. P. 117.
6. **Lam C.W., James J.T., McCluckey R., Hunter R.L.** // Ibid. 2004. V. 77. P. 126.
7. **Maynard A., Baron P.A., Foley M. et al.** // J. Toxicol. Environ. Health. 2004. V. 67. P. 87.
8. **Pascu S.I.** // Advanced Functional Materials. 2012. V. 22. № 3 (www.afm-journal.de).
9. **Webster T.J., Waid M.C., McKenzie J.L. et al.** // Nanotechnol. 2004. V. 15. P. 48.
10. **Price R.L., Waid M.C., Webster T.J.** // Biomaterials. 2003. V. 24. P. 1877.
11. **Pearce A.I., Richards R.G., Milz S. et al.** // European Cells and Materials. 2007. V. 13. P. 1.

ИНДОЛИНОНСОДЕРЖАЩИЕ МЕТАНОФУЛЛЕРЕНЫ ДЛЯ ПОЛИМЕРНЫХ СОЛНЕЧНЫХ ФОТОЭЛЕМЕНТОВ

**Изделиева И.А.^{1,2}, Богданов А.В.³, Дьяков В.А.^{1,2}, Романова И.П.³,
Синяшин О.Г.³, Паращук Д.Ю.^{1,2}**

¹ФГБОУ ВПО «МГУ им. М.В. Ломоносова», физический факультет,
г. Москва, Россия;

²Международный лазерный центр ФГБОУ ВПО «МГУ им. М.В. Ломоносова»,
г. Москва, Россия;

³ФГБУН Институт органической и физической химии
им. А.Е. Арбузова КазНЦ РАН, г. Казань, Россия;
e-mail: inessaizd@gmail.com

Наиболее эффективный путь использования солнечной энергии – непосредственное преобразование её в электрическую в полупроводниковых фотоэлементах. Расширение областей применения солнечных батарей требует разработки новых фотовольтаических материалов и технологий для создания конкурентоспособных устройств. Одними из наиболее перспективных являются солнечные фотоэлементы (СФЭ) на основе органических полупроводников. Среди них наиболее исследованными, в настоящее время, являются полимер-фуллереновые фотоэлементы, в которых в качестве донора электронов используется сопряжённый полимер поли [3-гексилтиофен] (РЗНТ), в качестве акцептора – растворимое производное фуллера РСВМ. Такие фотоэлементы представляют собой структуру, состоящую из нескольких слоёв: прозрачной подложки, прозрачного электрода на основе оксида индия-олова (ITO), проводящего полимера полиэтилендиокситиофена-полистиролсульфоната (PEDOT:PSS), активного слоя на основе смеси РЗНТ и РСВМ, и верхнего металлического электрода. Лучшие параметры СФЭ на основе композитов РЗНТ/РСВМ следующие: коэффициент полезного действия (PCE) $\approx 4\%$, напряжение холостого хода (V_{oc}) $\approx 0,6$ В, плотность тока короткого замыкания (J_{sc}) ≈ 10 мА/см², фактора заполнения (FF) $\approx 0,55\div 0,68\%$ были получены с использованием растворимых производных фуллеренов (РСВМ) и (C₇₀-РСВМ) в качестве электронных акцепторов. По-видимому, достигнутые значения эффективности преобразования энергии близки к предельным для данной комбинации производных политиофена и C₆₀, C₇₀. Поэтому существенное повышение эффективности требует новых подходов и материалов. Главными недостатками органических производных фуллеренов являются низкое поглощение в видимой области спектра и слишком высокое электронное сопротивление, препятствующие повышению напряжения холостого хода и тока короткого замыкания фотоэлемента. Также решающую роль при масштабном производстве играет их низкая стоимость. С этой точки зрения, перспективными акцепторами могли бы служить индолинонсодержащие метанофуллерены, существенно менее затратные при производстве, нежели производные фуллеренов РСВМ и C₇₀-РСВМ. А также тем, что адденд вносит свой вклад в поглощающую способность молекулы наряду с фуллереновой сферой.

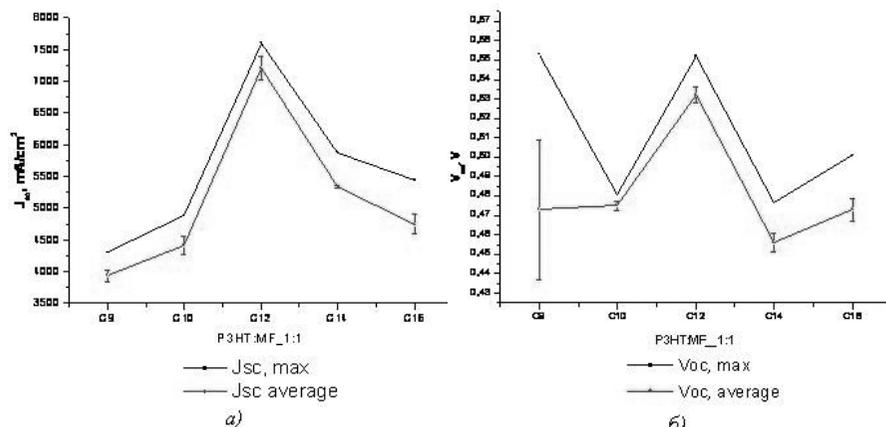
Данная работа направлена на реализацию поиска пути повышения эффективности органических фотоэлементов с впервые синтезированным новым классом метанофуллеренов в качестве электронного акцептора: индолинонсодержащими метанофуллеренами (ИСМФ), а также выявление зависимости показателей эффективности СФЭ на основе композитов РЗНТ/ИСМФ от длины алкильного заместителя.

В табл. 1 представлены структурные формулы, молекулярные массы, значения растворимостей в дихлорбензоле и электронного сродства исследуемых ИСМФ.

Таблица

Структурная формула	Параметры ИСМФ				
	C9	C10	C12	C14	C16
Название	1-Nonyl-3-(3-cyclopropa[1,9]I(C ₆₀ -I _h)[5,6]fulleren-3-yl)-indolin-2-one	1-Decyl-3-(3-cyclopropa[1,9]I(C ₆₀ -I _h)[5,6]fulleren-3-yl)-indolin-2-one	1-Dodecyl-3-(3-cyclopropa[1,9]I(C ₆₀ -I _h)[5,6]fulleren-3-yl)-indolin-2-one	1-Tetradecyl-3-(3-cyclopropa[1,9]I(C ₆₀ -I _h)[5,6]fulleren-3-yl)-indolin-2-one	1-Hexadecyl-3-(3-cyclopropa[1,9]I(C ₆₀ -I _h)[5,6]fulleren-3-yl)-indolin-2-one
Молекулярный вес	977	991	1019	1047	1075
Сродство к электрону, В	-0,89	-0,91	-0,89	-0,90	-0,94
Растворимость в хлорбензоле, мг/мл	4	10	15÷20	20	35

Были изучены зависимости J_{sc} , V_{oc} , FE, PCE СФЭ на основе композитов РЗНТ/ИСМФ от длины алкильного заместителя индолинонсодержащего фуллерена. Результаты максимальных и средних значений этих параметров для серий образцов с соотношениями донор/акцептор: 1:1; 1:0,8; 1:0,6 представлены на рис. 1–3 соответственно.



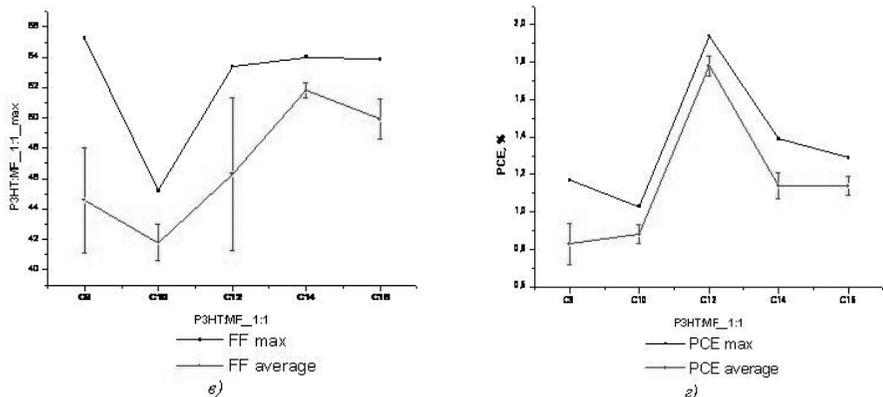


Рис. 1. Зависимость J_{sc} (а), V_{oc} (б), FF (в), PCE (г) СФЭ на основе РЗНТ/ИСМФ с соотношением 1:1 от длины алкильного заместителя

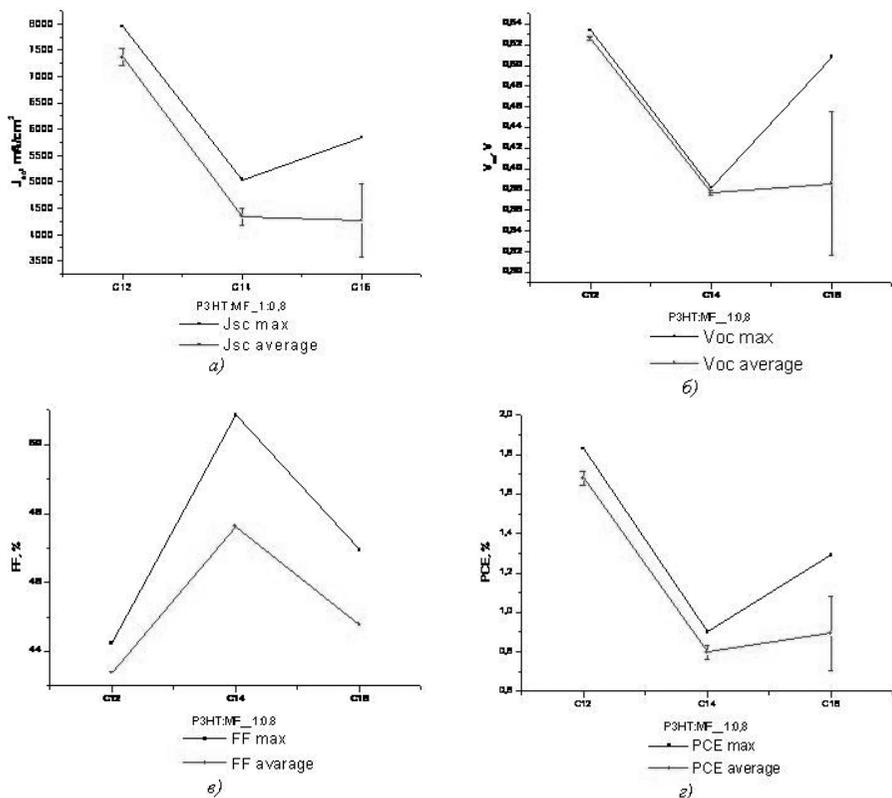


Рис. 2. Зависимость J_{sc} (а), V_{oc} (б), FF (в), PCE (г) СФЭ на основе РЗНТ/ИСМФ с соотношением 1:0,8 от длины алкильного заместителя

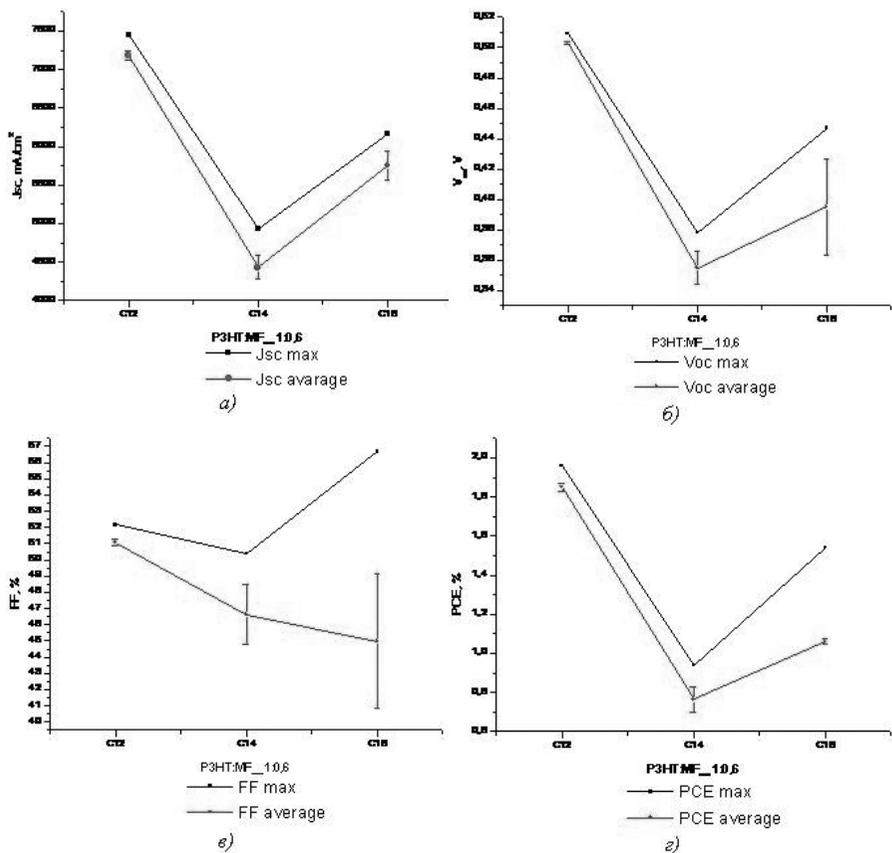


Рис. 3. Зависимость J_{sc} (а), V_{oc} (б), FF (в), PCE (г) СФЭ на основе РЗНТ/ИСМФ с соотношением 1:0,6 от длины алкильного заместителя

Как видно из приведенных выше результатов (рис. 1–3), наилучшие показатели эффективности демонстрируют СФЭ, в которых в качестве электронного акцептора в активном слое выступают фуллерены C12 и C16. Для них были проведены исследования зависимостей J_{sc} , V_{oc} , FF, PCE от ряда соотношений донор/акцептор: 1:0,4; 1:0,6; 1:0,8; 1:1; 1:1,5; 1:1,8, и результаты максимальных значений параметров представлены в табл. 2 и 3.

Таблица 2

Значения J_{sc} , V_{oc} , FF, PCE для ИСМФ С16

Соотношение РЗНТ/С16	J_{sc} , mA/cm^2	V_{oc} , В	FF, %	КПД, %
1:0,2	3,30	0,51	46,3	0,77
1:0,4	7,23	0,54	57,2	2,09
1:0,6	6,17	0,45	56,8	1,54
1:0,8	5,84	0,51	47,0	1,33
1:1	5,45	0,50	53,9	1,29
1:1,5	4,42	0,54	52,7	1,07
1:1,8	3,94	0,45	52,6	0,81
РЗНТ/РСВМ 1:1	5,90	0,65	62,9	2,24

Таблица

Параметры образцов с разным способом приготовления растворов активного слоя

РЗНТ:РСВМ	J_{sc} , mA/cm^2	V_{oc} , В	FF, %	КПД, %	EQE, %
Без фильтрования	8,16	0,612	63,4	3,10	56
С фильтрованием	8,74	0,610	63,7	3,30	39

На основании полученных данных (табл. 2, 3) можно заключить, что наилучшие соотношения донор/акцептор, дающие максимальные показатели эффективности солнечных фотоэлементов демонстрируют композиты с ИСМФ С12 (соотношение РЗНТ/С12 1:0,4) и С16 (соотношение РЗНТ/С16 1:0,4).

Для композита РЗНТ/С12 1:1,5 изучена зависимость вольтамперных характеристик (J_{sc} , V_{oc} , FF, PCE) от времени и температуры отжига фотоэлементов в условиях инертной атмосферы (рис. 4). Как видно из таблицы, отжиг значительно ухудшает показатели эффективности СФЭ. По видимому, это объясняется сильным агрегированием фуллеренов в отдельные уплотненные фазы при удалении растворителя, что подтверждается данными атомно-силовой микроскопии (АСМ).

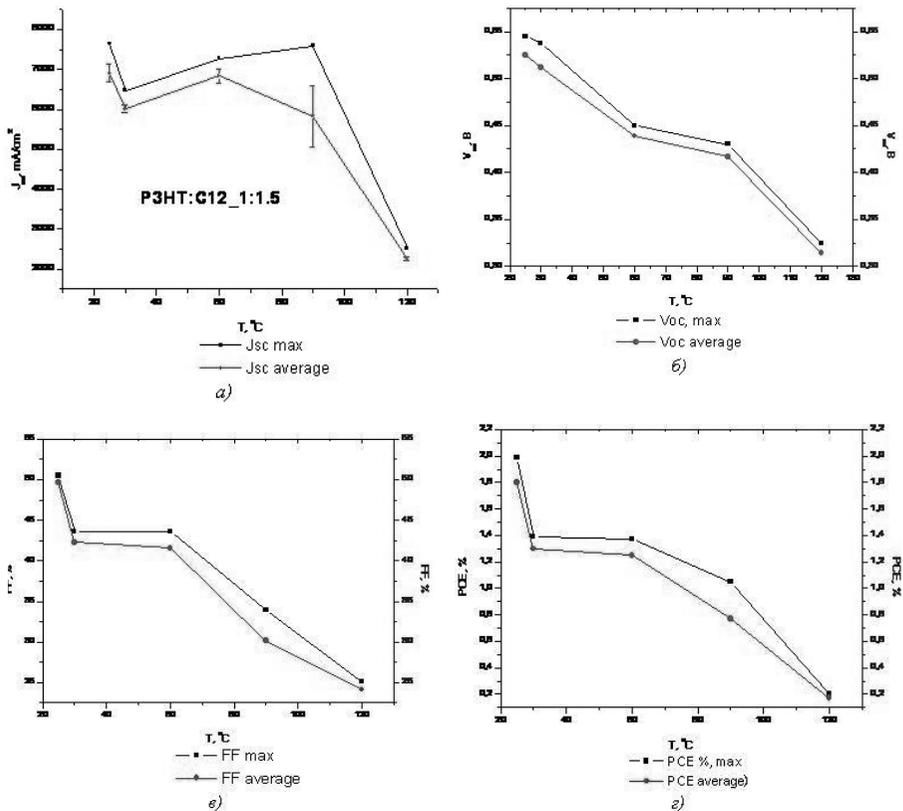


Рис. 4. Зависимость J_{sc} (а), V_{oc} (б), FF (в), PCE (г) от температуры отжига для СФЭ РЗНТ/С12 (с соотношением полимер:фуллерен 1:1,5)

На рис. 5 приведены полученные спектры поглощения пленок РЗНТ, композита РЗНТ/PCBM до и после отжига ($T = 130\text{ }^{\circ}\text{C}$, $t = 15\text{ мин}$) и композитов индолинносодержащих метанофуллеренов с РЗНТ. Как следует из приведенных спектральных данных, не подвергавшиеся отжигу индолинносодержащие фуллерены ведут себя в смеси с РЗНТ подобно отожженному композиту РЗНТ/PCBM. Спектр поглощения отожженного образца РЗНТ/PCBM сдвигается вправо относительно неотожженного в сторону коротковолновой области ИК, что говорит об увеличении области перекрытия его со спектром солнечного света и как следствие – увеличение поглощения видимого света. На первый взгляд, это должно было бы говорить о преимуществе индолинносодержащих фуллеренов по сравнению с PCBM, поскольку они поглощают больше видимого света и до отжига. Однако, показатели эффективности СФЭ на их основе говорят об обратном, как следует из данных приведенных выше (табл. 2, 3 и рис. 4). По-видимому, это связано с тем, что максимально возможная для индолинносодержащих фуллеренов оптимальная структура объемного гетероперехода

для транспорта разделенных зарядов к соответствующим электродам образуется до термической обработки. А при нагревании происходит сильное агрегирование в отдельные фазы донора и акцептора, уменьшается их площадь соприкосновения, не достигается необходимая перколяция взаимопроникающих фаз для эффективного транспорта разделенных зарядов. Наибольшее перекрытие с солнечным спектром показывают фуллерены в порядке убывания: C16, C14, C12. Выявленные зависимости хорошо коррелируют с данными по растворимости (табл. 1) в порядке убывания: C16, C14, C12. Однако, показатели эффективности СФЭ на их основе имеют не столь явную зависимость: максимум значений параметров приходится на C12, затем C16 и C14 (рис. 1–3 и табл. 2, 3). Что, по всей видимости, можно объяснить тем, что наилучшую морфологию обеспечивает длина алкильного заместителя с двенадцатью углеродными звеньями нормального строения.

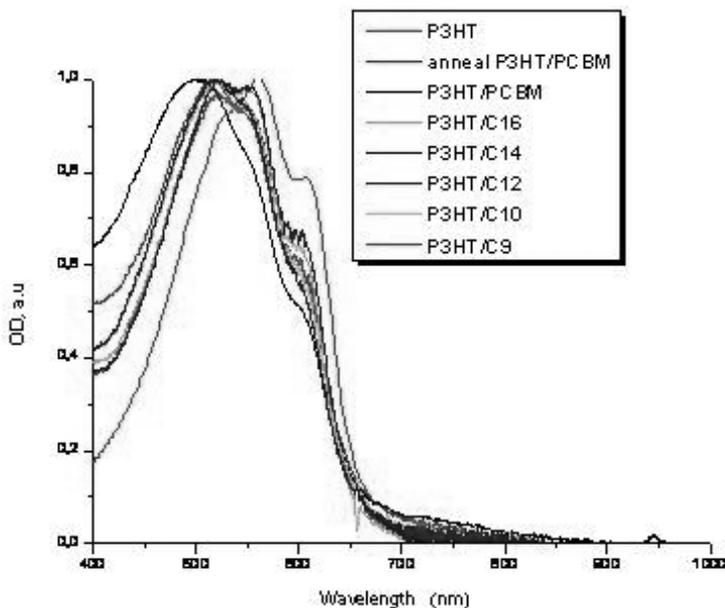


Рис. 5 (Вкладка: стр. IV, рис. 20).

Спектры поглощения пленок P3HT, композита P3HT/PCBM до и после отжига ($T = 130\text{ }^{\circ}\text{C}$, $t = 15\text{ мин}$) и композитов индолинонсодержащих метанофуллеренов с P3HT

ОПТИМИЗАЦИЯ ПОЛИМЕР-ФУЛЛЕРЕНОВЫХ СОЛНЕЧНЫХ ФОТОЭЛЕМЕНТОВ

Издеиева И.А., Маунг П.М., Труханов В.А., Дьяков В.А., Паращук Д.Ю.

ФГБОУ ВПО «МГУ им. М.В. Ломоносова», физический факультет,

г. Москва, Россия;

Международный лазерный центр МГУ им. М.В. Ломоносова,

г. Москва, Россия;

e-mail: inessaizd@gmail.com

Растущая глобальная энергетическая потребность делает актуальным вопрос об изменении структуры современной мировой энергетики. Особая роль отводится солнечной энергетике. Наиболее эффективный путь использования солнечной энергии – непосредственное преобразование её в электрическую в фотоэлементах. Расширение областей применения солнечных батарей требует разработки новых фотовольтаических материалов и технологий для создания конкурентоспособных устройств. Особая роль отводится солнечным фотоэлементам на основе органических полупроводников. Среди них наиболее исследованными в настоящее время являются полимер-фуллереновые фотоэлементы, в которых в качестве донора электронов используется сопряжённый полимер поли [3-гексилтиофен] (РЗНТ), в качестве акцептора – растворимая производная фуллерена РСВМ. Данная работа направлена на оптимизация условий и лабораторной технологии получения солнечных фотоэлементов (СФЭ) на основе нанокompозита РЗНТ:РСВМ. Такие фотоэлементы представляют собой структуру, состоящую из нескольких слоёв: прозрачной подложки, прозрачного электрода на основе оксида индия-олова (ITO), проводящего полимера полиэтилендиокситиофена-полистиролсульфоната (PEDOT:PSS), активного слоя на основе смеси РЗНТ и РСВМ, и верхнего металлического электрода.

Полагают, что для начала широкого применения органических фотоэлементов требуется их эффективность не менее 10 %. В работе исследованы вольтамперные характеристики образцов СФЭ и морфология поверхности нанокompозита в зависимости от чистоты РСВМ (рис.), различных условиях термической постобработки композита (отжига), фильтрации раствора РЗНТ:РСВМ и др. факторов.

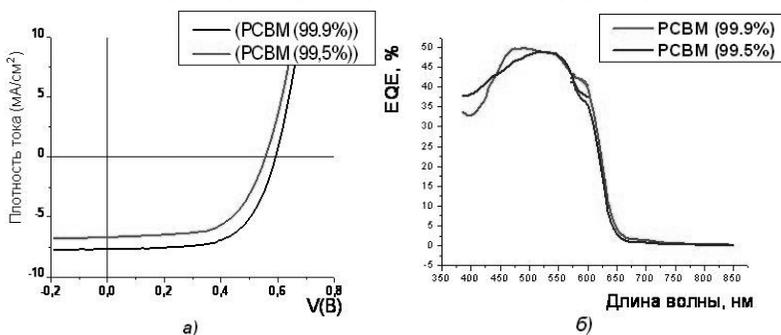


Рис. (Вкладка: стр. III, рис. 16). Вольтамперные характеристики (ВАХ) (а) и спектры внешней квантовой эффективности (EQE) (б) образцов СФЭ на основе РСВМ с различной степенью чистоты (99,5 % и 99,9 %)

Показано, что значительное влияние на вольтамперные характеристики (ВАХ): тока короткого замыкания, напряжения холостого хода, фактора заполнения (FF) и КПД оказывает степень чистоты фуллерена: КПД фотоэлементов со степенью чистоты РСВМ 99,9 % выше на 16 %, чем с чистотой 99,5 %, внешняя квантовая эффективность (EQE) практически не изменяется (табл.) Кроме того, была изучена зависимость вольтамперных характеристик (ВАХ) от времени и температуры отжига фотоэлементов в условиях инертной атмосферы. Оптимальными оказались длительность отжига 15 мин и температура 130 °С. По-видимому, это связано с тем, что при данных температуре и времени достигается оптимальная структура объемного гетероперехода для транспорта разделенных зарядов к соответствующим электродам: с одной стороны увеличивается площадь соприкосновения взаимопроникающих фаз донора и акцептора и, с другой стороны, достигается необходимая перколяция фаз, что подтверждается данными атомно-силовой микроскопии (АСМ) и спектрами поглощения отожженных и неотожженных пленок РЗНТ:РСВМ. Спектр поглощения отожженного образца сдвигается вправо относительно неотожженного в область более длинных волн, что увеличивает область его перекрытия со спектром солнечного излучения.

Таблица

Параметры образцов с разным способом приготовления
растворов активного слоя

РЗНТ:РСВМ	J_{sc} , мА/см ²	V_{oc} , В	FF, %	КПД, %	EQE, %
Без фильтрования	8,16	0,612	63,4	3,10	56
С фильтрованием	8,74	0,610	63,7	3,30	39

Установлено, что в процессе очистки подложек облучение ультрафиолетовым (УФ) излучением имеет большое значение для эффективности СФЭ фотоэлементов: КПД образца, подложка которого облучалась УФ излучением, на 70 % больше. При этом пленка активного слоя ложится более ровно на обработанную подложку. Показано, что фильтрование растворов компонентов активного слоя перед нанесением увеличивает КПД и фактор заполнения на 10÷14 %.

Проведённая таким образом оптимизация полимер-фуллереновых СФЭ на основе РЗНТ/РСВМ позволила получить для лучших образцов КПД 4 %, плотность тока короткого замыкания около 10 мА/см², напряжение холостого хода 0,6 В и фактор заполнения вольтамперной характеристики около 70 %.

УДАРНО-ВОЛНОВОЙ СИНТЕЗ И КОНСОЛИДАЦИЯ УЛЬРАДИСПЕРСНЫХ АЛМАЗОВ

**Ильющенко А.Ф., Дзичковский О.А., Коморный А.А., Петров И.В.,
Смирнов Г.В., Корженевский А.П.**

ГНУ «Институт порошковой металлургии», г. Минск, Беларусь;

НП ЗАО «Синта», г. Минск, Беларусь;

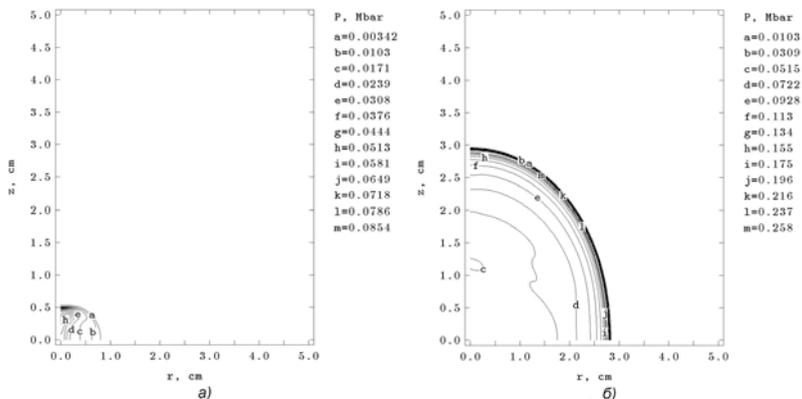
e-mail: lab414@mail.ru

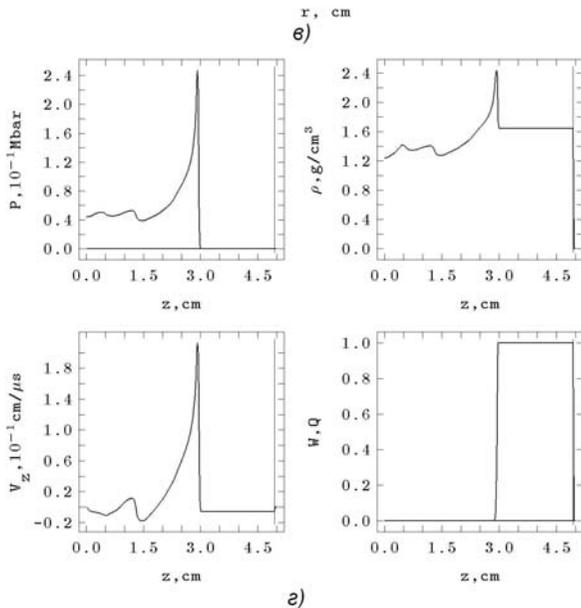
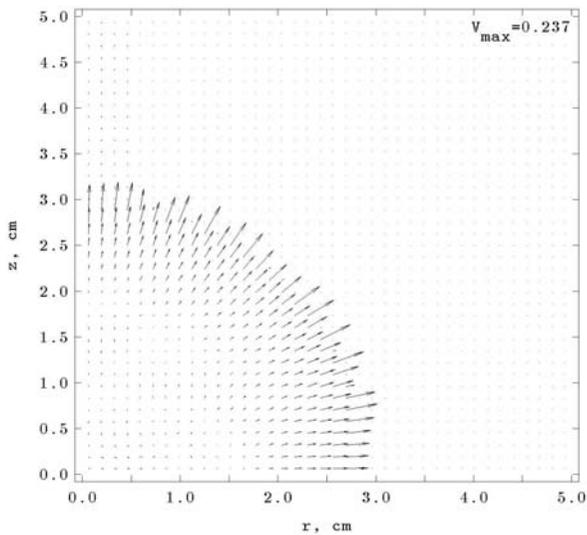
Для получения качественной высокопрочной керамики используют ультрадисперсные исходные порошки и специальные способы их консолидации, не приводящие к огрублению структуры, но способствующие ее диспергированию, формированию субгранул и рекристаллизации. В мелкозернистой структуре такой керамики в максимальной степени реализуются возможности для торможения, отклонения, ветвления и взаимодействия трещин под чрезмерной нагрузкой. Особый интерес представляют поликристаллические алмазные наноструктурные компакты, имеющие наиболее высокую механическую прочность и твердость, которые возможно изготовить посредством ударно-волнового детонационного синтеза и консолидации [1, 2].

СИНТЕЗ НАНОУГЛЕРОДА

Ультрадисперсные алмазы производят в больших объемах методом детонационного синтеза при взрыве бризантных взрывчатых веществ (ВВ) с отрицательным кислородным балансом, т.е. с избыточным содержанием углерода, входящего в их состав, описываемый общей химической формулой $C_aH_bN_cO_d$.

При инициировании заряда ВВ с течением короткого времени формируется обычно стационарная детонационная волна (рис. 1), которая представляет собой узкую область ударного сжатия вызывающего деструкцию сложных органических молекул, зону химических реакций элементов с кислородом, подпитывающих энергию ударной волны и протяженную область разлета продуктов взрыва.





а, б – распределение давлений через 2.5 мкс и 6.5 мкс от начала инициирования;
 в – поле скоростей продуктов детонации через 6.5 мкс от начала инициирования;
 г – распределение термодинамических параметров вдоль оси Z через 6.5 мкс

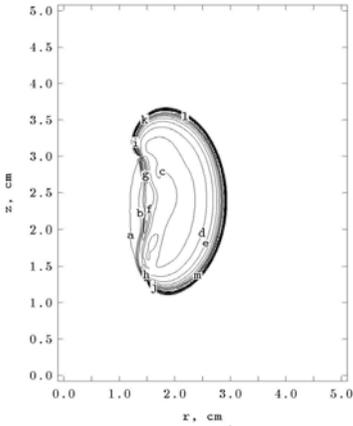
Рис. 1. Параметры детонационной волны при инициировании заряда ВВ (тротил-гексоген) из точки с координатами $z = 0, r = 0$

Образование конденсированного углерода в продуктах детонации определяется протеканием главным образом двух реакций: $2\text{CO} \leftrightarrow \text{CO}_2 + \text{C}$; $\text{CO} + \text{H}_2 \leftrightarrow \text{H}_2\text{O} + \text{C}$, в которых равновесие сдвигается влево с повышением температуры T и вправо с ростом давления p . Под влиянием высоких давлений смещение равновесия между продуктами реакции происходит в направлении уменьшения объёма системы с развитием эффектов ассоциации молекул и частичного образования свободного углерода. Эти процессы активизируются с увеличением плотности заряда и повышением детонационного давления, когда продукты детонации обогащаются CO_2 и C при соответствующем уменьшении количества CO .

Состав продуктов взрыва рассчитывается, исходя из общих законов химической термодинамики. Первоначально решается система уравнений, включающая уравнения материального баланса, химического равновесия, баланса энергии, а также соотношения между термодинамическими параметрами для определения температуры, давления, энтропии и состава в точке Чепмена-Жуге. Максимальное выделение углерода в конденсированной форме в продуктах детонации происходит, когда кислород ВВ окисляет весь водород до воды, а остаток кислорода расходуется на окисление углерода до CO_2 . Затем отслеживается изменение состава продуктов детонации по мере изоэнтропийного процесса спада давления. Состав охлажденных при разгрузке продуктов взрыва зависит как от свойств ВВ, так и условий охлаждения и отличается от расчетного состава продуктов детонации, характерного для поверхности Чепмена-Жуге.

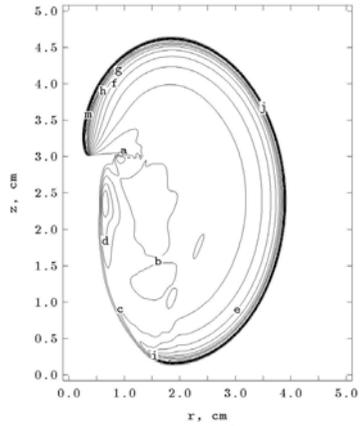
Для синтеза используют смеси тротила (углерода) с более мощными ВВ-сенсibilизаторами: гексогеном, октогеном, триаминотринитробензолом и др. Сопоставление величин давления и температуры в детонационных волнах характерных для условий и составов, когда точка Жуге попадает в область жидкого углерода на фазовой диаграмме показывает, что при охлаждении продуктов взрыва свободный углерод частично конденсируется в форме алмаза. По этой причине для смесевых ВВ на основе тротила и гексогена доля алмазных фаз в конденсированном углероде оказывается выше, чем у чистого тротила, мощность детонационной волны которого при отсутствии сенсibilизатора не достигает порогового уровня.

Выход алмазной фазы от общего количества конденсированного углерода определяется мощностью применяемого сенсibilизатора, его химическим составом, дисперсностью и условиями проведения синтеза. Термодинамические параметры процесса в немалой степени зависят от наличия защитной атмосферы и её теплоёмкости. Расчеты показывают, что развитие и характер взрывных реакций заметно меняется в зависимости от диаметра заряда, плотности ВВ, способа инициирования взрыва и схемы эксперимента. На рис. 2 приведены поля распределения основных термодинамических параметров детонации цилиндрического заряда октогена вокруг расположенного внутри него углеродсодержащего материала диаметром 1 см. Иницирование заряда по периметру верхнего и нижнего торца вставки приводит к столкновению и отражению детонационных волн в плоскости симметрии $z = 0$, и на оси сечения $r = 0$. При встрече фронтов в центральной области течения давление максимально, затем оно падает по мере расширения продуктов детонации от оси и центральной плоскости заряда. На фронте сходящихся сначала к оси стержня, а затем к плоскости симметрии заряда параметры ударных волн достигают чрезвычайно больших значений от 3.3 до 6.0 Мбар, и определяют дальнейшее развитие процесса и состав продуктов детонационного синтеза.



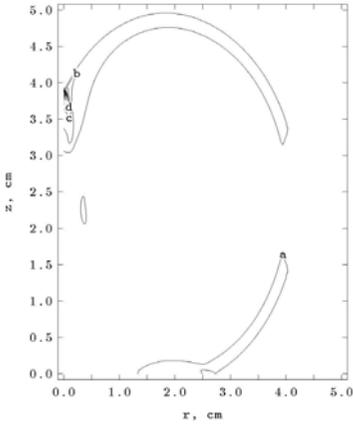
P, Mbar
 a=0.00859
 b=0.0271
 c=0.0455
 d=0.0640
 e=0.0825
 f=0.101
 g=0.119
 h=0.138
 i=0.156
 j=0.175
 k=0.193
 l=0.212
 m=0.230

a)



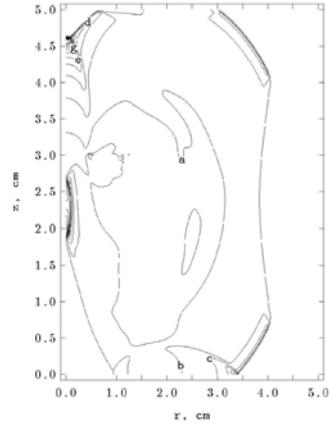
P, Mbar
 a=0.01189
 b=0.0365
 c=0.0612
 d=0.0859
 e=0.111
 f=0.135
 g=0.160
 h=0.185
 i=0.209
 j=0.234
 k=0.259
 l=0.284
 m=0.308

б)



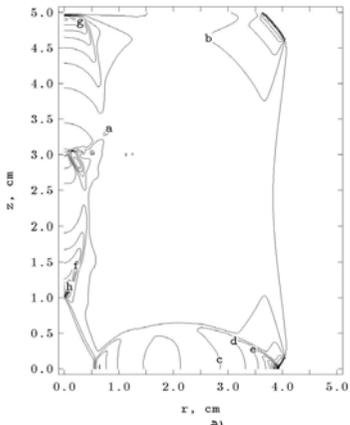
P, Mbar
 a=0.132
 b=0.397
 c=0.662
 d=0.927
 e=1.19
 f=1.46
 g=1.72
 h=1.99
 i=2.25
 j=2.52
 k=2.78
 l=3.05
 m=3.31

в)



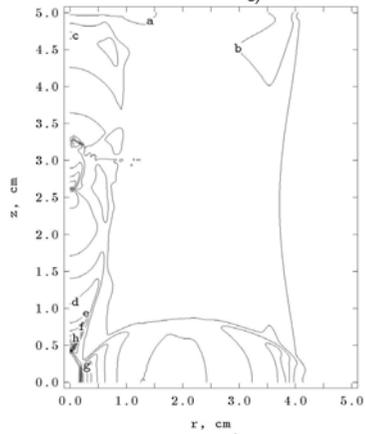
P, Mbar
 a=0.0448
 b=0.135
 c=0.226
 d=0.317
 e=0.407
 f=0.498
 g=0.588
 h=0.679
 i=0.769
 j=0.860
 k=0.951
 l=1.04
 m=1.13

г)



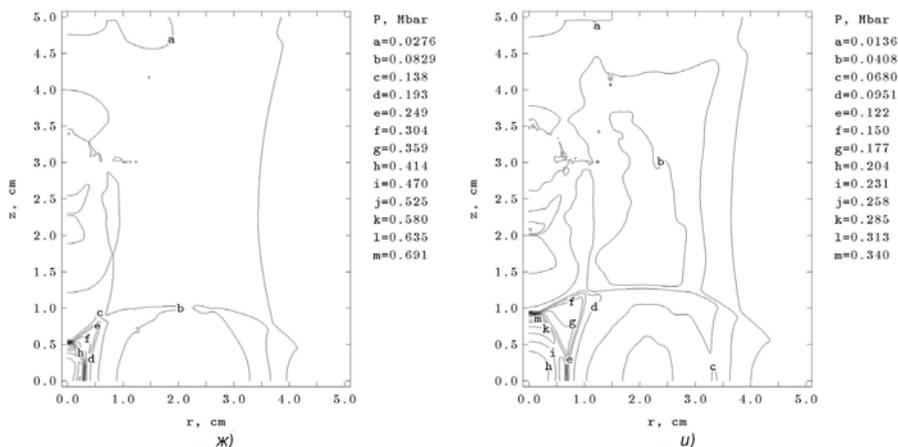
P, Mbar
 a=0.0236
 b=0.0711
 c=0.119
 d=0.166
 e=0.214
 f=0.261
 g=0.309
 h=0.356
 i=0.404
 j=0.451
 k=0.499
 l=0.546
 m=0.594

д)



P, Mbar
 a=0.0209
 b=0.0628
 c=0.105
 d=0.147
 e=0.188
 f=0.230
 g=0.272
 h=0.314
 i=0.356
 j=0.398
 k=0.440
 l=0.482
 m=0.523

е)



a-u – распределение давлений с интервалом 0.5 мкс

Рис. 2. Параметры детонационных волн при инициировании заряда диаметром 80 мм по периметру верхнего и нижнего торца с координатами $z = \pm 25$ мм, $r = 15$ мм

УДАРНО-ВОЛНОВАЯ КОНСОЛИДАЦИЯ АЛМАЗНЫХ МИКРОПОРОШКОВ

Таким образом, использование мощных взрывчатых веществ относительно легко позволяет достигать давлений, достаточных для синтеза фаз высокого давления, однако, в обычных условиях традиционными ударными методами произвести качественную алмазную керамику из относительно крупных порошков невозможно [2]. Как показывает расчет [2–4], кумуляция в микропорах порошка алмаза по аналогии с той, что имеет место при консолидации металлических порошков, возможна лишь при очень высоких массовых скоростях потока (до 10 км/с), недостижимых в условиях реального эксперимента. Небольшое время воздействия на частицы порошка не позволяет прогреть их гомогенно, что, в конечном итоге, определяет разброс характеристик прочности компакта и его разрушение. Критический размер оценивается из условия прогрева центральной зоны алмазных частиц на ударном фронте до температуры, обеспечивающей возможность их пластической деформации в центре зерна, и составляет доли микрона.

Ультрадисперсные алмазы детонационного синтеза (УДА) производства НПО «Алит» (1), НПО «Синта» (2) и низкосортные поликристаллические порошки искусственных алмазов производства Гомельского завода «Кристалл», наряду с натуральными алмазами использовались как исходные материалы. Средние размеры частиц изменялись от 5 нм до 20 мкм. Материал УДА был получен методом детонационного синтеза и имел минимальные размеры частиц поликристаллических или аморфных по природе. Зольность порошка составляла $1,95 \div 2,07$ % по массе. Данные качественного и полукличественного рентгенофазового анализов исходных порошков показали для УДА (1): Diamond (6.675) Cub – 93,1 %, C Lonsdaleite (19.268) Hex – 3,9 %, C Chaoite (22.1069) Hex – 1,1 %, C (26.1076) Hex – 1,1 %. Для УДА (2): Diamond (6.675) Cub – 99,8 %, C (26.1079) 6R – 0,2 %. Размер частиц материалов оказался вне диапазона техники, применяемой для микронных продуктов, и имел широкий разброс с центром в области нанометрических размеров. Дифракция рентгеновских лучей показала, что размер кристаллитов составляет приблизительно 5 нм. Анализ Рамана показал очень небольшие размеры кристалла, о

чем свидетельствует низкий пик интенсивности и ширина пика (30 см^{-1}) по сравнению с контрольными образцами. ТЕМ анализ показал, что частицы обладали электронной прозрачностью, и размер их приблизительно составил $15 \div 25 \text{ нм}$ при увеличении 300000 и 400000, соответственно. SEM анализ показал, что испытываемый материал представляет собой агрегаты из отдельных частиц размером менее 100 нм. Величина и различия между результатами удельной площади поверхности ($275 \div 300 \text{ м}^2/\text{г}$) и плотности на различных образцах УДА подтвердили такое распределение и диапазон размеров.

В первой серии экспериментов, повторяющих условия и рекомендации работы [1] исходные порошки рафинировали, нагревая до 700 К в течение 30 мин под вакуумом в 10^{-2} Па , и герметично запрессовывали в стальную нержавеющую капсулу с помощью вакуумного гидравлического пресса так, чтобы порошковый образец достигал плотности 50% от теоретической. Снаряженный контейнер с образцом помещался в ампулу сохранения и нагружался либо стальным ударником со скоростью до 2,6 км/с, ускоренным генератором плоской волны, либо объемным контактным зарядом мощного высокоскоростного ВВ типа тротил-гексоген или ПВВ-4. Консолидированные образцы в виде дисков извлекались с помощью токарного станка. Образцы подвергались металлографическим исследованиям, которые подтвердили основные выводы работ [1, 8] и наши предположения по свойствам и качеству. Порошки ультрадисперсного алмаза в отличие от микрокристаллических были хорошо консолидированы и электронная микроскопия (SEM) показала наличие полного сплавления частиц порошка в монолитную структуру (рис. 3).

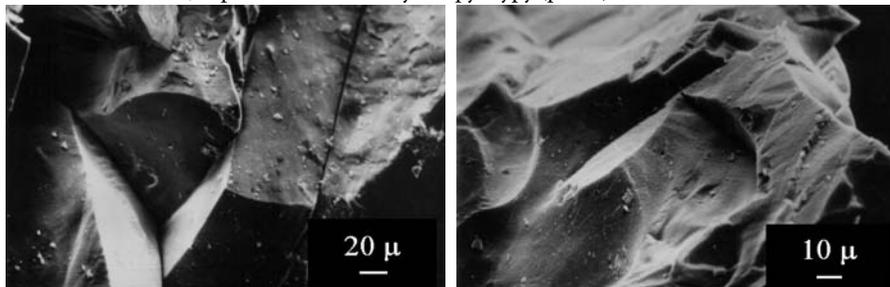


Рис. 3. Излом консолидированного взрывом порошка ультрадисперсного алмаза с исходным размером частиц в 5 нм и отдельные гранулы после дробления

Металлографические исследования включали: макро- и микрофотограммы поверхностей частиц исходных порошков УДА, топографию поверхности и фрактографию изломов образцов и сколов алмазных частиц в световом микроскопе Мef-3; рентгенофазовый качественный и полуколичественный анализы исходных порошков и компактных образцов на дифрактометре ДРОН-3; рентгеновскую съемку в сканирующем режиме линии (331) исходных порошков и компактных образцов, обработку линий (331) по подпрограмме «SPLLET.LINE» программы «GOR» [9] с целью прецизионного определения положения линии (угла 2Θ), ширины линии, параметров решетки и размеров областей ближнего порядка; исследование в просвечивающем электронном микроскопе с получением электронных микрофотографий, электронограмм с их расчетом и определением фаз. Если судить по размерам области ближнего порядка (размерам кристаллитов), то УДА после консолидации, вероятно, остались в пределах нанокристаллического состояния – ближе к нижнему пределу, при котором наиболее отчетливо проявляется значительный эффект изменения свойств материалов.

Анализ фрактограмм таблеток показал, что разрушение в них происходит путем образования сетки макро- и микротрещин при этом основные трещины сопровождаются вторичными, фронт трещины долома – волнообразный, имеет гребни; поверхность разрушения имеет дисперсное строение, причем наибольшая дисперсность в порошке (1). Такое развитие разрушения можно отнести к полухрупкому, с наличием некоторой малой доли пластичности при зарождения микротрещин. Анализ микрорельефа разрушения показывает существенное отличие механизма разрушения таблеток. Для порошков (1, 2) – типичное внутризеренное разрушение мелкозернистого поликристалла сколами по плоскостям спайности, характерное для состояния первичной рекристаллизации и после термообработки – хрупкое внутризеренное разрушение поликристалла. Для порошка (3) – со ступенями скола по границам двойников. Анализ микрорельефа разрушения сколом свидетельствует о наличие субструктурных дефектов в кристаллах. Результаты исследования в просвечивающем электронном микроскопе во многом согласуются с данными рентгеноструктурного анализа. Анализ электронограмм дополняет представление о нанокристаллическом и микрокристаллическом состоянии алмазов после обработки взрывом и стандартной термообработки. Рентгенографические исследования указывали, тем не менее, на большой разброс плотности поликристаллов и малый размер первичных монокристаллов. Наблюдаемое слияние субмикронных алмазных зерен доказывает эффективность процесса импульсной консолидации нанопорошков и возможность получения монолитной структуры. Изготовленный дроблением порошок алмаза может применяться, как абразивный материал.

ГОРЯЧАЯ ИМПУЛЬСНАЯ КОНСОЛИДАЦИЯ

При синтезе новых материалов на основе алмаза, кубического нитрида бора, как и при консолидации ультрадисперсных порошков сверхтвердых материалов и тугоплавких химических соединений, существенная роль отводится термической активации процесса для достижения достаточной диффузионной подвижности атомов, а в случае алмаза дополнительному условию наличия оптически прозрачного материала для сброса избыточной энергии излучением и быстрого охлаждения решетки новой фазы. Появление очагов с высокой плотностью энергии играет принципиальную роль в иницировании процессов схватывания. Соединение между частицами, иницирование фазовых переходов и химических реакций, термомеханических процессов на границах раздела, образование метастабильной структуры определяются такими явлениями, как локализации деформации и формирования горячих пятен на поверхности частицы. При очень высоких скоростях нагрева и деформации температура поверхности частиц достигает плавления и возможна их сварка в жидкой фазе.

Условия горячей ударной консолидации алмазных микропорошков по понятным причинам аналогичны тем, что необходимы для синтеза фаз высокого давления, поскольку определенная доля графита всегда присутствует и велика вероятность его образования в условиях ударного перегрева. Необходимым условием полиморфного превращения углерода в ударной волне является пересечение его ударной адиабаты с линией гистерезиса, соответствующей скорости превращения при ударном сжатии (рис. 4). Существуют различные предположения о механизмах вынужденного ударом фазового превращения. Один – диффузионный требующий чрезвычайно быстрого процесса зародышеобразования и кристаллизации [6]. Другой – бездиффузионный, через мартенситное превращение [7]. Диффузионные процессы играют преобладающую

роль в ударном синтезе фаз высокого давления, поскольку выход сфалеритной фазы зависит от пористости и температурных условий удара, в то время как использование плотных образцов не обеспечивает необходимой скорости превращения. В случае мартенситного преобразования выход гексагональной фазы высокого давления зависит от кристаллографического соотношения между фазами низкого и высокого давления, направления распространения фронта ударной волны и кристаллической ориентацией исходного материала. Линии гистерезиса мартенситного и термически активируемого превращений, соответствующих скорости перехода при ударном сжатии, пересекаются при относительно высоких температурах (рис. 4), поэтому выход фаз высокого давления зависит от начальных источников углерода (плотности) или температурных условий удара, а кинетика превращения определяется главным образом диффузионным механизмом.

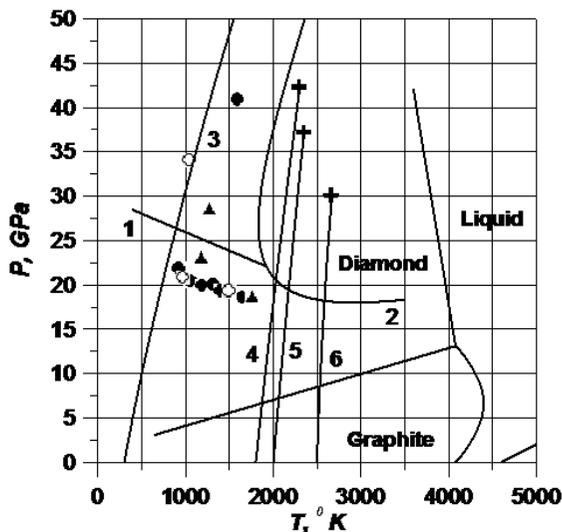
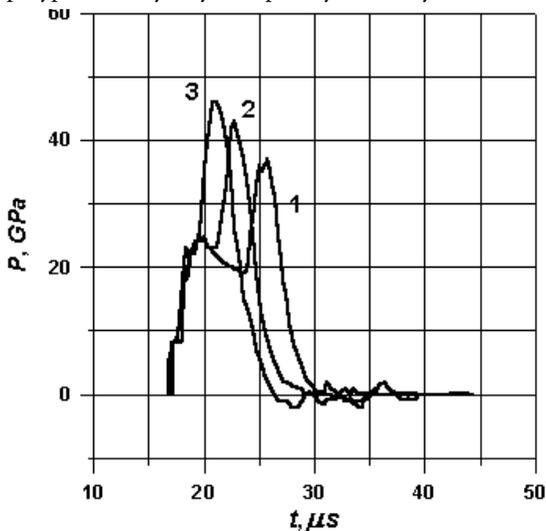


Рис. 4. Диаграмма состояния углерода, положение линий гистерезиса мартенситного – (1), диффузионного – (2) превращения и ударные адиабаты исходных материалов – (3–6). Точками представлены данные работ [10–13]

Техника ударного эксперимента с использованием установок импульсной горячей вакуумной сварки описана нами ранее [5] и существенно отличается от принятой в работах [1, 13]. Процесс напоминает сжатие «талого» снега и его быструю кристаллизацию. Контролируемая импульсная термическая активация в высоком динамическом вакууме и быстрая скорость охлаждения позволяют удерживать температуру ударного сжатия в допустимых пределах, предотвращая даже частичную графитизацию содержимого ампулы сохранения.

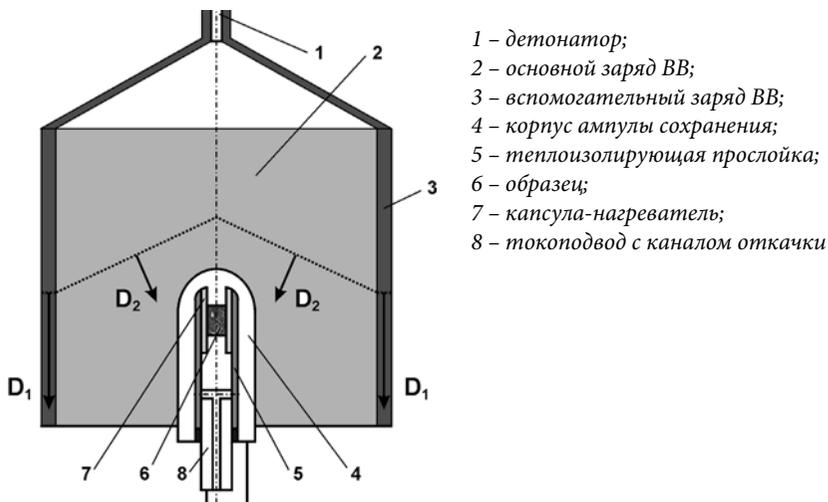
Стальная ампула диаметром 48 мм с толщиной стенки 16,5 мм нагружалась зарядом составного взрывчатого вещества на основе аммонита (основной заряд) и ПВВ-4 (наружная оболочка) толщиной соответственно 63 мм и 5 мм. Капсула с исследуемым порошком диаметром 8 мм размещалась в центре ампулы. На рис. 5 представлена зависимость давления от времени для трех рассмотренных экспериментов. Горячая ударная консолидация порошка алмаза (рис. 6), включала динамическое вакуумирование,

предварительное рафинирование, скоростной нагрев смеси и ударное сжатие, вызывающее дополнительное локальное повышение температуры поверхности частиц вплоть до температуры плавления, жидкофазную консолидацию композита в условиях высоких давлений и температур и последующую скоростную закалку метастабильной структуры.



1 – толщина стенки ампулы 16,5 мм; 2 – толщина 21,5 мм; 3 – толщина 11,5 мм

Рис. 5. Зависимость давления ударной волны в центральной зоне ампулы сохранения от времени для тех вариантов нагрузки



- 1 – детонатор;
- 2 – основной заряд ВВ;
- 3 – вспомогательный заряд ВВ;
- 4 – корпус ампулы сохранения;
- 5 – теплоизолирующая прослойка;
- 6 – образец;
- 7 – капсула-нагреватель;
- 8 – токоподвод с каналом откачки

Рис. 6. Схема ударно-волновой консолидации при повышенной исходной температуре

Предварительный и окончательный нагрев смеси осуществлялся импульсом тока, пропускаемым через центральный стержень, трубку или смесь порошков графита и алмазного порошка. Вокруг капсулы с исследуемым материалом размещалась изолирующая керамическая матрица из корунда или нитрида бора. Во всех случаях масса графита была мала по сравнению с массой алмазного порошка, а его температура существенно превосходила температуру алмаза. Чрезвычайно короткое время и высокий темп нагрева выбирался с учетом кривых гистерезиса обратного превращения. Синхронизация моментов подрыва, срабатывания вакуумного затвора, включения цепи контроля параметров удара осуществлялась автоматически по кинетической вольтамперной характеристике образца. В зависимости от состава смеси и размеров капсулы время импульсного нагрева составляло от долей до нескольких единиц секунды. На рис. 4 схематически показаны расчетные точки ударного сжатия каркаса на адиабатах Гюнио, построенных для исходных температур 273, 1800, 2200 и 2500 К и область состояний графита в момент ударного сжатия.

На рис. 7 приведены результаты экспериментов по сварке поликристаллических алмазов методом импульсной высокотемпературной обработки. Показаны изломы образцов. Фазовый состав, параметры макро- и микроструктуры после импульсной высокотемпературной взрывной консолидации в отличие от результатов указанных выше работ подтвердили возможность получения монолитной структуры на относительно крупных (размером больше критического) порошках. Полученные образцы имели компактный вид и высокие прочностные свойства.

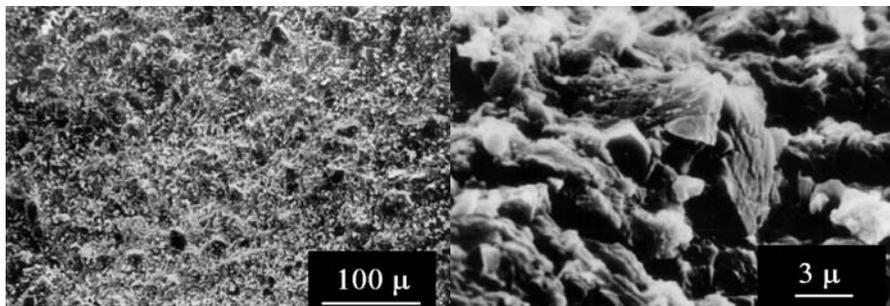


Рис. 7. Изломы образцов после импульсной высокотемпературной обработки

Введение в состав исходной шихты вместо углерода мелкодисперсных реагирующих добавок, способствующих ударно-инициированным химическим реакциям при скоростном импульсном воздействии, позволяет кардинально изменить структуру материала. Положительный результат был получен и в опытах по ударной консолидации смесей ультрадисперсных алмазов детонационного синтеза. Результаты исследования в просвечивающем электронном микроскопе качественно согласуются с данными рентгеноструктурного анализа. Если для исходного УДА характерны широкие диффузные кольца на электронограммах, свидетельствующие об аморфном нанокристаллическом строении, то компактные консолидированные взрывом образцы УДА (сколы кристаллов) имеют в основном поликристаллическое строение и на электронограммах обнаруживаются четкие рефлексы по кольцам (поликристалл). Часть электронограмм соответствует монокристаллическому состоянию.

На основании вышеизложенного можно заключить, что процесс импульсной ударной волновой консолидации является перспективным для получения монолитных компактов из порошковых материалов, в частности, искусственных ультрадисперсных и мелкокристаллических алмазов.

ВЫВОДЫ

Традиционная техника, использующая ограниченный диапазон скоростей нагружения, ударных давлений и температур не позволяет качественно уплотнить и синтезировать алмазную керамику методом взрывного прессования микропорошков алмаза или смеси алмаза с графитом [8]. Гипотеза [1] о необходимости использования сверх тонких (менее долей микрона) порошков и схема получения полностью плотной нанокристаллической керамики обоснована экспериментами на ультрадисперсных порошках детонационного синтеза. Технология горячей импульсной консолидации позволяет улучшить свойства нанокерамических и сверхтвердых материалов на их основе и в перспективе решить проблему комплексной переработки алмазосодержащего и алмазоподобного сырья.

ЛИТЕРАТУРА

1. **Ken-ichi Kondo, Sumiichi Sawai** // J. of the American Ceramic Society. 1990. V. 73. № 7. P. 1983–1991.
2. **Смирнов Г.В.** Эффекты динамической кумуляции. Мн.: «Ремико». 1999. 160 с.
3. **Benson D.I., Nellis W.I.** // Appl. Phys. Lett. 1994. V. 65. P. 418.
4. **Smirnov G.V. et.al.** Unpublished Data RIIP Laboratory Final report Contract № 23/414/95. 1995.
5. **Komorny A.A., Petrov I.V., Smirnov G.V.** Pulse Thermal-Mechanical Treatment of Carbons and Diamond Containing Powders on the Base of Hard Alloys. Proceeding of the I Int. and IV national conference of Powder metallurgy. RoPM'96. P. 257–262.
6. **Эстрин Э.И.** // Проблемы металловедения и физика металлов. 1975. № 5. С. 28–39.
7. **Курдюмов А.В.** Сверхтвердые материалы / Под общей ред. Н.Н. Франкевича. Киев: Наукова думка. 1980. С. 131–166.
8. **Potter O.K., Ahrens T.J.** // J. Appl. Phys. 1988. V. 53. № 3. P. 910–914.
9. **Протасова Н.А.** Рентгенодифракметрическое исследование тонкой структуры монокристаллических лопаток из никелевых сплавов. Дис. ... к.т.н. Москва: ВИАМ. 1993.
10. **Mc. Queen R.G., Marsh S.P.** Hugoniot of graphites of various initial densities and equation of state of carbon. – Behaviour in dense media under high dynamic pressures. Paris-New York. 1968. P. 207–216.
11. **Дремин А.Н., Першин С.В.** // Физ. гор. и взрыва. 1968. Т. 4. № 1. С. 112–115.
12. **Ананьин А.В., Дремин А.Н., Канель Г.И., Першин С.В.** Детонация. Критические явления. Физико-химические превращения в ударных волнах. Черногловка. 1978. С. 111–115.
13. **Разоренов С.В., Канель Г.И., Овчинников А.А.** Регистрация ударных волн манганиновыми датчиками и давления перехода графит-алмаз при повышенной температуре // Материалы II Всесоюзн. совещ. по детонации «Детонация». Черногловка. 1981. Вып. 2. С. 70–72.

МНОГОФУНКЦИОНАЛЬНЫЕ УГЛЕРОДНЫЕ МАТЕРИАЛЫ НА ОСНОВЕ ИНТЕРКАЛИРОВАННЫХ СОЕДИНЕНИЙ ГРАФИТА: ФУНДАМЕНТАЛЬНЫЕ ПРОБЛЕМЫ, МАТЕРИАЛОВЕДЕНИЕ И ПРОИЗВОДСТВО

Ионов С.Г.

ФГБОУ ВПО «МГУ им. М.В. Ломоносова», химический факультет,
г. Москва, Россия,
e-mail: ionov@highp.chem.msu.ru

Получение первого в мире чисто двумерного кристалла – графена и открытие у него целого ряда рекордных значений физических свойств: прочности, теплопроводности, идеальной прозрачности для электромагнитного излучения, баллистической проводимости на субмикронных расстояниях даже при комнатной температуре и др., в очередной раз привлекло внимание исследователей к интеркалированным соединениям графита, оксиду графита и терморасширенному графиту (ТРГ), как к потенциальным претурсорам для изготовления графена.

В последние годы наметилось два пути получения более совершенных структур графена: использование подвешенных мостиков и инкапсуляция графена между кристаллами из гексагонального нитрида бора. Последний способ построения слоистых структур графен-нитрид бора является одним из путей создания трехмерных кристаллов на основе различных двумерных объектов [1]. С нашей точки зрения использование определенных «несамовнедряющихся» интеркалятов может позволить создавать такие трехмерные структуры на основе интеркалированных соединений графита акцепторного типа, в частности на основе ИСГ хлорида алюминия. Так, например, при измерении температурной зависимости сопротивления у образцов $C_{9,3}AlCl_{3,4}$ ($N = 1$) при температуре $T = T_K$ (203÷210 К) наблюдалось скачкообразное изменение величины, а иногда даже знака разности потенциалов U_n , снимаемой с потенциальных контактов. При дальнейшем понижении температуры U_n монотонно уменьшались по модулю. Скачок напряжения многократно наблюдался на различных образцах этого соединения при циклическом нагреве и охлаждении, причем его величина практически не менялись для одного и того же образца (рис. 1). Указанное явление обладает следующими особенностями:

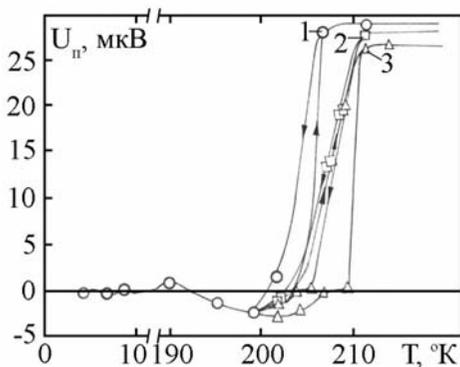


Рис. 1. Изменение напряжения с потенциальных контактов для различных образцов соединения $C_{9,4}AlCl_{3,4}$ при фазовом переходе

1. Величина скачка U_n варьируется на различных образцах. Температура T_K у различных образцов лежит в интервале от 203 К до 210 К, однако для каждого конкретного образца воспроизводится с точностью ± 2 К и не зависит от величины индукции магнитного поля до $B \sim 6$ Т.

2. Гистерезис при нагреве и охлаждении, если он производится достаточно медленно, не превышает точности измерения температуры.

3. Возникающее отрицательно напряжение меняет знак при коммутации измерительного тока и изменяется с ростом тока по линейному закону (величину тока варьировали от 1 мА до 25 мА).

4. На всех образцах, на которых наблюдался скачок видны отчетливые осцилляции Шубникова – де Гааза при гелиевых температурах, начиная с магнитных полей $\sim 1,5$ Т (рис. 2).

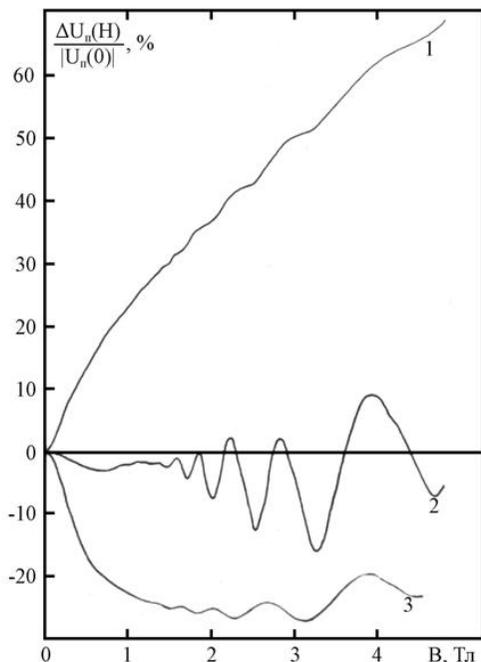


Рис. 2. Зависимость напряжения с потенциальных контактов для образцов $C_{9,4}AlCl_{3,4}$ от индукции магнитного поля при температуре 4,2 К. Кривые (2) и (3) соответствуют образцам, у которых наблюдалось скачкообразное изменение напряжения с потенциальных контактов при температуре фазового перехода

5. Период осцилляций ШДГ не зависит от величины скачка U_n при $T = T_K$. Частота осцилляций Шубникова – де Гааза остается постоянной и при изменении знака U_n .

6. Когда напряжение U_n с потенциальных контактов изменяет знак, наблюдается компенсация монотонной составляющей поперечного магнетосопротивления, таким образом, что осцилляции ШДГ происходит около постоянного значения U_n , независимого от магнитного поля.

Величина скачка U_n и температуры T_k , при которой он происходит, по-видимому, зависят от степени совершенства исследуемых квазиоднокристаллов $C_{9,3}AlCl_{3,4}$, а так же от плотности упаковки молекул хлорида алюминия в слоевом пакете внедренного вещества и содержания избыточного хлора в ИСГ. Появление высокоподвижных структур графена на нитриде бора позволило в явном виде продемонстрировать баллистический транспорт: впервые наблюдать отрицательное изгибное сопротивление в широком диапазоне концентрационных носителей тока [1].

Скачки $\frac{\partial \rho_a}{\partial T}$ и ρ_a при фазовом переходе наблюдается практически у всех соединений внедрения в графит, причем значение температуры ФП сильно зависит от химической природы внедренного вещества и не совпадает с температурой плавления интеркалята в свободном состоянии. Этот факт, по-видимому, связан с изменением характера взаимодействия молекул внедренного вещества между собой и возникновением нового типа между интеркалятом и графитовыми сетками.

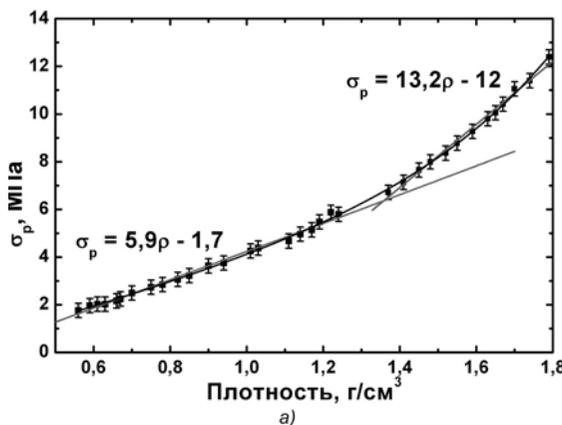
Следует отметить, что терморасширенный графит, получаемый, как правило, термической деструкцией гидролизованых интеркалированных соединений графита (ИСГ) с рядом сильных кислот Бренстеда, достаточно давно вызывает интерес у химиков, физиков и материаловедов. Такое внимание к ТРГ обусловлено его интересными физико-химическими свойствами (большая удельная поверхность, достаточно высокая термическая и химическая стойкости, низкая теплопроводность, высокая пористость и др.). Одним из важных свойств ТРГ является способность при холодной прокатке без связующего образовывать гибкую графитовую фольгу (ГФ), которая находит широкое применение в качестве уплотнительного материала, экранов от электромагнитного излучения, резистивных элементов в гибких электрических нагревателях, газодиффузионных слоях и биполярных пластинах в водородно-воздушных топливных элементах. Несмотря на многочисленные области применения графитовой фольги в научной литературе отсутствуют сведения о ее физико-химических свойствах при плотностях $\rho > 1,3 \text{ г/см}^3$. Более того, в немногочисленных статьях часто исследуются либо промышленные образцы ГФ («Grafoil» – Union Carbide, «Paryex» – Carbon Lorraine, «Графлекс» – НПО Унихимтек), либо образцы ГФ неизвестного генезиса.

Графитовая фольга получалась на лабораторной установке прокаткой или прессованием без связующего терморасширенного графита, полученного термической деструкцией при $T = 1200 \text{ К}$ гидролизованых интеркалированных соединений графита с азотной или серной кислотами второй или первой ступени.

Проведенные нами рентгенографические исследования ГФ (кривые качания) показали, что угол разориентации (Θ) графитовых кристаллитов в ГФ уменьшается на 20 % при переходе от плотности $0,6 \text{ г/см}^3$ до $1,1 \text{ г/см}^3$, а далее при увеличении плотности до $1,8 \text{ г/см}^3$ остается практически постоянным ($\Theta = 14^\circ$). Текстурование и одновременное уменьшение пористости фольги приводит к сильной анизотропии электросопротивления (ρ_x/ρ_y), которая линейно растет с увеличением плотности материала. При этом удельное электросопротивление вдоль оси прокатки (ρ_x) падет с повышением плотности графитовой фольги, а в перпендикулярном направлении (ρ_y) – растет.

Прочность графитовой фольги $\sigma_{np}(d)$ возрастает с увеличением латеральных размеров частиц исходного природного графита (d) и линейно падает с увеличением

концентрации минеральных примесей (зола, x), при этом угловой коэффициент в уравнениях $\sigma_{\text{пр}}(x)$ не зависит от номера ступени ИСГ и типа интеркалята (серная или азотная кислота), на основе которых получена ГФ. На полученных изображениях СЭМ графитовой фольги хорошо заметны чужеродные включения размером ~ 4 мкм. Зола, как было показано рентгенографическими исследованиями, в основном состоит из оксидов кремния и железа. В фольге эти частицы примесей являются концентраторами механических напряжений и поэтому, чем больше таких трехмерных дефектов в ГФ, тем ниже предельное напряжение разрушения. В тоже время восстанавливаемость, сжимаемость, упругость, удельное сопротивление и теплопроводность графитовой фольги практически не зависят от содержания минеральных примесей. Впервые исследованы механические свойства графитовой фольги (предел прочности, модуль Юнга при растяжении, работа разрушения, сжимаемость, упругость и др.) в диапазоне плотностей $0,5 \div 1,8$ г/см³. В области низких значений ρ экспериментальные результаты качественно и количественно совпадают с немногочисленными, имеющимися в литературе. Однако, нами впервые показано, что линейная зависимость предела прочности при растяжении (σ_p) от плотности графитовой фольги при $\rho > 1,3$ г/см³ меняет угловой коэффициент (рис. 3а). Предлагаемые в литературе механистические модели [2, 3] не объясняют такое поведения материала. Для объяснения полученных результатов мы предлагаем феноменологическую модель, основные положения которой следующие: структурной единицей ГФ являются частицы ТРГ, диаметр которых совпадает с диаметром исходной частицы природного графита (d), а толщина (h) может меняться в широких пределах. Среднюю толщину пачек графенов, образующихся при терморасщеплении окисленного графита можно оценить по величине удельной поверхности ТРГ (в нашем случае $S_{\text{трп}} = 45$ м²/г) и по результатам расчета размеров кристаллитов графита L_c в ГФ по данным рентгеновской дифракции. Для полученного нами ТРГ средняя толщина пачки графенов составила ~ 25 нм. В процессе прессования или прокатки может происходить «коагуляция» нескольких таких частиц с образованием более крупной, толщина которой достигает нескольких сотен нанометров сцепление частиц терморасширенного графита между собой обусловлено дисперсионным Ван дер Ваальсовым взаимодействием, которое становится заметным при сближении поверхностей ТРГ на межатомные расстояния.



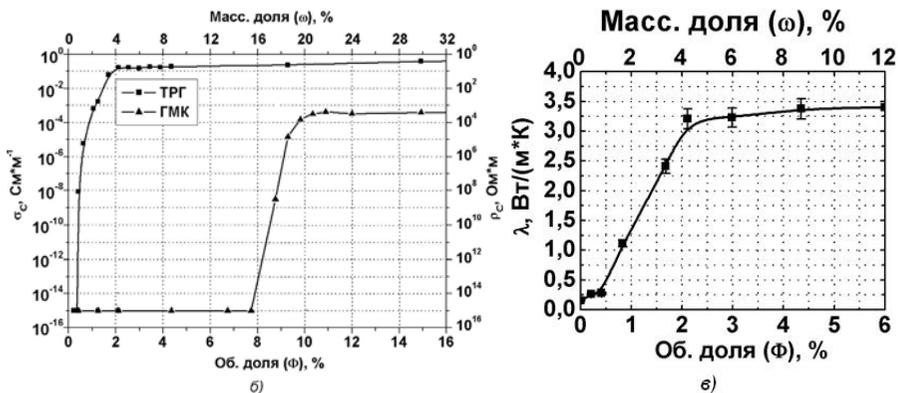


Рис. 3. Зависимость предела прочности при растяжении σ_p от плотности ГФ (а). Электропроводность систем стеарин/углеродный материал в зависимости от объемной и массовой концентрации проводящего наполнителя: ТРГ – терморасширенный графит, ГМК – мелкокристаллический графит (б). Теплопроводность системы стеарин/ТРГ в зависимости от объемной и массовой концентрации наполнителя (в)

На спектре комбинационного рассеивания (КР) исходной графитовой фольги присутствует одна интенсивная G линия – $\omega = 1581 \text{ см}^{-1}$ и полушириной 9 см^{-1} характерная для гексагонального графита. На спектре графитовой фольги, модифицированной 4,0 масс. % ПУ, присутствуют два уширенных пика: G линия – $\omega = 1598 \text{ см}^{-1}$ с полушириной 55 см^{-1} и D линия – $\omega = 1352 \text{ см}^{-1}$ с полушириной 74 см^{-1} . Наличие D линии в спектре КР образцов модифицированной графитовой фольги говорит о высокой степени дефектности и малых размерах графитовых кристаллитов, что характерно для грубо-слоистых пиролитических углеродов, получаемых в таких же условиях на других подложках [4, 5].

При осаждении пиролитического углерода прочность при растяжении фольги (σ_p) увеличивается, а удельное сопротивление (ρ_p) уменьшается. Причем, на кривых можно выделить два участка: первый (до 2÷3 масс. %) соответствует резкому изменению механических и электрофизических свойств при увеличении концентрации пироуглерода, а второй (после 3 масс. %) – выходу σ_p и ρ_p на насыщение.

В процессе пиролиза пироуглерод осаждается как внутри пор, так и на границах частиц терморасширенного графита. При этом происходит химическое связывание частиц ТРГ между собой и образование закрытой пористой структуры вследствие зарастания горловин пор. Это приводит к тому, что на начальном этапе происходит значительное увеличение предела прочности при растяжении графитовой фольги (от 4 МПа до 11 МПа) и модуля Юнга (от 1,9 ГПа до 5,5 ГПа). Осажденный пироуглерод уменьшает контактное электросопротивление между частицами терморасширенного графита, что приводит к увеличению электропроводности. Незначительное увеличение электропроводности композиционных материалов связано с тем, что большой вклад в сопротивление материалов вносит рассеяние носителей тока на точечных дефектах, которые образуются при химической и термической обработке графита в процессе получения графитовой фольги, а при пироуплотнении концентрация нульмерных дефектов практически не изменяется.

По данным атомно-силовой и сканирующей электронной микроскопий при достижении 3÷4 масс. % ПУ в ГФ на поверхности образуется сплошная пленка пироуглерода толщиной около 100 нм, что почти на три порядка меньше толщины образца (~300 мкм). При дальнейшем пироуплотнении эта тонкая пленка ПУ не может существенно повлиять на прочность и электрическое сопротивление ГФ.

В работе исследованы бинарные системы: стеарин (сложный эфир глицерина и стеариновой кислоты) – терморасширенный графит (ТРГ) и стеарин - мелкодисперсный кристаллический графит (ГМК). Для системы ГМК/стеарин порог перколяции $\varphi_c = 8,5$ об. %, а для системы ТРГ/стеарин $\varphi_c = 0,4$ об. %. Значения порога для мелкокристаллического графита и ТРГ это отличаются в ~20 раз (рис. 3б). Значения порогов перколяции, определенные по результатам измерения электропроводности на постоянном и переменном токе и теплопроводности в трех различных направлениях совпадают. Это свидетельствует о гомогенном распределении проводящей фазы в диэлектрической матрице. Значения сопротивления, измеренные для разных направлений спрессованных образцов (параллельно или перпендикулярно оси прессования), отличаются между собой не более, чем в 2 раза, при этом значения порогов остаются такими же. Значение порога протекания не меняется в температурном интервале $20\text{ }^\circ\text{C} \leq t \leq T_{\text{пл.}} \sim 54\text{ }^\circ\text{C}$.

Вблизи порога протекания значения электрической проводимостью (σ) материала и объемной доли (φ) наполнителя подчиняются скейлинговому закону [6, 7]:

$$\sigma = \sigma_0 \cdot (\varphi - \varphi_c)^t, \quad (1)$$

где t – так называемая критическая экспонента.

Для определения критической экспоненты были построены графики зависимости логарифма электропроводности от логарифма разности между объемной долей и значением порога перколяции для данного материала. Значения σ выбирались только в районе перехода, так как именно в этой области зависимость описывается данным уравнением. Критические экспоненты определялись по тангенсу угла наклона полученных кривых. Для ТРГ это значение получилось равное 2,0, для мелкодисперсного кристаллического графита – 1,8. Значения критической экспоненты близки к теоретическому значению ($t = 2$) для порога протекания с образованием трехмерной проводящей сетки. Таким образом, показано, что использование ТРГ в качестве электропроводящего наполнителя диэлектрической матрицы в 20 раз более эффективно, чем применение мелкодисперсного порошка обычного природного графита.

Проведение комплексных фундаментальных научных исследований позволило нам впервые в России реализовать полный технологический цикл переработки природного графита от его очистки до получения интеркалированных соединений, гибкой графитовой фольги (рис. 4), огнезащитных материалов «Огракс» (рис. 5) до производства широкой номенклатуры уплотнений серии «Графлекс»,^{*} в которых не только сохранены все свойства, присущие графиту, но и добавлены такие новые потребительские качества, как большая упругость, пластичность, гибкость. В настоящее время НПО «Унихимтек» поставляет свою продукцию более чем на 5000 промышленных предприятий, существенно расширил номенклатуру выпускаемой продукции, а также перечень услуг связанных с её применением, включая организацию обучения технического персонала, оказания сервисного и гарантийного обслуживания.



Рис. 4. Линии по производству гибкой графитовой фольги «Графлекс» (г. Климовск)



Рис. 5. Линия по производству листовых огнезащитных материалов «Огракс» (г. Климовск)

В настоящее время в России все еще используются канцерогенные асбестосодержащие уплотнительные материалы, такие, как паронит и асбестовые сальниковые набивки, которые, при использовании их в условиях переменных силовых и тепловых нагрузок, агрессивных химических сред, быстро теряют свои первоначальные свойства, что приводит к разгерметизации. В то время как наши экологически чистые, уплотнительные материалы «Графлекс» благодаря таким уникальным свойствам, как упругость, пластичность, стойкость к высоким температурам и давлениям, химическая инертность обеспечивают герметизацию уплотнения узлов в любых средах, улучшают условия труда персонала, значительно увеличивают межремонтные сроки эксплуатации арматуры, насосов тепловых и атомных электростанций, повышают показатели их безаварийной работы, снижают потери тепла и пара, уменьшают количество сжигаемого топлива, что, в свою очередь, приводит к уменьшению загрязнения окружающей среды.

ИСГ также широко используются для создания огнезащитных материалов терморасширяющегося типа. Под действием огня такие материалы резко (в десятки раз) увеличиваются в объёме, образуя слои пены, имеющей низкую теплопроводность и высокую термическую стойкость. Образовавшаяся пена покрывает защищаемые поверхности, заполняет отверстия и щели, изолируя очаг пожара. Высокая эффективность материалов терморасширяющегося типа определяется тем, что для защиты от пожаров требуется нанесение покрытий толщиной всего от нескольких десятых долей миллиметра до нескольких миллиметров, которые под действием огня превращаются в слои пены толщиной несколько сантиметров.

ЛИТЕРАТУРА

1. **Морозов С.В.** // УФН. 2012. Т. 182. № 4. С. 437–442.
2. **Dowell M.B., Howard R.A.** // Carbon. 1986. V. 24. № 3. P. 311–323.
3. **Leng Y., Gu J., Cao W., Zhang T.-Y.** // Carbon. 1998. V. 36. № 7–8. P. 875–881.
4. **Bourrat X., Fillion A., Naslain R. et al.** // Carbon. 2002. V. 40. P. 2931–2945.
5. **Lopez-Honorato E., Meadows P.J., Xiao P. et al.** // Nuclear Engineering and Design. 2008. V. 238. P. 3121–3128.
6. **Kirkpatrick S.** // Rev. Modern Phys. 1973. V. 45. P. 574–588.
7. **Stauffer D., Aharony A.** Introduction to percolation theory. London: Taylor&Francis. 1991. P. 181.

ПОЛУЧЕНИЕ И ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА КОМПОЗИЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ НАНОСЛОИСТЫХ НЕОРГАНИЧЕСКИХ МАТРИЦ

Калашник А.В., Ионов С.Г.

ФГБОУ ВПО «МГУ им. М.В. Ломоносова», химический факультет,

г. Москва, Россия,

e-mail: alexander.kalashnik@chemmsu.ru

На современном уровне развития науки и техники особое значение приобретают исследования, направленные на создание новых многофункциональных материалов, обладающих заданными физико-химическими характеристиками. Использование матриц пеновермикулита и терморасширенного графита (ТРГ) позволило впервые получить новый материал с заданными свойствами: высокой электропроводностью, термостойкостью, химической инертностью, способностью прессоваться без связующего, большой удельной поверхностью. Такой материал может найти применение в уплотнительных изделиях, нагревательных элементах, абсорбентах.

В работе исследованы механические свойства фольги, полученной прессованием с последующей прокаткой пеновермикулита и композита пеновермикулит-терморасширенный графит. Показано, что предел прочности при растяжении (σ_p) вермикулитовой фольги (ВФ) линейно возрастает с увеличением плотности (ρ), причем наблюдается изменение углового коэффициента прямой $\sigma(\rho)$ в области $\rho \sim 1,5 \text{ г/см}^3$. Предел прочности при растяжении (σ_p) композита пеновермикулит-ТРГ линейно возрастает с увеличением концентрации ТРГ в композите (ω), причем в области $\omega \sim 50 \text{ масс. \%}$ терморасширенного графита наблюдается изменение углового коэффициента прямой $\sigma(\omega)$.

Традиционным способом получения пеновермикулита является термическое расширение концентрата вермикулита при $900 \div 1000 \text{ }^\circ\text{C}$. Но более перспективным способом получения пеновермикулита является термическое расширение химически модифицированного вермикулита.

Известно, что на механические свойства ВФ большое влияние оказывает насыпная плотность пеновермикулита, поэтому в ходе работы были определены оптимальные условия получения пеновермикулита с насыпной плотностью $\sim 20 \div 25 \text{ г/л}$.

Методом рентгенофазового анализа определены значения рентгеновской плотности для концентрата вермикулита и для пеновермикулитов, полученных различными способами, $\rho_p = 2,25 \text{ г/см}^3$.

Электрофизические свойства исследуемых материалов были определены с помощью анализатора импеданса Novoterm НТ 1400 на переменном токе в диапазоне частот от 100 мГц до 3 мГц. Исследованы зависимости электропроводности и диэлектрической проницаемости системы пеновермикулит-ТРГ от содержания терморасширенного графита. Определен порог протекания $\varphi_c = 3,6 \text{ об. \%}$ терморасширенного графита. Для определения критической экспоненты были построены графики зависимости логарифма электропроводности от логарифма

разности между объемной долей и значением порога перколяции для данного материала. Значения σ выбирались только в районе перехода, так как именно в этой области зависимость описывается скейлинговым законом. Критические константы скейлингового распределения электропроводности и диэлектрической проницаемости соответствуют механизму перколяции за счет образования трехмерного проводящего кластера. Частотная зависимость электропроводности пеновермикулита и композита пеновермикулит-ТРГ с $\omega(\text{ТРГ}) < 3,6$ об. % ТРГ свидетельствует о прыжковом механизме электропроводности.

Исследована температурная зависимость электропроводности пеновермикулита и композита пеновермикулит-ТРГ. Определено значение эффективной ширины запрещенной зоны для пеновермикулита $E_g^{\text{ef}} = 1,46$ эВ. Показано, что для композита пеновермикулит-ТРГ значение эффективной ширины запрещенной зоны в интервале с 3,4 до 4,2 масс. % ТРГ падает с 1,46 эВ до 32 мэВ.

ВЛИЯНИЕ ГИДРОДИНАМИЧЕСКОЙ КАВИТАЦИИ НА СТРУКТУРУ И СВОЙСТВА САЖЕВЫХ ЧАСТИЦ

Кашкина Л.В.¹, Стебелева О.П.¹, Петраковская Э.А.², Баюков О.А.²

¹ФГАОУ ВПО «Сибирский федеральный университет», г. Красноярск, Россия;

²ФГБун Институт физики им. Л.В. Киренского СО РАН,

г. Красноярск, Россия,

e-mail: sfugeo@mail.ru, olessteb@rambler.ru

В работе приведены результаты исследования структуры и свойств кавитационно-активированного углеродосодержащего материала (КАУМ) на основе продукта термолитиза древесины (древесная сажа). КАУМ - вторичный осадок водной сажевой взвеси, полученной на дистиллированной воде после кавитационной обработки. Концентрации сажевого порошка в воде до 1 % по массе. Использовался кавитатор роторного типа с мощностью двигателя 1 кВт, объемом рабочей камеры $3 \cdot 10^{-4}$ м³. В качестве рабочего органа применялась двухлопастная крыльчатка с клиновидным профилем с углами раскрытия клина 60°, регулируемым числом оборотов от 5000 до 10000 об/мин, что обеспечивало получение чисел кавитации до $\chi = 0,05$. Время гидродинамической кавитационной обработки от 30 до 90 с. Кавитация происходит в водной дисперсионной среде и состояние воды играет большую роль. В кавитационно обработанной воде в результате механолиза воды происходит образование ионов H^+ и OH^- , молекулярного кислорода, перекиси водорода (H_2O_2), отличающихся большой реакционной способностью.

При схлопывании пузырьков возникают локальные области сверхвысоких давлений и температуры как в горячей плазме ($T_{\max} \sim 1000 \div 15000$ К, $P_{\max} \sim 1000$ МПа), окрестность вокруг кавитационного пузырька после схлопывания можно рассматривать как плазму. Таким образом, гидродинамическая кавитационная технология включает в себя элементы технологии получения фуллеренов и ультрадисперсные алмазов детонационного синтеза.

Известно, что кавитационные технологии характеризуются интенсивным воздействием на молекулярном уровне на полидисперсные среды. В работе проведено комплексное изучение свойств КАУМ методами РСА, оптической и электронной микроскопии, РФА, синхроннотермического анализа (СТА), ЭПР, Мессбауэровской спектроскопии. Определено, что КАУМ содержит сажевые частицы с размерами от 10 нм до десятых долей микрона. В спектре РФА КАУМ обнаружены линии, которые идентифицированы как фуллерены C_{60} и C_{70} , находящиеся в частично неупорядоченном состоянии. Содержание фуллеренов в КАУМ не более 0,1 %.

По данным СТА в КАУМ обнаружена связанная вода, которая в течение 6 месяцев по подвижности приближается к гигроскопической воде. По данным ЭПР кавитация интенсивно воздействует на электронную структуру углерода: наблюдается уширение ЭПР-линии и изменение величины g-фактора. По данным Мессбауэровской спектроскопии в КАУМ обнаружена структурная перестройка атомов железа, входящих в состав в виде примесей. Это связано с изменением распределения катионов железа по тетраэдрическим и октаэдрическим кристаллографическим позициям по сравнению с исходной сажой. При этом наблюдалось уменьшение доли карбидной фазы железа и увеличение доли кислородной фазы железа.

Полученный материал ведет себя как активный наномодификатор в различных технологических процессах. Изучалось влияние добавки КАУМ на прочностные

характеристики цементного камня. Образцы цементного камня были приготовлены с одинаковым водоцементным отношением (В/Ц) 30 % и концентрацией модифицирующей добавки КАУМ <1 % масс. В качестве составляющих марки использованы портландцемент марки М-400 и водопроводная вода.

Все измерения образцов цементного камня были произведены спустя 28 суток после приготовления. Обнаружено, что при добавления КАУМ в количестве 0,04 % масс. значение микротвердости возрастает в 1,7 раза по сравнению с образцом цемента без КАУМ. Добавление КАУМ приводит к появлению фибриллярной структуры цементного камня. Для определения влияния КАУМ в качестве наномодификатора в строительных композициях на основе цементного вяжущего (бетон) были приготовлены образцы бетона, содержащие цемент, песок в качестве заполнителя и воду с одинаковым водоцементным отношением (В/Ц) 46 % и различными модифицирующими добавками – КАУМ, древесная и фуллереносодержащая сажа (чернь, 0,1 % C_{60}) до 1 % масс. Использовались портландцемент марки М-400, речной песок, с размерами частиц от 0,14 до 5 мм, водопроводная вода. Добавление КАУМ при концентрациях <0,1 % масс. в состав бетона приводит к увеличению прочности на сжатие полученных образцов в сравнении с контрольным образцом на 60 %. Использование в качестве наномодификаторов фуллереносодержащей сажи и древесной сажи с той же концентрацией также приводит к набору прочности бетона, однако составляет 50 % и 32 % соответственно.

Композиции серобетона были приготовлены при соотношении песка и серы 60:40 (%). Добавление в композицию модификатора КАУМ производилось таким образом, чтобы общее соотношение песка и серы сохранялось. Смесь песка, серы и модификатора КАУМ при постоянном перемешивании нагревалась до 140 °С, выдерживалась 1 мин и разливалась по формам. В качестве прочностной характеристики серобетонов была исследована микротвердость образцов по методу Виккерса. Микротвердость образца серобетона с содержанием КАУМ менее 1 % масс. увеличилась более чем на 35 %, и на 16 % в образце с содержанием КАУМ больше 1% масс. по сравнению с образцом без КАУМ. Оптическое исследование поверхности образцов серобетона показали, что КАУМ в качестве модификатора увеличивает трещиностойкость серобетона.

Изучено влияние добавки КАУМ на трибологические свойства смазочных композиций на основе индустриального масла И-20А. Приготовление смазочных композиций осуществлялось путем добавления в 50 мл индустриального масла И-20А порошка КАУМ, предварительно растворенного в капле бензина, с последующим механическим перемешиванием в течение 1÷2 мин. Используемые концентрации порошка до 0,1 % масс. В результате проведенных экспериментов получено, что добавление КАУМ в малых весовых концентрациях в индустриальное масло И-20А приводит к значительному уменьшению (почти в два раза) износа трущихся стальных поверхностей. При этом следует отметить, что концентрации вводимого порошка на порядок меньше используемых концентраций наномодификаторов трения (фуллерены, фуллереносодержащие сажи), описанных в литературе.

В результате проведенных исследований показано, что, используя технологию гидродинамической кавитации, можно получить эффективный углеродный наномодификатор на основе древесной сажи. Структура полученного модификатора и механизм его действия полностью не ясен. За счет активного турбулентного перемешивания воды и окислительно-восстановительных реакций, происходящих вблизи сажевой частицы, вода, возможно, активно формирует не только внешнюю гидратную оболочку, но и проникает вовнутрь сажевых глобул. При этом образуются гидратированные сажевые глобулы и гидратированный фуллерен, которые обладают повышенной активностью. Однако этот вопрос дискуссионный и требует дальнейшего изучения.

ТЕОРЕТИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ СВОЙСТВ СВЕРХТОНКИХ АЛМАЗНЫХ ПЛЁНОК

Квашнин А.Г., Чернозатонский Л.А., Сорокина Т.П., Сорокин П.Б.

ФГБНУ «Технологический институт сверхтвёрдых
и новых углеродных материалов», г. Троицк, Россия;

ФГБУН Институт биохимической физики

им. Н.М. Эмануэля РАН, г. Москва, Россия;

e-mail: agkvashnin@gmail.com

Двумерный материал графен, привлек к себе внимание задолго до его экспериментального получения: первое теоретическое изучение графена было датировано 1946 годом, когда впервые была изучена его зонная структура [1]. Успешные эксперименты по получению графена, проведенные в 2004 году [2], дали начало его всестороннему изучению. Баллистическая проводимость, псевдохиральная дираковская природа носителей заряда, аномальный эффект Холла [3] позволили стать графену одним из самых перспективных материалов для применения в нанотехнологии.

Частичное гидрирование графена увеличило количество возможных применений его в нанoeлектронике. Регулярная адсорбция водорода или фтора изменяет электронную структуру графена, открывая запрещенную зону, зависящую от расстояния между гидрированными участками на графене [4–8]. Полное гидрирование графена меняет природу электронных состояний из-за изменения sp^2 гибридизации в С-С связи на sp^3 и открывает диэлектрическую запрещенную зону в полученном материале, который был назван графаном [9, 10]. Вскоре теоретическое предсказание было подтверждено в эксперименте [11].

Графан можно назвать первым представителем семейства сверхтонких алмазных пленок с sp^3 -связями, состоящих из конечного количества $\langle 111 \rangle$ -ориентированных углеродных слоев, проявляющих уникальные физические свойства. Изначально структура алмаза была предложена в работе [12].

Последовательное изучение графена, графана и предложенных алмазов может быть рассмотрено, как подход «снизу-вверх», в котором конечный материал (алмаз) собирается из более мелких элементов (графенов). Такой подход противоположен стандартному подходу «сверху-вниз» применяемый в настоящее время. Основной целью данной работы является изучение энергетической стабильности и фазовых переходов из многослойного графена в алмаз.

Атомная структура алмазов с различным количеством слоев изображена на рис. 1, представляющая собой ковалентно-связанную стопку графеновых слоев. Изменение типа упаковки приводит к возможности получения различных политипов алмазовых структур. Таким образом, алмазы могут быть классифицированы как $D(ijk...l)$, где i, j, k, l – положения атомных плоскостей, каждый из которых может быть равен А, В или С. Например, двух- и трехслойные алмазы с алмазными типами упаковки (АВСАВС...) обозначаются как D(АВ) и D(АВС), соответственно. Двух- и трехслойные алмазы с лонсдейлитовой упаковкой типа (ААА...) обозначаются как D(АА) и D(ААА), соответственно.

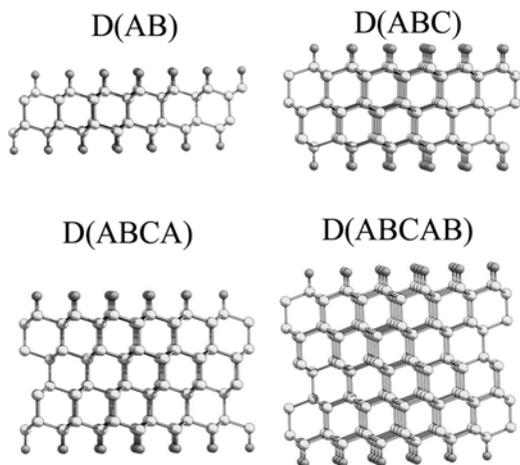


Рис. 1. Атомная структура алмазов с гидрированной поверхностью с различным количеством слоев.
D(AB), D(ABC), D(ABCA), D(ABCAB) – двух-, трех-, четырех- и пятислойные алмазы с упаковкой типа ABC

С помощью первопринципных методов теории функционала электронной плотности была исследована стабильность алмазов с гидрированной и чистой поверхностями. Расчеты были проведены с помощью программного пакета Quantum ESPRESSO [13] в приближении локальной электронной плотности с использованием ультрамягкого псевдопотенциала Вандербилта [14]. Были исследованы алмазы как с чистой поверхностью, так и с поверхностью пассивированной атомами водорода. Получено, что в стабильности сверхтонких алмазных пленок определяющую роль играют поверхностные эффекты. Так, отсутствие пассивирующего слоя в алмазах D(AB), D(ABC), D(ABCA) приводит к расслоению структуры и трансформации их в многослойный графен. Данный результат связан с эффектом графитизации, связанный, в свою очередь, с энергетической выгодностью графита по сравнению с алмазом. Так, было получено, что в углеродных алмазных нанокластерах поверхность (111) трансформируется в графеноподобную структуру [15]. С другой стороны, многослойный графен с адсорбированными атомами водорода на поверхности может безбарьерно переходить в сверхтонкую алмазную пленку, что объясняется повышением химической активностью атомов углерода поверхности из-за изменения их гибридизации с sp^2 на sp^3 . Атом углерода поверхности стремясь компенсировать появившуюся σ -связь стремится соединиться с внутренними слоями графена трансформируя всю структуру в алмазную пленку. На рис. 2 приведены зависимости энергии всех изученных в работе алмазов от размера структуры. При увеличении числа слоев энергия алмазов для обоих типов стремится к значению для кристалла алмаза. Видно, что энергии алмазных пленок с чистой поверхностью выше, чем соответствующие им графеновые структуры, однако пассивация поверхности обращает ситуацию – в этом случае графен с адсорбированными атомами водорода на поверхности становится менее выгодным, чем алмазные пленки. Таким образом, можно

говорить о возможности получения алмазных пленок путем химической адсорбции атомов водорода на поверхность, что будет стимулировать эту трансформацию. Мы назвали этот эффект «химически индуцированным фазовым переходом».

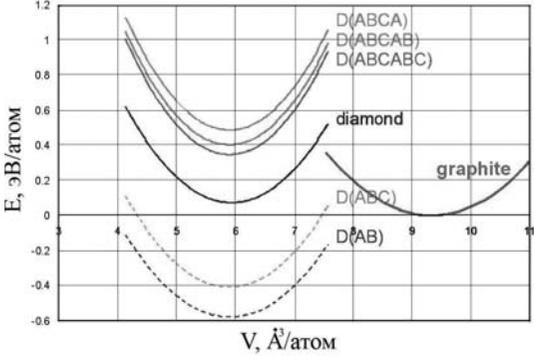


Рис. 2 (Вкладка: стр. IV, рис. 17). Зависимость энергии напряжения алмазов от объема элементарной ячейки. Энергии графеновых структур соответствующие каждой алмазной пленке взяты за ноль. Сплошные и пунктирные линии соответствуют алмазам с чистой поверхностью и поверхностью пассивированной атомами водорода, соответственно

Из полученных зависимостей энергии пленок от объема были получены значения давлений фазового перехода алмаз-многослойный графен, найдена его зависимость от температуры с помощью методики описанной в работе [16] и построена фазовая диаграмма (рис. 3). Из фазовой диаграммы видно, что давление фазового перехода нелинейно уменьшается с ~15 ГПа для алмазов с чистой поверхностью и стремится к значению давления фазового перехода графит-алмаз. Следует отметить, что величина давления фазового перехода для гидрированных алмазов отрицательная, что напрямую связано с тем, что данные структуры являются энергетически более выгодными, чем графен, и превращение происходит безбарьерно.

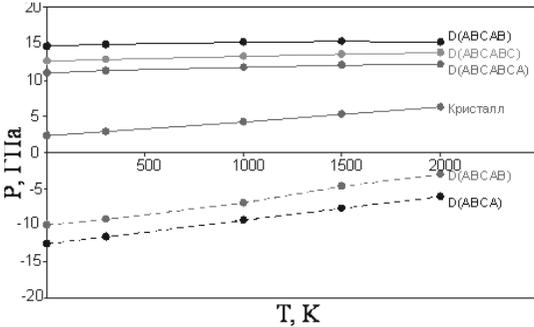


Рис. 3. (Вкладка: стр. IV, рис. 18). Фазовая диаграмма «многослойный графен-алмаз». Сплошные и пунктирные линии соответствуют переходу многослойный графен-алмаз с чистой поверхностью и поверхностью пассивированной атомами водорода, соответственно

Данное исследование осуществлялось при финансовой поддержке Фонда некоммерческих программ «Династия» и Министерства образования и науки Российской Федерации ГК № 16.552.11.7014.

ЛИТЕРАТУРА

1. **Wallace P.R.** // *Phys. Rev. B.* 1946. V. 71. P. 622–634.
2. **Novoselov K.S., Jiang D., Schedin F. et al.** // *Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.A.* 2005. V. 102. P. 10451–10453.
3. **Neto A.H.C., Guinea F., Peres N.M.R. et al.** // *Rev. Mod. Phys.* 2009. V. 81. P. 109.
4. **Duplock E.J., Scheffler M., Lindan P.J.D.** // *Phys. Rev. Lett.* 2004. V. 92. P. 225502.
5. **Chernozatonskii L.A., Sorokin P.B.** // *J. Phys. Chem. C.* 2010. V. 114. P. 3225.
6. **Chernozatonskii L.A., Sorokin P.B., Brüning J.W.** // *Appl. Phys. Lett.* 2007. V. 91. № 18. P. 183103 (3 p.).
7. **Singh A.K., Yakobson B.I.** // *Nano Lett.* 2009. V. 9. P. 1540–1543.
8. **Balog R., Jørgensen B., Nilsson L. et al.** // *Nat. Mater.* 2010. V. 9. P. 315–319.
9. **Sluiter M.H.F., Kawazoe Y.** // *Phys. Rev. B.* 2003. V. 68. P. 085410.
10. **Sofa J.O., Chaudhari A.S., Barber G.D.** // *Phys. Rev. B.* 2007. V. 75. № 15. P. 153401 (4 p.).
11. **Elias D.C., Nair R.R., Mohiuddin T.M.G. et al.** // *Science.* 2009. V. 323. P. 610.
12. **Chernozatonskii L.A., Sorokin P.B., Kvashnin A.G., Kvashnin D.G.** // *JETP Lett.* 2009. V. 90. P. 134–138.
13. **Giannozzi P., Baroni S., Bonini N. et al.** // *J. Phys.: Condens. Matter.* 2009. V. 21. № 39. P. 395502.
14. **Vanderbilt D.** // *Phys. Rev. B.* 1990. V. 41. P. 7892–7895.
15. **Kuznetsov V.L., Butenko Y.V.** // *Synthesis, Properties and Applications of Ultrananocrystalline Diamond.* 2005. V. 192. P. 199–216.
16. **Kern G., Kresse G., Hafner J.** // *Phys. Rev. B.* 1999. V. 59. P. 8551–8559.

ПРЯМЫЕ И ОБРАТНЫЕ ФАЗОВЫЕ ПЕРЕХОДЫ «НАНОАЛМАЗ – ЛУКОВИЦЕПОДОБНЫЕ СТРУКТУРЫ»

Кириченко А.Н.¹, Асеев А.К.¹, Денисов В.Н.^{1,2}, Пережогин И.А.¹,

Кульницкий Б.А.¹, Нуждин А.А.¹, Бланк В.Д.¹

¹ФГБНУ «Технологический институт сверхтвердых и новых углеродных материалов», г. Троицк, Россия;

²ФГБУН Институт спектроскопии РАН, г. Троицк, Россия;

e-mail: akir73@mail.ru

АННОТАЦИЯ

Углеродные луковичные структуры были обработаны под давлением до 43 ГПа и при сдвиговой деформации до 200° в алмазной камере высокого давления. Подвергнутые обработке образцы были исследованы с помощью просвечивающей электронной микроскопии и спектроскопии комбинационного рассеяния в УФ и видимом свете. Углеродные луковичные структуры стабильны при давлениях до 30 ГПа и сдвиговой деформации 40°. Увеличение сдвиговой деформации при давлениях выше 30 ГПа приводит к образованию аморфного углерода. Сдвиговая деформация при 43 ГПа приводит к переходу луковичных структур в алмазоподобный углерод.

ВВЕДЕНИЕ

Углерод – уникальный элемент за счет своей способности образовывать sp -, sp^2 - и sp^3 -гибридизованные связи. Углерод имеет множество аллотропных модификаций: графит, алмаз очень твердый и прозрачный, графен, фуллерены, нанотрубки и луковичные структуры углерода (ЛСУ). Обработка углеродных материалов высоким давлением и температурой (НРНТ) и в сдвиговых алмазных камерах высокого давления (САКВД) позволяет получить материалы с уникальными физическими свойствами. Подобные воздействия приводят к переходам из графита в алмаз, из фуллерита в сверхтвердую фазу углерода или к получению твердых наноуглеродных материалов [1–8].

Различают полиэдрическую и сферическую структуры ЛСУ. Полиэдрические ЛСУ состоят из гексагональных углеродных колец. Сферические ЛСУ образуются в САКВД [2] и содержат гексагональные и пентагональные или даже гептагональные углеродные кольца. Было показано, что образование сферических ЛСУ начинается с 30 ГПа. Причем количество слоев увеличивается при увеличении давления и сдвиговой деформации. Данные ЛСУ стабильны при 80 ГПа [2].

Цель данной работы – исследовать стабильность полиэдрических луковичных ЛСУ под воздействием сдвиговой деформации при давлении свыше 20 ГПа и получаемые данным способом наноуглеродные материалы с помощью просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ) и спектроскопии комбинационного рассеяния света (КРС).

ЭКСПЕРИМЕНТ

ЛСУ были получены отжигом очищенных детонационных наноалмазов при температурах от 900 °С до 1600 °С. Воздействие высокого давления осуществлялось в САКВД. Образцы помещались в стальную гasketу без использования среды, распределяющей давление. Сдвиговая деформация осуществлялась за счет вращения одной из наковален вокруг оси САКВД. Применение сдвиговой деформации позволяет уменьшить гистерезис фазового перехода и делает возможным получить гомогенную фазу. Спектры КРС были получены как под давлением в САКВД, так и после снятия нагрузки. Образцы после эксперимента также были исследованы с помощью ПЭМ.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Снимки ПЭМ исходных и обработанных в САКВД ЛСУ показаны на рис. 1а, б. Как видно из рис. 1а, ЛСУ имеют полиэдрическую форму со средним размером 5 нм, причем слои концентрические, бездефектные и заполняют весь объем частиц. Расстояние между слоями 0,345 нм, что близко к значениям для плоскостей (002) графита. В ПЭМ снимках не наблюдалось аморфной фазы. Применение сдвиговой деформации при высоких давлениях приводит к изменению изначальной структуры и образованию аморфного углерода и искаженных ЛСУ. В некоторых случаях мы наблюдали образование ЛСУ с большим количеством слоев, чем было изначальное. В образце, обработанном 30 ГПа и сдвиговой деформацией 40° можно обнаружить полиэдрические ЛСУ размером 20÷40 нм с 7÷25 слоями (рис. 1б). Данные ЛСУ окружены аморфным углеродом и частями разрушенных ЛСУ. Спектры КРС изначальных и обработанных ЛСУ для линий возбуждения 514 нм и 257 нм представлены на рис. 2а, б. Спектр КРС в видимом свете для изначального образца близок к литературным данным для ЛСУ [9–12]. Характерные особенности для данных спектров – полосы 1356 см⁻¹ и 1585 см⁻¹, соответствующие D и G модам для графита. Из соотношения интенсивностей I(D)/I(G) мы оценили размер частиц как 5 нм [13], что соответствует данным ПЭМ. В спектрах УФ КРС присутствует только G-пик 1585 см⁻¹.

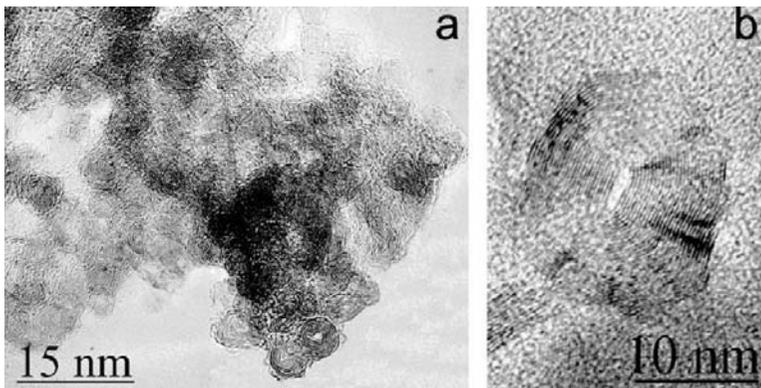


Рис. 1. ПЭМ снимок изначальных луковичных структур (а) и крупный ЛСУ, полученный при обработке образца 30 ГПа и сдвиговой деформации 40° (б)

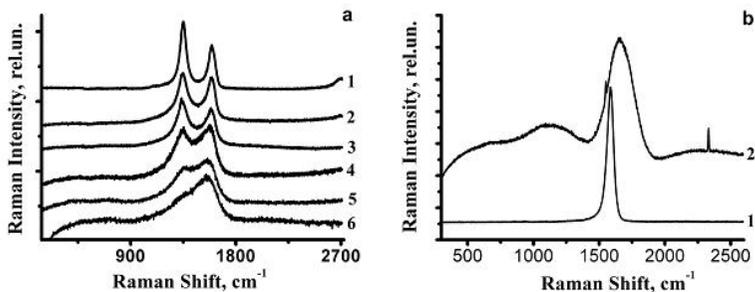


Рис. 2. Спектры КРС (а) с линией возбуждения 514 нм для изначальных и обработанных ЛСУ при различных давлениях: 1 – изначальный ЛСУ; 2 – 17 ГПа и сдвиг 40°; 3 – 30 ГПа и сдвиг 40°; 4 – 27 ГПа и сдвиг 200°; 5 – 35 ГПа и сдвиг 300°; 6 – 43 ГПа и сдвиг 180°. Спектр УФ КРС (б) с линией возбуждения 257 нм для ЛСУ после давления 43 ГПа и сдвиговой деформации 180° (2)

Не наблюдается изменения спектра КРС ЛСУ в видимом свете до и после снятия нагрузки при условиях 17 ГПа и сдвиговой деформации 40° (рис. 2а), что указывает на то, что ЛСУ не разрушаются при данной обработке и данный факт согласуется с [9]. В процессе обработки в САКВД применение сравнительно небольшой по величине сдвиговой деформации (поворот наковален относительно друг друга составил 40°) не приводит к заметному изменению спектра при давлении до 30 ГПа. Некоторое уширение полос в спектре связано увеличением содержания аморфного углерода.

Из анализа спектров КРС, полученных при возбуждении лазером с длиной волны 514 нм очевидно, что стабильность ЛСУ зависит не только от давления, но и от величины сдвиговой деформации. ЛСУ стабильны до 30 ГПа при деформации 40° (кривые 1–3 на рис. 2а). Увеличение величины сдвига на угол 180±200° приводит к тому, что при давлениях от 25 ГПа до 35 ГПа происходит значительное уширение и слияние D- и G-полос (кривые 4–6 на рис. 2а) и наблюдается сдвиг полосы G до 1550 см⁻¹ (кривая 6 на рис. 2а). После обработки ЛСУ в САКВД при давлениях свыше 43 ГПа спектры КРС обработанных ЛСУ становятся схожими со спектрами алмазоподобного углерода. Сдвиг G-полосы в сторону меньших чисел при возбуждении лазером с длиной волны 514 нм указывает на образование sp³-связей [14, 15].

Спектр УФ КРС для материала, полученного обработкой ЛСУ при давлении 43 ГПа и сдвиговой деформации 180° (кривая 2 на рис. 2б) также схож со спектрами алмазоподобного углерода и состоит из широкого T-пика (1050 см⁻¹) и G-пика (1670 см⁻¹), а также узких линий кислорода (1550 см⁻¹) и азота (2330 см⁻¹). T-пик соответствует колебательной плотности состояния для sp³-связанных атомов углерода. G-пик всегда присутствует для углеродного вещества вне зависимости от возбуждающей линии, и он наиболее отчетливо проявляется по сравнению с другими пиками [14]. В материалах с только sp²-кольцами G-пик имеет максимальное смещение 1600 см⁻¹ [14]. Смещение G-полосы в сторону больших чисел (1670 см⁻¹) указывает на присутствие около 50 % sp³-связанных атомов углерода [14, 15].

Спектр EELS алмазоподобного углерода, полученного из ЛСУ после обработки высоким давлением и температурой в САКВД, показан на рис. 3.

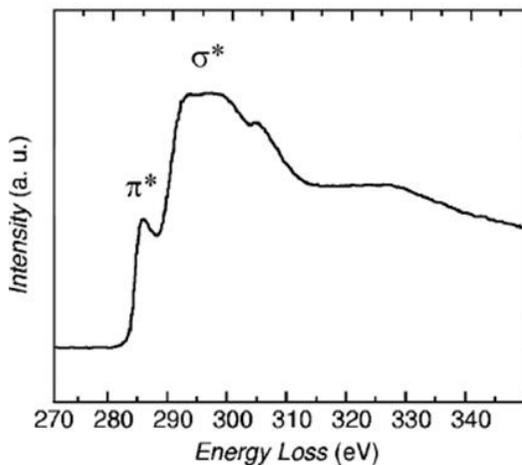


Рис. 3. Спектр EELS алмазоподобного углерода, полученного из ЛСУ в САКВД

Спектры подтверждают наличие sp^3 -связанных атомов углерода в образце. Известно, что алмаз имеет единственную линию около 290 эВ, что отвечает его σ^* электронному состоянию, тогда как графит имеет дополнительную линию поглощения около 285 эВ за счет более низкого разрыхляющего π^* состояния. Аморфный или разупорядоченный углерод имеет линию поглощения около 285 эВ, схожую для графита, но другой интенсивности. Пик, близкий к 307 эВ характерен для алмаза. Таким образом, и EELS и КРС подтверждают образование sp^3 -связанных атомов углерода.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

ЛСУ стабильны до 30 ГПа при условии, что сдвиговая деформация не превышает 40° . Увеличение сдвиговой деформации при давлениях от 25 до 35 ГПа приводит к деформации ЛСУ и их разрушению. При этом образуются полиэдрические ЛСУ большего размера с числом слоев до 25, что превышает количество слоев в изначальном материале. При давлении 43 ГПа и сдвиговой деформации 180° ЛСУ превращаются в алмазоподобный углерод. КРС, полученный при возбуждении лазером с длиной волны 257 и 514 нм, а так же EELS подтверждают наличие sp^3 -связанных атомов углерода в обработанном образце. По данным КРС их количество составляет около 50 %.

ЛИТЕРАТУРА

1. Mao W.L., Mao H.K., Eng P.J. et al. // Science. 2003. V. 302. P. 425–427.
2. Blank V.D., Denisov V.N., Kiricheko A.N. et al. // Nanotechnology. 2007. V. 18. № 34. P. 345601.
3. Merlen A., Bendiab N., Toulemonde P. et al. // Phys. Rev. B. 2005. V. 72. № 3. P. 035409.
4. Choi I., Yu P.Y., Tangney P., Louie S.G. // Phys. Status Solidi B. 2007. V. 244. № 1. P. 121–126.
5. Snoke D.W., Raptis Y.S., Syassen K. // Phys. Rev. B. 1992. V. 45. № 24. P. 14419–14422.
6. Ravindran T.R., Badding J.V. // Solid State Commun. 2002. V. 121. № 6–7. P. 391–393.
7. Arvanitidis J., Christofilos D., Papagelis K. et al. // Phys. Rev. B. 2005. V. 71. № 12. P. 125404.
8. Blank V.D., Denisov V.N., Kirichenko A.N. et al. // Phys. B: Cond. Mat. 2006. V. 382. P. 58.
9. Guo J.J., Liu G.H., Wang X.M. et al. // Appl. Phys. Lett. 2009. V. 95. P. 051920.
10. Obraztsova E.D., Fujii M., Hayashi S. et al. // Carbon. 1998. V. 36. № 5–6. P. 821–826.
11. Bacsa W.S., de Heer W.A., Ugarte D., Chatelain A. // Chem. Phys. Lett. 1993. V. 211. № 4–5. P. 346–352.
12. Roy D., Chhowalla M., Wang H. et al. // Chem. Phys. Lett. 2003. V. 373. № 1–2. P. 52–56.
13. Tuinstra F., Koenig J.L. // J. Chem. Phys. 1970. V. 53. № 3. P. 1126.
14. Ferrari A.C., Robertson J. // Phil. Trans. R. Soc. Lond. A. 2004. V. 362. № 1824. P. 2477–2512.
15. Praver S., Nugent K.W., Lifshitz Y. et al. // Diamond and Related Materials. 1996. V. 5. № 3–5. P. 433–438.

АНАЛИЗ МИНЕРАЛОВ ШУНГИТА НА МИКРО- И МЕЗОСТРУКТУРНЫХ УРОВНЯХ ПОСЛЕ ОБРАБОТКИ В УСЛОВИЯХ ВЫСОКИХ ТЕМПЕРАТУР И ДАВЛЕНИЙ

Колмаков А.Г.¹, Витязь П.А.², Хейфец М.Л.², Сенють В.Т.³

¹ФГБУН Институт металлургии и материаловедения
им. А.А. Байкова РАН, г. Москва, Россия;

²Президиум Национальной академии наук Беларуси, г. Минск, Беларусь;

³Объединенный институт машиностроения НАН Беларуси,
г. Минск, Беларусь;

e-mail: kolmakov@imet.ac.ru

Современные тенденции развития техники требуют разработки и применения новых износо- и коррозионностойких материалов с повышенными прочностными характеристиками. Резерв повышения характеристик материалов различного назначения состоит в целенаправленном формировании в них наноразмерной структуры, например путем введения в матрицу наноразмерных модифицирующих добавок. Широкое применение для этих целей получили углеродные наноматериалы (углеродные нанотрубки, фуллерены, ультрадисперсные алмазы детонационного синтеза) [1].

Шунгитовый углерод, структуру которого составляют глобулярные или эллипсоидные многослойные частицы размерами $6 \div 10$ нм, имеющие внутреннюю полость, также может быть отнесен к углеродным наноматериалам с ресурсом порядка $25 \cdot 10^{10}$ тонн [2]. Шунгитовые порошки используются в качестве модифицирующей технологически активной добавки при производстве шин, резинотехнических изделий, полимерных, радиопоглощающих материалов, способствуют улучшению технических и эксплуатационных характеристик материалов и изделий на их основе [3]. Свойства наноматериалов в значительной степени зависят от их структуры и фазового состава [4], поэтому представляет значительный научный и практический интерес изучение структурных изменений, происходящих в шунгитовом углероде в результате его термобарической обработки при повышенных температурах и давлениях.

ОБОРУДОВАНИЕ ТЕРМОБАРИЧЕСКОЙ ОБРАБОТКИ

Изучались образцы шунгитовой породы месторождения Шуньга (Карелия, Россия) с содержанием углерода $96 \div 98$ %. Термическую обработку образцов шунгита осуществляли в печи «Naber» с программируемой установкой режимов в различных газовых средах (аммиак NH_3 , углекислый газ CO_2) при температуре 1000 °С, время изотермической выдержки составляло 1 ч.

Термобарическую обработку образцов шунгита осуществляли в аппарате высокого давления «наковальня с лункой» в диапазоне давлений $1,0 \div 3,5$ ГПа. В качестве среды, передающей давление, служил контейнер из литографского камня, внутри которого помещался трубчатый графитовый нагреватель с исследуемым материалом [5].

МЕТОДИКА МУЛЬТИФРАКТАЛЬНОЙ ПАРАМЕТРИЗАЦИИ

Для количественного описания структуры поверхности разрушения образцов шунгита использовали оригинальную методику мультифрактальной параметризации структур [6].

Наиболее информативными мультифрактальными характеристиками являются обобщенные энтропии (размерности) Реньи D_q , которые позволяют оценить термодинамические условия формирования изучаемых структур, а также эффективные количественные характеристики их однородности f_q и упорядоченности Δ_q [7, 8]. При сравнении большие значения D_q соответствуют более неравновесным условиям формирования структур, большие значения f_q – отвечают более равномерному распределению единичных элементов рассматриваемой структуры в евклидовом пространстве, охватывающем эту структуру, а увеличение Δ_q для исследуемой серии структур показывает, что в них становится больше периодической составляющей.

ТЕРМОБАРИЧЕСКАЯ ОБРАБОТКА

Термообработка до температуры в 1000 °С при нормальном давлении в инертной атмосфере не приводит к изменению структурных параметров шунгитового углерода. Сравнительный анализ структуры исходного образца шунгита и образца после термобарической обработки в аппарате высокого давления при давлении 1,5 ГПа и температуре 1200 °С показал, что на макроструктурном уровне видимых изменений в материале не произошло.

После отжига образца шунгита в окислительной атмосфере при температуре 1000 °С в течение 1 ч и последующего термобарического отжига при давлении 1,5 ГПа и температуре 1200 °С в материале наблюдается образование достаточно крупных частиц призматической формы размером 6÷10 мкм с гладкой поверхностью, обладающих четкой огранкой. В данном случае также отмечена частичная графитизация материала.

При исследовании влияния термообработки в восстановительной атмосфере на структуру шунгита установлено, что в ходе предварительного термического отжига наблюдается перестройка наноструктурных элементов шунгитового углерода. В результате анализа структуры излома образца шунгита после отжига в восстановительной атмосфере аммиака при температуре 1000 °С и последующего термобарического отжига при давлении 1,5 ГПа и температуре 1200 °С установлено, что происходит слияние исходных глобул шунгитового углерода с образованием полиэдрических частиц размером до 0,5 мкм.

Мультифрактальный анализ структуры поверхности разрушения шунгита после отжига и термобарической обработки показал, что дополнительная упорядоченность в структуре, связанная с наличием направленных овализованных частиц исчезает, и показатель упорядоченности структуры Δ_{100} снижается. Однако, вследствие наличия определенной волновой составляющей в структуре значение Δ_{100} выше, чем у исходных образцов. Показатель однородности f_{100} близок к таковому для исходных образцов. В то же время разрушение шунгита со структурой полиэдрических частиц,

имеющих меньший размер по сравнению с исходными образцами, происходит в более неравновесных условиях (некоторое увеличение показателя D_{100}). Это может быть связано с большей прочностью этих образцов вследствие мелкозернистости (появление разрушающей трещины происходит при больших значениях напряжения и скоростью ее роста выше по сравнению с другими образцами). Сходный эффект наблюдали в работах [9, 10].

ЛИТЕРАТУРА

1. **Витязь П.А., Жорник В.И., Кукареко В.А. и др.** Модифицирование материалов и покрытий наноразмерными алмазосодержащими добавками. Минск: Белорусская наука. 2011. 522 с.
2. **Рожкова Н.Н., Емельянова Г.И., Горленко Л.Е., Лунин В.В.** // Ж. Рос. хим. об-ва им. Д.И. Менделеева. 2004. Т. XLVIII. № 5. С. 107–115.
3. Шунгиты – новое углеродистое сырье / Под ред. В.А. Соколова, Ю.К. Калинина, Е.Ф. Дюккиева. Петрозаводск: КНЦ РАН. 1984. 239 с.
4. **Витязь П.А.** Разработка новых материалов и технологий с применением наноразмерных компонентов // Сб. науч. тр. VI МНТК «Материалы, технологии и оборудование в производстве, эксплуатации, ремонте и модернизации машин». Т. 1. Новополоцк: ПГУ. 2007. С. 3–10.
5. **Витязь П.А., Грицук В.Д., Сеньюк В.Т.** Синтез и применение сверхтвердых материалов. Минск: Белорусская наука. 2005. 359 с.
6. **Встовский Г.В., Колмаков А.Г., Бунин И.Ж.** Введение в мультифрактальную параметризацию структур материалов. Ижевск: Научно-издательский центр «Регулярная и хаотическая динамика». 2001. 116 с.
7. **Колмаков А.Г.** // Металлы. 2004. № 4. С. 98–107.
8. **Колмаков А.Г.** // Нелинейный мир. 2006. Т. 4. № 3. С. 126–136.
9. **Севостьянов М.А., Колмаков А.Г., Молоканов В.В. и др.** // Деформация и разрушение материалов. 2010. № 3. С. 28–35.
10. **Колмаков А.Г., Геров В.В., Баранов Е.Е. и др.** // Деформация и разрушение материалов. 2006. № 1. С. 21–28.

НОВЫЙ КОМПОЗИЦИОННЫЙ МАТЕРИАЛ НАНОУГЛЕРОД-КЕРАМИКА

Комаров А.И.¹, Комарова В.И.¹, Кускова Н.И.²

¹Объединенный институт машиностроения НАН Беларуси,
г. Минск, Беларусь;

²Институт импульсных процессов и технологий НАН Украины,
г. Николаев, Украина;
e-mail: komarova@inmash.bas-net.by

Углеродные композиционные материалы, благодаря сочетанию низкого удельного веса с термическими и механическими свойствами, считаются одними из наиболее значимых материалов, что открывает широкие возможности для их применения. В этом направлении представляется заманчивым создание углеродсодержащих композитов, основой которых является керамика. По имеющимся данным [1–3], значительный интерес в этом отношении представляют керамические покрытия (КП), полученные на легких сплавах (алюминий, титан, магний и др.) микродуговым оксидированием (МДО). Эти покрытия обладают уникальным комплексом свойств, в том числе высокой твердостью (до 25÷30 ГПа), износо- и коррозионностойкостью, низкой плотностью, химической инертностью. Вместе с тем в режимах испытания без смазочных материалов или их ограниченной подачи коэффициент трения КП имеет относительно высокие значения, что ограничивает область их применения.

В [1, 2, 4] показано, что на структурообразование КП и их трибомеханические свойства значительное воздействие оказывают углеродные наночастицы, введенные в базовые электролиты. Этот эффект был отмечен при использовании в качестве добавки ультрадисперсной алмазо-графитовой шихты (УДАГ), являющейся продуктом детонационного синтеза [5]. Однако сдерживающим фактором широкого применения УДАГ в процессе МДО является относительно высокая стоимость этого углеродного наноматериала. В связи с этим перспективным является поиск более дешевых форм наноуглерода (НУ), способного оказывать интенсифицирующее воздействие на рост покрытий и модифицировать их в процессе МДО. При решении этой задачи большой интерес представляет НУ, полученный электроразрядной обработкой углеводородных жидкостей [6]. Можно ожидать, что вследствие наличия в синтезируемом таким способом наноуглероде атомов в состоянии sp^2 - и sp^3 -гибридизации, полученный материал будет оказывать значительное воздействие на структурообразование керамических покрытий. Сведения по данному вопросу в литературе отсутствуют. В связи с этим в настоящей работе предпринята попытка создания композита керамическое покрытие–наноуглерод, исследование процесса его структурообразования, фазового и элементного состава, а также трибомеханических свойств.

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

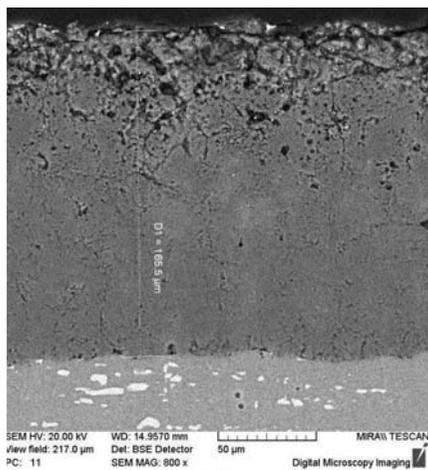
Роль НУ в процессах формирования структуры и свойств керамических покрытий определяли исследованием структуры и свойств КП, сформированных на сплавах алюминия систем Al-Cu (Д16), Al-Mg (АМг6). Микродуговое оксидирование этих образцов выполняли в анодно-катодном режиме [2] в базовом силикатно-щелочном электролите на основе дистиллированной воды, содержащем 5 г/л Na_2SiO_3 , 2 г/л КОН с добавлением в него 0,10÷0,25 г/л НУ, синтезированного электроразрядной обработкой циклогексана [6]. Перед введением в электролит нанопорошок диспергировали и стабилизировали поверхностно активным веществом, в качестве которого использовали додецилсульфат натрия.

Исследования структуры и свойств создаваемых композиций выполняли на поперечных шлифах методами рентгеноструктурного, металлографического анализ, сканирующей электронной и атомно-силовой микроскопии. Рентгеноструктурный анализ осуществляли на автоматизированном комплексе на базе дифрактометра ДРОН-3М, металлографические – на микроскопе МИМ-8, оснащенный цифровой регистрацией изображений. Исследования СЭМ проводили на микроскопе «Mira» (фирмы «Tescan», Чехия) с рентгеновским энергодисперсионным спектрометром «Inca 350» фирмы «Oxford Instruments» (Великобритания). Комплексный анализ АСМ проводили на сканирующем микроскопе «НТ-206» (Беларусь). Распределение микротвердости по глубине КП изучали на приборе ПМТ-3 при нагрузке на индентор, равной 0,49 Н, 0,98 Н.

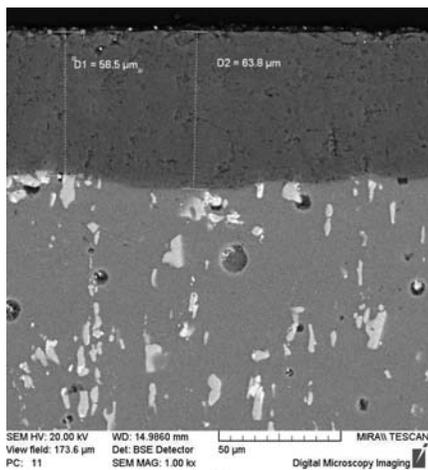
Триботехнические испытания образцов модифицированного нанокремнеземом КП выполняли в режиме граничного трения на трибометре МТВП-2 по схеме возвратно-поступательного перемещения контртела из стали 65Г, закаленной до HRC 55, относительно неподвижного образца в среде индустриального масла И-20А. Испытания осуществляли при скорости скольжения 0,1 м/с, при этом контактное давление изменялось пошагово с возрастанием по схеме 30 МПа → 40 → 50 → 60 МПа. Продолжительность испытаний на каждой ступени составляла 5÷7 ч. По результатам испытаний определяли коэффициент трения f , массовый износ Δm и интенсивность изнашивания $I (I = \Delta m/L)$. Износ образцов определяли взвешиванием на аналитических весах ВЛР-200 с точностью 0,05 мг.

РЕЗУЛЬТАТЫ ИССЛЕДОВАНИЯ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

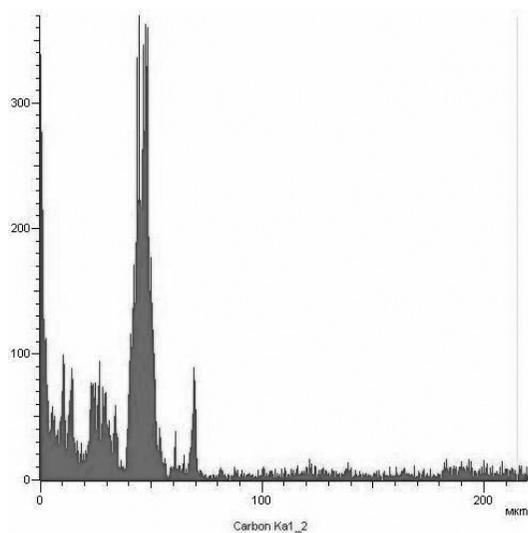
На рис. 1а приведено поперечное сечение микроструктуры КП, сформированного на сплаве Д16 в электролите, содержащем НУ. Из визуального анализа следует, что в поверхностном рыхлом слое КП наряду с порами наблюдаются многочисленные включения глобулярной формы, представляющие собой скопления углерода. Это заключение подтверждается концентрационной кривой распределения углерода по глубине покрытия (рис. 1б). При этом наибольшая концентрация углеродных частиц регистрируется в поверхностном слое КП глубиной 30÷50 мкм, а также вблизи границы раздела покрытие–основа. Подобный характер распределения углерода в КП зарегистрирован и в покрытии на сплаве АМг6 (рис. 2). Таким образом, полученные результаты позволяют заключить, что введенные в электролит частицы нанокремнезема включаются в покрытие, создавая тем самым композиционный углеродсодержащий материал КП-НУ.



a)



б)



в)

Рис. 1. Микроструктура поперечного сечения покрытия, полученного на сплаве Д16 в электролите с НУ (а) и базовом (б); распределение углерода в КП-НУ (в)

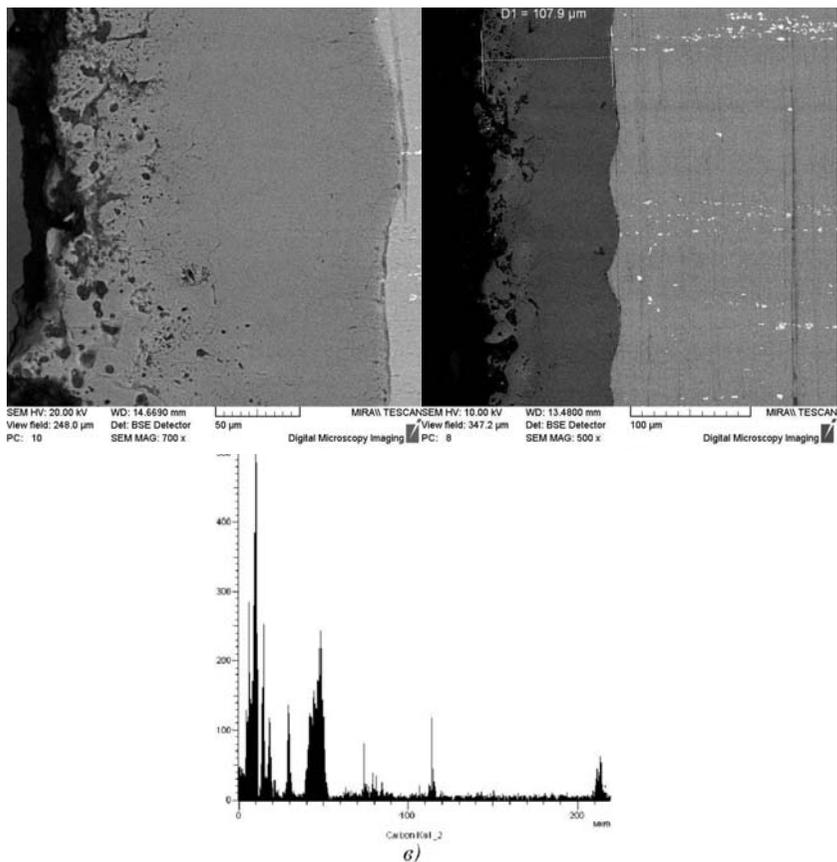


Рис. 2. Микроструктура поперечного сечения покрытия, полученного на сплаве АМ6б в электролите с НУ (а) и базовом (б); распределение углерода в КП-НУ(в)

Наряду с насыщением керамического покрытия углеродными частицами НУ оказывает значительное воздействие на его структурообразование, элементный, фазовый составы и свойства. Как показали результаты исследования морфологии поверхности КП, поверхностный слой керамики, полученной в базовом электролите характеризуется высокой гетерогенностью. Размер структурных элементов на поверхности этого образца находится в диапазоне 5÷20 мкм. Напротив, поверхность образца покрытия, полученного в электролите с добавками НУ, имеет однородную зерненую структуру с размером элементов 10÷15 мкм, что свидетельствует о стабильности протекания процесса МДО и более интенсивных микроплазменных разрядах. Одновременно с этим регистрируется повышение скорости формирования КП. Действительно, как следует из анализа структуры поперечного сечения шлифов КП, следует, что толщина δ покрытия (после снятия верхнего пористого технологического слоя), полученного на сплаве Д16 из электролита без добавок, составляет ~60 мкм (рис. 1б), тогда как в присутствии добавок НУ δ увеличивается до 160÷170 мкм

(рис. 1а). Подобный эффект регистрируется и для микроплазменного процесса на сплаве АМг6 (рис. 2а). Из приведенных микроструктур следует, что толщина композита КП-НУ для этого сплава составляет ~200 мкм, что в 2 раза превышает величину δ немодифицированного, составляющую 100 мкм. Следует отметить, что композиционный материал КП-АУ, полученный на этом сплаве, характеризуется высоким качеством, о чем свидетельствует в первую очередь его низкая пористость. Эти результаты свидетельствуют об интенсифицирующем воздействии АУ на микроплазменный процесс, что обеспечивает снижение продолжительности МДО в 2÷2,5 раза для создания высококачественных керамических покрытий.

В результате проведенных исследований отмечено существенное влияние АУ на характер распределения легирующих элементов по глубине КП (рис. 3). Наиболее заметное различие между структурами композита КП-АУ и немодифицированного покрытия отмечается в распределении магния, кремния и меди. Так, согласно полученным данным, при формировании покрытия в базовом электролите у границы покрытия с основой формируется обедненная магнием область протяженностью 20÷30 мкм. В то же время, эта область в КП-АУ менее выражена и характеризуется диффузным распределением, что обусловлено различной интенсивностью процессов диффузии при формировании покрытий в базовом электролите и с добавками АУ.

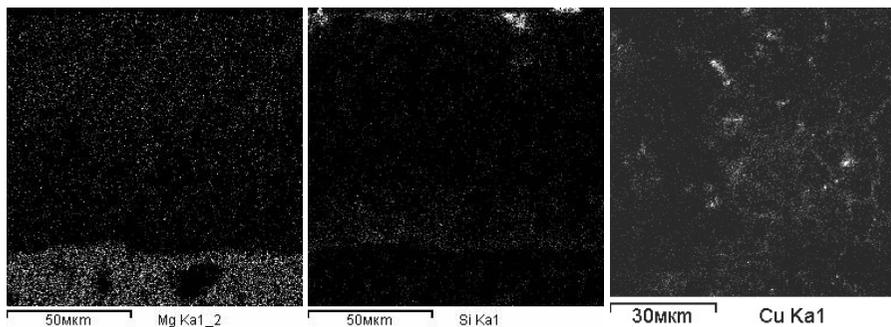


Рис. 3. Карты распределения элементов в участке поперечного сечения КП-АУ

Подобное различие наблюдается в распределении кремния. Установлено, что наиболее высокая концентрация этого элемента соответствует поверхностному слою покрытия. Это характерно как для КП-АУ, так и покрытия, полученного в базовом электролите. Основное отличие состоит в различной степени насыщения кремнием граничащей с основой области МДО-покрытия. В покрытии из электролита без добавок зафиксированы лишь отдельные следы кремния в узком приграничном слое, а в КП-АУ – в переходном слое толщиной 20 мкм между алюминием и окисным слоем кремния содержится в значительно большем количестве, и он распределен достаточно равномерно. Таким образом, в композите КП-АУ толщина переходного слоя, содержащего Si, увеличивается с 3÷5 до 20 мкм. Особенностью структуры композита КП-АУ, полученного на сплаве Д16, является ее разбиение на блоки с выделением по их границам более тяжелого по сравнению с алюминием элемента. Согласно, анализу полученных с помощью МРСА карт распределения элементов показано, что таким элементом является Cu (рис. 3).

Отличительная особенность структурообразования композиционного материала КП-НУ заключается также в значительном воздействии НУ на фазовый состав керамики. Установлено, что фазовый состав КП, полученного при плотности тока 30 А/дм² в базовом электролите представлен в основном низкотемпературной модификацией оксида алюминия γ -Al₂O₃ и высокотемпературной α -Al₂O₃, обладающей, как известно, наиболее высокими физико-механическими свойствами. При этом преобладающей фазой является γ -Al₂O₃, содержание которой, согласно выполненной оценке, составляет 73 % (здесь и далее объемные проценты), тогда как содержание α -Al₂O₃ – 22 %. В небольшом количестве (5 %) присутствует шпинельная фаза 3Al₂O₃ · 2SiO₂ (муллит). Напротив, под интенсифицирующим воздействием нанокремнезема объемная доля α -Al₂O₃ в композите КП-НУ возрастает до 64 %, что в ~3 раза выше по сравнению с покрытием, сформированным в базовом электролите, тогда как количество γ -Al₂O₃ снижается до 27 %.

Что же касается покрытия на сплаве АМгб, то при его создании в традиционных электролитах фазовый состав полностью представлен оксидом γ -Al₂O₃ (рис. 4а), тогда как получение в таких покрытиях высокотемпературного оксида α -Al₂O₃ весьма проблематично.

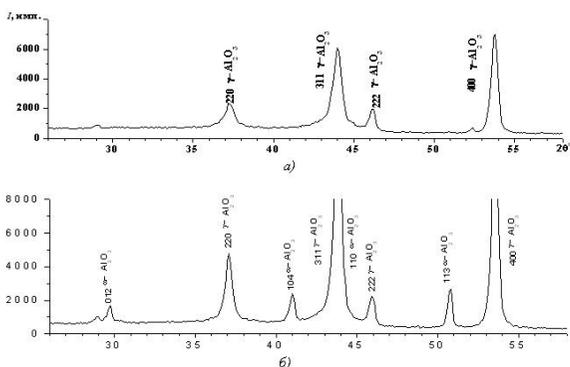


Рис. 4. Дифрактограммы КП, полученного на сплаве АМгб в базовом электролите (а) и модифицированном нанокремнеземом (б)

Обработка сплава АМгб в электролите с НУ приводит к изменению фазового состава КП (рис. 4б). Из сравнительного анализа дифрактограмм видно, что в последнем случае в рентгеновском спектре наряду с отражениями, принадлежащими γ -Al₂O₃, появляется ряд новых дифракционных линий, принадлежащих, согласно проведенной идентификации, фазе α -Al₂O₃, содержание которой в поверхностном слое составляет 25 %. Последнее сопровождается значительным повышением свойств, в частности, максимальной уровень микротвердости H_{μ} композита КП-АУ в 1,6 раз превышает уровень значений H_{μ} покрытия, сформированного в базовом электролите (рис. 5б). Подобный эффект зарегистрирован и для композита КП-АУ на сплаве Д16 (рис. 5а).

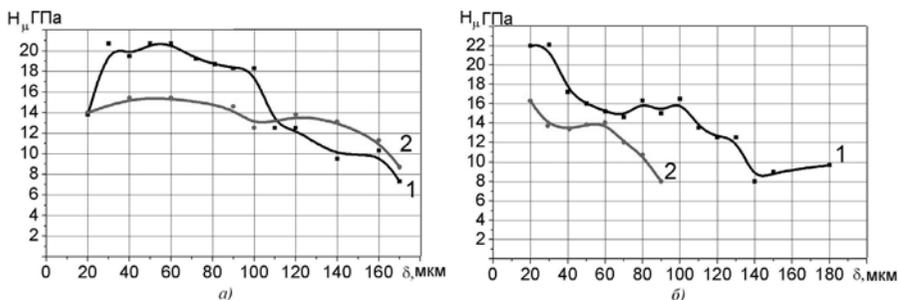


Рис. 6 (Вкладка: стр. IV, рис. 19).

Распределение микротвердости в композите КП-НУ (1) и покрытии (2), полученных на сплавах Д16 (а) и АМг6 (б)

В результате проведенных исследований также установлено значительное влияние нанокремнезема на триботехнические свойства керамических покрытий, сформированных на исследуемых сплавах. Показано, например, что коэффициент трения f композита КП-НУ в 1,5÷3 раза ниже значения f покрытия, полученного в базовом электролите.

Одновременно с этим насыщение покрытия углеродом существенно повышает его сопротивление изнашиванию. Установлено, что при всех исследованных давлениях поверхность немодифицированного КП, созданного на сплаве АМг6, подвергается износу, который интенсифицируется по мере роста нагрузки. Так, при $p = 30$ МПа интенсивность изнашивания $I = 0,29 \cdot 10^{-4}$ мг/м, а при $p = 50$ МПа величина I возрастает до $0,56 \cdot 10^{-4}$ мг/м. При давлении 40 МПа I имеет промежуточное значение и равна $0,31 \cdot 10^{-4}$ мг/м. Что же касается композита КП-НУ, то при всех исследованных давлениях его износ не обнаружен. Повышение износостойкости КП-НУ обусловлено, как следует из полученных данных, формированием на поверхности трения композиционного материала износостойких структур и наличием на ней полостей, заполненных углеродными наночастицами, выполняющими роль твердосмазочного материала. Таким образом, основываясь на полученных результатах можно заключить, что модифицирование керамического покрытия нанокремнеземом, синтезированным электрическим пробоем циклогексана, путем его введения в базовые растворы, обеспечивает значительное повышение прочностных, антифрикционных свойств и износостойкости в широком диапазоне (30÷60 МПа) рабочих давлений.

ЛИТЕРАТУРА

1. Витязь П.А., Жорник В.И., Кукарко В.А. и др. Модифицирование материалов и покрытий наноразмерными алмазосодержащими добавками. Минск: Белорусская наука. 2011. 527 с.
2. Перспективные технологии / под ред. В.В. Клубовича. Витебск: УО ВГТУ. 2011. 599 с.
3. Суминов И.В., Эпельфельд А.В., Людин В.Б. и др. Микродуговое оксидирование (теория, технология, оборудование). М.: ЭКОМЕТ. 2005. 368 с.
4. Витязь П.А., Комаров А.И., Комарова В.И. // Коррозия: материалы, защита. 2011. № 5. С. 42–46.
5. Комаров А.И. Патент 923 ВУ. 2002.
6. Рудь А.Д., Иващук Л.И., Кускова Н.И. и др. // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 2010. Т. 53. № 10. С. 38–43.

ПРИНЦИПЫ МОДИФИКАЦИИ ТЕПЛОСТОЙКИХ ЭПОКСИДНЫХ СВЯЗУЮЩИХ УГЛЕРОДНЫМИ НАНОТРУБКАМИ

Кондрашов С.В.¹, Мансурова И.А.², Чурсова Л.В.¹

¹ФГУП «Всероссийский институт авиационных материалов»,

г. Москва, Россия;

²ФГБОУ ВПО «Вятский государственный университет», г. Киров, Россия;

e-mail: admin@viam.ru

Одной из актуальных задач авиационного материаловедения является задача разработки теплостойких связующих для полимерных композиционных материалов (ПКМ) конструкционного назначения. Создание связующих с максимальной частотой химических связей для решения этой задачи не всегда приводит к желаемому результату. С увеличением частоты сетки и одновременным повышением температуры стеклования, происходит уменьшение разрывной деформации и ударной вязкости полимерной матрицы, что отрицательно сказывается на свойствах ПКМ.

В работе рассмотрены принципы модификации эпоксидных олигомеров углеродными нанотрубками (УНТ), которые могут быть положены в основу разработки теплостойких эпоксидных связующих для ПКМ конструкционного назначения. На основании экспериментальных результатов, полученных авторами и анализа литературных данных, показано, что наряду с армирующим действием, исходные и функционализированные (ФУНТ) углеродные нанотрубки влияют на изменение физико-механических характеристик нанокомпозитов за счет изменения кинетики процесса отверждения эпоксидных олигомеров и формирования структуры полимерной матрицы. В случае использования режима отверждения, который не обеспечивает достижения полной конверсии (недостаточно высокая температура, недостаток отвердителя) УНТ способствует достижению более высокой конверсии по сравнению с немодифицированным олигомером. При условии достижения полной конверсии, сетки полученные в присутствии УНТ отличаются от исходных более высокой подвижностью и склонностью к релаксации.

Показана возможность использования ФУНТ для повышения теплостойкости ПКМ при частичной сорбции отвердителя углеволокном. Так модификация связующих ЭНФБ-2М и ВС2526 К функционализированными УНТ, приводит к повышению температуры стеклования углепластиков на их основе на $8 \div 10$ °С.

Установлена возможность эластификации теплостойких связующих на основе эпоксидных олигомеров, практически без изменения их температуры стеклования, за счет использования ФУНТ. Использование 0,05 % ФУНТ в качестве модифицирующей добавки в композиции ЭХД/ЭД 22, отверждаемой 4-4-диаминодифенилсульфоном, позволило увеличить предел прочности при растяжении с 75 до 93 МПа, величину разрывной деформации с 2,9 до 4,2 %, ударную вязкость с 12 до 18 кДж/м².

Показано, что нанокомпозит ФУНТ/аминный отвердитель может быть использован для повышения теплостойкости конструкционных связующих. Использование нанокомпозита ФУНТ/4-4-диаминодифенилсульфон для модификации композиции ЭД-22/ТЭАТ позволяет увеличить температуру стеклования с 96 до 135 °С без уменьшения физико-механических характеристик композиции.

СООТНОШЕНИЕ МЕЖДУ СТРУКТУРОЙ И ФИЗИЧЕСКИМИ СВОЙСТВАМИ УГЛЕРОДНЫХ МАТЕРИАЛОВ

Котосонов А.С.

ОАО «НИИГрафит», г. Москва, Россия,

e-mail: kotosonov@yandex.ru

Основные уровни структуры sp^2 углеродных материалов:

1. Графеновый слой или пачка слоев (кристаллит);
2. Надкристаллитная организация (надкристаллитная структура):
 - микротекстура в микрообъемах;
 - макротекстура в макрообъемах,
3. Макроструктура:
 - роль пористости;
 - контакты между беспористыми объемами.

Если количественно оценить все три уровня структуры, то можно количественно описать и физические свойства углеродных материалов (УГМ). Причём следует отметить, что физические свойства УГМ могут зависеть от:

- одного уровня структуры;
- двух уровней структуры;
- всех трех уровней структуры.

ХАРАКТЕРИСТИКА УРОВНЕЙ СТРУКТУРЫ

1. В квазидвумерных УГМ, не имеющих 3D порядок, слоевые дефекты создают равную концентрацию несобственных носителей: $n_0 = n_{def}$; с n_0 связана температура вырождения токовых носителей T_0 ; именно T_0 количественно характеризует дефектность углеродных слоев:

$$T_0 = \frac{E_{F0}}{k_B}, \quad (1)$$

где E_{F0} – уровень Ферми вырожденных носителей;

k_B – константа Больцмана.

2. Микро- и макротекстура описывается средним текстурным параметром $\langle \sin^2\theta \rangle$, где θ – локальный угол между нормалью к слою и осью текстуры z .

Для оценки $\langle \sin^2\theta \rangle$ может быть использован рентгенотекстурный анализ или измерения диамагнитной восприимчивости (ДМВ) по трем взаимно перпендикулярным направлениям углеродного образца, что гораздо проще и для измерений и для расчётов. Без знания $\langle \sin^2\theta \rangle$ невозможно описать анизотропию физических свойств, а также рассчитать транспортные свойства, связанные с переносом заряда или тепла.

3. Макроструктура УГМ.

Наиболее просто и результативно макроструктура описывается коэффициентом связности K , который был впервые введен автором в 1982 г. Коэффициент K характеризует меру реализации свойства беспористого объема в заданном направлении в свойстве макрообразца. Наиболее просто значение K вдоль оси текстуры z находится

по проводимости:

$$K_z = \frac{\sigma_{Mz}}{(\sigma_a < \sin^2 \theta >)} \quad (2)$$

где σ_M – электропроводность макрообразца;

σ_a – электропроводность кристаллита вдоль слоя;

$< \sin^2 \theta >$ – текстурный параметр относительно оси z.

Значение K лежит в пределах:

$$0 \leq K_z < \frac{d_k}{d_c}, \quad (3)$$

где d_k – плотность материала;

d_c – плотность кристалла.

Перпендикулярно оси текстуры связность можно оценить с помощью соотношения:

$$K_y = \frac{\sigma_{My}}{(\sigma_a < 1 - \frac{1}{2} \sin^2 \theta >)} \quad (4)$$

где σ_{My} – макропроводимость вдоль соответствующего направлений y;

σ_a – проводимость вдоль слоя.

Как будет показано в докладе, определение структурных характеристик УГМ позволило впервые количественно описать практически все физические свойства УГМ, включая электронные свойства, физико-механические (особенно модуль Юнга, а в некоторых случаях и относительное изменение прочностных свойств материалов). Впервые дано точное описание модуля Юнга углеродных волокон, полученных из разного сырья, уточнено влияние режимов термообработки на конечные свойства получаемого волокна.

В качестве примера здесь приводится рассчитанный автором модуль Юнга беспористых объёмов вдоль оси волокна:

$$E_{0z} = \frac{E_z}{K_z} \quad (5)$$

и влияние на модуль структурных факторов. Соответственно, модуль Юнга вдоль оси волокна:

$$E_z = E_{0z} \cdot K_z. \quad (6)$$

Для беспористых объёмов УВ модуль Юнга в направлении z:

$$E_{0z} = \left(\frac{c_{11} (< \sin^4 \theta > + c_{33} < 1 - \sin^2 \theta >)}{s_{11} < \sin^4 \theta > + s_{33} < 1 - \sin^2 \theta > + s_{44} < \sin^2 \theta - \sin^4 \theta >} \right)^{1/2} \quad (7)$$

Для УВ текстурная функция обычно имеет вид:

$$J(\theta) = A \sin^n \theta \quad (8)$$

В этом случае $\langle \sin^4 \theta \rangle$ можно оценить, зная $\langle \sin^2 \theta \rangle$:

$$\langle \sin^4 \theta \rangle = \frac{\langle \sin^2 \theta \rangle \cdot \langle 2 - \sin^2 \theta \rangle}{\langle 3 - 2 \sin^2 \theta \rangle} \quad (9)$$

Константы упругости (c_{11} , c_{33}) и податливости (s_{11} , s_{33}) соответствуют константам графита, а $s_{44} = 1/c_{44}$ зависит от структуры УВ, изменяясь в пределах: $c_{44} = 2,5 \div 4,0$ ГПа.

Из рис. 1-4 видно, что с ростом температуры обработки увеличивается усреднённый текстурный параметр, растёт связность углеродных волокон, а вместе с ними растёт и модуль Юнга.

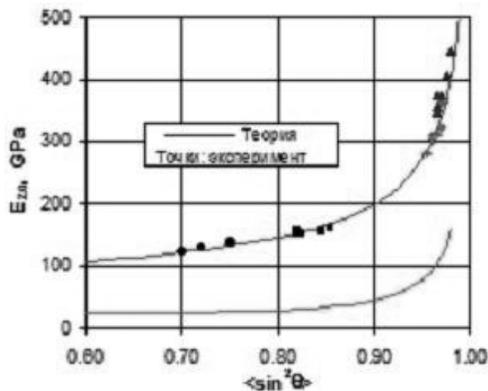


Рис. 1 (Вкладка: стр. IV, рис. 21). Зависимость модуля Юнга беспористых участков УВ от текстурного параметра. Экспериментальные точки для E_{0z} и находятся из измерений модуля E_z и связности K_z (5)

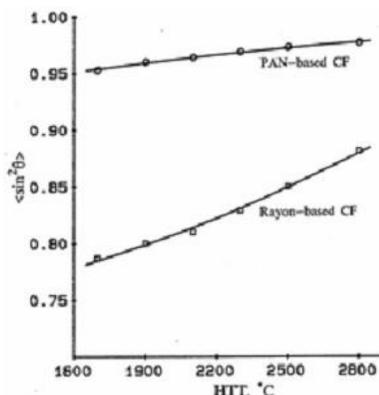


Рис. 2. Изменение текстурного параметра с $T_{обр}$.

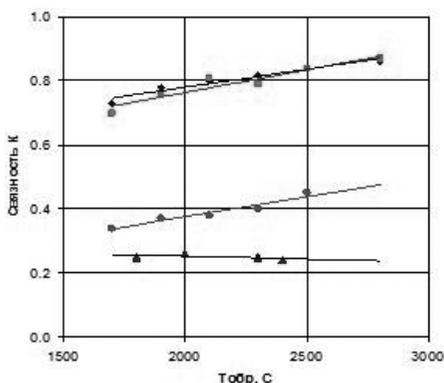


Рис. 3 (Вкладка: стр. V, рис. 22). Связность УВ от $T_{обр}$.

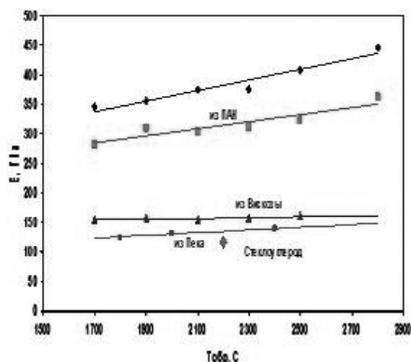


Рис. 4 (Вкладка: стр. V, рис. 23). Модуль Юнга УВ

МОДЕЛИРОВАНИЕ ПРОЦЕССОВ ИЗМЕРЕНИЯ МЕХАНИЧЕСКИХ СВОЙСТВ ТОНКИХ УГЛЕРОДНЫХ ПЛЕНОК МЕТОДОМ КОНЕЧНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ

Кошкарров А.А., Сошников А.И., Гоголинский К.В., Усеинов А.С.

ФГБНУ «Технологический институт сверхтвёрдых и новых углеродных материалов», г. Троицк, Россия, e-mail: koshmipt@gmail.com

Исследование тонких пленок является актуальной задачей, так как они активно применяются в качестве защитных и износостойких покрытий для широкого спектра объектов. Корректное измерение механических свойств таких пленок в современных системах контроля качества изделий представляет серьезную научно-методическую проблему, т.к. требует учета влияния подложки на результат измерений. Для интерпретации экспериментальных данных проведено численное моделирование процессов упругой и пластической деформации, протекающих при измерении механических свойств системы пленка-подложка.

Наиболее распространенным методом измерения физико-механических свойств тонких пленок сегодня является метод измерительного индентирования (вдавливания алмазного острья) [1] и склерометрии (царапанья) [2]. Однако существует ряд факторов, приводящих к методическим ошибкам для данного метода измерения. Наиболее критичными из них являются шероховатость поверхности, остаточные напряжения и так называемый «эффект подложки», заключающийся в том, что для системы пленка-подложка регистрируемый отклик материала при измерении зависит как от свойств пленки, так и от свойств подложки.

С точки зрения механических свойств, тонкие пленки можно разделить на два класса:

- твердые, применяющиеся для защиты поверхности (например, алмазоподобные);
- сравнительно мягкие полимерные покрытия, в том числе гидрофобные, предназначенные для уменьшения трения, защиты от коррозии, и т.д.

При моделировании методом конечных элементов, данные объекты представляют собой следующие структуры: твердая пленка на мягкой поверхности и соответственно мягкая на твердой.

Моделирование проводилось с помощью программного комплекса ANSYS. В работе представлены результаты моделирования процессов, происходящих при измерениях механических свойств покрытия методом индентирования и склерометрии (царапанья). Рассмотрены модели мягкой, вязкой пленки на твердой подложке, а также твердой и упругой пленки на более мягкой подложке. В работе важную роль играет определение граничных условий взаимодействия пленки и подложки. При моделировании «мягкой» пленки необходимо, кроме упругих и пластических параметров, учитывать вязкость и текучесть материала.

ЛИТЕРАТУРА

1. **Oliver W. C., Pharr G. M.** // J. Mater. Res. 2004. V. 19. № 1. P. 3–20.
2. **Useinov A., Gogolinskiy K., Reshetov V.** // International Journal of Materials Research. 2009. V. 2009. № 7. P. 968–972.

НИЗКОТЕМПЕРАТУРНЫЙ СИНТЕЗ И МОДИФИКАЦИЯ SP²-УГЛЕРОДНЫХ СТРУКТУР С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ПРЕВРАЩЕНИЙ КАРБОЦЕПНЫХ ПЕРХЛОРПОЛИМЕРОВ

Кряжев Ю.Г., Солодовниченко В.С., Аникеева И.В.

ФГБУН Омский научный центр СО РАН,

ФГБУН Институт проблем переработки углеводов СО РАН,

г. Омск, Россия;

e-mail: kriaghev@ihpp.oscsbras.ru

Развивается подход к управляемому синтезу углеродных материалов с регулируемой морфологией и текстурой, основанный на использовании в качестве предшественников углерода реакционноспособных полимеров с системой сопряжения (ПСС). Обогащенные углеродом и стабилизированные системой сопряжения макромолекулярные структуры способны сохранять конфигурацию, размеры и взаиморасположение надмолекулярных образований при термических обработках и, тем самым, определять структурные параметры конечного материала. С другой стороны, возможность полимераналогичных превращений ПСС и их склонность к донорно-акцепторным взаимодействиям [1] значительно расширяют возможности модификации углеродных материалов, например, допированием гетероатомами или встраиванием модифицирующих добавок на ранних стадиях формирования углеродного скелета. Так, введение нанодисперсных веществ в растворы ПСС или в реакционную среду при синтезе последних открывает новые пути получения углеродных композиционных материалов с объемным распределением наночастиц в углеродной матрице.

Указанный подход реализован на примерах использования полихлорвиниленов – реакционноспособных ПСС, образующихся при химическом (под действием оснований) дегидрохлорировании карбоцепных перхлорполимеров – хлорированного поливинилхлорида, полимеров и сополимеров винилиденхлорида. Отмечалось, что полихлорвинилены в необычно мягких условиях (нагревание до 200 °С) образуют углеродные материалы [2, 3]. Предложенная последовательность операций (синтез реакционноспособных ПСС и их низкотемпературная карбонизация) может явиться альтернативой общепринятым трудно контролируемым процессам получения углеродных материалов, основанным на пиролизе органического сырья [4].

Дегидрогалогенирование карбоцепных галогенполимеров, полученных полимеризацией винилгалогенидов, известно как один из методов синтеза полимеров с системой сопряженных двойных связей – поливиниленов [1, 5], аналогичных по строению продуктам полимеризации мономеров ацетиленового ряда. Сообщалось, что при дегидрогалогенировании сильными основаниями карбоцепных пергалогенированных полимеров, элементарное звено которых содержит более одного атома галогена (поливинилиденхлорида, поливинилиденфторида и т.п.), можно получить линейно-цепочечный углерод (карбин) [6]. Однако ранее [7] было описано дегидрохлорирование поливинилиденхлорида амилатом натрия с образованием сопряженной хлорполиеновой структуры – полихлорвинилена.

Нами было обнаружено, что при дегидрохлорировании карбоцепных перхлорполимеров под действием NaOH и KOH в органических средах (например, диметилсульфоксиде или тетрагидрофуране при температурах $20 \div 80$ °C) не достигается высоких (выше 50 % от теоретического) степеней превращения, и образуются хлорзамещенные ПСС – полихлорвинилены.

Прямое подтверждение этого получено при потенциометрическом титровании реакционной среды, позволившем контролировать расход OH-ионов и накопление хлорид-ионов в процессе дегидрохлорирования хлорполимеров. Химический анализ полимеров, выделенных из реакционной смеси по завершении дегидрохлорирования, показал, что содержание в них хлора составляет около 50 % масс., что согласуется с расчетами, проведенными на основе данных потенциометрического титрования. Важно подчеркнуть, что количество щелочи, вводимой в реакцию, соответствовало ее двукратному избытку от теоретически необходимого для полного дегидрохлорирования используемых хлорполимеров.

По-видимому, полихлорвиниленовые структуры, в которых электроноакцепторное влияние боковых заместителей – атомов Cl – передается по цепи сопряжения, могут быть стабилизированы донорно-акцепторным взаимодействием с электронодонором – основанием, используемым в качестве дегидрохлорирующего агента.

Экспериментально показано, что попытки дополнительного дегидрохлорирования полимера, выделенного из реакционной среды после прекращения расходования щелочи и роста концентрации хлорид-ионов, приводят лишь к повторному образованию аддукта полихлорвинилен-щелочь.

Образование в выбранных условиях дегидрохлорирования системы сопряженных двойных связей было подтверждено методом спектроскопии комбинационного рассеяния. Согласно спектру КР, приведенному на рис. 1, в продуктах химического дегидрохлорирования наблюдаются характерные для сопряженных полиенов узкие линии при 1102 и 1493 см^{-1} .

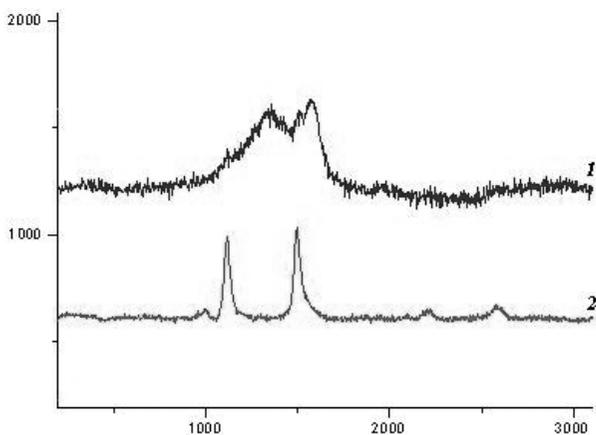
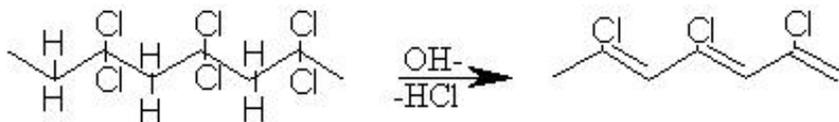


Рис. 1. Спектры КР полихлорвинилена (1) и продукта его термообработки в инертной среде при 200 °C (2)

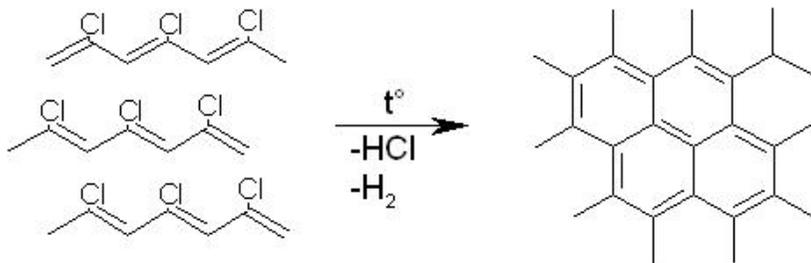
Термогравиметрический анализ (ТГА) продуктов химического дегидрохлорирования использованных хлорполимеров показывает, что в области 150÷400 °С наблюдается интенсивная потеря массы, которая согласно масс-спектрометрическому анализу летучих продуктов деструкции, обусловлена термическим дегидрохлорированием. Суммарное количество отщепленного HCl по данным потенциометрического титрования хлорид-ионов и потери массы в области термического дегидрохлорирования составляет 94÷96 % от теоретически возможного.

Отдельными экспериментами по термообработке полимеров, выделенных из реакционной среды после химического дегидрохлорирования, было показано, что при 200 °С в течение 2 ч в инертной атмосфере от продукта химического дегидрохлорирования отщепляется не менее 95 % HCl от теоретически возможного, что соответствует данным ТГА.

Таким образом, химическое дегидрохлорирование карбоцепных перхлорполимеров в выбранных условиях протекает с образованием хлорзамещенных ПСС – полихлорвиниленов – по следующей принципиальной схеме (для поливинилиденхлорида):



Полученные полихлорвинилены чрезвычайно легко трансформируются в sp^2 -углеродные структуры уже при 200 °С за счет межцепной поликонденсации, обусловленной высокой реакционной способностью макромолекул с подвижными и электроноакцепторными заместителями (Cl-атомами) при цепи сопряжения:



Переход от полиеновой к углеродной структуре в данных условиях подтверждается методом спектроскопии КР (рис. 1): после температурного воздействия типичные для сопряженных двойных связей узкие полосы поглощения исчезают, и продукт термообработки полихлорвиниленов, как сообщалось ранее [2], дает характерные для углеродных материалов линии *D*, *G* и *T*, положение и полуширина которых соответствуют сильно разупорядоченному наноструктурированному sp^2 -углеродному материалу типа сажи [8].

Согласно данным просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ), продукт термообработки полихлорвинилена при 900 °С в атмосфере CO₂ представляет собой типичный сильноразупорядоченный углерод турбостратной структуры (рис. 2).

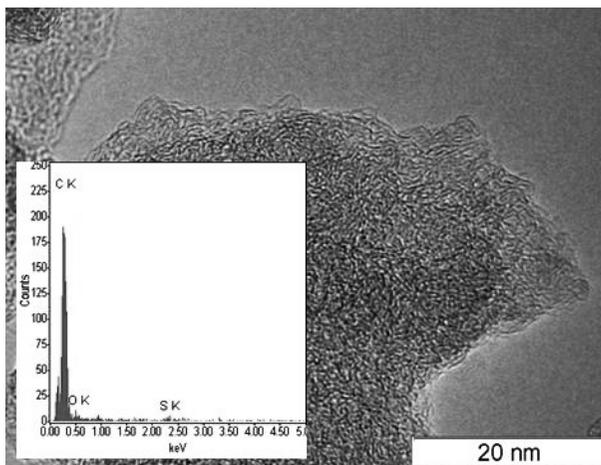


Рис. 2. Данные ПЭМ продукта термообработки полихлорвинилена (900 °С, CO₂, 2 ч)

Было показано, что изменение условий синтеза полихлорвиниленов и их последующей термообработки, включая активацию H₂O и CO₂, позволяет получать углеродные материалы с широкой вариацией параметров пористой структуры, обеспечивая развитие пор заданного размера (ультрамикропор, микропор, мезопор) и регулирование характера распределения пор по размерам (моно-, би- и тримодального).

Предложенный подход (получение реакционноспособных ПСС и их низкотемпературная карбонизация с последующей активацией с целью развития пористой структуры) был использован нами для синтеза модифицированных углеродных материалов, в том числе допированных гетероэлементами и наночастицами. Так, было установлено, что при использовании органических аминов в качестве дегидрохлорирующих агентов удается получить азотсодержащие углеродные материалы (содержание N до 9 % масс.). Процесс осуществляется в три стадии: взаимодействие перхлорполимера с аминами (диэтиламин, полиэтиленполиамин) в органических средах и последующие ступени термообработки образующегося комплекса ПСС – амин с целью формирования углеродного скелета и развития в нем пористой структуры.

Образование ПСС (полихлорвинилена) и азотсодержащих углеродных материалов по предложенному способу подтверждено методами потенциометрического титрования реакционной среды, элементного анализа и РФЭС.

Термообработкой тройных систем полихлорвинилен – полиэтиленполиамин – нитраты переходных металлов (Fe, Ni, Co) были получены углеродные материалы, модифицированные гетероатомами азота и содержащие до 5 % масс. металла (см. таблицу).

Таблица

Состав и параметры пористой структуры модифицированных углеродных материалов

Модификатор	N, % масс	Me, % масс	$S_{\text{БЭТ}}$, $\text{м}^2/\text{г}$	$V_{\text{микро}}$, $\text{см}^3/\text{г}$	D, Å	$V_{\text{мезо}}$, $\text{см}^3/\text{г}$	$D_{\text{мезо}}$, Å
Без модификатора	–	–	1100	0,37	8,5	0,28	80
$\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$	9,0	3,0	205	0,07	5,0	0,02	94
$\text{Co}(\text{NO}_3)_2$	4,5	0,8	370	0,14	10,5	0,06	20
$\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$	5,8	4,5	660	0,25	6,0	0,015	79

Примечание: Исходный полимер – хлорированный поливинилхлорид; дегидрохлорирующий агент – полиэтиленполиамин; условия термообработки: CO_2 , $400\text{ }^\circ\text{C}$ – 2 ч, $900\text{ }^\circ\text{C}$ – 1 ч.

Анализ изотерм сорбции азота (77 К) на указанных образцах показал, что все полученные материалы являются микропористыми ($V_{\text{микро}}$ до $0,37\text{ см}^3/\text{г}$, $D_{\text{микро}} = 4\div 6\text{ Å}$). Их удельная поверхность по БЭТ составила $200\div 600\text{ м}^2/\text{г}$. Введение даже небольшого количества металла, как показано на примере кобальта, приводит к существенному изменению пористой структуры материала, подавляя рост мезопор и способствуя формированию микропористого композита (см. таблицу).

Результаты просвечивающей электронной микроскопии показывают, что полученные азот-, металлосодержащие углеродные материалы представляют собой нанокompозиты, в которых металлосодержащий компонент (оксид, нитрид или карбид) распределен в объеме пористой углеродной матрицы в виде частиц правильной шарообразной формы диаметром $100\div 150\text{ нм}$ (рис. 3).

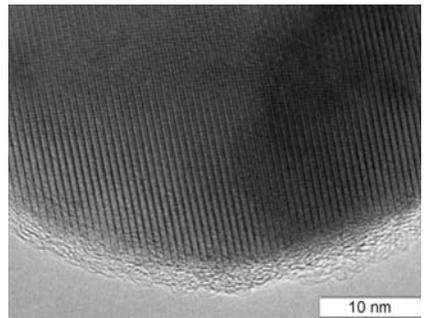
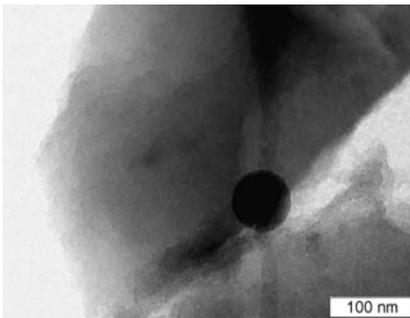


Рис. 3. Данные просвечивающей электронной микроскопии углеродного материала, полученного на основе композиции полихлорвинилен – полиэтиленполиамин – $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$

По данным РФЭС азот в рассматриваемых материалах находится в нескольких химических состояниях, причем во всех случаях преобладают пиридиновая и «скелетная» формы.

Возможности синтеза модифицированных, в том числе композитных, углеродных материалов, с использованием реакционноспособных растворимых полимерных прекурсоров углерода были проиллюстрированы также на примере встраивания нанодисперсных добавок в структуру конечного материала путем их введения в реакционную среду на начальной стадии формирования обогащенных углеродом структур (химического дегидрохлорирования). В частности, получены углерод-углеродные нанокompозиты с объемным распределением частиц наноглобулярного углерода в аморфной углеродной матрице, что подтверждено результатами атомно-силовой и просвечивающей электронной микроскопии.

Таким образом, сопряженные полихлорвинилены, учитывая подвижность атомов хлора при цепи сопряжения, следует рассматривать как реакционноспособные предшественники углерода, которые могут быть использованы для синтеза новых модифицированных углеродных материалов, в том числе, нанокompозитных и допированных гетероэлементами.

Предложенный подход к синтезу углеродных материалов, основанный не на трудно контролируемых высокотемпературных процессах, а на низкотемпературном формировании углеродных или предуглеродных структур в растворимых промышленно-доступных полимерах, значительно расширяет возможности создания углеродных материалов с заданными характеристиками (включая химический состав, морфологию, текстуру и геометрическую форму).

Авторы выражают благодарность за получение и интерпретацию данных спектроскопии КР, РФЭС и ПЭМ Букалову С.С., Квону Р.И. и Ищенко А.В.

ЛИТЕРАТУРА

1. Берлин А.А., Гейдерих М.А., Давыдов Б.Э. и др. Химия полисопряженных систем. М.: Химия. 1972. 271 с.
2. Кряжев Ю.Г., Букалов С.С., Дроздов В.А., Лихолобов В.А. // Журнал физической химии. 2007. Т. 81. № 3. С. 1.
3. Кряжев Ю.Г., Солодовниченко В.С., Дроздов В.А. и др. // Физикохимия поверхности и защита материалов. 2009. № 4. С. 366–370.
4. Кряжев Ю.Г. Низкотемпературная, «химическая» карбонизация как принцип получения углеродных сорбентов контролируемой структуры, «Актуальные проблемы теории адсорбции, пористости и адсорбционной селективности». // Мат. X Всероссийского симпозиума с участием иностранных ученых, 18–22 апреля 2005 г. Москва – Клязьма. 2005. С. 41.
5. Евсюков С.Е., Кудрявцев Ю.П., Коршак Ю.В. // Успехи химии. 1991. Т. 60. № 4. С. 764.
6. Сладков А.М. Карбин – третья аллотропная форма углерода. М.: «Наука». 2003. 152 с.
7. Берлин А.А., Асеева Р.М., Каляев Г.И. и др. // Докл. АН СССР. 1962. Т. 144. С. 1042.
8. Букалов С.С., Михалицын Л.А., Зубавичус Я.В. и др. // Рос. хим. ж. (Ж. Рос. хим. об-ва Д.И. Менделеева). 2006. Т. L. № 1. С. 83–91.

ТЕРМОАНТРАЦИТ В ЗОЛЕ УНОСА ТЭС

Кураков Ю.И., Маликов И.Н., Безуглов А.М.

Шахтинский институт (филиал) ФГБОУ ВПО

«Южно-Российский государственный технический университет
(Новочеркасский политехнический институт)», г. Шахты, Россия,

e-mail: phisycs@yandex.ru

Тепловые электрические станции для выработки тепловой и электрической энергии используют в качестве горючего материала всевозможные виды топлива: из твердых горючих ископаемых - горючие сланцы, бурый уголь, каменный уголь, антрацит. Сжигают топливо в специальных котлах, в которые подается воздух и топливо в мелкодисперсном виде. Температура воспламенения зависит от вида топлива и условий, при которых происходит процесс горения. Основным горючим элементом углей - углерод. Реакция образования оксида описывается уравнением: $2C + O_2 = 2CO\uparrow$.

Энергия Гиббса этой реакции отрицательна и составляет (-137 кДж/моль). При невысоких температурах СО почти не образуется, а уголь сгорает до CO_2 : $C + O_2 = CO_2\uparrow$.

Энергия Гиббса этой реакции еще более отрицательна и составляет (-394 кДж/моль).

При достижении высоких температур (~500 °С) протекает реакция между углеродом и диоксидом углерода: $C + CO_2 = 2CO\uparrow$.

Эта реакция эндотермична, изменение стандартной энергии Гиббса положительно (+120 кДж/моль). При 800 °С степень превращения CO_2 в СО достигает 80 %. Оксид углерода соединяясь с кислородом, воздух выделяет большое количество теплоты: $2CO + O_2 = 2CO_2$ (+283 кДж/моль).

Частицы антрацита, не попавшие в зону насыщенную кислородом, подвергаются нагреву до высоких температур (порядка 1800 °С). Поток тепла в антраците с достаточным приближением можно считать, определяется законом Фурье:

$$\frac{dQ}{dt} = \int_s dS_i \lambda_{i,k} \nabla_k T \quad (1)$$

Поток тепла определяет рост температуры тела:

$$\frac{dQ}{dt} = \int_v dV \rho c \frac{\partial T}{\partial t} \quad (2)$$

Приравняем правые части уравнений (1) и (2):

$$\int_s dS_i \lambda_{i,k} \nabla_k T = \int_v dV \rho c \frac{\partial T}{\partial t} \quad (3)$$

заменяем в (3) $dS_i = dV \nabla_i$:

$$\int_s dV \nabla_i \lambda_{i,k} \nabla_k T = \int_v dV \rho c \frac{\partial T}{\partial t} \quad (4)$$

Сравнивая правые и левые части уравнения (4) имеем:

$$\nabla_i \lambda_{i,k} \nabla_k T = \rho c \frac{\partial T}{\partial t} \text{ или } \frac{\partial T}{\partial t} - \frac{\lambda_{i,k}}{\rho c} \nabla_i \nabla_k T = 0. \quad (5)$$

Получили уравнение теплопроводности материала.

По мере прогрева частицы антрацита градиент температуры на поверхности уменьшается, а во внутренних слоях растет от нуля до некоторой конечной величины. Следствием напряжений во внутренних слоях является разрушение частицы антрацита. Разрушенные частицы легко уносятся дымовыми газами.

Старая бурый уголь выделяет 26÷32 МДж/кг, каменный уголь – 32÷37 МДж/кг, антрацит – 34÷36 МДж/кг.

При газификации твердых топлив в газ превращается до 80 % горючих ископаемых. Не прореагировавшая часть подвергается нагреву до высоких температур, превращаясь в термоуголь.

Если использовался антрацит в качестве топлива, то в золе ТЭС присутствует термоантрацит, который можно выделить в процессе обогащения. Термоантрацит используется как наполнитель в технологии электродного производства для получения угольных электродов, анодной массы, всевозможных композиционных материалов.

В настоящее время выделением термоантрацита из золы никто не занимается.

НАНОСТРУКТУРИРОВАННЫЕ СОРБЕНТЫ ПЛАСТА k_2

Кураков Ю.И., Маликов И.Н., Самофалов В.С.

Шахтинский институт (филиал) ФГБОУ ВПО

«Южно-Российский государственный технический университет
(Новочеркасский политехнический институт)»,

г. Шахты, Россия, e-mail: phisycs@yandex.ru

Донецкий угольный бассейн (Ростовская область) является наиболее представительной сырьевой базой антрацитов России; здесь добываются антрациты разной степени метаморфизма Среди антрацитов Донбасса особый интерес в качестве сырья для переработки в углеродные сорбенты представляет антрацит шахты «Шерловская-Наклонная» ОАО «Донской уголь», пласт k_2 . Угольное предприятий производственной мощностью 650 тыс. т/год введено в эксплуатацию 2004 году. Балансовые запасы шахты – 12,05 млн. т, промышленные – 10,5 млн. т. Все запасы относятся к категории «А + В».

Антрацит относится к типу А, содержание летучих равно $2 \div 3$ %, удельная теплота сгорания $32,6 \div 34,6$ МДж/кг. Зольность колеблется в пределах 20 %, средняя зольность 15 %, содержание серы $1,5 \div 3$ %. Обогащение проводится на ОФ «Обуховская-1». Ниже (табл. 1–3) приведен технический и элементный анализ, химический состав золы пласта антрацита по данным геологоразведочного отбора и анализа проб по всему шахтному полю, среднее значение этих показателей.

Таблица 1

Технический состав углей шахты «Шерловская-Наклонная», %

Влага рабочая		Влага аналитич.		Выход летучих, $\text{см}^3/\text{г}$		Зольность	
W^r	W^r сред.	W^a	W^a сред.	V^{daf}	V^{daf} сред.	A^d	A^d сред.
3,5÷8,3	4,8	0,4÷4,7	2,4	51÷119	75	3,5÷27,6	12,9

Таблица 2

Элементный состав углей шахты «Шерловская-Наклонная»

Содержание C^{daf} , %		Содержание H^{daf} , %		Содержание S_t^d , %		Q_s^{daf} , МДж	
от – до	средн ее	от – до	средн ее	от – до	средн ее	от – до	средн ее
90,7÷96,0	95,0	1,1÷2,0	1,5	0,2÷5,4	2,2	32,6÷34,6	33,9

Примечание: Q_s^{daf} – высшая теплота сгорания, МДж/кг.

Таблица 3

Химический состав золы, %

Интервал	SiO_2	Fe_2O_3	Al_2O_3	CaO	MgO	SO_3
От – до	14,6÷57,6	4,4÷58,4	7,8÷36,7	1,7÷10,6	0,8÷6,1	0,4÷110
Среднее	35,0	24,5	19,9	5,8	3,0	5,0

При исследовании химического состава золы с использованием международных стандартов, определяя содержание в золе широкой гаммы компонентов (методика ASTM / D 2795, табл. 4).

Таблица 4

Химический состав золы антрацита шахты «Шерловская-Наклонная», %

Компонент	SiO ₂	Fe ₂ O ₃	Al ₂ O ₃	CaO	MgO	Na ₂ O	K ₂ O	Остальное	Σ, %
Содержание:									
- в золе	43,25	38,61	10,05	1,29	0,78	0,63	1,56	3,83	100
- в угле	1,73	1,55	0,40	0,05	0,03	0,02	0,06	0,16	4,00

Антрацит исследовали по параметрам, характеризующим пригодность материала как сорбента, для чего подготовленную лабораторную пробу рассеивали с отбором образца фракционного состава 1,0÷3,0 мм, который исследовали на прочность, насыпную плотность, реакционную способность и пористость. Результаты приведены в табл. 5.

Таблица 5

Физико-механические и структурные характеристики исходного антрацита

Насыпная плотность, г/см ³	Прочность, %	Реакционная способность, г/гс	Объемы пор, см ³ /г		
			V _Σ	V _{ми + ме}	V _{ма}
0,92	86,1	0,7 · 10 ⁻⁵	0,041	0,008	0,033

Исследуемый антрацит характеризуется достаточно высокими показателями насыпной плотности и прочности на истирание, при этом имеет плохо развитую пористую структуру: незначительный суммарный объём пор образован практически одними макропорами, сорбирующие поры (микро- и мезопоры) присутствуют в «следовых» количествах. Такая пористая структура обуславливает низкую реакционную способность угля, которая для данного антрацита при его окислительном взаимодействии с углекислым газом при 900 °С (степень окисления $d = 20$ %) предельно мала. Можно утверждать, что исследуемый антрацит в исходном виде мало пригоден для использования в процессах адсорбции и будет инертным в процессе его переработки в сорбенты: для развития необходимых объёмов пор потребуется длительное время активации, что отрицательно скажется на технико-экономических показателях процесса. Однако можно надеяться, что присутствие значительного количества железа в минеральной части антрацита в значительной степени нейтрализует негативное влияние низкой реакционной способности, обусловленной его структурными параметрами.

СИНТЕЗ АЛМАЗНЫХ ПОРОШКОВ ИЗ ПРИРОДНЫХ УГЛЕРОДСОДЕРЖАЩИХ МАТЕРИАЛОВ

Лаптев А.И., Полушин Н.И., Елютин А.В.,

Сорокин М.Н., Ермолаев А.А.

ФГОУ ВПО «Национальный исследовательский технологический университет «МИСиС», Лаборатория сверхтвердых материалов (НИЛ СТМ),
г. Москва, Россия,
e-mail: polushin@misis.ru

В данной работе нами проводилось изучение процесса синтеза алмазных порошков из природных углеродных материалов. Целью работы являлось дальнейшее изучение процесса алмазообразования из углеродных материалов с различными свойствами. В качестве объекта изучения были выбраны: природный графит с высокой степенью графитации (ПУМ-1), термоантрацит с низкой степенью графитации (ПУМ-2); в качестве эталона сравнения был выбран искусственный графит МГОСЧ, наиболее часто применяемый для синтеза алмаза.

Примесный состав углеродных материалов определяли методом количественного спектрального анализа. Для снижения количества примесей проводили высокотемпературный вакуумный отжиг углеродных материалов при давлении $\approx 0,1 \div 0,01$ Па. Изучение структуры природных углеродных материалов и МГОСЧ и влияние на нее термообработки проводили на рентгеновском дифрактометре ДРОН-3, использовали Cu-K_α -излучение. Результаты рентгеноструктурного анализа по ПУМ-1 показали, что структурные изменения незначительны, что обусловлено достаточно высокой степенью трехмерной упорядоченности структуры исходного сырья. Для ПУМ-2 наблюдается существенное изменение структуры. Если в исходном ПУМ-2 графитированной фазы не наблюдалось и термообработка при 1500°C незначительно изменяет вид рентгенограммы, то уже после термообработки при 2000°C наблюдается ярко выраженный графитовый пик (002), а после термообработки при 2400°C появляются пики упорядочения в сетках типа hk (100, 110).

При использовании ПУМ-1 синтез алмазов наблюдается даже без его предварительной термообработки. При использовании ПУМ-2 для возможности получения алмазов, при умеренных давлениях в $4,5 \div 5,0$ ГПа, необходима предварительная термообработка в вакууме при температуре не ниже 1500°C .

При изучении синтеза алмазных порошков из природных углеродных материалов установлено, что для синтеза алмазных микропорошков возможно применение природных графитов, предварительно прошедших термообработку при температуре не ниже 900°C . Использование для синтеза алмаза термоантрацита не представляется возможным. На процесс синтеза алмаза существенное значение оказывает как структурное строение углеродного материала, так и химический состав и количество примесей, присутствующих в углеродном материале.

ВЛИЯНИЕ УСЛОВИЙ СИНТЕЗА ПОЛИКРИСТАЛЛИЧЕСКИХ АЛМАЗОВ НА ОСОБЕННОСТИ ИХ СТРУКТУРНОГО СТРОЕНИЯ

Лаптев А.И.¹, Ножкина А.В.², Зайцев А.К.¹, Ермолаев А.А.¹

¹ФГОУ ВПО «Национальный исследовательский технологический университет «МИСиС», г. Москва, Россия;

²ОАО «Всероссийский научно-исследовательский институт природных, искусственных алмазов и инструмента (ВНИИАЛМАЗ)», г. Москва, Россия;
e-mail: laptev@misis.ru

Поликристаллические алмазы, синтезируемые при высоких давлениях (6,0÷12,0 ГПа) из углеродсодержащих материалов в присутствии компактного сплава-катализатора, по аналогии с природными алмазными поликристаллами, называются «баллас» и «карбонадо». Нами отмечалось ранее, что разделение поликристаллов на эти два класса весьма условно и зависит главным образом от давления синтеза. В отличие от других алмазных материалов, синтез поликристаллов происходит с аномально высокими скоростями роста. В связи с этим некоторыми авторами предполагается возможность мартенситного превращения графита в алмаз при образовании поликристалла. Диффузионный и мартенситный механизмы полиморфного превращения реализуются при различных термодинамических условиях и проявляются в структурном строении образующейся фазы.

Целью настоящей работы было изучение структурного строения алмазных поликристаллов в зависимости от давления их синтеза, сравнение полученных данных с результатами термодинамического расчета и определение возможных механизмов их полиморфного превращения. Синтез алмазных поликристаллов проводили из графита МГОСЧ при различных давлениях (6,0÷12,0 ГПа) в камере типа «тороид», в качестве катализатора использовали сплав Х20Н80 и никель, размер получаемых поликристаллов – 0,8÷1,0 каратов.

Для изменения энергии Гиббса превращения графита в алмаз было получено уравнение: $\Delta G_{2000}^p = 10,4 \cdot 10^3 - 1,97 \cdot 10^3 \cdot p + 0,036 \cdot 10^3 \cdot p^2$ Дж/моль.

Расчет критического зародыша алмаза дает следующие значения: для 7 ГПа $r^* = 11,5$ нм, для 12 ГПа $r^* = 2,3$ нм, т.е. увеличение давления синтеза должно приводить к значительному уменьшению критических алмазных зародышей при синтезе алмазных поликристаллов, а, следовательно, если реализуется модель мартенситного образования алмазов, к уменьшению размеров их кристаллитов.

Поскольку определение размера кристаллитов по шлифам алмазных поликристаллов практически не возможно из-за их дендритного строения, количественной оценкой размеров алмазных кристаллитов служили размеры блоков-областей когерентного рассеяния (ОКР), получаемые из дифрактограмм алмазных поликристаллов.

В результате проведенного термодинамического расчета превращения графит-алмаз при условиях синтеза поликристаллических алмазов установлено, что размер критических зародышей снижается с повышением давления и составляет для 12,0 ГПа 2,3 нм. При изучении кристаллического строения алмазных поликристаллов установлено, что размер их блоков (ОКР) не зависит от давления синтеза и превышает размер блоков исходных графитовых материалов. Поведенный анализ возможности полиморфного превращения графит-алмаз при синтезе алмазных поликристаллов по типу мартенситного превращения показал, что особенности, характерные для мартенситного превращения в металлах и сплавах, не наблюдаются при синтезе алмазов.

ЛАБОРАТОРНАЯ АВТОМАТИЗИРОВАННАЯ СИСТЕМА КОНТРОЛЯ СТРУКТУРЫ КРИСТАЛЛОВ АЛМАЗА В РЕЖИМЕ РЕАЛЬНОГО ВРЕМЕНИ

Лемеш И.Г.^{1,2}, Денисов В.Н.^{1,4}, Мартюшов С.Ю.¹, Поляков С.Н.^{1,3}

¹ФГБНУ «Технологический институт сверхтвердых
и новых углеродных материалов», г. Троицк, Россия;

²ФГАОУ ВПО «Московский физико-технический институт»
(государственный университет), г. Долгопрудный, Россия;

³ФГБОУ ВПО «МГУ им. М.В. Ломоносова», г. Москва, Россия;

⁴ФГБУН Институт спектроскопии РАН,
г. Троицк, Московская область, Россия;

e-mail: ivan.lemesh@phystech.edu

ВВЕДЕНИЕ

В дифрактометрии высокого разрешения и рентгеновской топографии при исследовании реальной структуры кристаллов, эпитаксиальных пленок и многослойных структур на предварительном этапе требуется установка кристалла в положение, соответствующее отражению от заданной системы кристаллографических плоскостей. На практике для этой цели используются стандартные методы дифрактометрии, основанные на технике ω - и φ -сканирования в компланарной или некомпланарной геометрии брэгговской дифракции с регистрацией картины рассеяния обычно с помощью скинтилляционных детекторов. При наличии углов отклонения поверхности относительно кристаллографических плоскостей такая процедура иногда занимает довольно много времени. Кроме того, для ряда кристаллов с низкой сингонией кристаллической решетки брэгговские углы, рассчитанные для определения отражений, оказываются настолько близки по своему значению, что затрудняет однозначное определение ориентации поверхности образцов. К таким кристаллам, в частности, относятся кристаллы галлата неодима (NdGaO_3), для которых разница брэгговских углов для отражений (110) и (002) составляет всего 0,2 угл. град. Для решения этих задач наиболее привлекательным и простым в реализации является использование классического метода Лауэ. В настоящее время рядом фирм-изготовителей разработаны предельно чувствительные и высокоразрешающие пространственные полупроводниковые детекторы, с помощью которых в сочетании с мощными источниками рентгеновского излучения с вращающимся анодом в лабораторных условиях можно наблюдать картину Лауэ-дифракции в режиме реального времени. Проведение экспериментов по Лауэ-дифракции в режиме реального времени в лабораторных условиях сравнимо с экспериментами на синхротронных источниках. Однако, в первом случае эксперименты можно проводить регулярно в течение длительного периода времени в отличие от синхротронов, доступ к которым сильно затруднен и требует больших денежных вложений.

В настоящей работе мы сообщаем о разработке лабораторной автоматизированной системы распознавания ориентации кристаллов, определения углов разориентации

поверхности относительно кристаллографических плоскостей в режиме реального времени. Система разрабатывалась специально для работы с монокристаллами алмаза, однако она обладает достаточной общностью и пригодна для исследования любых монокристаллов, в том числе кристаллов со сложным профилем поверхности. Система может работать как в схеме на просвет, так и на отражение. Для кристаллов промежуточного совершенства система пригодна для проведения экспериментов по дифракции не в статическом, а динамическом режиме с выводом дифракционного изображения на экран монитора.

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ОРИЕНТИРОВКИ КРИСТАЛЛА АЛМАЗА

Схема лабораторной системы определения ориентации кристаллов представлена на рис. 1. В основе ее работы лежит сравнение теоретически рассчитанной лауэграммы или эпиграммы [1] с наблюдаемыми экспериментально в режиме реального времени [2]. На предварительном этапе выполняется процедура установки поверхности кристалла строго по нормали к рентгеновскому пучку. Для этой цели была создана оптическая схема на базе He-Ne лазера с малой расходимостью пучка, выставляемого с помощью диафрагм с базой ~ 1 м точно по направлению рентгеновского пучка. На втором этапе с помощью поворотов по углам и линейных перемещений кристалла, установленного на дистанционно-управляемый высокоточный гониометр, добиваются совпадения экспериментальной наблюдаемой в режиме реального времени лауэграммы или эпиграммы с построенной теоретически. В разработанной нами системе точность определения углов разориентации поверхности составляет величину $\sim 2\div 3$ угл. мин. Процедура определения ориентации кристалла и углов разориентации занимает не более пяти минут.

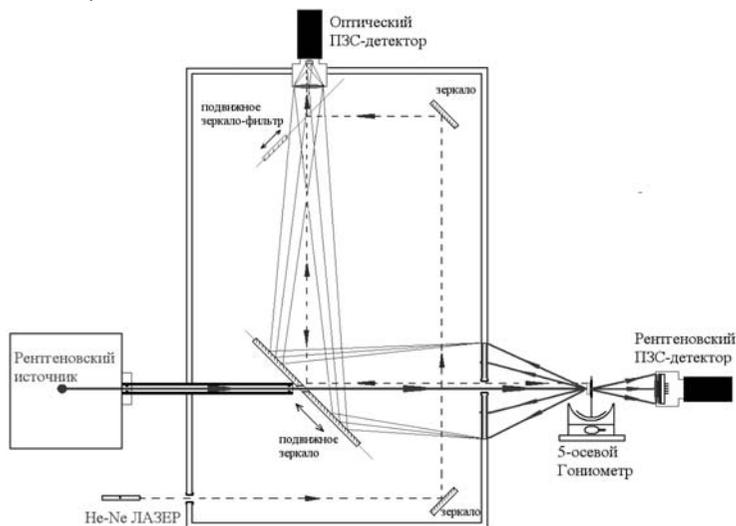


Рис. 1. Схема лабораторной системы определения ориентации кристаллов с использованием съемки на просвет и отражение

СОРБЦИЯ СОЛЕЙ МЕТАЛЛОВ УГЛЕРОДНЫМИ НАНОТРУБКАМИ И ПОЛУЧЕНИЕ КОМПОЗИТОВ

Дыу Шон Тунг, Нгуен Хыу Ван, Раков Э.Г.

ГОУ ВПО «Российский химико-технологический университет

им. Д.И. Менделеева», г. Москва, Россия,

e-mail: stungru@gmail.com

Углеродные нанотрубки (УНТ) и углеродные нановолокна (УНВ) представляют собой новый класс сорбентов, имеющих как общие черты с традиционными ионитами, так и определенные отличия от них. Сорбция с использованием УНТ может применяться в гидрометаллургических технологических схемах концентрирования и очистки металлов, для очистки природных и сточных вод, в аналитической практике, для получения композитов металлов или оксидов металлов с УНТ, а также других новых материалов.

При кислотной функционализации, которую обычно проводят смесью концентрированных H_2SO_4 и HNO_3 , к поверхности УНТ прививаются группы $-C(O)OH$, $\equiv COH$ и $=CO$. В процессе ионного обмена с катионами металлов принимают участие преимущественно карбоксильные группы и депротонированные карбоксильные группы $-C(O)O^-$.

В работе применяли УНВ и УНТ, которые подвергали функционализации по методу, близкому к описанному ранее [1], а также соли $Fe(II)$, $Fe(III)$, $Ni(II)$, $Cu(II)$ и $Ag(I)$. Образцы функционализированных УНВ и УНТ имели «растворимость», т. е. концентрацию в водной дисперсии 4,0 (образец ф-УНВ-1), 3,7 (ф-УНТ-2) и 2,0 г/л (ф-УНТ-3). Удельная поверхность УНВ и УНТ перед функционализацией составляла около 70 и 242 m^2/g . В исследованных условиях сорбция завершалась при длительности контакта 20÷30 мин, поэтому основные эксперименты проводили при контактировании в течение 60 мин.

Повышение величины pH сверх некоторого предельного значения приводило к весьма резкому росту сорбционной емкости. Это связано с тем, что ионы металлов вытесняют протон и тем самым разрывают водородные связи между карбоксильными группами соседних углеродных частиц и разрушают агрегаты этих частиц. Такое замещение начинается в области pH , в которой агрегированные УНТ и УНВ находятся в осадке. В случае солей $Fe(III)$ можно даже говорить о некотором пороговом значении pH , при котором начинается интенсивное разрушение агрегатов. У солей $Fe(II)$ и $Cu(II)$ переход выражен слабее и имеет место в более протяженной области значений pH . На процесс депротонизации накладывается изменение ионного состава солей, а по достижении еще одного порогового значения pH – к образованию осадка продуктов гидролиза и прекращению сорбции. При этом разные соли ведут себя по-разному. Это сказывается на системах с $Fe(II)$ и $Fe(III)$, для которых максимальная емкость отличается в 2,5 раза, и особенно сильно – при переходе от солей Fe к соли Cu .

Полученные изотермы описаны уравнением Ленгмюра (1) или уравнением Фрейндлиха (2):

$$q = \left\{ \frac{K_L \cdot C_s}{(1 + K_L \cdot C_s)} \right\} \cdot q_m, \quad (1)$$

где K_L – константа сорбционного равновесия;

C_s – равновесная концентрация ионов металла, мг/л;

q_m – предельная сорбция, или сорбционная емкость сорбента, мг/г;

$$q = K_F \cdot C_s^{1/n}, \quad (2)$$

где C_s – равновесная концентрация ионов металла, мг/л;

K_F и n – эмпирические константы.

Кинетика сорбции описана уравнениями первого и псевдвторого порядка.

Показана возможность физического активирования сорбции.

Синтезированы композиты УНТ с Fe_3O_4 , которые проявили магнитные свойства, и с Ag.

ЛИТЕРАТУРА

1. Нгуен Чан Хунг и др. // Неорган. материалы. 2008. Т. 44. С. 270–274.

АДСОРБЦИОННЫЕ СВОЙСТВА ТОПОЛОГИЧЕСКИХ ДЕФЕКТОВ ГРАФЕНА: КВАНТОВО-ХИМИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ

Львова Н.А.¹, Ананьина О.Ю.²

¹ФГБНУ «Технологический институт сверхтвердых и новых углеродных материалов», г. Троицк, Россия;

²Запорожский национальный университет, физический факультет, кафедра физики полупроводников, г. Запорожье, Украина;
e-mail: nlvova@ntcstm.troitsk.ru

Получение графена, первого действительно двумерного кристалла, и изучение примечательных электронных свойств этой перспективной наноразмерной структуры вызвали огромный рост интереса к углеродным наноматериалам. Большинство исследований сосредоточено на электронных транспортных явлениях в графене, применяемых в электронике на основе углерода. Вызывает интерес также механизм взаимодействия между адсорбирующимися частицами и линейными дефектами на поверхности графена в связи с возможным применением поликристаллического графена в качестве материала для химического датчика [1]. Дислокации, межзеренные границы и другие топологические дефекты графена являются объектом исследования недавних экспериментальных и теоретических работ [2–6], однако в настоящее время их структура и свойства недостаточно изучены.

В данной работе изучалась адсорбция молекул и радикалов на поверхности графена, содержащей межзеренные границы с различными углами разориентации и концентрацией оборванных связей. Моделирование проводилось при помощи пакетов GAMESS и MOPAC2009 с использованием как полуэмпирических методов MNDO, PM3, так и *ab initio* методов Хартри-Фока и теории функционала плотности. Модель графена представлялась листом, по периметру которого оборванные связи были насыщены водородом. Для каждой молекулы рассматривались различные позиции в качестве центров адсорбции.

Предварительные расчеты показали, что такие молекулы как NH_3 и H_2O могут образовывать химическую связь на поверхности графена, содержащей межзеренную границу, без предшествующей диссоциации (рис. 1а, б). Подобное состояние молекул H_2O и NH_3 на бездефектном графене не наблюдается, возможна только физическая адсорбция (табл. 1), при которой практически отсутствует перенос заряда между молекулой и графеном.

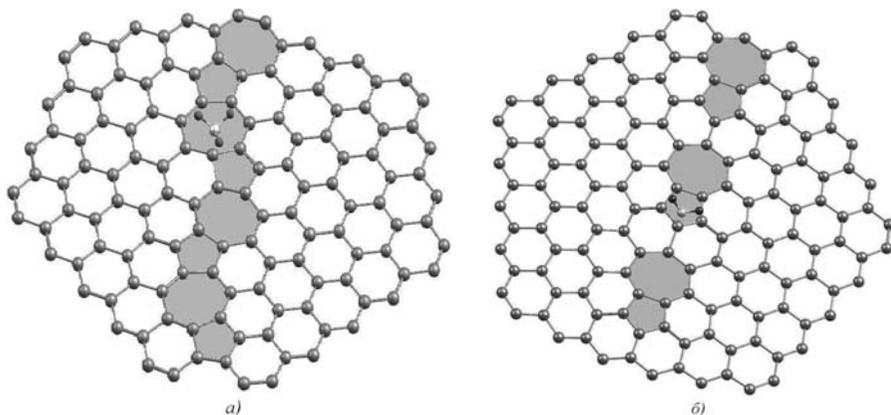


Рис. 1. NH_3 на поверхности графена, содержащей границу с углом разориентации между соседними зернами $\theta = 32,2^\circ$ (а). Расстояние между молекулой и поверхностью $d = 1,66 \text{ \AA}$. H_2O на поверхности графена, $\theta = 21,8^\circ$, $d = 1,64 \text{ \AA}$ (б)

Таблица 1

Значение энергии связи, переноса заряда от молекулы к графену, равновесное расстояние между молекулой и поверхностью графена для физической адсорбции на бездефектном графене

Молекула	Энергия связи, E , meV	Перенос заряда от молекулы к графену, ΔQ , e	Равновесное расстояние между молекулой и поверхностью графена, d , \AA
H_2O	57,2	0,018	3,55
NH_3	54,3	0,003	3,56

В состоянии хемосорбции молекулы H_2O и NH_3 проявляют донорные свойства. Значение переноса заряда $-0,35$ e от молекулы H_2O к графену означает, что электронная плотность зарядом $0,35$ заряда электрона перешла от молекулы воды к графену (табл. 2). Распределение заряда в хемосорбированной молекуле воды таково, что на кислороде локализован заряд $-0,14$ e, а на атомах водорода $+0,24$ e и $+0,25$ e. Кислород проявляет несвойственную для себя валентность 2,4, образуя третью ковалентную связь с атомом углерода графена O-C. Порядок связи O-C составляет значение 0,49, что говорит о слабом перекрытии их атомных орбиталей, однако помимо обменного взаимодействия между кислородом ($-0,14$ e) и углеродом ($+0,31$ e) возникает и кулоновское притяжение. Атом углерода, связанный с кислородом, приобретает гибридизацию, близкую к sp^3 -типу. Отрицательный заряд, переданный молекулой воды графену, локализован на атомах углерода ближайшего окружения связи C-O. Длина связей C-C в окружении связи C-O увеличилась до значения $1,55 \text{ \AA}$ (длина связи C-C в графене $1,44 \text{ \AA}$).

Донорные свойства хемосорбированной молекулы воды можно объяснить, исходя из анализа электронной конфигурации молекулы воды. Образуя две ковалентные связи с атомами водорода, кислород заполняет свой внешний электронный уровень. Третья ковалентная связь с атомом углерода графена, т.е. обобществление еще «одного» электрона (порядок связи не 1, а 0,49), приводит к полной локализации поделенной электронной плотности на графене.

Таблица 2

Значение переноса заряда от молекулы к графену, равновесное расстояние между молекулой и поверхностью графена для хемосорбции на графене, содержащем межзеренную границу

Молекула	Перенос заряда от молекулы к графену, ΔQ , e	Равновесное расстояние между молекулой и поверхностью графена, d , Å
H ₂ O	-0,35	1,61
NH ₃	-0,43	1,66

Энергии активации молекулярной и диссоциативной адсорбции и энергия связи молекулы с поверхностью зависит от типа молекулы, от положения адсорбционного центра, от количества адсорбированных частиц в ближайшем окружении и от расстояния до соседней адсорбированной частицы. Проведенное моделирование показало, что такие молекулы как H₂O и NH₃ могут образовывать химическую связь на поверхности графена, содержащего межзеренную границу, без предварительной диссоциации. В состояниях хемосорбции на графене молекулы H₂O и NH₃ проявляют донорные свойства.

Работа выполнена при поддержке Министерства образования и науки Российской Федерации в рамках № ГК 16.552.11.7014.

ЛИТЕРАТУРА

1. Salehi-Khojin A., Estrada D., Lin K.Y. et al. // Adv. Mater. 2012. V. 24. P. 53–57.
2. Malola S., Häkkinen H., Koskinen P. // Phys. Rev. B. 2010. V. 81. P. 165447.
3. Huang P.Y, Ruiz-Vargas C.S., van der Zande A.M. et al. // Nature. 2011. V. 469. № 7330. P. 389–392.
4. Kim K., Lee Z., Regan W. et al. // ACS Nano. 2011. V. 5(3). P. 2142–2146.
5. Liu Y., Yakobson B.I. // Nano Lett. 2010. V. 10. № 6. P. 2178–2183.
6. Yazyev O.V., Louie S.G. // Phys. Rev. B. 2010. V. 81. P. 195420.

РЕНТГЕНОФЛУОРЕСЦЕНТНЫЙ АНАЛИЗ ЗОЛЫ УНОСА ГРЭС

Маликов И.Н.¹, Кураков Ю.И.¹, Головина Е.И.², Коновалов Н.П.³

¹Шахтинский институт (филиал) ФГБОУ ВПО

«Южно-Российский государственный технический университет
(Новочеркасский политехнический институт)», г. Шахты, Россия;

²ФГБОУ ВПО «Донской государственный технический университет»,
г. Ростов-на-Дону, Россия;

³ФГБОУ ВПО «Иркутский государственный технический университет»,
г. Иркутск, Россия;

e-mail: phisycs@yandex.ru

Новочеркасская ГРЭС обеспечивает электроэнергию в промышленно-развитую юго-западную часть Ростовской области. Её проектная мощность 8 блоков по 300 МВт ГРЭС в качестве топлива использует отходы добычи и углеобогащения – антрацитовый штыб. Их подвергают размолу и в тонкодисперсном виде сжигают в специальных котлах, температура в рабочей зоне которых достигает 1800 °С. В результате сжигания часть топлива (до 80 %) превращается в золу, а оставшаяся часть – в термоантрацит.

Зола уноса это тонкодисперсный материал, который собирается золоулавливающими устройствами – «циклонами», электрофильтрами.

Химический состав золы был определен на рентгеновском спектрометре S4 Pioneer Института геохимии им. А.П. Виноградова Сибирского отделения РАН.

В результате проведенного ситового анализа отобранных проб были выделены фракции (рис. 1, 2).

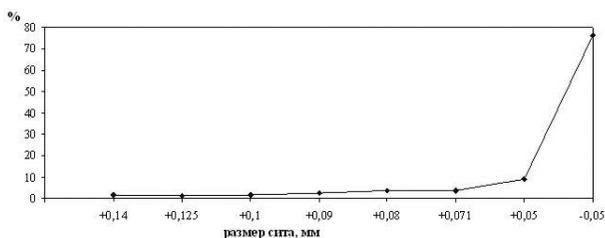


Рис. 1. Ситовой состав золы-уноса после электрофильтров

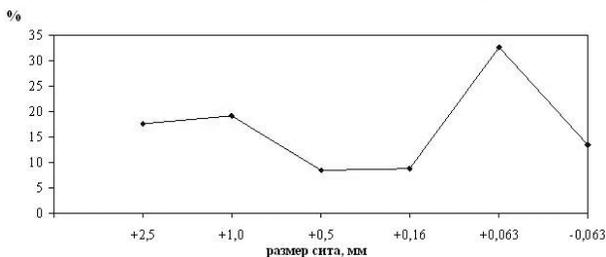


Рис. 2. Ситовой состав золы-уноса после циклонов

Ситовой состав золы-уноса после электрофильтров показал, что в данной золе превалирует фракция $-0,05$ мм до 76 %. Если сравнить с ситовым составом золы после циклонов, то минимальный размер частиц $-0,063$ и составляет всего около 13 %.

Проведенные анализы показали, что зола антрацитового штыба (с зольностью 36,0 %) практически полностью состоит из оксидов металлов: Na, Mg, Al, Si, P, S, K, Ca, Ti, Mn, Fe, Zn, Rb, Sr, Ba. Химический состав золы-уноса характеризуется высоким суммарным содержанием $\text{SiO}_2 + \text{Al}_2\text{O}_3$ и небольшим количеством оксидов железа, щелочных и щелочно-земельных металлов. Так же в составе золы-уноса обнаружены следы оксидов Ni, Cr, W. Данные золы, относятся к кислым, отмечается низкое содержание оксида кальция до 10 %, а наличие кислотных оксидов – более 70 %. Фракционный состав золы-уноса после электрофильтров (рис. 3) и циклонов (рис. 4) представлен одним набором оксидов металлов, относительное содержание которых в разных фракциях отличается незначительно. Это говорит о том, что изменение фракционного состава связано с неравномерным сгоранием топлива, который характеризует скорость окисления металлов и образование частиц различного размера.

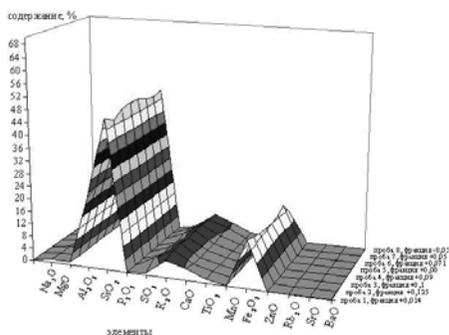


Рис. 3 (Вкладка: стр. V, рис. 25).

Рентгенофлуоресцентный анализ золы-уноса после электрофильтров

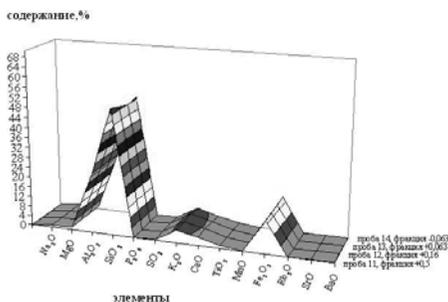


Рис. 4 (Вкладка: стр. V, рис. 26).

Рентгенофлуоресцентный анализ золы-уноса после циклонов

На основании исследований рентгенофлуоресцентного анализа могут быть намечены пути рационального использования золы-уноса, учитывая их фракционный и химический состав. Это фракции $(-0,16) \div (-0,05)$, они обладают повышенными активными свойствами за счет развитой поверхности частиц. Для сравнения приведем ситовой состав портландцементов: 90 % составляет фракция $-0,08$ остальные 10 % выше 0,08. А в золе-уноса после электрофильтров минимальная фракция размером $-0,05$ 76 % и содержит не только микро, но и нано частицы размером от 7 до 63 нм до 12 %, по данным электронно-зондового рентгеновского микроанализатора фирмы JEOL.

По всей вероятности, полученные бетоны с таким наполнителем имеют повышенную прочность за счет того, что в их составе находятся частицы такого малого размера, которые могут обладать повышенной активностью и создавать новые центры кристаллизации при образовании бетонного камня.

ВЛИЯНИЕ УГЛЕРОДНЫХ НАНОМАТЕРИАЛОВ НА СТРУКТУРУ И СВОЙСТВА ЭЛАСТОМЕРНЫХ КОМПОЗИЦИЙ НА ОСНОВЕ КАУЧУКОВ ОБЩЕГО И СПЕЦИАЛЬНОГО НАЗНАЧЕНИЯ

**Мансурова И.А.¹, Копалина О.Ю.¹, Фомин С.В.¹, Ваганов В.Е.²,
Кондрашов С.В.³**

¹ФГБОУ ВПО «Вятский государственный университет», г. Киров, Россия;

²ФГБОУ ВПО «Владимирский государственный университет
им. А.Г. и Н.Г. Столетовых», г. Владимир, Россия;

³ФГУП «Всероссийский институт авиационных материалов»,
г. Москва, Россия;
e-mail: viktor.vaganov@vlsu.ru

В настоящее время создание эластомерных нанокомпозитов является перспективным направлением получения резин, как с улучшенным комплексом механических свойств, так и наличием специфических, присущих нанодобавкам: тепло-, электропроводность, агрессивностойкость и т.п. Для эластомерных композиций в качестве нанодобавок представляют интерес материалы с новой структурной организацией углерода, в частности углеродные нанотрубки (УНТ) и нановолокна (УНВ). Последние, в зависимости от условий синтеза очень существенно отличаются как морфологией (способом укладки графеновых плоскостей), так и величиной удельной поверхности (от 70 до 300 м²/г и более), а значит возможным влиянием на надмолекулярную структуру и свойства эластомерных композиций.

Из литературы известно, что исходные и функционализированные УНТ проявляют свойства эффективных элементов усиления полимерных пленок на основе натурального, бутадиен-стирольного каучуков за счет формирования контактов полимер-наполнитель и наполнитель-наполнитель. Однако в литературе практически отсутствуют данные по влиянию нитевидных углеродных наноструктур на свойства наполненных систем, рецептурно близких к производственным резиновым смесям и вулканизатам.

Целью настоящей работы является исследование структуры и свойств эластомерных композиций, модифицированных углеродными наноструктурами. Объектом исследования являются многослойные УНТ, а также УНВ «коаксиально-конической», «перистой», «промежуточной», «стопчатой» морфологии, а также типа «рыбий хребет».

В задачи исследования входили вопросы влияния УНТ, УНВ на физико-механические свойства наполненных резиновых смесей и вулканизатов, стойкость к немеханическим воздействиям, специфические свойства резин.

Установлено, модификация эластомерных композиций нитевидными наноструктурами определенной морфологии приводит к изменению уровня прочностных характеристик вулканизатов в различных условиях нагружения, а также других свойств резин, например электрических.

ОЦЕНКА СТРУКТУРНОГО СОВЕРШЕНСТВА КРИСТАЛЛОВ АЛМАЗА МЕТОДОМ ТОПОГРАФИИ В БЕЛОМ ИЗЛУЧЕНИИ

Мартюшов С.Ю.¹, Кузнецов М.С.¹, Денисов В.Н.^{1,2}, Поляков С.Н.^{1,3}

¹ФГБНУ «Технологический институт сверхтвердых и новых углеродных материалов», г. Троицк, Россия;

²ФГБУН Институт спектроскопии РАН, г. Троицк, Московская область, Россия;

³ФГБОУ ВПО «МГУ им. М.В. Ломоносова», г. Москва, Россия;

e-mail: mart@tisnum.ru

Основным методом определения структурного совершенства кристаллов алмаза является рентгеновская топография. На практике в лабораторных условиях применяют метод Ланга [1] с использованием характеристического излучения. Для того чтобы получить развернутую информацию о дефектах требуется съемка топограмм для нескольких эквивалентных рефлексов. Настройка на рефлекс требует значительных временных затрат, особенно в случаях, когда неизвестна ориентация поверхности кристалла. Более привлекательным является использование метода Лауэ для установки кристалла в заданное положение и съемка топограмм в «белом излучении» [2]. Съемка топограмм в «белом излучении» требует использования интенсивных пучков с непрерывным спектром, поэтому обычно реализуется на синхротронах, что значительно увеличивает материальные и организационные сложности при проведении эксперимента. Альтернативой являются источники рентгеновского излучения с вольфрамовым вращающимся анодом мощностью ~18 кВт, которые делают возможным постановку данного метода топографии в лабораторных условиях.

В настоящей работе метод топографии в «белом излучении» применен для исследования дефектов в кристаллах алмаза. Проведен сравнительный анализ качества топограмм, полученных методами Ланга и Лауэ в широком пучке.

Для съемки топограмм была использована топографическая система на базе 18 кВт источника рентгеновского излучения Rigaku с вращающимся вольфрамовым анодом. Схема и результаты съемки представлены на рисунке. В качестве образца использовали природный алмаз. Размер диафрагмы выбирался таким, чтобы пучок освещал весь кристалл. Время регистрации Лауэ картины на рентгеновскую фотопленку составляло 90 минут.

На рисунке наглядно видно, что топограмма в «белом излучении» дает полную картину распределения дефектов в кристалле в отличие от топограммы по Лангу, поскольку регистрируются все эквивалентные рефлексы одновременно. Кроме того, часть кристалла при съемке по Лангу не участвует в дифракции вследствие блочной структуры кристаллов и информация о дефектах этой части теряется.

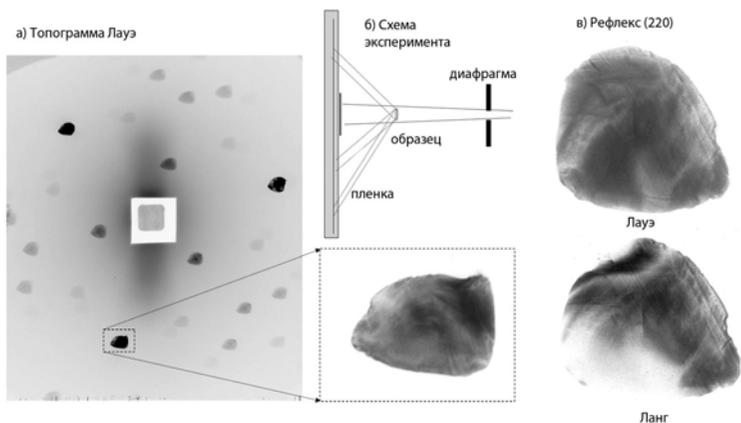


Рис. Топограмма пластины алмаза в белом излучении (а), схема эксперимента (б), сравнительные топограммы (220)-рефлекса по схемам Лауэ и Ланга (в)

ЛИТЕРАТУРА

1. **Lang A.R.** // J. App. Cryst. 1994. V. 27. P. 988–1001.
2. **Polyakov S.N., Denisov V.N., Kuzmin N.V. et.al.** // Diamond & Related Materials. 2011. V. 20. № 5–6. P. 726–728.

КОМПОЗИЦИОННЫЕ МАТЕРИАЛЫ, УПРОЧНЕННЫЕ НАНОДИСПЕРСНЫМИ АЛМАЗАМИ НА ПРИМЕРЕ ГАЛЬВАНИЧЕСКОЙ СВЯЗКИ АЛМАЗНОГО ИНСТРУМЕНТА

Маслов А.Л., Полушин Н.И., Журавлев В.В., Степарева Н.Н.,
Табачкова Н.Ю.

ФГОУ ВПО «Национальный исследовательский технологический университет «МИСиС», Лаборатория сверхтвердых материалов (НИЛ СТМ),
Центр коллективного пользования НИТУ МИСиС, г. Москва, Россия;
e-mail: ananmaslov@mail.ru

Одним из наиболее перспективных вариантов получения алмазного инструмента является гальванический метод, позволяющий производить прецизионный инструмент с любой формой режущей поверхности. В отличие от метода порошковой металлургии, гальванический метод позволяет получать инструмент без нагрева, который не снижает прочность алмазных зерен и без применения дорогостоящей пресс-оснастки.

Одной из важнейших характеристик любого инструмента является его износостойкость, поскольку уменьшение износа приводит к увеличению срока службы инструмента. Причем, стойкость инструмента зависит как от прочности алмаза, так и от износостойкости металлической связки, удерживающей алмазы [1]. Однако гальванические связки на основе никеля не обладают высокими прочностными характеристиками и износостойкостью. Поэтому целью работы было упрочнение гальванических связок за счет модифицирования нанодисперсными алмазами, полученные взрывным методом.

На рис. 1 показаны фотографии сделанные на просвечивающем электронном микроскопе. По специально подготовленным фотографиям производился обсчет размеров частиц для определения фракционного состава. В результате обсчета размеров частиц можно утверждать, что основная фракция составляют частицы с размерами $4 \div 10$ нм [2, 3] и с содержанием 55,6 %.

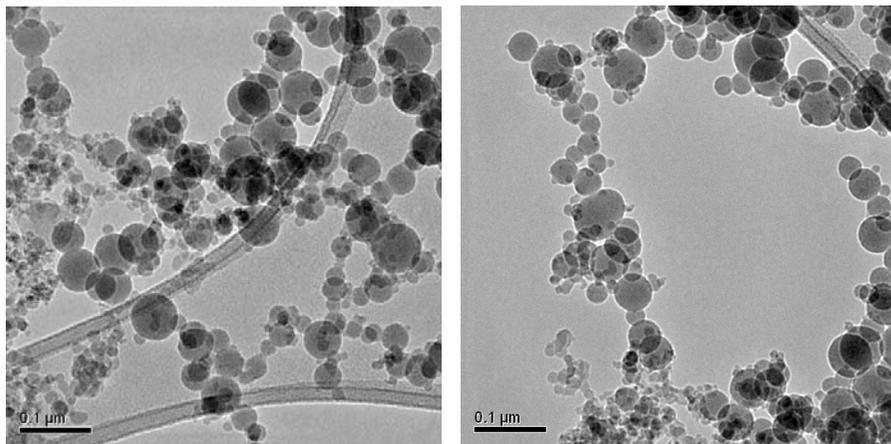


Рис. 1. Фотография нанопорошка алмаза

Следующим этапом было измерение микротвердости полученных покрытий с наноалмазами.

На рис. 2 показаны средние значения микротвердости. как видно, с ростом концентрации наноалмазов микротвердость покрытия увеличивается. При использовании максимальной концентрации удалось повысить микротвердость покрытия в 2 раза (с 2200 МПа до 4400 МПа).

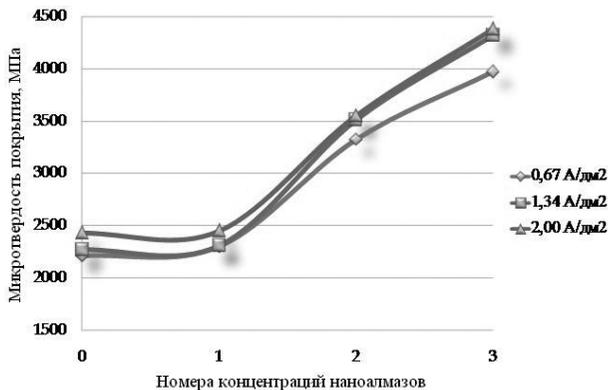


Рис. 2. (Вкладка: стр. VI, рис. 29). График зависимости микротвердости (приведены средние значения) от плотности тока и концентрации наноалмазов

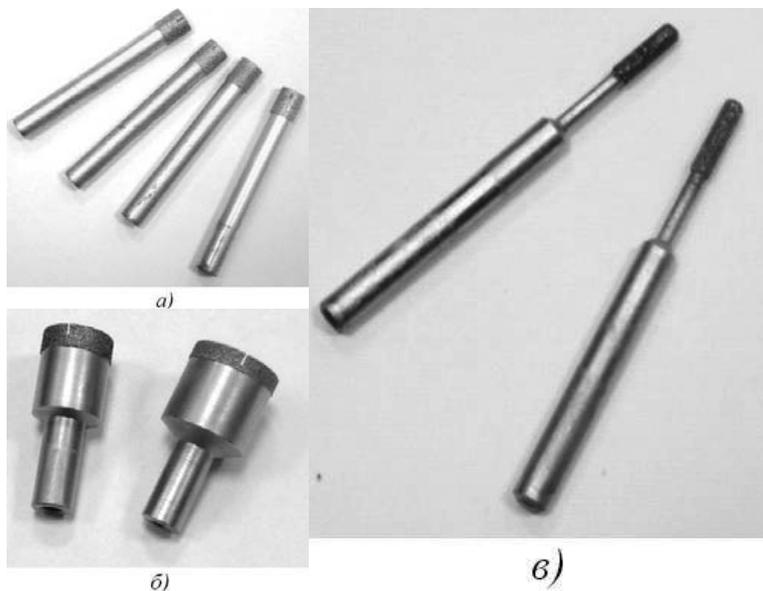
Следующим этапом было получение и испытания опытных образцов инструмента на гальванической связке, упрочненной нанодисперсными попошками.

Характеристикой, показывающей износостойкость алмазного сверла, является суммарная длина просверленных отверстий в стекле [4]. Сверло, изготовленное традиционным методом [5], проходит до 85÷90 см, сверло, изготовленное с использованием наноалмазов, проходит до 430÷440 см, то есть по сравнению со сверлом без использования наноалмазов износостойкость увеличилась в 5,2 раза. На рис. 3 показана износостойкость алмазных трубчатых сверл.



Рис. 3. Износостойкость алмазных трубчатых сверл

На рис. 4 представлены фотографии инструментов на гальванической связке, упрочненной нанодисперсными порошками.



- а) алмазные трубчатые сверла;
б) алмазные трубчатые сверла с хвостовиком;
в) шлифовальные головки*

Рис. 4. Инструменты на гальванической связке, упрочненной нанодисперсными порошками

ЛИТЕРАТУРА

1. Прудников Е.Л. Инструмент с алмазно-гальваническим покрытием. М.: Машиностроение. 1985.
2. Хирш П., Николсон Н., Хови А. Электронная микроскопия тонких кристаллов. М.: Мир. 1968.
3. Синто Д. Аналитическая просвечивающая микроскопия высокого разрешения. М.: Техносфера. 2006.
4. ТУ 2-037-68-85. Сверла перфорированные алмазные.
5. ГОСТ 9206-80. Порошки алмазные.

АНОДНЫЙ СИНТЕЗ ИНТЕРКАЛИРОВАННЫХ СОЕДИНЕНИЙ ГРАФИТА С ВЫСОКОЙ СТЕПЕНЬЮ ТЕРМОРАСШИРЕНИЯ

Медведева М.В., Забудьков С.Л., Мокроусов А.А., Финаенов А.И.

Энгельский технологический институт (филиал) ФГБОУ ВПО «Саратовский
государственный технический университет им. Гагарина Ю.А.»,

г. Энгельс, Россия,

e-mail: carbon@techn.sstu.ru

Термин высокорасщепленных терморасширенный графит (ВТРГ) был введен после присуждения нобелевской премии за исследования свойств графена. Согласно ряду источников периодической литературы, ВТРГ может служить прекурсором графеновых препаратов, причем в некоторых случаях отличались критическим замечанием по невозможности применения, для этих целей, электрохимического синтеза. При этом, сравнение свойств ВТРГ полученных химическим способом и анодным окислением в кислотах, сравнивались без приведения конкретных параметров синтеза.

Согласно нашим экспериментальным исследования [1–3], можно подобрать такие условия электрохимической обработки дисперсного графита, которые позволяют максимально заполнить межслоевые пространства графитовой матрицы практически без искажения планарности фуллереновых углеродных слоев. Это и обеспечивает, с одной стороны высокую степень терморасширения, а с другой расщепление при последующей термообработке частиц интеркалированного графита на пачки графенов с минимальной дефектностью.

Известно, что ВТРГ по химической технологии возможно получить лишь при двух стадийном окислении графита в концентрированных кислотах (H_2SO_4 , HNO_3) с введением дополнительных сильных окислителей. При этом механизм процесса подразумевает стадию адсорбции молекул окислителя на графитовых частицах, что в итоге приводит к образованию дефектов графитовой матрицы в местах дислокации окислителя или продуктов его восстановления.

Электрохимический метод в условиях мягкого окисления графита, например для 94 % H_2SO_4 при потенциалах анодной поляризации $E_a \leq 1,8$ В (относительно ртутно-сульфатного электрода), что предотвращает интенсивное выделение кислорода, позволяет полностью заполнить межслоевые пространства, т.е. получить первую ступень бисульфата графита. Выбор подобных режимов с последующим небольшим переокислением, синтезируемых соединений (до $20 \div 50$ мА · ч/г графита) позволяет при последующей термообработке получать ВТРГ с насыпной плотностью $d \leq 1$ г/дм³.

Данное направление электрохимического получения ВТРГ с минимальной дефектностью графитовой матрицы является перспективным для синтеза прекурсоров графита.

ЛИТЕРАТУРА

1. Финаенов А.И., Апостолов С.П., Краснов В.В., Настасин В.А. // Журнал прикладной химии. 1999. № 5. С. 767–772.
2. Яковлев А.В., Яковлева Е.В., Забудьков С.Л. // Журнал прикладной химии. 2010. № 5. С. 769–774.
3. Финаенов А.И., Кольченко А.С., Яковлев А.В. и др. // Вестник Саратовского государственного технического университета. 2011. № 2. С. 46–54.

СИНТЕТИЧЕСКИЕ ПЕКИ ИЗ АНТРАЦЕНОВОЙ ФРАКЦИИ И КОКСЫ НА ИХ ОСНОВЕ

Москалев И.В., Кисельков Д.М., Вальцифер В.А., Стрельников В.Н.

ФГБУН Институт технической УрО РАН, г. Пермь, Россия,

e-mail: moskaleviv@yandex.ru

Антраценовая фракция каменноугольной смолы является перспективным сырьем для получения синтетических пеков, в связи с отсутствием зольных примесей и пониженным содержанием гетероатомов в ее составе. Различными технологическими приемами возможно получение пеков, образующих как изотропный, так и анизотропный (игольчатый) коксы. В работе [1] рассмотрен процесс получения пеков на основе антраценовой фракции путем ее взаимодействия с серой. В зависимости от концентрации серы (5÷20 % масс.), температуры (250÷300 °С) и времени реакции получали пеки, образующие коксы со структурой от мозаичной до полностью изотропной. При этом коксовый остаток составляет 10÷42 % масс. Исследование окисления антраценовой фракции воздухом [2] проводилось в изотермическом режиме при температуре (250÷325 °С), времени реакции (5÷15 ч), расходе воздуха (60÷120 л/(кг · ч)). При увеличении температуры и времени реакции окисления коксы из полученных пеков изменяют структуру от высокоупорядоченной (анизотропной) до изотропной. В данных работах проводилось исследование кинетики превращений компонентов антраценовой фракции по остатку при 350 °С по данным гравиметрии и газовой хроматографии. Определено, что наиболее реакционноспособными по отношению к сере являются соединения с алифатическим водородом, а по отношению к кислороду – соединения с метиленовыми мостиками. Исследование кинетики изменения группового состава антраценовой фракции при окислительной обработке проведено в работе [3]. Температура термообработки и расход реакционного воздуха составляли 260 °С, 340 °С и 2 л/(кг · ч), 12 л/(кг · ч), соответственно. На основании полученных данных разработана кинетическая модель процесса термоокислительной обработки. Известен перспективный способ получения синтетических пеков каталитической полимеризацией антраценовой фракции с участием хлорида алюминия [4].

Значительное снижение токсичности синтетических пеков наблюдается при многократной последовательной обработке антраценовой фракции кислородом воздуха и термообработке [5]. В работах [6–7] показана принципиальная возможность получения мезофазных и изотропных материалов из синтетических пеков на основе антраценовой фракции.

Термообработкой (455 °С) антраценовой фракции под давлением собственных паров (7 МПа) получали пеки, способные образовывать игольчатые коксы с высокой степенью структурной анизотропии [8].

Большинство приведенных работ направлено на получение пеков с максимально возможным коксовым остатком, способных образовывать высокоориентированные игольчатые коксы. Это обусловлено применением пеков, прежде всего, в качестве связующего в производстве электродов, а также как сырье замедленного коксования в производстве игольчатых коксов. Однако недостаточно разработанными являются представления о принципиальных различиях пеков, полученных способами окисления и термообработкой под давлением, а также связь свойств и термических превращений пеков со свойствами коксов на их основе.

Целью данной работы является исследование свойств синтетических пеков из антраценовой фракции, полученных принципиально различными способами – термоокислительной обработкой и термообработкой под давлением собственных паров, а также исследование свойств коксов на основе полученных пеков. Термообработку сырья под давлением собственных паров будем называть термокрекингом.

Термоокисление антраценовой фракции проводилось на лабораторной установке, приведенной в [9]. Технологический режим термоокисления антраценовой фракции приведен в табл. 1. Термокрекинг проводили в лабораторном реакторе, при условиях, приведенных в табл. 2. Изменение давления и температуры в процессе термокрекинга приведены на рис. 1.

Таблица 1

Условия процесса термоокисления

Образцы пеков	Температура процесса, °С	Продолжительность процесса, ч	Расход воздуха, л/(ч · кг)	Загрузка АФ, кг	Выход ВТП, %
П-1	270	15	30	600	82,5
П-2	300	20	30		73,4

Таблица 2

Условия термокрекинга

Образец	Температура выдержки, °С	Продолжительность выдержки, ч	Максимальное давление, МПа	Загрузка АФ, кг	Выход ВТП, %
П-3	430	5	3,4	800	20,5
П-4	450		5,4		33,5

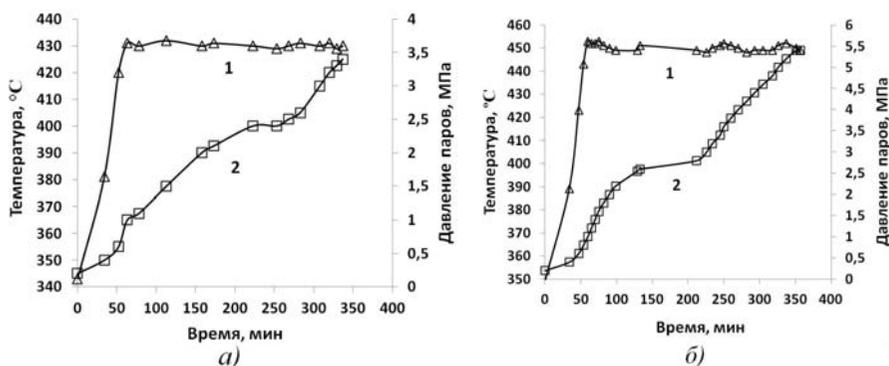


Рис. 1. Изменение температуры (1) и давления (2) в процессе термокрекинга:
а) П-3; б) П-4

По данным рис. 1 видно, что интенсивное повышение давления для П-3 начинается с 270 мин от начала нагрева, а для П-4 с 210 мин. По-видимому, это связано с началом интенсификации реакций крекинга молекул сырья, в результате чего образуется большое количество легких продуктов.

Для пеков определяли температуру размягчения (ГОСТ 9950-83), содержание веществ, нерастворимых в толуоле (ГОСТ 7847-73) и хинолине (ГОСТ 28572-90), выход летучих (ГОСТ 9951-73), зольность (ГОСТ 7846-73).

Термогравиметрический анализ проводили на приборе TGA/DSC 1 (Mettler Toledo). Навеска пека составляла 12 мг, использовали тигель из оксида алюминия емкостью 70 μ л, скорость нагрева – 10 $^{\circ}$ С/мин. Инертная среда в печи создавалась потоком аргона с расходом 60 мл/мин.

Для коксов определяли оптическую структуру при помощи микроскопа Olympus BX51 на увеличении 100 \times в поляризованном отраженном свете, подготовку образцов и подсчет структурных составляющих осуществляли по ГОСТ 26132-84. Для определения размеров структурных составляющих использовали программное обеспечение ImageScope.

Элементный анализ пеков проводили на приборе LECO CHNS-932. Навеска образцов составляла 3 мг. Содержание кислорода определяли по формуле:

$$O = 100 - (S + N + C + H) \% \quad (1)$$

Коксование пеков проводили в фарфоровом стакане объемом 250 мл с плотно притертой крышкой под слоем коксового порошка высотой 6-7 см. Навеска пека составляла 100 г, скорость подъема температуры – 0,5 $^{\circ}$ С/мин, конечная температура коксования 550 $^{\circ}$ С.

Выход пеков в процессе термокрекинга (табл. 2) в несколько раз ниже выхода пеков при термоокислении (табл. 1). Помимо особенностей полимеризации, проходящих в этих процессах, пониженный выход пека при термокрекинге связан с тем, что снижение давления в реакторе до атмосферного осуществляли при температурах выдержки (430 и 450 $^{\circ}$ С). При этом основная масса легких продуктов удалялась из зоны реакции.

По данным табл. 3 видно, что пеки П-1 и П-3 имеют близкие значения содержания α_1 -фракции и выхода летучих веществ. П-2 не размягчался при стандартном определении температуры размягчения в глицерине. Так как используемая антраценовая фракция не содержит зольных примесей, высокая зольность полученных пеков связана, по-видимому, со спецификой проведения экспериментов в стальном оборудовании при относительно небольших загрузках сырья.

Таблица 3

Образец	Температура размягчения, $^{\circ}$ С	Характеристики пеков			Выход летучих, % (масс.)	Коксовый остаток, % (масс.)	Зольность, % (масс.)
		Фракционный состав, % (масс.)					
		α	α_1	$\gamma + \beta$			
П-1	70,9	25,8	0,42	73,78	71,9	28,1	0,12
П-2	>200	43,1	15,0	41,9	59,7	40,3	0,17
П-3	38,3	13,6	0,68	85,72	71,1	28,9	0,31
П-4	103,5	37,4	12,4	50,2	48,3	51,7	0,33

Содержание углерода в пеках (табл. 4), полученных термоокислением ниже, чем в пеках термокрекинга, а содержание водорода, напротив, выше для окисленных пеков. Это можно объяснить исходя из особенностей взаимодействия кислорода воздуха с компонентами сырья и процесса термокрекинга. Согласно механизму взаимодействия кислорода воздуха с компонентами каменноугольного сырья, предложенному в

работе [10], в процессе термоокисления образуются межмолекулярные связи благодаря дегидрированию окисляемых молекул в соответствии с уравнением:



Таблица 4

Элементный состав пеков

Образец	Элементный состав, %				
	N	S	O	H	C
Антраценовая фракция	1,57	0,45	2,22	5,81	89,95
П-1	1,74	0,49	2,96	4,93	89,88
П-2	1,75	0,47	3,52	4,60	89,66
П-3	1,56	0,39	1,80	4,87	91,38
П-4	1,60	0,37	2,05	4,57	91,41

Кислородные группы образуются окислением алкильных боковых групп и нафтеновых структур, которые при разложении дают олигомерные перекрестно-сшитые структуры типа Ar-Ar. На основании данных о превращениях индивидуальных углеводородов, входящих в состав каменноугольного сырья [11], можно сделать вывод, что в процессе термокрекинга антраценовой фракции образуются в основном конденсированные ароматические углеводороды. В связи с этим, у пеков, полученных в процессе термокрекинга более высокое соотношение C/H по сравнению с окисленными пеками.

Подтверждением того, что в процессе термоокисления антраценовой фракции образуются перекрестно-сшитые структуры, служит сравнение термической устойчивости компонентов полученных пеков, которую косвенно можно оценить по коксовому остатку. Этот показатель для пеков, полученных термоокислением ниже, чем для пеков термокрекинга, не смотря на то, что окисленные пеки содержат значительно больше продуктов уплотнения (α -фракция). Следовательно, при условиях определения коксового остатка (850 °C) перекрестно-сшитые структуры окисленных пеков по сравнению с высоко конденсированными ароматическими соединениями пеков термокрекинга разлагаются более интенсивно.

В пользу образования перекрестно-сшитых структур при термоокислении сырья также говорит температура размягчения, косвенно отражающая подвижность молекулярных образований пеков.

Содержание гетероатомов в пеках термокрекинга ниже, чем в окисленных пеках. Кроме воздействия более «жестких» условий термокрекинга (повышенная температура и давление), на разложение гетероциклических соединений оказывает процесс гидрокрекинга. Водород, образованный при термоллизе углеводородов, только частично выводится из системы в процессе термокрекинга и, таким образом, способствует гидрокрекингу гетероциклических соединений. Это подтверждается хроматографическим анализом газовой фазы, который показал относительно высокое содержание сероводорода и аммиака при проведении процесса получения пеков термокрекинга. Вода не вовлекалась в хроматографический анализ вследствие конденсации на стенках пробоотборников.

Кривые потери массы пеков приведены на рис. 2. Наиболее близкими по зависимости потери массы от температуры являются пеки П-1 и П-3, их главное отличие в данном контексте – максимум скорости потери массы: 295 °C для П-1 и 325 °C для П-3. Коксовый остаток этих пеков при 1000 °C практически одинаков. Важно отметить, что

П-2 не образует стабильного коксового остатка и претерпевает интенсивное разложение вплоть до 1000 °С. Наиболее стабильным коксовым остатком при температуре выше 600 °С обладает П-4, что говорит о преимущественном содержании в его составе высокомолекулярных конденсированных ароматических структур.

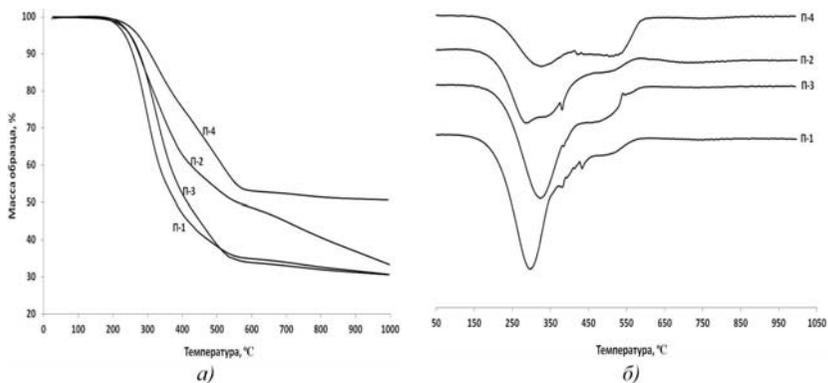


Рис. 2. Интегральные (а) и дифференциальные (б) кривые потери массы пеков

Важным элементом в исследовании структурных особенностей пеков является анализ микроструктуры коксов на их основе. На рис. 3 изображены гистограммы распределения структурных составляющих для коксов, полученных на основе П-3 и П-4. Коксы на основе П-1 и П-2 не проявляли оптической активности в поляризованном свете, что позволяет охарактеризовать их структуру как полностью изотропную. Это говорит о том, что при длительном термоокислении антраценовой фракции образуются пеки, исключая формирование мезофазы в них при коксовании. Особенно важно это отметить для П-1, который содержит ничтожное количество α_1 -фракции и обладает пониженной температурой размягчения. Следовательно, основной причиной торможения процесса формирования мезофазы в П-1 является особенность структуры молекулярных образований, которые не способны образовывать плоские радикалы высокомолекулярных конденсированных ароматических соединений.

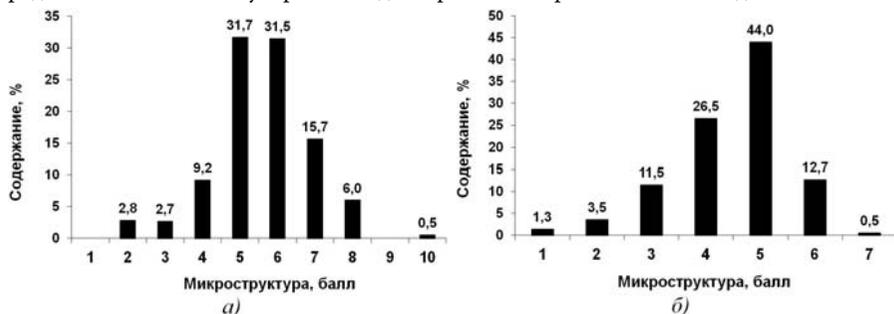


Рис. 3. Гистограммы распределения структурных составляющих коксов из П-3 (а) и П-4 (б)

Средний балл микроструктуры кокса из П-3 равен 5,6, что позволяет отнести его к классу игольчатых коксов. В данном коксе имеют высокое содержание крупно игольчатые составляющие в 6 и 7 баллов, представлены также составляющие в 8 и

даже 10 баллов. Средний балл микроструктуры кокса из П-4 (4,5 балла) характерен для рядовых пековых коксов. Не смотря на то, что в П-4 присутствует мелкая мезофаза, балл микроструктуры кокса из этого пека ниже, чем для кокса из немезофазного П-3. Этот факт противоречит данным, приведенным в работе [8]. По-нашему мнению, невысокое содержание крупно игольчатых структурных элементов в коксе из П-4 обусловлено повышенной вязкостью реакционной массы в процессе коксования.

Таким образом, при исследовании свойств синтетических пеков из антраценовой фракции и коксов на их основе можно сделать следующие выводы:

В процессе термоокисления антраценовой фракции образуются пеки с поперечно-сшитыми молекулярными структурами, которые характеризуются низкой термической стабильностью и, таким образом, влияют на пониженный коксовый остаток пеков и их повышенную температуру размягчения.

Поперечно-сшитые молекулярные структуры окисленных пеков определяют невозможность образования мезофазы во время коксования, даже если обеспечить низкую вязкость реакционной массы и низкое содержание веществ, нерастворимых в кинолине и толуоле.

Получение полностью изотропных коксов на основе окисленных пеков позволяет рекомендовать добавление антраценовой фракции к среднетемпературным пекам с последующим их термоокислением для получения квазиизотропных коксов высокого качества как сырья в производстве конструкционных графитов.

В процессе термкрекинга, под влиянием высоких температур и давлений, образуются высокомолекулярные конденсированные ароматические соединения, которые определяют повышенное содержание углерода в пеках, термическую стабильность коксов.

Условия термкрекинга способствуют реакциям гидрокрекинга гетероциклических соединений антраценовой фракции, что приводит к снижению содержания гетероатомов в получаемых пеках.

Пеки термкрекинга образуют анизотропные коксы, причем немезофазные пеки с пониженной температурой размягчения способны образовывать высокоориентированные игольчатые коксы.

При выборе пеков для получения квазиизотропных, либо игольчатых коксов нельзя ориентироваться только на содержание α - и α_1 -фракций, необходим комплекс методов исследования, а также знание способа переработки и особенностей исходного сырья.

ЛИТЕРАТУРА

1. **Fernandez A.L., Granda M., Bermejo J., Menendez R.** // *Energy & Fuels*. 1998. V. 12. № 5. P. 949–957.
2. **Fernandez A.L., Granda M., Bermejo J., Menendez R.** // *Carbon*. 2000. V. 38. № 9. P. 1315–1322.
3. **Белкина Т.В., Лурье М.В., Степаненко М.А.** // *Химия твердого топлива*. 1981. № 4. С. 143–149.
4. **Fernandez A.L., Granda M., Bermejo J., Menendez R.** // *Carbon*. 1999. V. 37. № 8. P. 1247–1255.
5. **Alvarez P., Granda M., Sutil J. et al.** // *Environmental Science and Technology*. 2009. V. 43. № 21. P. 8126–8132.
6. **Alvarez P., Sutil J., Santamaria R. et al.** // *Energy & Fuels*. 2008. V. 22. № 6. P. 4146–4150.
7. **Alvarez P., Sutil J., Santamaria R. et al.** // *Fuel Processing Technology*. 2011. V. 92. № 3. P. 421–427.
8. **Чешко Ф.Ф., Питюлин И.Н., Пырин А.И., Шустиков В.И.** // *Кокс и химия*. 1995. № 7. С. 19–24.
9. **Москалев И.В., Кисельков Д.М., Саенко Е.В. и др.** // *Химическая технология*. 2012. № 4. С. 216–220.
10. **Barr J.B., Lewis I.C.** // *Carbon*. 1978. V. 16. № 6. P. 439–444.
11. **Чистяков А.Н.** *Химия и технология переработки каменноугольных смол: учебное пособие для вузов.* Челябинск: Металлургия, Челябинское отделение. 1990. 160 с.

ПРИМЕНЕНИЕ ИСХОДНЫХ И МОДИФИЦИРОВАННЫХ ШУНГИТОВЫХ ПОРОД В РАДИОЭКРАНИРУЮЩИХ КОМПОЗИТНЫХ МАТЕРИАЛАХ

Мошников И.А., Ковалевский В.В.

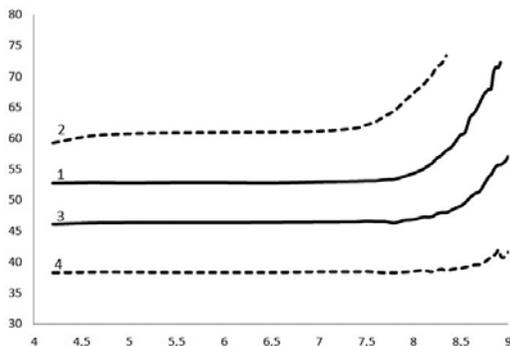
ФГБУН Институт геологии КарНЦ РАН, г. Петрозаводск, Россия,

e-mail: igorm@krc.karelia.ru

Шунгитовые породы образуют большую и разнородную группу углеродсодержащих пород Карелии. Одним из направлений применения шунгитовых пород является использование их в качестве активного наполнителя композиционных радиоэкранирующих материалов [1]. При применении любого минерального сырья необходим поиск наиболее эффективного направления его использования. В частности, для шунгитовых пород одним из таких направлений является модификация, улучшающая их эксплуатационные свойства. Целью наших исследований являлось проведение модельного эксперимента, связанного с термической обработкой порошков шунгитовых пород различных по геохимическим критериям типов (натровый и калиевый), исследование их радиоэкранирующих свойств и радиоэкранирующих свойств композитных материалов на их основе.

Основной характеристикой, позволяющей оценить радиоэкранирующие свойства материалов, является эффективность экранирования. Измерение эффективности экранирования порошков шунгитовой породы в наших исследованиях осуществлялось коаксиальным методом электромагнитного спектрального анализа в диапазоне частот от 100 кГц до 1 ГГц (приборы SMV11 и SMV8.5).

По результатам исследования экранирующей способности шунгитовых порошков выяснилось, что термическая обработка по-разному оказывает влияние на выбранные типы шунгитовых пород. Для образца шунгитовой породы натрового типа происходит значительное увеличение эффективности экранирования после модификации, а для шунгитовой породы калиевого типа, наоборот, наблюдается снижение эффективности экранирования термообработанного материала по сравнению с исходным (рис. 1). Такое различие обусловлено особенностями в минеральном составе и в структуре выбранных шунгитов, связанными с различным генезисом этих пород (таблица).



*Натровый тип: 1 – исходный порошок; 2 – модифицированный.
Калиевый тип: 3 – исходный; 4 – модифицированный*

Рис. 1. Зависимость эффективности экранирования от логарифма частоты электромагнитного поля

Таблица

Электроструктурные характеристики порошков шунгитовой породы

Образец	Натровый тип		Калиевый тип	
	исходный	термообр.	исходный	термообр.
C, %	54,6	56	45,8	40
Na ₂ O, %	1,79	–	0,09	–
K ₂ O, %	0,21	–	1,21	–
σ, см/м	715	1530	340	140

Для изготовления композиционных материалов в качестве модельного связующего был выбран водный раствор поливинилацетата (ПВА), который является одним из наиболее доступных и удобных в применении строительных клеев и используется в качестве компонента рецептур шпатлевок, грунтовок, бетонных смесей на водной основе. В качестве наполнителя использовали исходный и модифицированный порошок шунгитовой породы, обладающей более высокой эффективностью экранирования. Эффективность экранирования композитных материалов определялась по методу, основанному на измерении коэффициента взаимной индукции между плоскими катушками, используемыми в качестве приемного и передающего излучателей. Образцы готовились при одинаковых условиях и с одинаковым процентным (50 %) содержанием связующего. Следует отметить, что в процессе изготовления образца с исходным наполнителем в результате усадки появилось множество трещин на поверхности материала. На поверхности образца с модифицированным наполнителем такая картина не наблюдалась, что является положительной характеристикой для изготовления композитных материалов.

Сравнение данных по эффективности экранирования полученных композитных материалов показало, что для образца с модифицированным наполнителем характерны более высокие значения эффективности экранирования, особенно в области выше 100 МГц (рис. 2).

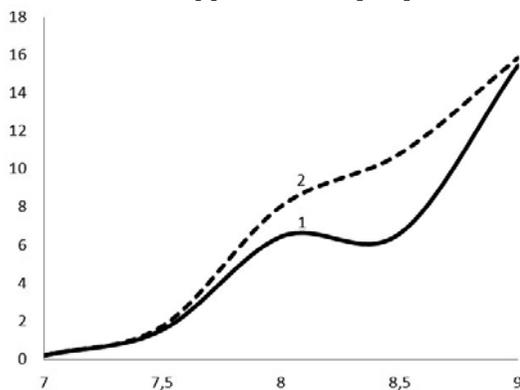


Рис. 2. Зависимость эффективности экранирования от логарифма частоты электромагнитного поля для композитных материалов: 1 – с исходным шунгитом; 2 – с модифицированным

Таким образом, можно отметить, что при правильном подборе шунгитового наполнителя его предварительная обработка улучшает как технологические, так и радиоэкранирующие свойства шунгито-наполненных композитов.

ЛИТЕРАТУРА

1. Мошников И.А., Ковалевский В.В., Лазарева Т.Н., Петров А.В. Геодинамика, магматизм, седиментогенез и минерагения Северо-Запада России. Петрозаводск: КарНЦ РАН. 2007. С. 272–274.

НЕКОТОРЫЕ АСПЕКТЫ ПРОБЛЕМЫ «ГРАФЕН/ГРАФАН/ВОДОРОД»

Нечаев Ю.С.

Институт металловедения и физики металлов им. Г.В Курдюмова
ФГУП «ЦНИИчермет им. И.П. Бардина», г. Москва, Россия,
e-mail: yuri1939@inbox.ru

Доклад посвящен термодинамическому анализу и интерпретации большого массива экспериментальных и теоретических данных различных (в основном, зарубежных) исследователей, а также раскрытию физики самопроизвольной интеркаляции твердого молекулярного водорода высокой чистоты и плотности, отвечающей его мегабарному сжатию, в «надмегабарные» графановые наноструктуры (рис., табл.).

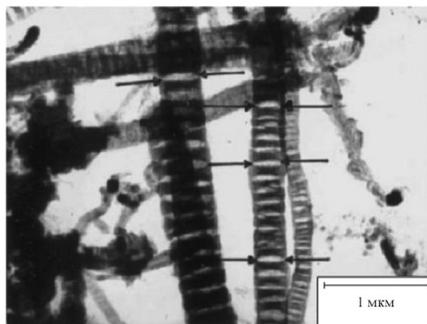


Рис. Микрофотографии графановых (карбогидридных) нановолокон; стрелками отмечены некоторые из щелевидных нанополостей, образовавшихся в нановолокнах после десорбции (ухода) из них интеркалированного твердого молекулярного водорода

Таблица
Сравнение [1–3] термодинамических и кристаллохимических характеристик
некоторых углеродных материалов и наноматериалов

Название	$\Delta H_{\Gamma}^{0, 298}$ (эВ/атом)	ΔH_{C-C} (эВ)	ΔH_{C-H} (эВ)	l_{C-C} (Å)	l_{C-H} (Å)	d (Å)
Графит	0,0	$4,94 \pm 0,03$	$2,5 \pm 0,1$	1,42	–	2,46
Графен	$\leq 0,1$	$4,94 \pm 0,03$	$2,5 \pm 0,2$	1,42	–	$(2,46) \pm 0,02$
Алмаз	$0,020 \pm 0,001$	$3,69 \pm 0,01$	–	1,53	–	–
Графан (алмазоподобный)	$-0,15 \pm 0,05$	~4	$2,5 \pm 0,2$	1,52	1,11	2,43
Графан (экспериментальный)	$-0,15 \pm 0,05$	–	$2,5 \pm 0,2$	–	–	$(2,42) \pm 0,09$
Графан* (графитоподобный)	$-0,15 \pm 0,05$	$4,9 \pm 0,1$	$2,5 \pm 0,2$	–	–	–
Полиграфан* (рис.)	$-0,20 \pm 0,03$	$4,9 \pm 0,1$	$2,5 \pm 0,1$	–	–	–

Основное содержание доклада составили результаты автора [1–5], опубликованные в ряде статей 2010–2011 гг. в высоко рейтинговых международных журналах и сборниках

трудов специализированных международных и российских научных конференций.

Рассматривается [1–5] ряд дискуссионных фундаментальных и технологических (методических) аспектов проблемы «графен/графан/водород».

Показано [1–5] (табл.):

1. Графан может иметь не только «алмазоподобную» структуру углеводорода CH (теория), но и «графитоподобную», значительно более прочную структуру гидрида графена CH или C_2H (графан*), близкую по прочности к графену (~10 Мбар).

2. Графановые* полислоистые наноструктуры – «полиграфан*» (рис.) могут образовываться при наводороживании графитовых нановолокон – «полиграфана».

3. В «полиграфан*» можно интеркалировать (за счет энергии ассоциации атомарного водорода) твердый молекулярный («обратимый») высокочистый водород (≥ 17 масс. % H_2) с высокими значениями плотности (~0,7 г (H_2)/ см^3 (H_2), ~0,3 г (H_2)/ см^3 (системы)), отвечающими мегабарному (~1 Мбар) сжатию при ~300 К.

4. Такой «мегабарный» водород в «полиграфане*» (рис.) обладает аномально высокими значениями удельной энергоемкости (как в атомных реакторах) и может явиться экологически чистым, возобновляемым «топливом» обозримого будущего.

В свете результатов [1–5] рассматривается 3-х годичный научный проект (для Фонда Сколково): «Разработка прорывной нанотехнологии получения и безопасного хранения твердого молекулярного водорода высокой плотности и чистоты, интеркалированного в полислоистые графановые (карбогидридные) наноструктуры».

Проект отвечает приоритетному научному направлению ЕЕ-Кластера в Фонде Сколково «Повышение эффективности и инновации в сфере возобновляемых источников энергии».

В проекте участвуют: проф. Ю.С. Нечаев, инженер-физик М.Ю. Нечаев, проф. Е.Ф. Шека (Российский Университет дружбы народов, г. Москва), аспирант Н.А. Попова (РУДН), аспирант В.А. Попова (РУДН), проф. С.А. Безносюк (Алтайский государственный университет, г. Барнаул), к.х.н. М.С. Жуковский (АГУ), к.ф.-м.н. С.В. Важенин (АГУ), к.ф.-м.н. О.А. Маслова (АГУ), prof. M.L. Terranova and prof. M. Rossi (Univ. Di Roma «Tor Vergata», Italy), prof. L. Palumbo (Sapienza Univ. Di Roma) и др.

Такая нанотехнология необходима для обеспечения водородом топливных элементов, используемых (как в настоящее время, так и особенно в обозримой перспективе) в экологически чистом автотранспорте, ракетах и других областях водородной энергетики. Характеристики данной нанотехнологии (≥ 17 wt % (H_2), ~0,3 г (H_2)/ см^3 (системы «Н–С»)) могут превышать или по меньшей мере соответствовать целевым требованиям Министерства энергетики США на 2015 год (www.eere.energy.gov/hydrogenandfuelcells) в отношении гравиметрической емкости (9,0 wt % (H_2)), вольюметрической емкости (0,081 г (H_2)/ см^3 (системы)), «обратимости» и чистоты водорода, а также возможности многократного использования и безопасности системы хранения водорода. Поэтому данная нанотехнология является «прорывной».

ЛИТЕРАТУРА

1. Nechaev Yu.S. // Journal of Nano Research. 2011. V. 15. P. 75–94.
2. Nechaev Yu.S. // Intern. Journal of Hydrogen Energy. 2011. V. 36. P. 9023–9031.
3. Nechaev Yu.S. // The Open Fuel Cells Journal. 2011. V. 4. P. 16–29.
4. Nechaev Yu.S. // Journal of Nano Research. 2010. V. 12. P. 1–44.
5. Nechaev Yu.S. Graphene/graphane problem, relevance to the condensed hydrogen intercalation in multigraphane // Intern. Hydrogen Research Showcase. Univ. Birmingham, UK. 2011 (<http://www.uk-shec.org.uk/uk-shec/showcase/ShowcasePresentations.html>).

РЕНТГЕНОВСКАЯ ФОТОЭЛЕКТРОННАЯ СПЕКТРОСКОПИЯ, ХИМИЧЕСКИЕ СВЯЗИ И СТРУКТУРА КИСЛОРОД- И КИСЛОРОДФТОРСОДЕРЖАЩИХ СОЕДИНЕНИЙ ГРАФИТА

Николенко Ю.М., Зиятдинов А.М.

Институт химии Дальневосточного отделения РАН, г. Владивосток, Россия,
e-mail: nikolenko@ich.dvo.ru

ВВЕДЕНИЕ

Применение метода рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (РФЭС) к изучению графита, интеркалированных соединений графита (ИСГ) и других соединений на основе графита обусловлено возможностью получения прямой информации о строении исследуемых веществ, характере химической связи между интеркалатом и матрицей, а также плотности состояний вблизи уровня Ферми. Эти данные в дальнейшем используются для анализа и объяснения физико-химических свойств интеркалированных соединений графита, а также оптимизации путей синтеза соединений, обладающих полезными для практического применения свойствами.

Во многих случаях акцепторные (донорные) ИСГ можно представить как своеобразную ионную соль, состоящую из положительно (отрицательно) заряженных слоев углерода и противоположно заряженных слоев интеркалата [1]. Особенностью ряда акцепторных ИСГ является существование у них некоторого предела окисления углеродной матрицы. Окисление её выше указанного предела («сверхокисление»), достигаемое подбором условий синтеза и/или концентраций реагентов, приводит к образованию ковалентных связей между интеркалатом и углеродной матрицей и, как следствие, к искажению («гофрировке») углеродных слоев. Среди акцепторных ИСГ наибольшую склонность к образованию различных структурных модификаций и типов химических связей проявляют кислород- и фторсодержащие соединения, имеющие перспективы практического применения. Выбранная исходная углеродная матрица, используемые реагенты, условия проведения и последовательность химических реакций влияют на состав, строение и физико-химические свойства конечного продукта. Свойства продукта зависят также от структуры слоя интеркалата и агрегатного состояния, в котором находится вещество в межслоевом пространстве графита. Однако, на сегодняшний день, существующие данные о влиянии указанных факторов на характер образующихся химических связей и структуру соединений внедрения в графит, принципиально важные для получения на основе ИСГ материалов с заданными характеристиками – несистематичные, а некоторые важные аспекты этой проблемы до сих пор слабо, либо вовсе не изучены. В данной работе представлены некоторые результаты исследований методом РФЭС влияния указанных выше факторов на характер химических связей и структуру кислород- и кислородфторсодержащих соединений графита.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Кислородсодержащие соединения графита. Ранее нами методом РФЭС были изучены кислородсодержащие соединения, синтезированные на основе порошкообразного графита [2]. Было показано, что при определенных концентрациях окислителя эти соединения могут существовать в форме ионной соли, т.е. относиться к ИСГ. Было

установлено, что для них существует предел окисления графитовой матрицы (≈ 1 электрон на 18 атомов углерода), превышение которого ведет к перестройке пространственной и электронной структуры соединения. Гибридизация валентных орбиталей углерода при этом меняется с sp^2 на sp^3 . Однако в этой работе не рассматривалось возможное влияние на свойства конечного продукта реакции характеристик исходной матрицы (степени её графитизации, размеров графитовых блоков, типа упаковки слоев графита и т.д.). Промежуточные продукты окисления графита также не были изучены. Остался открытым и вопрос о применимости выводов, сделанных на основании РФЭ спектров поверхности ко всему объему частиц порошка графита. Все сказанное и предопределило постановку более детальных исследований характера химических связей между интеркалатом и матрицей в ряду кислородсодержащих соединений графита. Одной из задач этих исследований было выяснение влияния природы исходной матрицы на результат синтеза.

При синтезе кислородсодержащих соединений графита использовались пластинки высокоориентированного пиролитического графита размерами $(0,7 \times 0,7 \times 0,04)$ см³, где $(0,7 \times 0,7)$ см² – площадь базовой грани. Окисленный графит получали при температурах от 313 до 343 К действием $KClO_3$ на бисульфат графита $C_{24}^{+}HSO_4^kH_2SO_4$ ($k \leq 2$), помещенный в концентрированную серную кислоту. Каждую из навесок бисульфата графита окисляли определенным, увеличивающимся по ряду образцов, количеством бертолетовой соли, добавлявшейся в серную кислоту. Окисленный продукт выделяли из раствора 68 масс. % HNO_3 , отмывая до полного удаления сульфат-ионов из промывных растворов. Избыток нитрат-ионов удаляли концентрированной соляной кислотой, которую, затем, отмывали дистиллированной водой.

При РФЭС-исследованиях оксидов графита сначала измеряли спектры фотоэлектронов внешней поверхности пластинок. Затем их расщепляли и измеряли спектры фотоэлектронов с их сколов. Эти спектры для некоторых образцов представлены на рис. 1. Для синтезированного ряда оксидов графита анализировались:

отношение общего количества кислорода, C_O , к общему количеству углерода, C_C , ($a(N) = C_O/C_C$); изменение полной ширины на полувысоте (ΔE) пика 1s-электронов кислорода ($\Delta E_O(N)$), отношение количества углерода, ковалентно связанного с кислородом, C_{C-O} , к общему количеству углерода ($b(N) = C_{C-O}/C_C$). Указанные характеристики образцов, полученные из спектров сколов пластинок окисленного графита, приведены на рис. 2.

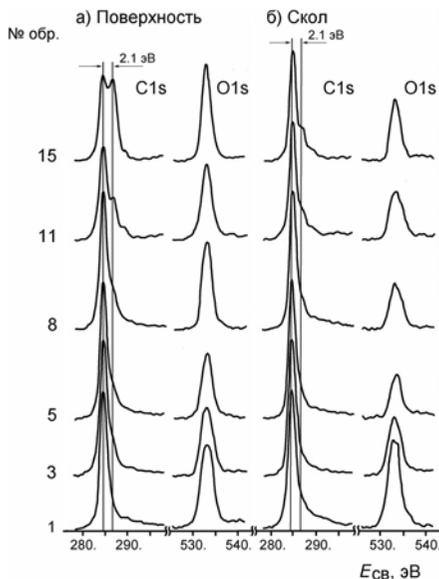


Рис. 1. Спектры C1s- и O1s-электронов оксида графита:
а) поверхность;
б) скол образца

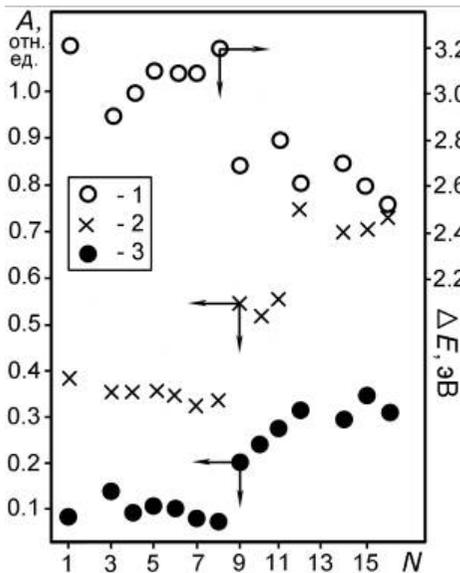


Рис. 2. Характеристики оксидов графита, полученные из спектров остовных электронов:

- 1 - $\Delta E_o(N)$;
- 2 - $a(N) = C_o/C_c$;
- 3 - $b(N) = C_{c_o}/C_c$

В результате систематических исследований РФЭ спектров промежуточных продуктов синтеза оксида графита нами было установлено, что при взаимодействии образцов бисульфата графита с бертолетовой солью при всех концентрациях окислителя образуются кислородсодержащие соединения внедрения в форме ионной соли. Превращение этих соединений в оксид графита (с изменением характера связи углерода с кислородом) происходит

на этапе их гидролиза. Сравнительное изучение РФЭ спектров поверхности и сколов кислородсодержащих соединений графита (рис. 1) свидетельствует о корреляции изменений в спектрах C1s-электронов от поверхности и объема образцов в зависимости от количества окислителя, использованного при синтезе.

Кислородфторсодержащие соединения графита. В настоящее время в литературе большое внимание уделяется также изучению соединений фторированного графита, имеющих практическое значение [3]. Широкая область применения этих соединений обусловлена, в частности, тем, что в них реализуются химической связи между углеродом и фтором, которые относятся к разному типу. Методом РФЭС были выявлены ионные, ковалентные C-F связи, а также связи так называемого «полуионного» («полуковалентного») типа. Отмечено, что существует расхождение между данными РФЭС и ЯМР-исследований фторированного графита. В случае ЯМР-исследований связи «полуионного» («полуковалентного») типа не были обнаружены [4]. Нами были изучены РФЭ спектры кислородфторсодержащих соединений графита, полученных фторированием порошкообразного оксида графита с разным содержанием кислорода. Для получения оксида графита в качестве окислителя использовался $KMnO_4$ в смеси с 96 %-ной серной и 68 %-ной азотной кислотами. Количество окислителя увеличивалось по ряду из тринадцати образцов графита.

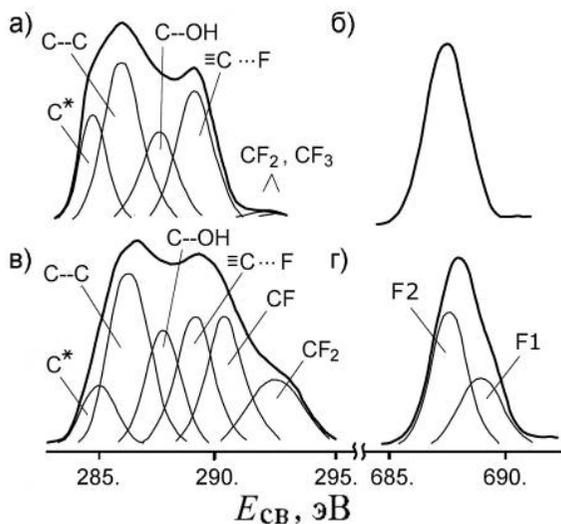
Отношение количества углерода к кислороду (C/O) в полученных соединениях изменялось от 10,2 до 1,5. Пять первых образцов оксида графита, полученных указанным способом, представляли собой интеркалированные соединения, а остальные, с отношением C/O от 5,2 до 1,5, являлись ковалентными соединениям. Следует отметить, что во всех соединениях электронная структура исходной углеродной матрицы была в разной степени изменена вследствие присутствия кислорода.

Фторирование порошков оксида графита проводилось в избыточном количестве Bf_3 при комнатной температуре. Затем полученные соединения были подвергнуты

гидролизу. Гидролиз сопровождался сильным разрыхлением образцов, и образованием более тонкодисперсных соединений, разделившихся на гидрофильную и гидрофобную фазы. Гидрофильная фаза оседала на дно сосуда с раствором, гидрофобная поднималась к поверхности раствора. Химический анализ показал, что количество фтора в фтороксиде графита уменьшается с уменьшением значения C/O в исходном оксиде графита. В образцах «донной» фазы количество кислорода было больше, чем в соответствующих образцах «поверхностной» фазы.

Дополнительно, в качестве образца сравнения нами был использован фторированный лигнин, полученный путем обработки гидролизного лигнина трифторидом брома в тех же условиях, при которых синтезировались фтороксиды графита. Выбор гидролизного лигнина обусловлен тем, что в его структуре присутствует как ароматический, так и алифатический углерод, а также различные кислородсодержащие функциональные группы. Таким образом, его электронная структура изначально неоднородна.

Изучение РФЭ спектров полученных фторированных соединений оксида графита и фторированного лигнина (рис. 3) показало, что изменение электронной структуры углеродной матрицы путем ее предварительного окисления, позволяет контролировать типы образующихся фторуглеродных связей. Сопряжение различных углерод-углеродных связей, а также присутствие кислорода в соединениях фтороксида графита и фторированного лигнина изменяют распределение электронной плотности между фтором и углеродом, приводя к его отличию от существующего в стандартном соединении $(C_2F_4)_n$. Это, в свою очередь, ведет к регистрации других энергий связи углерода и фтора вследствие изменения электростатического потенциала как начальных (до фотоионизации), так и конечных состояний исследуемых атомов. В частности, было установлено, что фторирование окисленного графита при температурах до 375 К приводит к появлению в нем связи между углеродом и фтором так называемого «полуионного» («полуковалентного») типа. Сравнительный анализ рентгеноэлектронных спектров различных фторуглеродных систем показал, что предварительное окисление углеродной матрицы является одним из условий для образования такого рода связей. Анализ РФЭ спектров фторированного гидролизного лигнина свидетельствует, что наличие протяженной слоистой углеродной структуры не является необходимым условием для образования «полуионного» («полуковалентного») типа связи между углеродом и фтором.



C^* – линия углеводородных загрязнений;
 F1 и F2 – сигналы от атомов фтора, образующих с углеродом связи ковалентного и «полуионного» типа, соответственно

Рис. 3. Спектры $C1s$ и $F1s$ фтороксида графита (образец «донный» фазы) и лигнина:
 а) и б) фтороксид графита;
 в) и г) лигнин

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Изложенные результаты исследований показывают, что метод РФЭС позволяет получить важную информацию об электронном строении и химических связях в углеродных материалах и их соединениях. С помощью этого метода можно также изучать влияние условий синтеза на электронное строение углеродных материалов и их соединений. В данной работе было показано, что при взаимодействии образцов бисульфата графита с бертолетовой солью при всех концентрациях окислителя образуются кислородсодержащие соединения внедрения в форме ионной соли. Экспериментально установлено, что превращение этих соединений в оксид графита (с изменением характера связи углерода с кислородом) происходит на этапе их гидролиза. В результате сравнительного изучения РФЭ спектров поверхности и сколов кислородсодержащих соединений, синтезированных на основе высокоориентированного пиролитического графита, выявлена корреляция изменений в спектрах $C1s$ -электронов от поверхности и объема образцов в зависимости от количества окислителя, использованного при синтезе. Найдено, что фторирование окисленного графита при температурах до 375 К приводит к появлению в нем связи между углеродом и фтором так называемого «полуионного» («полуковалентного») типа. На основе сравнительного анализа данных РФЭС различных фторуглеродных систем показано, что предварительное окисление углеродной матрицы является одним из условий образования такого рода связей, а протяженная слоистая углеродная структура не обязательна для формирования таких связей.

ЛИТЕРАТУРА

1. Dresselhaus M.S., Dresselhaus G. // Adv. Phys. 1981. V. 30. № 2. P. 139–326.
2. Зиятдинов А.М., Зеленский Ю.В., Уминский А.А., Ипполитов Е.Г. // ЖНХ. 1985. Т. 30. Вып. 7. С. 1658–1664.
3. Hamwi A. // J. Power Sources. 1994. № 48. P. 311–325.
4. Panich A.M. // Synth. Met. 1999. V. 100. P. 169–185.

ТЕРМИЧЕСКАЯ СТАБИЛЬНОСТЬ ФУЛЛЕРИТОВ C₆₀

**Никонова Р.М., Мерзлякова М.А., Мухгалин В.В., Аксенова В.В.,
Ладыанов В.И.**

ФГБУН Физико-технический институт Уральского отделения РАН,
г. Ижевск Россия,
e-mail: rozamuz@ya.ru

Открытие фуллеренов привело к огромному количеству работ посвященных исследованию их структуры и свойств. Исследования термического поведения конденсированной их формы – фуллеритов начались с 1990 годов [1–3], с момента получения их в макроколичествах. Данные о предельной температуре, при которой они сохраняют кристаллическую структуру, помимо фундаментального значения являются важными в разработке технологий их получения, физико-химических основ создания новых перспективных фуллеренсодержащих наноконструкционных материалов, использования фуллеренсодержащих порошковых композитов, а также в металлургии при введении в жидкую фазу как самих фуллеренов, так и фуллеренсодержащих модификаторов.

При этом результаты исследований термической стабильности C₆₀ неоднозначны и весьма противоречивы [1–11]. Теоретические расчеты, выполненные методом молекулярной динамики, показали, что в газовой фазе молекулы C₆₀ остаются стабильными вплоть до температур ~2300 °C [4, 5]. Однако в конденсированном состоянии, согласно различных экспериментальных данных они являются устойчивыми лишь до 640÷1100 °C [6–11]. Значительные расхождения литературных данных по экспериментальному анализу термической устойчивости фуллеритов обусловлены рядом факторов, одним из которых является использование различных методических подходов. При этом используют как прямые методы анализа структуры, например, рентгеновская дифракция [2, 3, 9], так и косвенные методы, в частности ДСК [9], измерение электросопротивления [2] и др., когда о возможных изменениях структуры говорят опосредовано, по анализу каких-либо характеристик (изменение температуры фазового превращения ПП → ГЦК C₆₀ [8], изменение величины электросопротивления C₆₀ и др.). Специфика некоторых методов подразумевает непрерывный нагрев фуллеритов или анализ проводят после нагревов фуллеритов. Кроме того, значительное влияние оказывает способ получения образцов [10, 11].

По данным [9] при ~900 °C наступает заметная деструкция углеродного каркаса самих молекул фуллерена C₆₀. В качестве инициатора деструкции выступают примеси (в том числе среды нагрева), которые благодаря химическим реакциям приводят к первоначальному разрушению углеродного каркаса. Например, кислород (среды нагрева, а также адсорбированный фуллеритом при его хранении), продукты разложения фуллерена или оксидов фуллерена. Поэтому принципиально важным встает вопрос влияния среды нагрева фуллеритов. Как правило, используют динамический вакуум или инертную среду нагрева (Ar, Ne).

В настоящей работе представлены сравнительные данные исследований термической деструкции фуллеритов C₆₀ после их отжигов и в процессе нагрева непосредственно в камере дифрактометра (*in situ*).

МАТЕРИАЛ И МЕТОДИКА ИССЛЕДОВАНИЙ

Исследования проводили на фуллеритах C_{60} (99,5 %), полученных в Институте органической химии (г. Нижний Новгород), которые представляют собой мелкодисперсные порошки темно-коричневого цвета с характерным размером кристаллов порядка $5\div 20$ мкм. Образцы фуллеритов массой 120 мг предварительно таблетировались при $P = 400$ МПа.

Исследования термической устойчивости фуллеритов C_{60} проводили после высокотемпературного отжига и «*in situ*» – непосредственно в процессе нагрева в камере дифрактометра. В первом случае отжиг проводили в интервале температур от 500 до 1050 °С в течение 30 мин в закрытых графитовых тиглях. При этом в зависимости от температуры отжига реализуется среда СО или СО₂ [12]. Образцы устанавливались непосредственно в уже нагретую печь. Оценку термической стабильности проводили при комнатной температуре на образцах после нагрева (в остатке) без учета процесса возгонки. Рентгеноструктурные исследования образцов после их отжига выполняли на дифрактометре ДРОН-6 (CuK α -излучение). Для количественной оценки степени кристалличности образцов использовали величину k , равную интегральной интенсивности пика (111) ГЦК-решетки фуллерита (с предварительным вычетом фона). Экспериментальная ошибка определения интенсивности составляет ~5 %. Количественную оценку стабильности молекул C_{60} проводили абсорбционной спектрофотометрией на УФ-спектрометре PerkinElmer-LAMBDA 650. Для определения массовой доли фуллеренов ($n_{\text{фулл}}$) в растворе толуола использовали молярные коэффициенты поглощения для 400, 410 и 472,8 нм, рассчитанных в работе [13]. Предельной температурой устойчивости фуллеренов принята температура, при которой измеряемая величина $n_{\text{фулл}}$ изменяется не более чем на 10 %. ИК-исследования проводили на Фурье-спектрометре ФСМ 1202 с разрешением 1 см⁻¹ (14 сканов). Для получения спектров пропускания изготавливались образцы в виде таблеток порошков фуллеритов с КВт в соотношении 1:250 мг.

Анализ изменения кристаллической структуры фуллерита C_{60} непосредственно в процессе нагрева проводили в камере дифрактометра Bruker D8 Advance в геометрии параллельного пучка (параболическое зеркало Гебеля) с CuK α -излучением. Монохроматизация рентгеновского пучка обеспечивалась твердотельным Si (Li) детектором Sol-Xe. Нагрев осуществляли от комнатной до 900 °С (максимальная температура нагрева) со скоростью 20 °С /мин. Съемка производилась по достижении выбранной температуры, время съемки ~10 мин (интервал углов $2\theta = 5\div 35^\circ$). Исследования выполнены в среде He с избыточным давлением в 0,5 атм. Применение избыточного давления инертного газа обусловлено необходимостью предотвращения значительной возгонки образца, которое свойственно фуллеритам.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

На рис. 1 представлены дифрактограммы фуллерита C_{60} после отжига в графитовых тиглях в среде СО при различных температурах. Исходный фуллерит C_{60} характеризуется ГЦК-структурой с параметром решетки $a = 14,16 \pm 0,01$ Å. Из рис. 1 видно, что нагрев фуллерита приводит к разупорядочению решетки: наблюдается уширение пиков, уменьшение их абсолютной интенсивности и увеличение параметра a (рис. 2). С увеличением температуры отжига параметр решетки увеличивается немонотонно. Наблюдаемое при $T_{\text{отж}} = 500$ °С незначительное уменьшение параметра решетки, по

всей видимости, связано с «рекристаллизационным» отжигом (отжигом дефектов). Кроме того, в этой температурной области происходит удаление примесей (в частности, адсорбированный в процессе хранения кислород и влага), что также отражается на результатах измерения массы Δm образца до и после отжига при $T = 500^\circ\text{C}$. Дальнейшее увеличение температуры отжига образцов до $T = 800^\circ\text{C}$ не приводит к изменению параметров Δm и a . Значительные их изменения наблюдаются при температурах отжига $T_{\text{отж}} > 800^\circ\text{C}$. При этом предельные значения Δm и a соответствующие фуллериту C_{60} достигают $20 \pm 25\%$ и $14,49 \text{ \AA}$ соответственно. Столь существенные изменения а так же проявляется в уменьшении интенсивности рефлексов на дифрактограммах (рис. 1). При температурах более 950°C на дифрактограмме наблюдается появление рентгено-аморфного гало в области $2\theta = 15\text{--}25^\circ$, представляющего собой согласно данным [14] фрагменты разрушенных фуллеренов и графитоподобные плоскости.

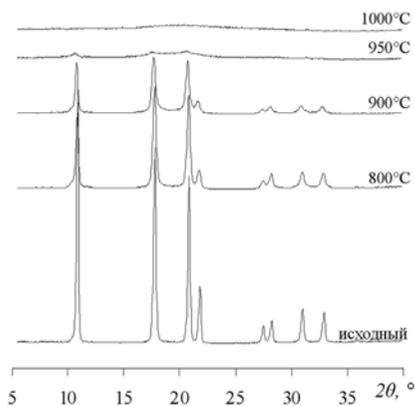


Рис. 1. Дифрактограммы фуллерита C_{60} исходного и отожженного при различных температурах в среде CO в течение 30 мин

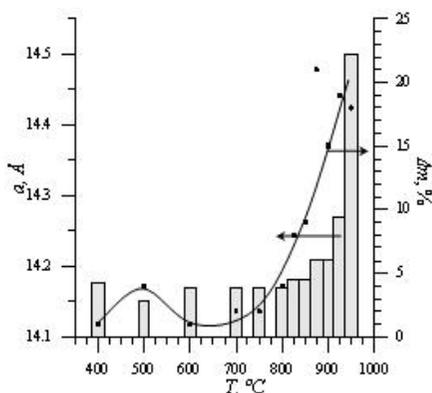


Рис. 2. Изменение параметра решетки a ($\pm 0,01 \text{ \AA}$) и потери массы образца Δm фуллерита C_{60} после отжига при различных температурах в среде CO , в течение 30 мин

Методом ИК-спектроскопии показано, что с увеличением температуры отжига в спектрах наблюдается значительное уменьшение интенсивности основных характеристических полос поглощения, свойственных C_{60} , что качественно указывает на существенное уменьшение количества сохранившихся молекул. Уже при 925°C в спектре отсутствуют даже самые сильные моды, вследствие практически полного разрушения каркасов. Соответственно, по мере повышения температуры отжига увеличивалась доля нерастворимой в толуоле части отожженной C_{60} . По данным ИК-спектроскопии сухих остатков отфильтрованных растворов в них содержатся лишь неокисленные фуллерены. В тоже время в инфракрасных спектрах осадков каких-либо промежуточных или форм предшествующих разрушению молекул фуллеренов так же не наблюдается.

По растворам фуллеренов в толуоле спектрофотометрическим методом проведена оценка массовой доли фуллеренов в отожженных таблированных образцах фуллеритов. На рис. 3 представлены обобщенные данные количественной оценки стабильности молекулярного (УФ-спектроскопии, кривая а) и кристаллического

состояний фуллеренов (рентгеновская дифракция, кривая б). Видно, что разрушение, как фуллеренов, так и фуллеритов определяется в одном температурном интервале и имеет лавинообразный характер. Таким образом, фуллерен/фуллерит остаются стабильными до $T \sim 800$ °С, которая является критической для обеих структур; полное их разрушение происходит после отжига при 975 °С. Следует отметить, что подобное термическое поведение кристаллической и молекулярной структур фиксируется для выбранных экспериментальных условий, при которых исследования с применением рентгеновской дифракции и УФ-спектроскопии выполнены на образцах C_{60} при комнатной температуре после их высокотемпературных отжигов, без учета возможности обратимых структурных изменений в процессе охлаждения.

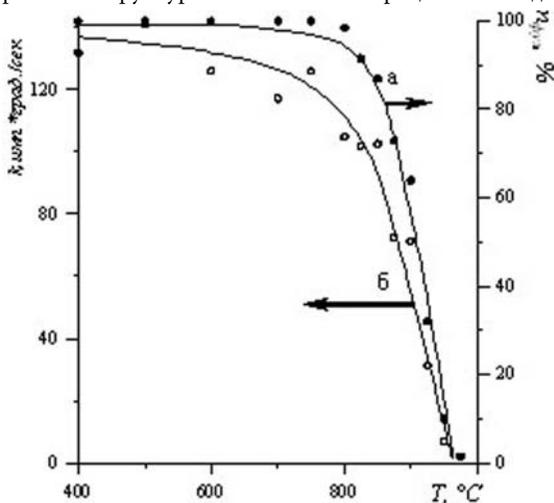


Рис. 3. Количественный УФ- (а) и РСА-анализ (б) C_{60} после отжига при различных температурах в среде СО в течение 30 мин

Возможно, что кристалл аморфизуется при более низких температурах отжига, а в процессе охлаждения образца до комнатной температуры идет обратимое формирование молекулярного фуллерита. Возможно ли формирование молекулярного кристалла C_{60} после высокотемпературного разупорядочения в процессе охлаждения образца? Вопросы обратимости/необратимости изменения кристаллической структуры фуллерита в процессе нагрева-охлаждения в литературе практически отсутствуют.

В связи с этим проведены дополнительные исследования термического поведения фуллеритов в камере дифрактометра Bruker D8 Advance непосредственно в процессе нагрева в среде He. На рис. 4 представлены дифрактограммы исходного фуллерита C_{60} при температурах 300, 400, 700 и 900 °С и после охлаждения до комнатной температуры (неконтролируемое охлаждение, ~1 ч). В отличие от предыдущих данных (рис. 1) все съемки сделаны на одном образце, соответственно общее время пребывания при высоких температурах составляло ~40 мин. Анализ показывает, что температуры начала разупорядочения кристаллической структуры фуллерита C_{60} в условиях непрерывного нагрева соответствуют температурам, полученным после отжига (~900 °С, рис. 1). С ростом температуры нагрева фуллерита наблюдается увеличение

параметра решетки (рис. 5), что вызвано термическим расширением ячейки ГЦК- C_{60} . Исследования показали, что после охлаждения образцов до комнатной температуры значение параметра решетки равно исходному значению.

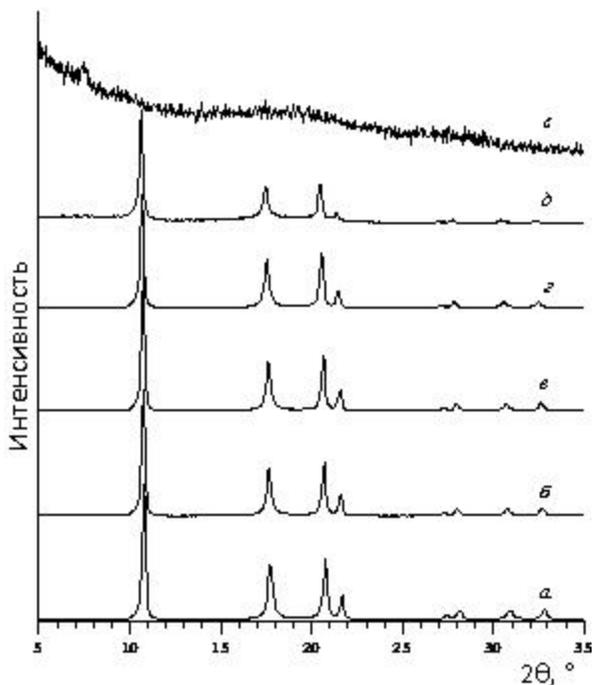


Рис. 4. Дифрактограммы фуллерита C_{60} при различных температурах: 25 °C (а); 300 °C (б); 400 °C (в); 700 °C (г); 900 °C (д); 25 °C после охлаждения (е). Среда He

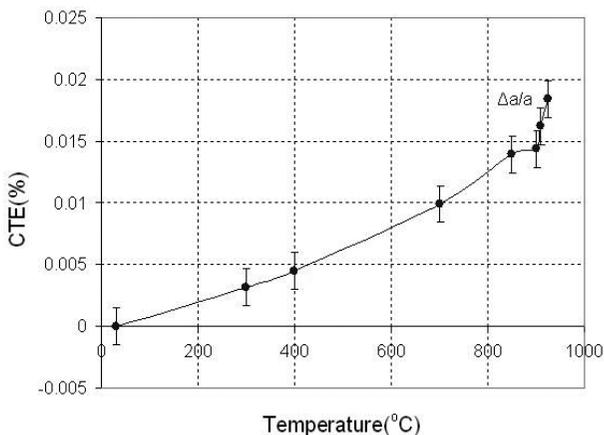


Рис. 5. Изменение параметра решетки C_{60} $\Delta a/a$ (по отношению к исходному) при различных температурах нагрева. Среда He

Получен интересный результат, указывающий на то, что разрушение фуллерита возможно и в процессе охлаждения от температуры начала разрушения (900 °С) – при комнатной температуре наблюдается только рентгеноаморфное гало (рис. 4е). То есть, после начала разрушения фуллерита (при температурах ~900 °С), этот процесс продолжается и при охлаждении. При этом количественный УФ-анализ показал, что после охлаждения массовая доля фуллеренов в образце составляет не более 5 %. Данный результат указывает на то, что разрушается и кристаллическая структура, и сами молекулы C₆₀. Аналогичные данные получены и на других повторных экспериментах. Разложение молекул C₆₀ возможно через образование комплексов C₆₀ с примесями, всегда присутствующих в следовых количествах. Причем этот процесс разложения может носить цепной характер [15], время высокотемпературной выдержки в этом случае является существенным. Тогда кинетический фактор превалирует над термодинамическими процессами разрушения фуллерит/фуллерена.

Таким образом, проведенные рентгеноструктурные, ИК- и УФ-исследования термического поведения фуллерита C₆₀ позволяют заключить, что как в случае непрерывного нагрева (среда He), так и в процессе высокотемпературного отжига (среда CO) температура, соответствующая разрушению фуллерита равна ~900 °С. Указанное разрушение имеет необратимый характер, что обусловлено деструкцией молекулярной структуры C₆₀.

Работа выполнена при частичной поддержке программы Президиума УрО РАН (12-Т-2-1015).

ЛИТЕРАТУРА

1. Vassalo A.M., Pang L.S.K., Cole-Clark P.A., Wilson M.A. // J. Am. Chem. Soc. 1991. V. 113. P. 7820-7821.
2. Sundar C.S., Bharathi A., Hariharan Y. et al. // Solid State Comm. 1992. V. 8. P. 823–826.
3. Vogel W. // Appl. Phys. A. 1996. V. 62. P. 295–301.
4. Бородин В.И., Трухачева В.А. // Письма в ЖТФ. 2004. Т. 30. Вып. 14. С. 53–55.
5. Опенов Л.А., Подливаев А.И. // Письма в ЖТФ. 2006. Т. 84. Вып. 2. С. 73–77.
6. Sommer T., Kruse T., Roth P. // J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys. 1996. V. 29. P. 4955–4964.
7. Cuesta A., Jamond M., Martinez-Alonso A., Tascon J.M.D. // Carbon. 1996. V. 34. № 10. P. 1239–1248.
8. Mochida I., Egashira M., Koura H. et al. // Carbon. 1995. V. 33. № 8. P. 1186–1188.
9. Stetzer M.R., Heiney P.A., Fischer J.E., McGhie A.R. // Phys. Rev. B. 1997. V. 55(1). P. 127–131.
10. Никонова Р.М., Мерзлякова М.А., Ладьянов В.И., Аксенова В.В. // Журнал Физической химии. 2012. Т. 86. № 7. С. 1238–1244.
11. Nikonova R.M., Merzlyakova M.A., Lad'yanov V.I., Aksenova V.V. // Fullerites. Inorganic Materials: Applied Research. 2012. V. 3. № 1. P. 44–47.
12. Ростовцев С.Т. Теория металлургических процессов. М.: Гос. научно-техническое изд-во литературы по черной и цв. металлургии. 1956. 516 с.
13. Майстренко М.И., Аникина Н.С., Золотаренко А.К., Лысенко Е.А. // VIII Межд. конф. «Водородное материаловедение и химия углеродных наноматериалов». Судак. Крым. 14–20 сентября 2003 г. С. 596.
14. Leifer S.D., Goodwin D.G., Anderson M.S., Anderson J.R. // Phys. Rev. B. 1995. V. 51. № 15. P. 9973.
15. Скокан Е.В. Физико-химические свойства фуллерита C₆₀ и синтезированных на его основе модифицированных фаз. Дис. ... д.х.н.: 02.00.04. М.: МГУ. 2005. 235 с.

ВЛИЯНИЕ ОДНОРОДНОСТИ ПО ПРОЧНОСТИ И МОРФОМЕТРИЧЕСКИМ ХАРАКТЕРИСТИКАМ НА ИЗНОСОСТОЙКОСТЬ АБРАЗИВНОГО ИНСТРУМЕНТА

Новиков Н.В., Ильницкая Г.Д., Зайцева И.Н., Олейник Н.А.

Институт сверхтвердых материалов им. В.Н. Бакуля НАН Украины,
г. Киев, Украина, e-mail: izaitseva@ukr.net

Работоспособность любого абразивного инструмента в значительной мере определяется свойствами алмазов. Одним из важнейших путей увеличения износостойкости алмазного инструмента как для бурения и камнеобработки так и для шлифования обрабатываемой поверхности является повышение однородности синтетических алмазных шлифпорошков по зерновому составу и прочности.

Свойства алмазных порошков, в свою очередь, обуславливаются технологиями синтеза, извлечения, обработки, классификации по размерам и форме, сортировки по физико-химическим свойствам, обеспечивающими получение порошков с заданными свойствами. Алмазы являются самым прогрессивным инструментальным материалом особенно в тех областях, где предъявляются высокие требования к качеству обрабатываемых изделий, к точности обработки и к шероховатости поверхности. Одним из важнейших путей достижения более высокого класса обрабатываемой поверхности и увеличения износостойкости алмазного инструмента является повышение однородности алмазных порошков по зерновому составу, прочности, содержанию дефектов, применяемых в инструменте. Особенно эффективно использование порошков алмаза с повышенной размерной однородностью в различных отраслях промышленности, где требуется точная форма и высокий класс чистоты обрабатываемой поверхности.

Качество обработанной поверхности материала шлифовальным кругом в большой степени зависит от однородности зернового состава применяемых алмазных порошков. Даже незначительные примеси порошков более крупных фракций совершенно изменяют качество обработанной поверхности в течение всего процесса обработки. Известно, что работу по сошлифовыванию материала выполняют зерна основной фракции алмазного порошка. Из анализа полученных экспериментальных данных и теоретических зависимостей установлено, что доминирующим фактором, влияющим на износ шлифовального круга, является зерновой состав, т.е. степень однородности размеров основной фракции зерна, следовательно, и морфологии алмазного зерна. Следовательно, для повышения качества обрабатываемой поверхности и увеличения производительности работы шлифовального инструмента необходимо максимальное увеличение основной фракции в зерновом составе порошков алмаза при высокой однородности этих порошков по морфометрическим характеристикам и прежде всего по линейным размерам.

Наиболее простым способом определения линейного размера зерна (ρ) является микроскопический метод. В этой методике за линейный размер зерна ρ принимают полусумму длины (l) и ширины (b) проекции зерна: $\rho = (l + b)/2$. Таким образом, микроскопические измерения длины и ширины проекции зерна позволяют рассчитать

линейный размер зерна и его коэффициент формы (K_f), который оценивают по отношению l/b . Оценку однородности порошков синтетического алмаза по линейным размерам предложено оценивать коэффициентом однородности ($K_{\text{одн. л-р.}}$), который определяется как отношение количества зерен со средним размером к общему количеству испытанных зерен. Оценку однородности порошков алмаза по прочностным характеристикам предложено оценивать по коэффициенту однородности ($K_{\text{одн. пр.}}$), который рассчитывается как отношение количества зерен номинальной марки к общему количеству испытанных зерен. Номинальной маркой порошка является марка порошка, соответствующая средней разрушающей нагрузке при статическом сжатии определенной зернистости и марки.

В Институте сверхтвердых материалов разработана технология получения порошков алмаза узких зернистостей с высоким содержанием основной фракции, которая включает операции классификации зерен алмаза с использованием сит более узкого размера ряда геометрической прогрессии чисел и дополнительной сортировке по форме зерен. По разработанной технологии получены алмазные шлифпорошки марки АС6 зернистости 100/80 с содержанием основной фракции до 84,7 %, и с коэффициентом однородности по линейным размерам $K_{\text{одн. л-р.}}$ до 45,6 %, т.е. однородность порошков по линейным размерам возрастает в 1,8 раза. Эксплуатационные испытания полученных порошков показали, что с увеличением содержания основной фракции и коэффициента однородности порошков по линейным размерам износостойкость кругов (q_p, q_v) возрастает в 1,4 раза, а шероховатость R_a снижается на 25 %.

Современная тенденция развития процесса бурения горных пород заключается во все более широком использовании для оснащения бурового геологоразведочного инструмента синтетических алмазов. При этом работоспособность инструмента существенно зависит от качества применяемых алмазов. В результате совершенствования процесса синтеза ведущими зарубежными фирмами получены высокопрочные алмазы, из которых могут изготавливаться высокопрочные порошки синтетического алмаза марок АС200 – АС400.

При бурении скважин породоразрушающим инструментом, как правило, основным видом изнашивания алмазов является хрупкое разрушение при контакте с породой отдельных выступающих участков зерен вследствие развития в них микротрещин. Важным фактором, способствующим оптимальному разрушению горной породы и выносу из призабойной зоны её шлама, является высота выступления алмазов из матрицы буровой коронки. В процессе бурения прилагаемая к алмазной импрегнированной коронке осевая нагрузка не распределяется равномерно по всей площади поверхности алмазосодержащей матрицы, а перераспределяется между алмазами, максимально выступающими над поверхностью матрицы. Учитывая, что характер распределения высоты выступления алмазных зерен над поверхностью матрицы соответствует характеру распределения осевых усилий, передаваемых на зерно в процессе бурения, зерна с максимальными высотами выступления нагружаются в десятки раз больше по сравнению с другими зернами, выступающими над поверхностью матрицы, и мгновенно разрушаются. Уменьшить усилия на зерна можно при обеспечении равных высот их выступления над поверхностью матрицы за счет применения зерен, однородных по прочности и линейным размерам.

Одним из важнейших путей увеличения износостойкости алмазного инструмента для бурения и камнеобработки является повышение однородности синтетических

алмазных шлифпорошков по зерновому составу и прочности. В Институте сверхтвердых материалов разработано ряд способов разделения высокопрочных порошков алмаза по дефектности поверхности их зерен, позволяющих эффективно сортировать шлифпорошки алмазов, синтезированные в присутствии различных сплавов-растворителей, и получать высокопрочные алмазные порошки с высокой однородностью по прочностным характеристикам (прочность до и после высокотемпературных воздействий) в диапазоне марок от АС15 до АС400. Для получения алмазных порошков, однородных по линейным размерам, разработана технология, включающая операции дополнительной классификации на ситах с целью выделения узкой фракции зернистости порошков.

Для лабораторных испытаний были изготовлены буровые коронки, оснащенные алмазами марок АС160, зернистостью 400/315 с высокими коэффициентами однородности по прочности и линейным размерам. Лабораторные испытания проводили при бурении коростышеского гранита с частотой вращения 800 мин^{-1} и углубкой за оборот 60 мкм. Оценку работоспособности буровых коронок проводили по средней высоте выступания алмазов из матрицы h_v , мкм и интенсивности изнашивания коронок I ($I \cdot 10^{-4}$, мм/м). Данные испытаний показали, что оснащение буровых коронок алмазами с высоким коэффициентом однородности по прочности и линейным размерам позволяют повысить их износостойкость. Так, оснащение коронок алмазами марки АС160 после сортировки по сравнению с исходными порошками алмаза, позволяет увеличить среднюю высоту выступания алмазов из матрицы на 75 % и тем самым снизить интенсивность изнашивания коронки на 61 %.

Таким образом, повышение однородности шлифпорошков алмаза по прочностным и морфометрическим характеристикам позволяют значительно повысить работоспособность абразивного инструмента.

СТРУКТУРНЫЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ В АЛМАЗАХ ПРИ ТЕРМИЧЕСКИХ ВОЗДЕЙСТВИЯХ

Ножкина А.В., Костиков В.И., Налетов А.М., Клюев Ю.А., Дудаков В.Б.

ОАО «Всероссийский научно-исследовательский институт природных, искусственных алмазов и инструмента (ВНИИАЛМАЗ)», г. Москва, Россия,
e-mail: nojkina@inbox.ru

В настоящее время накоплен значительный материал по воздействию температур на структуру различных алмазов (природные, синтетические монокристаллы, пленки CVD, импактные порошки и т.д.) [3–11].

Основные результаты воздействия температур могут быть разделены на два направления:

1. Изменения в кристаллической решетке алмаза за счет трансформации собственных и примесных дефектов;
2. Фазовые превращения алмаза в другие многочисленные формы углерода (графит, лонсдейлит, различные формы фуллеренов, нанотрубки, графены, и т.д.).

Причем эти процессы, скорее всего, во многих случаях связаны друг с другом.

В качестве примесей в различных видах алмаза обнаружены В, Н, переходные металлы и др. элементы. Однако доминирующей примесью является азот, концентрация которого может достигать порядка 10^{20} ат/см³ [1]. Азот не только влияет практически на все физические свойства алмаза (цвет, прочность, теплопроводность, оптические характеристики и т.д.) [1, 2, 5], но и существенно изменяет кинетику роста ряда синтетических алмазов (монокристаллы, пленки). Это обстоятельство почти всегда проявляется в алмазе в виде неоднородного распределения различных форм азота по зонам роста монокристалла [1, 12].

Эксперименты по отжигу алмазов показали, что заметной выравняющей диффузии в нем не происходит даже на границах ростовых зон. Все процессы, связанные с термическими воздействиями на алмаз, как правило, локализованы взаимодействиями между дефектами в пределах $100 \div 1000$ Å.

Результаты по отжигу алмазов в основном сводятся к следующему:

При $1100 \div 1200$ °С происходит активация движения дислокаций, т.е. хрупкий процесс в алмазе.

Азот входит в кристаллическую решетку алмаза при росте кристаллов в форме изоморфно-замещающего атома (С-центра), который является самым сильным центром желтой окраски алмазов [1, 6, 10].

При температурах свыше ~ 1300 °С наблюдается взаимодействие соседних атомов азота с образованием дефекта в виде пары азотных атомов в соседних замещающих узлах кристаллической решетки алмаза (А-центр). Энергия процесса по разным данным оценивается от 3 до 5 эВ [1, 9–11].

Если синтез алмаза происходит при температурах выше этой, то процессы образования А-центров происходят с одновременно ростом кристалла, формируя неоднородные соотношения между А и С центрами по его объему. Процесс неоднократно экспериментально исследовался, но однозначных параметров его протекания не установлено [7, 8].

При температурах отжига свыше 2300 °С в алмазах начинается формирование V1-центров, которые представляют собой четыре атома азота в соседних замещающих положениях плюс вакансии. Энергия этого процесса по единичным экспериментам оценивается ~5 эВ [9].

Примерно в этой же температурной области образуется N3-центры (три атома азота + вакансия), которые можно считать основным центром желтой окраски природных алмазов.

Все вышеупомянутые центры удалось получить экспериментально отжигом алмазов. В ходе этих экспериментов были получены также N2, N3 и N4 центры, являющиеся продуктами взаимодействия A и V1 дефектов с вакансиями в различных зарядовых состояниях.

Кроме того при различных режимах отжига и особенно в комбинациях с облучением ионизирующими излучениями в алмазе получено большое количество других дефектов с участием азота и других примесей [13].

Большой интерес представляют дефекты V2 получить которые экспериментально пока не удалось. Это планарные образования размером от 100 Å до десятков мкм в кубических плоскостях решетки природных алмазов. Под воздействием температур свыше 2300 °С и стабилизирующего давления часто наблюдаются довольно заметные изменения их размеров и концентрации, а в отсутствии давления – очень быстрый распад. Есть мнение, что это связано с образованием на них центров зарождения внутренней графитизации алмазов [9]. Нагрев алмазов в области метастабильности в этом же интервале температур также приводит к трансформации азотных центров и изменению окраски, однако это сопровождается графитизацией дефектных участков монокристалла.

Таким образом, что при термических воздействиях в области стабильности и метастабильности алмаза в нем происходят процессы трансформации собственных и примесных дефектов с сохранением кристаллической структуры в основном объеме алмаза.

Следует отметить, что экспериментально установлено превращение лонсдейлита в кубический алмаз в области стабильности алмаза при $T > 1500$ °С. Однако при термообработке лонсдейлитсодержащих алмазов в вакууме фазовое превращение лонсдейлита в графит происходит при температурах выше 900 °С.

Существенное влияние на фазовое превращение поверхностных слоев алмазных кристаллов при термических воздействиях оказывают различные химически активные по отношению к углероду среды в газообразной, жидкой и твердой фазе [14]. Основные фазовые превращения метастабильного алмаза в стабильную модификацию углерода при нормальном давлении и термической обработке происходят на поверхности кристалла, не затрагивая его бездефектного объема. Известно, что аморфизация и графитизация алмаза при термообработке в присутствии кислорода при нормальном или пониженном давлении (на воздухе или в вакууме) являются одной из стадий окисления алмаза [14]. Показано, что энергия активации процесса графитизации алмаза совпадает с энергией активации процесса окисления, а количество неалмазного углерода на поверхности алмаза определяется соотношением скорости разрушения кристаллической решетки алмаза и скорости окисления неалмазного углерода. Кислород, как и любая другая химически активная по отношению к углероду среда, является катализатором процесса фазового превращения метастабильного алмаза в различные модификации углерода [14]. В работе показано, что химически активные по отношению к алмазу элементы снижает величину свободной поверхностной энергии алмаза. Григорян (1961 г.), применяя методы расчета термодинамики необратимых процессов, показал, что снижение межфазной энергии

($\Delta\sigma$), на границе раздела фаз, пропорционально градиенту химического потенциала ($\Delta\mu$) исходных веществ и продуктов реакции:

$$\Delta\sigma = M_s \cdot \Delta\mu, \quad (1)$$

где M_s – число поверхностного переноса.

Рассматривая изменение межфазной энергии на границе твердое тело-жидкость в процессе химической реакции с позиции равновесной термодинамики (Костиков, Митин, 1967 г.) получили уравнение:

$$\sigma_{\text{т-ж}}^{\text{д}} = \sigma_{\text{т-г}} - \sigma_{\text{ж-г}} + \frac{\Delta\sigma}{S} \quad (2)$$

где $\Delta\sigma$ – парциальное изменение свободной энергии химической реакции (P и $T = \text{const}$);

S – площадь одного моля жидкости, растянутого в молекулярную пленку;

$\sigma_{\text{т-ж}}^{\text{д}}$ – динамическая межфазная энергия, эрг/см²;

$\sigma_{\text{т-г}}$ – поверхностная энергия твердого тела на границе с газом, эрг/см²;

$\sigma_{\text{ж-г}}$ – поверхностное натяжение жидкости, эрг/см².

Анализ этих уравнений показывает, что по мере возрастания интенсивности взаимодействия увеличивается отрицательное значение $\Delta\sigma$ и динамическая межфазная энергия уменьшается, а затем возрастает при $\Delta\sigma = 0$ уравнение (2) переходит в уравнение Дюпре. Из рассмотрения уравнения следует, что в случае растекания жидкостей с высокой свободной поверхностной энергией по твердым телам в условиях интенсивного химического взаимодействия, можно ожидать в ряде случаев существования отрицательной межфазной энергии.

Таким образом, в процессе химического взаимодействия алмаза с кислородом происходит снижение поверхностной энергии алмаза, приводящее к аморфизации и графитизации поверхности, и уменьшению исходной массы алмаза вследствие окисления неалмазного углерода. Процессы такого фазового превращения особенно заметно проявляются для наноалмазов, имеющих огромную удельную поверхность (200÷300 м²/г, более чем на три порядка превышающую удельную поверхность монокристаллов природных и синтетических алмазов). при термообработке которых в вакууме на поверхности алмазного ядра всегда присутствуют слои неалмазного углерода, содержащие, графит, луковичный углерод, и др. [15, 16].

На рис. 1 и 2 приведены рентгенограммы порошков марок УДА и ДА.

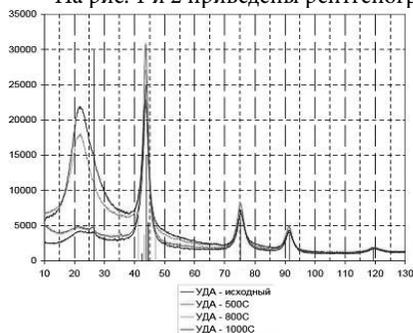


Рис. 1 (Вкладка: стр. VI, рис. 27).
Рентгенограммы порошков марки УДА

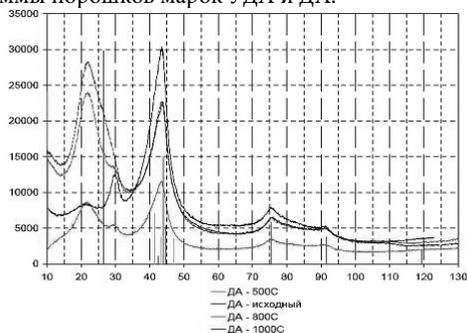


Рис. 2 (Вкладка: стр. VI, рис. 28).
Рентгенограммы порошков марки ДА

В настоящей работе представлены экспериментальные данные по трансформации собственных и примесных дефектов при термических воздействиях на алмазные кристаллы, а также фазовому превращению алмаза в неалмазный углерод, происходящему на поверхности монокристаллов природных, синтетических алмазов и наноалмазов в присутствии кислорода.

Показано, что образование на поверхности алмаза (природных, синтетических, наноалмазов) различных модификаций неалмазного углерода является одной из стадий его окисления, а кинетика процесса зависит от концентрации кислорода, примесного состава и температуры обработки. Фазовые превращения о объеме алмаза при температурах нагрева до 2300°C происходят только на дефектных участках кристалла. В объеме кристалла в этом случае происходят трансформации собственных и примесных дефектов с сохранением кристаллической структуры алмаза.

ЛИТЕРАТУРА

1. **Бокий Г.Б., Безруков Г.Н., Ключев Ю.А. и др.** Природные и синтетические алмазы. М.: Наука. 1986. 220 с.
2. **Davies G.** // Chemistry and physics of carbon. 1977. V.13. P. 1-143.
3. **De Weerd F., Collins A.T.** // Diamond and Related Materials. 2006. V. 15. № 4–8. P. 593–596.
4. **Evans T., Qi Z.** // Proc. Roy. Soc. London A. 1982. V. 381. № 1780. P. 159–178.
5. **Белименко Л.Д., Лаптев В.А., Ключев Ю.А. и др.** Влияние отжига монокристаллов алмаза в условиях их термодинамической стабильности на образование и превращение структурных дефектов. ДАН СССР. 1981. Т. 259. № 6.
6. **Ключев Ю.А., Налетов А.М., Колчманов Н.А. и др.** // Сверхтвердые материалы. 2001. № 3. С. 24–29.
7. **Collins A.T.** // J. Phys. C: Solid State Phys. 1978. V. 11. № 10. P. L417–L422.
8. **De Weerd F., Collins A.T.** // Diamond and Related Materials. 2003. V. 12. № 3–7. P. 507–510.
9. **Орлов Ю.Л.** Минералогия алмаза. М.: Наука. 1973. 222 с.
10. **Винс В.Г., Сарин В.А.** Новая LPHT технология облагораживания природных алмазов низких цветовых групп // Тез. докл. XI Конференции «Российский рынок драгоценных металлов и камней: состояние и перспективы». М.: МИРЭА. 2008.
11. **Винс В.Г., Елисеев А.П., Сарин В.А.** Физические основы современных методов облагораживания природных алмазов и бриллиантов // Драгоценные металлы. Драгоценные камни. 2008. № 12(180). С. 155–163; 2009. № 2(182). С. 132–145; 2009. № 3(183). С. 127–148.
12. **Chrenko R.M., Tuft R.E., Strong H.M.** // Nature. 1977. V. 270. P. 141–144.
13. **Zaitcev A.M.** Optical properties of Diamond: A data handbook. Berlin: Springer. 2001.
14. **Ножкина А.В.** Влияние металлов на фазовое превращение алмаза в графит // Тр. ВНИИАлмаза. 1986.
15. **Kuznetsov V.I., Cuvilin A.L., Butenko Y.V. et al.** // Chem. Phys. Let. 1994. V. 222. № 4. P. 343–348.
16. **Налетов А.М., Ножкина А.В.** Лонсдейлит в наноалмазах // Сб. науч. тр. «Породоразрушающий и металлообрабатывающий инструмент – техника и технология его изготовления и применения». 2001. № 14. С. 195–201.

МОСVD СИНТЕЗ ГИБРИДНЫХ И КОМПОЗИЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ МНОГОСТЕННЫХ УГЛЕРОДНЫХ НАНОТРУБОК

Объедков А.М.¹, Домрачев Г.А.¹, Каверин Б.С.¹, Семенов Н.М.¹, Егоров В.А.¹, Кремлев К.В.¹, Кетков С.Ю.¹, Лопатина Т.И.¹, Гусев С.А.²

¹ФГБУН Институт металлоорганической химии им. Г.А. Разуваева РАН,

г. Нижний Новгород, Россия;

²ФГБУН Институт физики микроструктур РАН,

г. Нижний Новгород, Россия;

e-mail: amo@iomc.ras.ru

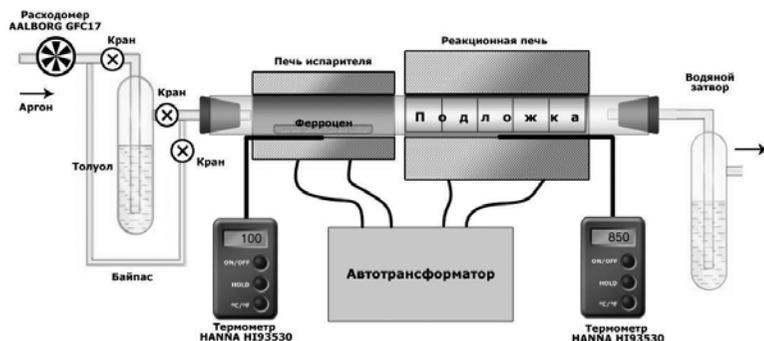
Разработка методов получения гибридных наноматериалов с заданными физико-химическими свойствами, в том числе и гибридных наноматериалов на основе многостенных углеродных нанотрубок (МУНТ) в последнее время является актуальной проблемой развития нанотехнологий. Под гибридными МУНТ материалами, в данном случае, мы понимаем материалы, полученные на основе многостенных углеродных нанотрубок с коаксиальным расположением по отношению к поверхности МУНТ различных неорганических соединений – строительных блоков (металлов, карбидов металлов, оксидов металлов и др.). Строительные блоки, в зависимости от метода получения, могут быть получены в самом широком разнообразии форм, структур и распределений по размерам. В обзоре [1], посвященном новому классу гибридных материалов, состоящих как из одностенных, так и многостенных углеродных нанотрубок (УНТ), и различных неорганических соединений, автор отмечает неуклонный рост количества публикаций по этой теме и преимущества использования УНТ в качестве строительных блоков гибридных материалов. К ним следует отнести высокое относительное удлинение, трубчатую геометрию, большую удельную поверхность, наличие у них превосходных механических, электрических, термических и других физико-химических свойств.

Неорганическое соединение на поверхности МУНТ может быть осаждено с использованием различных химических или физических методов синтеза. Например, из раствора через электрохимическое восстановление солей металлов, с применением золь-гель технологии, из газовой фазы с использованием химического парофазного осаждения CVD (Chemical vapor deposition) или ALD (Atomic layer deposition) процессов, а также с помощью физических методов осаждения (лазерной абляции, электроннолучевого осаждения, термического осаждения или магнетронного испарения, соответствующих неорганических соединений). Среди этих методов метод CVD является одним из наиболее распространенных методов, в котором твердофазный материал выращивается из паровой фазы на поверхности подложки. Метод МОСVD (Metalorganic chemical vapor deposition) является одним из направлений метода CVD. В этом случае в качестве прекурсора, для выращивания твердофазного покрытия используется летучее металлоорганическое соединение (МОС). В докладе представлены результаты наших исследований по синтезу гибридных и композиционных материалов на основе МУНТ (в металлосодержащей или полимерной матрицах), полученных нами за последнее время.

МОСVD-технология получения МУНТ-гибридных материалов, по сравнению с другими методами получения, имеет ряд преимуществ. Среди них следует отметить возможность проведения процесса в условиях форвакуума, большой выбор летучих металлоорганических соединений, относительно низкие температуры проведения процесса осаждения покрытий (150÷420 °С), высокую скорость осаждения покрытий, возможность регулирования состава и толщины покрытия в процессе осаждения, возможность масштабирования процесса, возможность получения большого набора новых гибридных материалов в результате последующей обработки уже полученных гибридных материалов. Например, отжиг в вакууме приводит к образованию гибридных материалов МУНТ/карбиды металлов, отжиг на воздухе при температурах ниже 500 °С приводит к образованию гибридных материалов МУНТ/оксикарбиды металлов, МУНТ/оксиды металлов и, наконец, отжиг при высоких температурах 600÷750 °С приводит к образованию наноструктурированных форм оксидов металлов. В этом случае МУНТ выступают в качестве темплатов для их синтеза. Все эти преимущества и определили направленность нашей работы.

Стратегия развития наших исследований включала в себя решение следующих проблем: разработка оригинального лабораторного технологического оборудования; разработка технологии синтеза выровненных по толщине протяженных макроцилиндров со стенками из радиально ориентированных МУНТ; получение МУНТ в виде порошкового продукта; получение наноструктурированных композитов на основе макроцилиндров, межтрубное пространство которых заполнено металлосодержащей матрицей или полимером; получение наноструктурированных МУНТ-гибридных материалов на основе металлизированных МУНТ; темплатный синтез наноструктурированных оксидов металлов и проведение поисковых работ по практическому применению полученных композитов. В докладе будут отражены все аспекты проведенных нами исследований.

Для получения выровненных по толщине стенок макроцилиндров со стенками из радиально ориентированных МУНТ использовали МОСVD-установку, схема которой приведена на рис. 1. Использовали трубчатый кварцевый реактор проточного типа длиной 600 мм и внутренним диаметром 25 мм с двухступенчатой системой нагревательных печей.



a)

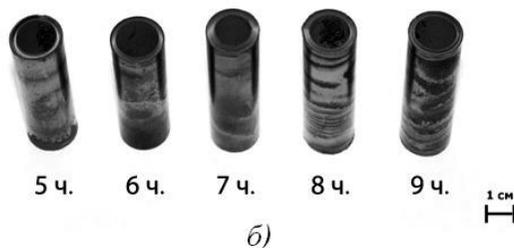
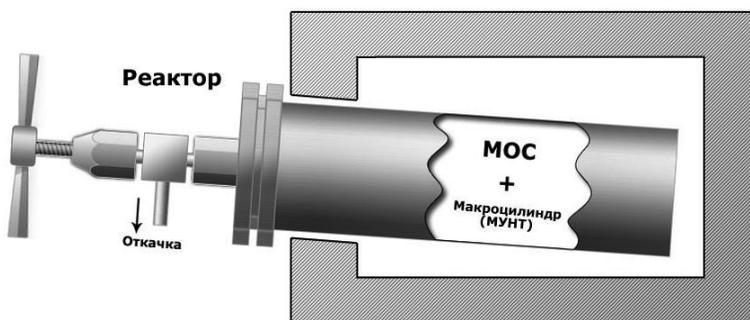


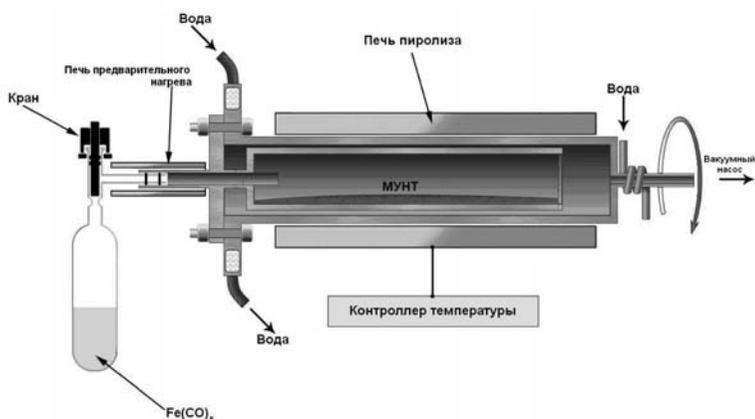
Рис. 1. Схема МOCVD-установки для получения выровненных по толщине стенок макроцилиндров со стенками из радиально ориентированных МУНТ (а). Фотография макроцилиндров со стенками из радиально ориентированных МУНТ (б). Время синтеза 5÷9 ч

Синтез проводили в потоке аргона при атмосферном давлении. Пары толуола, переносимые током аргона, поступали в кварцевый реактор с двухступенчатой системой нагревательных печей. В первой печи испарителя ферроцена, из кварцевой лодочки, нагреваемой до 100 °С, происходит непрерывная возгонка ферроцена. Пары ферроцена совместно с парами толуола током аргона переносятся в горячую зону второй печи, где на вкладышах внутренним диаметром 17 мм при температуре 850 °С происходит пиролиз смеси ферроцена и толуола и рост МУНТ в виде макроцилиндров со стенками из радиально ориентированных МУНТ. На рис. 1б представлены фотографии образцов макроцилиндров, время получения которых варьировалось от 5 до 9 ч. Такие цилиндры в свободном состоянии оказались устойчивыми к различным механическим воздействиям, ими можно было манипулировать, и под действием ультразвуковой обработки они не разрушались. Для получения наноструктурированных композиционных материалов нами была разработана МOCVD-технология осаждения покрытий пиролитического хрома и вольфрама на поверхность МУНТ, которые являлись структурными элементами выровненных по толщине стенок макроцилиндров. Параллельно, с целью получения МУНТ-гибридных материалов проводились исследования и разрабатывались установки и МOCVD-технологии осаждения покрытий пиролитических металлов на поверхность измельченных МУНТ. Схемы МOCVD-установок приведены на рис.2.

Высокотемпературная Нагревательная печь(Разрез)



а)



б)

Рис. 2. Схема МOCVD-установки для осаждения покрытий пиролитического хрома и вольфрама на поверхность выровненных по толщине стенок макроцилиндров со стенками из радиально ориентированных МУНТ (а). Схема МOCVD-установки для осаждения покрытий пиролитического железа на поверхность МУНТ (б)

В качестве прекурсоров для получения металлсодержащих покрытий мы использовали ХОЖ «БАРХОС» (получены гибридные материалы МУНТ/пиролитический хром, МУНТ/ Cr_3C_2 , МУНТ/ Cr_2O_3 , наноструктурированный Cr_2O_3); гексакарбонил вольфрама (гибриды МУНТ/W, МУНТ/ $\beta\text{-WC}_{1-x}$, МУНТ/ WO_3 , наноструктурированный WO_3); гексакарбонил молибдена (гибриды МУНТ/ $\text{MoC}_{0.7}$, МУНТ/ $\text{MoO}_3/\text{MoC}_{1-x}$, наноленты MoO_3), пентакарбонил железа (гибриды МУНТ/ $\alpha\text{-Fe}$, МУНТ/ $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{Fe}_3\text{O}_4$ и наноструктурированный Fe_2O_3); три-изобутилалюминий (гибриды МУНТ/пиролитический алюминий).

Например, осаждение покрытий пиролитического хрома на поверхность МУНТ, составляющих стенки макроцилиндра, проводилось в статическом режиме на установке, представленной на рис. 2а.

Регулируя условия осаждения покрытия можно было получать как индивидуальные МУНТ с покрытием, так и монолитные металлсодержащие матричные структуры, в которых ориентированные МУНТ находятся в качестве наполнителя. Из композитов были выделены единичные МУНТ с покрытием пиролитического хрома, представляющие определенный интерес для создания различных наноструктур на их основе, например, кантиллеров зондовых микроскопов, чувствительным элементом которых могла бы стать многостенная углеродная нанотрубка с инкапсулированной ферромагнитной частицей (рис. 3).

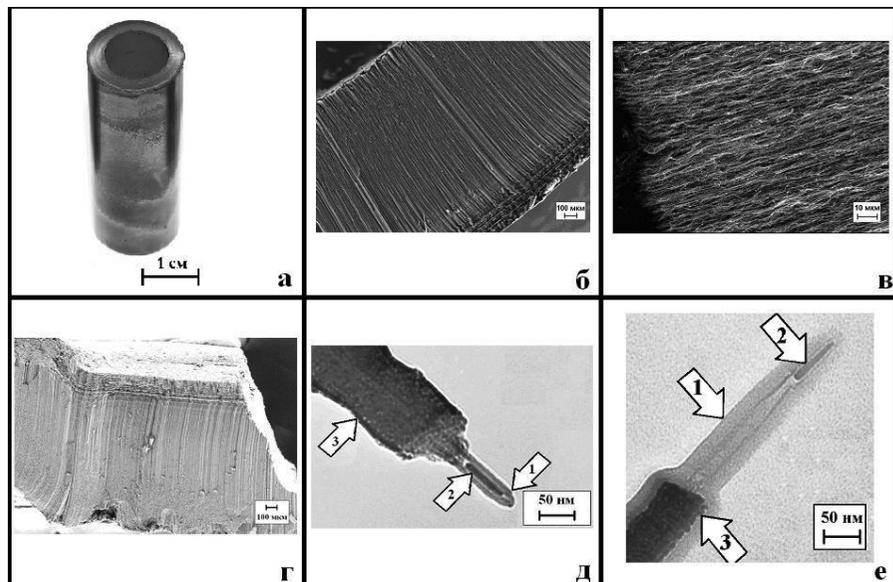


Рис. 3. Фотография выделенного макроцилиндра со стенками из радиально ориентированных МУНТ (а); РЭМ микрофотографии торца стенки макроцилиндра, сделанные с различным увеличением (б, в); РЭМ микрофотография композита МУНТ/пиролитический хром (г); ПЭМ микрофотографии единичных МУНТ с покрытием пиролитического хрома (д, е): 1 – МУНТ; 2 – магнитная частица α -Fe; 3 – покрытие пиролитического хрома

Макроцилиндр привлекателен тем, что по существу представляет простейшее из устройств, которое удастся создать исключительно за счет процессов самоорганизации МУНТ в процессе их роста на цилиндрической кварцевой подложке. Практически без дополнительной обработки он может быть использован как фильтрующий элемент (фильтрация через межтрубное пространство). В случае заполнения межтрубного пространства полимером или металлом и вскрытии концов нанотрубок можно осуществлять фильтрацию через их внутренние каналы. В ходе проведенных исследований нами было показано, что структура макроцилиндра имеет сложное строение, обусловленное различными режимами осаждения МУНТ в процессе роста макроцилиндра. По результатам исследований выделено четыре области (рис. 4), в которых наблюдаются отличия в строении макроцилиндра: 1 – область, непосредственно

прилегающая к кварцевой подложке (область хаотичного роста МУНТ), 2 – область волнистых прядей, 3 – область преимущественного роста радиально ориентированных МУНТ и 4 – внутренняя поверхность макроцилиндра сформированная концами МУНТ собранными в пучки.

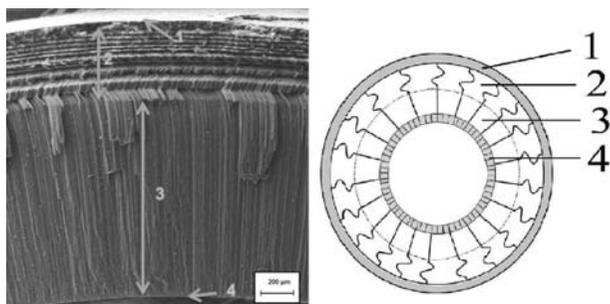


Рис. 4. РЭМ микрофотография и схема строения торца макроцилиндра с приведенными на них обозначениями зон

Для практического применения наибольший интерес представляет зона 3, где наблюдается преимущественно ориентированный рост МУНТ. Для того чтобы отделить зону 3 макроцилиндра от остальных необходимо заполнить межтрубное пространство либо металлсодержащей матрицей, либо полимерной матрицей, что также является сложной задачей. Совместно с Нижегородским филиалом Института машиноведения им. А.А.Благонравова РАН были проведены работы по созданию композиционных наноструктурированных матриц, состоящих из инертного полимера и сквозных ориентированных МУНТ, через внутренние каналы которых можно осуществлять контролируемый перенос воды. Для заполнения свободного пространства между нанотрубками в заготовках, последние пропитывались при комнатной температуре жидким метакрилатным полимером, обладающим высокой проникающей способностью, который далее подвергался термополимеризации. Вскрытие торцов нанотрубок производилось с помощью импульсного гранатового лазера. Оказалось, что процесс протекания воды через такую мембрану имеет сложную физико-химическую природу: скорость протока имеет аномально высокие значения, зависит от величины электрохимического потенциала матрицы. Совместно с ОАО «Репер-НН» г. Нижний Новгород проводятся работы по исследованию процессов заполнения межтрубного пространства в макроцилиндре с использованием в качестве исходного мономера олигокарбоната метакрилата. На рис. 5 приведены РЭМ микрофотографии сколов торца композитного материала, в виде ориентированных МУНТ, межтрубное пространство которого заполнено полимером. Проведенные исследования показали, что сквозных отверстий через объем композита не наблюдается, но все же наблюдаются остаточные полости, что хорошо видно на рис. 5, которые имеют локальный характер.

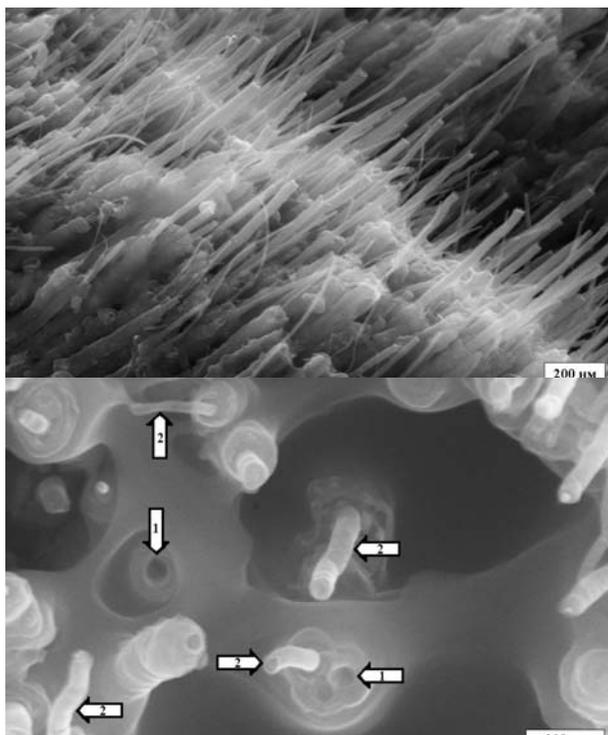


Рис. 5. РЭМ микрофотографии сколов торца композитного материала, в виде ориентированных МУНТ, межтрубное пространство которого заполнено полимером: 1 – отверстие, образованное в композите после удаления нанотрубки; 2 – участок оголенной МУНТ после её выдергивания в результате разлома композита

Еще одним интересным и перспективным направлением работы является получение МУНТ-гибридных материалов на основе металлизированных порошков МУНТ. Для получения МУНТ-гибридных материалов на основе измельченных МУНТ, мы использовали продукт дробления макроцилиндров в кофемолке. В этом случае мы получали МУНТ в виде порошка. И в дальнейшем проводили осаждение покрытий на установке, представленной на рис. 2б. Конфигурации установок отличались схемой испарителя МОС. Особенностью метода осаждения покрытий, например, α -Fe в динамических условиях является то, что осаждение проходит при низкой (150 °С) температуре, пары пентакарбонила железа непрерывно подаются в зону пиролиза, а продукты распада МОС непрерывно удаляются из зоны реакции с помощью вакуумного насоса и конденсируются в ловушке, охлаждаемой жидким азотом. Изменяя условия осаждения покрытия (температуру испарителя МОС, время осаждения) были получены образцы МУНТ-гибридных материалов с различной толщиной покрытия α -Fe. На рис. 6 приведены РЭМ микрофотографии образцов гибридного материала МУНТ/ α -Fe. Из микрофотографий, представленных на рис. 6 видно, что осаждение покрытия α -Fe происходит практически на поверхности всех

МУНТ, покрытие сплошное и имеет ярко выраженную рельефную поверхность, очевидно состоящую из сросшихся кристаллитов α -Fe, что подтверждается данными рентгенофазового анализа. При отжиге образцов в течение 1 ч при температуре 300 °С наблюдается уменьшение содержания фазы α -Fe в покрытии и образование гибридного материала МУНТ/ $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{Fe}_3\text{O}_4$. При отжиге образцов в течение 1 ч при температуре 600 °С происходит образование гибридного материала МУНТ/ Fe_2O_3 , что также было доказано РЭМ микроскопией и рентгенографическим методом.

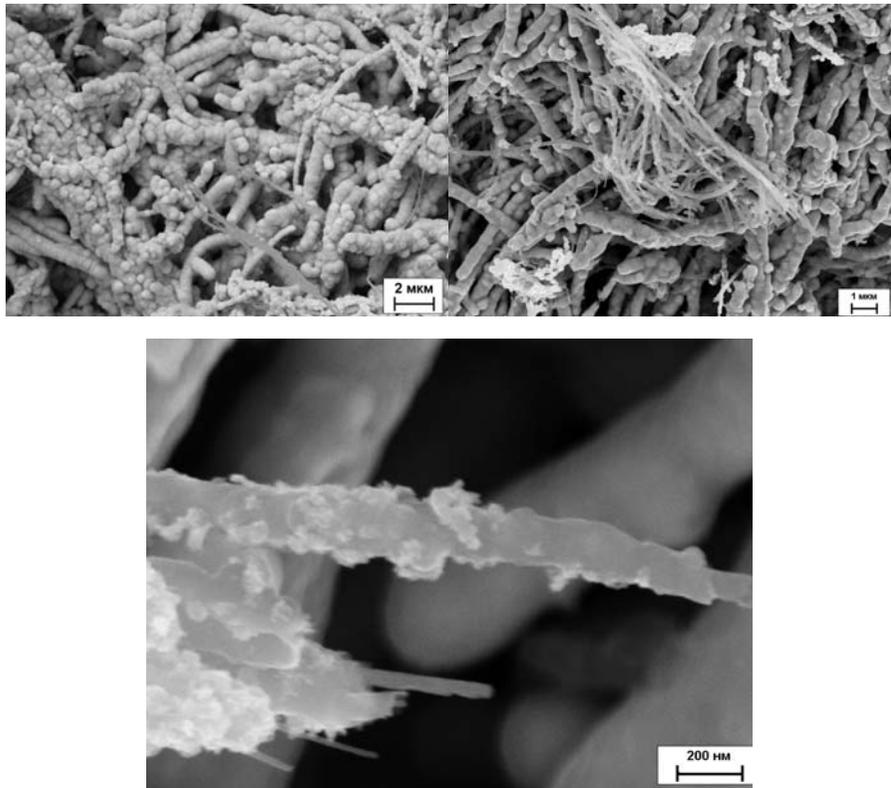
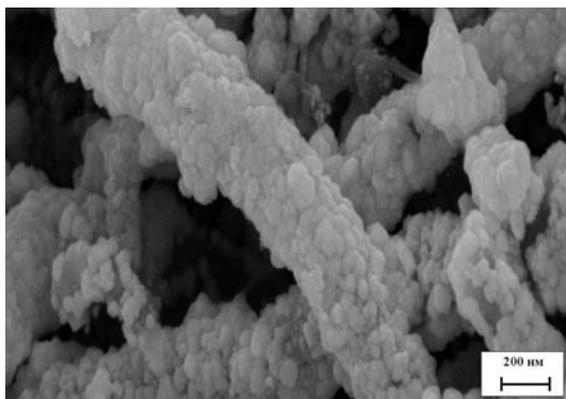
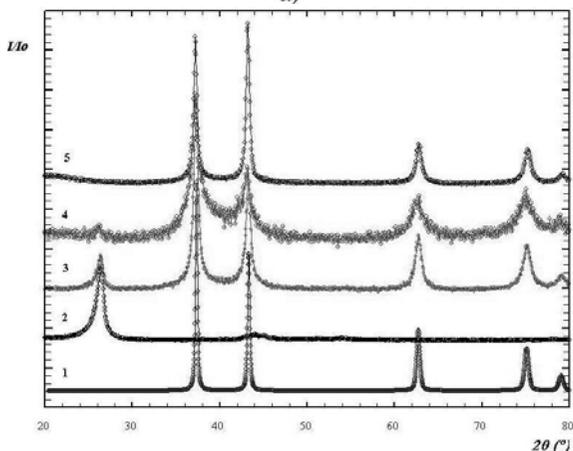


Рис. 6. РЭМ микрофотографии образцов МУНТ/ α -Fe

Для получения гибридного материала на основе МУНТ с покрытием карбида вольфрама мы использовали гексакарбонил вольфрама. Температура осаждения покрытия не превышала 240 °С. На рис. 7а приведена РЭМ микрофотография образца гибридного материала МУНТ/WC. Было показано, что осаждение покрытия происходит на поверхности практически всех МУНТ, покрытие сплошное и имеет ярко выраженную рельефную поверхность, очевидно состоящую из сросшихся кристаллитов карбида вольфрама, что подтверждается данными рентгенофазового анализа. На рис. 7б приведены дифрактограммы образцов гибридных материалов МУНТ/WC.



a)



б)

Рис. 7. РЭМ микрофотография образца гибридного материала МУНТ/WC (а). Дифрактограммы образцов гибридных материалов МУНТ/WC (б), полученных при пиролизе $W(CO)_6$ на поверхности измельченных МУНТ при температуре 250 °С: 1 – теоретическая дифрактограмма кубического карбида вольфрама; 2 – дифрактограмма исходных МУНТ; 3, 4 – дифрактограммы образцов МУНТ/WC с различной толщиной покрытия; 5 – дифрактограмма образца покрытия карбида вольфрама взятого со стенок реактора

Очевидно, что материал покрытия на образцах идентичен по фазовому составу, но разной дисперсности, ~20 нм у образца на рис. 7б(3) и ~10 нм у образца на рис. 7б(4). Причём, форма пиков (острая вершина и широкое основание) говорит о большом разбросе кристаллитов по размерам, скорее всего, по толщине покрытия. Само вещество покрытия можно идентифицировать как кубическую фазу карбида вольфрама β -WC_{1-x} (20-1316 ASTM, Fm3m, $a = 4,248 \text{ \AA}$) с ещё большим дефицитом по углероду ($a = 4,1896 \text{ \AA}$).

Нами также была разработана MOCVD технология осаждения на поверхность МУНТ покрытий пиролитического алюминия. Были получены новые гибридные

материалы МУНТ/пиролитический алюминий. В качестве прекурсора использовали триизобутилалюминий. На рис. 8 приведены РЭМ микрофотографии образцов композитов МУНТ/пиролитический алюминий. Было показано, что при осаждении покрытия алюминия на поверхности МУНТ происходит формирование отдельно расположенных наночастиц алюминия, образование сплошных покрытий мы не наблюдали.

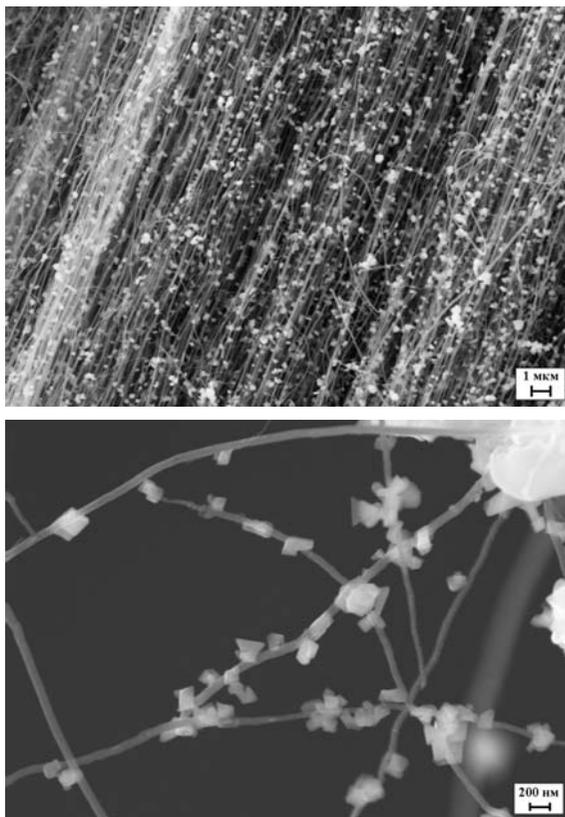


Рис. 8. РЭМ микрофотографии гибридных материалов МУНТ/пиролитический алюминий

Новые МУНТ-гибридные материалы перспективны для получения новых объёмно-упрочнённых композитов на основе полимерных и металлических матриц и сплавов, а также для создания новых каталитических и сенсорных устройств.

Работа выполнялась при финансовой поддержке программ фундаментальных исследований Президиума РАН N.22, № 24 и ГК № П-337.

ЛИТЕРАТУРА

1. **Eder D.** // Chemical Reviews. 2010. V.110. № 3. P. 1348–1385.

ВЛИЯНИЕ НАНОФРАГМЕНТИРОВАНИЯ И МОДИФИКАЦИИ ФУЛЛЕРЕНОМ ГЕРМАНИЯ НА ТРАНСПОРТНЫЕ СВОЙСТВА НАНОКОМПОЗИТА Ge-C₆₀

Овсянников Д.А.^{1,2}, Попов М.Ю.², Буга С.Г.², Аксененков В.В.²,

Кириченко А.Н.²,

Ломакин Р.Л.², Тарелкин С.А.^{1,2}, Татьяна Е.В.², Бланк В.Д.²

¹ФГАОУ ВПО «Московский физико-технический институт»

(государственный университет), г. Долгопрудный, Россия;

²ФГБНУ «Технологический институт сверхтвердых и новых углеродных

материалов», г. Троицк, Россия;

e-mail: dioptriy@gmail.com

Одной из перспективных методик улучшения термоэлектрических свойств материалов – является создание наноструктурированного композита образованного нанокристаллами термоэлектрика, покрытых слоями молекул C₆₀. В этой работе было исследовано влияние размерного эффекта и влияние фуллера на транспортные свойства наноструктурированного германия.

В данной работе, для получения наноразмерных структур использовался метод механической активации: исходный низколегированный высокоомный германий был размолот в планетарной мельнице с добавлением фуллера различной концентрации. Полученный порошок спрессовывался в таблетку и спекался при температуре 500÷600 °С. Таким образом, были получены образцы наноструктурированного германия и наноконпозитов, состоящих из наночастиц Ge, покрытых слоями молекул фуллера C₆₀, либо наноуглерода, образовавшегося из молекул C₆₀ в результате последующей высокотемпературной обработки. Присутствие фуллера C₆₀ в наноконпозите препятствует перекристаллизации образцов процессе спекания, что наблюдалось ранее в работах [1–3]. Также, добавление фуллера обеспечивает эффект блокирования фононов, тем самым уменьшая теплопроводность материала [3–5]. Структура полученных наноконпозитных материалов была исследована методами спектроскопии КРС, просвечивающей электронной микроскопии и рентгеновской дифракции.

В полученных наноконпозитах фуллерен сохраняется, что подтверждается исследованием спектров комбинационного рассеяния света, рис. 1.

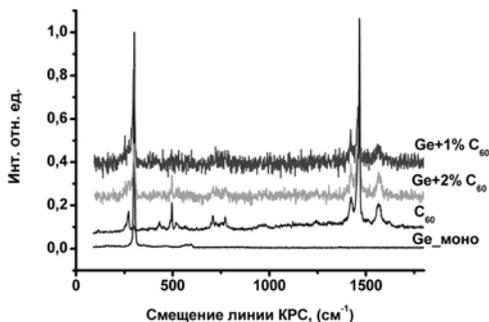


Рис. 1. Спектр КРС (длина возбуждающей линии лазера 514,5 нм) образцов монокристалла германия и нанофрагментированных образцов Ge с различными весовыми концентрациями C₆₀. Для сравнения представлен спектр фуллера C₆₀

На основании обработки данных рентгеновской дифракции был определен средний размер нанокристаллитов германия после обработки с C_{60} , который составлял $13 \div 15$ нм. Средний размер нанокристаллитов в спеченных образцах зависел от концентрации фуллерена (которая варьировалась от 0 до 9 объемных) и температуры спекания. Этот размер изменялся от 17 нм до 100 нм. На дифрактограммах наблюдаются линии германия с алмазной кристаллической решеткой, линии других кристаллических фаз германия отсутствовали, также отсутствовали линии кристаллических фаз фуллерена. Средний размер нанокристаллитов, полученный из обработки данных рентгеновской дифракции, согласуется с данными просвечивающей электронной микроскопии. При высокотемпературном отжиге молекулы фуллерена разрушаются. Тем не менее, эффект подавления рекристаллизации германия сохраняется.

В результате исследования электрической проводимости и эффекта Холла было обнаружено значительное увеличение электрической проводимости в поликристаллическом образце по сравнению с исходным легированным кристаллом германия, более чем на порядок.

Исходный монокристаллический Германий имел электронный тип проводимости с концентрацией носителей зарядов 10^{14} см⁻³. После наноструктурирования образцы меняли тип проводимости с электронной на дырочный с концентрацией носителей заряда до 10^{18} см⁻³. Изменение концентрации носителей заряда приводит к существенному изменению проводимости. Так, сопротивление исходного германия 11 Ом · см, а в наноструктурированных образцах $0,1 \div 1$ Ом · см в зависимости от среднего размера нанокристаллита. Полученные зависимости концентрации носителей заряда и проводимости от среднего размера кристаллита могут быть проявлением: как наличием неравновесных дефектных вакансий на границах зерен нанокристаллов [6–8], так и квантово-размерным эффектом [9–11].

Аналогичный эффект наблюдался в работах [12], при радиационном облучении быстрыми нейтронами в кристаллической решетке образовывались радиационные дефекты, что приводило к увеличению концентрации свободных носителей зарядов и проводимости [13]. Похожие эксперименты проводились также и с другими полупроводниками [13–16]. Так как радиационные дефекты являются дефектами структуры полупроводникового материала, то можно предположить, что данный механизм легирования является схожим с нашими экспериментами, то есть изменение концентрации носителей заряда и типа проводимости в образцах наноструктурированного германия является следствием наличия неравновесных дефектных вакансий на границах зерен нанокристаллов [17]. На границах зерен могут присутствовать вакансии и межузельные атомы [17]. Наличие дефектов приводит к смещению уровня Ферми $-E_f$ в сторону E_{fs} – энергии Ферми стабилизации, что приводит к увеличению концентрации носителей [18–20]. Также возможен и квантово-размерный эффект увеличения плотности состояний в валентной зоне, описанный в работах [9–11]. В данных работах проводились измерения эффекта Холла на гомозипитаксиальных пленках, при исследовании которых были получены осцилляционные зависимости концентрации носителей зарядов, подвижности и проводимости от толщины пленки. Период размерных осцилляций составлял $50 \div 100$ нм. Немонотонные зависимости проводимости и Холловской подвижности от размеров нанокристаллов, наблюдаемые нами (рис. 2), могут также быть проявлением квантово-размерных эффектов электрической проводимости.

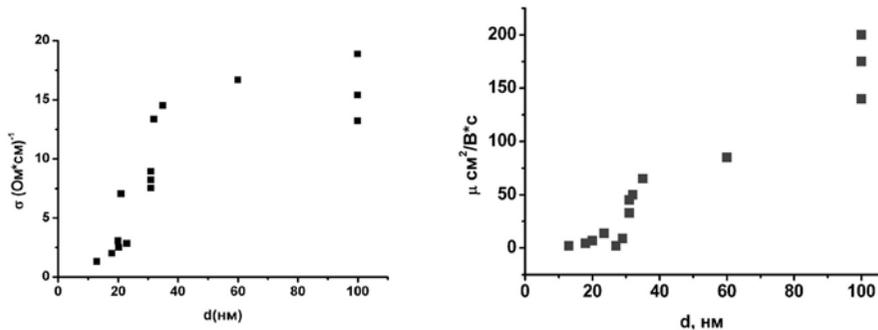


Рис. 2. Зависимость удельной электрической проводимости и Холловской подвижности носителей заряда от среднего размера кристаллита

Таким образом, наблюдаемые зависимости концентрации носителей заряда, Холловской подвижности и проводимости от среднего размера нанокристаллов в полученных образцах могут быть проявлением обоих отмеченных эффектов: как наличием неравновесных дефектных вакансий на границах зерен нанокристаллов [18–20], что приводит к общей тенденции роста концентрации носителей заряда, так и квантово-размерным эффектом, проявляющемся в немонотонной зависимости электрической проводимости и подвижности от размера нанокристаллов.

Работа проводилась при финансовой поддержке Министерства образования и науки Российской Федерации ГК № 16.522.11.7014, ГК № 16.523.11.3002, ГК № 02.740.11.0792.

ЛИТЕРАТУРА

1. Medvedev V.V., Popov M.Y., Mavrin B.N. et al. // Applied Physics A. 2011. V. 105. № 1. P. 45–48 (doi: 10.1007/s00339-011-6544-4).
2. Popov M., Medvedev V., Blank V. et al. // Journal Applied Physics. 2010. V. 108. P. 094317.
3. Popov M., Buga S., Vysikaylo Ph. et al. // Phys. Status Solidi A. 2011. V. 208. № 12. P. 2783–2789.
4. Kim W., Zide J., Gossard A. et al. // Phys. Rev. Lett. 2006. V. 96. P. 045901.
5. Venkatasubramanian R., Siivola E., Colpitts T., O'Quinn B. // Nature. 2001. V. 413. P. 597.
6. Khanal D.R., Joanne W.L., Walukiewicz W., Wu J. // Nano Letters. 2007. V. 7. № 5. P. 1186–1190.
7. Walukiewicz W. // Appl. Phys. Lett. 1989. V. 54. № 21. P. 2094–2096.
8. Walukiewicz W. // Physica B. 2001. V. 302–303. P. 123–124.
9. Rogacheva E.I., Nashchekina O.N., Grigorov S.N. et al. // Nanotechnology. 2002. V. 13. P. 1–7.
10. Rogacheva E.I., Nashchekina O.N., Tavrina T.V. et al. // Physica E. 2003. V. 17. P. 313–315.
11. Rogacheva E.I., Tavrina T.V., Nashchekina O.N. et al. // App. Phys. Lett. 2002. V. 80. № 15. P. 2690–2692.
12. Ermolaev O.P., Mickulchik T.Y. // Preference 3-d International Conference «Interaction of Radiation with Solids». October 6–8. Minsk, Belarus. 1999. P. 103–104.
13. Брудный В.Н. // Вестник ТГУ. 2005. Т. 285. С. 97–102.
14. Брудный В.Н., Колин Н.Г., Смирнов Л.С. // Физика и техника полупроводников. 2007. Т. 41. № 9. С. 1031–1040.
15. Винецкий В.Л., Смирнов Л.С. // ФТП. 1971. Т. 5. № 1. С. 176.
16. Козлов В.А., Козловский В.В. // Физика и техника полупроводников. 2001. Т. 35. № 7. С. 769–795.
17. Валиев Р.З., Александров И.В. Объемные наноструктурные металлические материалы: получение, структура и свойства. М.: ИКЦ «Академкнига». 2007.
18. Khanal D.R., Joanne W.L., Walukiewicz W., Wu J. // Nano Letters. 2007. V. 7. № 5. P. 1186–1190.
19. Walukiewicz W. // Appl. Phys. Lett. 1989. V. 54. № 21. P. 2094–2096.
20. Walukiewicz W. // Physica B: Condensed Matter. 2001. V. 302–303. P. 123–124.

ИССЛЕДОВАНИЕ МОРФОЛОГИИ НИКЕЛЕВОГО ПОКРЫТИЯ НА ПОЛИКРИСТАЛЛИЧЕСКИХ СВЕРХТВЕРДЫХ МАТЕРИАЛАХ

Островец А.П., Полушин Н.И., Ермилов А.Г.

ФГОУ ВПО «Национальный исследовательский технологический университет «МИСиС», Лаборатория сверхтвердых материалов (НИЛ СТМ),
г. Москва, Россия;
e-mail: andreyfh@yandex.ru

При применении поликристаллических сверхтвердых материалов (алмаз, плотные модификации нитрида бора) в режущем инструменте используется пайка на стальной или твердосплавный корпус, для чего необходима металлизация их поверхности. В случае электропроводных поликристаллов (АСПК, СКМ и др.) для металлизации возможно использовать гальванический метод. Для неэлектропроводных поликристаллов использование гальванического метода невозможно.

В данной работе рассматривается возможность формирования никелевого покрытия на всех видах поликристаллов СТМ. В качестве метода формирования покрытия выбран, разработанный в НИТУ «МИСиС», процесс формирования карбонильных покрытий, получаемых в условиях термоциклирования подложки. Проведенный морфологический анализ и микроанализ полученных материалов показывает возможность заполнения всех макродефектов подложки материалом покрытия, что говорит о формировании «корневой системы», предполагающей повышенную адгезию покрытия к подложке.

ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОЕ ДИСПЕРГИРОВАНИЕ

Пак Д.Ю., Захаров В.Д., Ваганов В.Е., Шапранов В.В.

ФГБОУ ВПО «Владимирский государственный университет
им. А.Г. и Н.Г. Столетовых», г. Владимир, Россия,
e-mail: dpak1992@mail.ru, vaganovv@bossmail.ru

Графен – фрагмент одноатомной плоскости sp^2 координированного углерода, представляющий собой одномерную графитовую плоскость. На сегодняшний день существует много способов его получения, однако до сих пор сколько-нибудь качественные образцы однослойного графена удаётся получать только методом, далеким от возможностей массового применения [1]. Механический метод дает образцы наивысшего качества, но трудоемок и выход графена невысок, при выращивании на подложке трудность состоит в контроле роста единичного слоя, а процесс органического синтеза затрудняется с увеличением числа циклов и побочными реакциями. В связи с этим, актуальна разработка новых методов, позволяющих контролировать свойства графена на этапе его получения.

В данной работе разрабатывался электрохимический способ получения графена в процессе электролиза в растворах NaCl, HCl, CH_3COOH , Na_2SO_4 , $NaNO_3$ и катализаторов Mn^{+7} , Co^{+3} , Cr^{+6} H_2O_2 . В качестве анода использовался графитовый, платиновый электроды. Характерный размер чешуек был определен с помощью РЭМ и составил от 0,3 до 20 мкм.

Суспензия изучалась методами растровой и просвечивающей электронной микроскопии, а так же спектроскопией комбинационного рассеивания света (рис.).

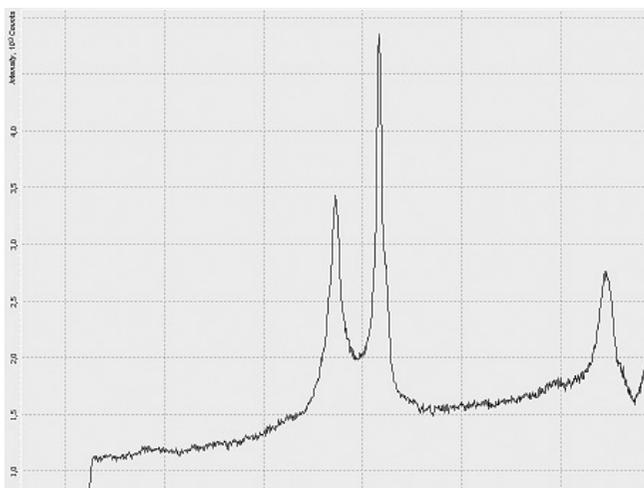


Рис. Спектр КРС образца ОГ-0

Известно, что наиболее информативным при анализе количества слоев графеноподобных кластеров является спектр комбинационного рассеяния второго порядка вблизи 2670 см^{-1} [2]. В этой же работе [2] приведены спектры образцов с различным количеством углеродных слоев. Положение и профиль соответствующей линии в спектре исследуемого материала соответствует спектру 1-2-слойного графена.

Принятый способ оценки латеральных размеров графенов основывается на работе [3]. Способ основывался на интерпретации линии в области 1350 см^{-1} , как принадлежащей дефектам на краях участков идеальных углеродных плоскостей. В некоторых последующих работах другими авторами были предложены эмпирические численные уточнения к методу в [3], которые в нашем случае избыточны. Мы используем подход работы [2] и будем считать, что линия 1331 см^{-1} в нашем случае также связана с дефектными для графитовых слоев атомами углерода в sp^3 -координирдинации. Согласно [4] отношение интенсивностей линий в спектре графита равен 0,3, а в нашем случае (рис.) равным 0,6. Увеличение этого параметра, а также рост полуширины линий D (80 см^{-1}) и G (40 см^{-1}) указывает на аморфизацию образца ЭГ-0.

Наличие в спектре (рис.) линии 2670 см^{-1} говорит о наличии графена, а его конфигурация соответствует спектру (d) из работы [2].

Результаты исследования показывают, что методика электрохимического воздействия приводит к появлению дисперсной фракции графеноподобных кластеро-чешуек со средней толщиной порядка 1–2 углеродных слоёв [3].

ЛИТЕРАТУРА

1. **Gaim A.K., Novoselov K.S.** // Nature Materials. 2007. V. 6. P. 183.
2. **Alanyalioglu M., Segura J.J., Oró-Solè J., Casañ-Pastor N.** // Carbon. 2012. V. 50. № 1. P. 142–152.
3. **Ferrari A.C., Meyer J.C., Scardaci V. et al.** // Phys. Rev. Lett. 2006. V. 97. P. 187401.
4. **Наседкин Д.Б., Бабич И.В., Плюто Ю.В.** Изучение наноблоков графеновых слоёв в терморасширенном графите // Тез. докл. II Межд. научн. конф. «Наноструктурные материалы – 2010: Беларусь, Россия, Украина». Киев. 19-22 октября 2010 г. 501 с.

РАЗРАБОТКА МАТЕРИАЛА ДЛЯ КОНТАКТНЫХ КОЛЕЦ ВЫСОКОСКОРОСТНЫХ ТУРБОГЕНЕРАТОРОВ

Пак Мун, Ли Зин Эн

Институт Графита, г. Пхеньян, КНДР,

e-mail: kkg612@star-co.net.kp

В настоящее время мощность генератора переменного тока ТЭС постепенно повышается, вследствие этого количество параллельно соединенных щёток на контактных кольцах также постепенно возрастает, поэтому равномерное токораспределение в щётках становится решающим фактором, который гарантирует стабильность работы генератора переменного тока.

Другой фактор, влияющий на стабильность генератора переменного тока, является перегрев, который не имеет отношения к токораспределению.

В статье изложена разработка нового материала HG11 для изготовления щёток, характеризующегося более равномерным распределением тока, по сравнению с материалом 634, разработанным в НЕС, США, за счет ноу-хау в технологическом процессе изготовления.

Из статьи видно, что важнейшим фактором для более равномерного токораспределения является воздушная пропускаемость материала.

ОСНОВНЫЕ ЗАДАЧИ ИССЛЕДОВАНИЙ И ИХ РЕШЕНИЯ

Токораспределение

Мы экспериментировали используя различные факторы, которые могут влиять на токораспределение в щётках. За последнее время опубликованы масса статей, в которых исследованы факторы, влияющие на токораспределение в щётках. Точка зрения на причины неравномерного токораспределения в щётках сводится к следующим:

1. Механические:

- механическая эксцентricность и вибрация контактного кольца;
- низкое качество щёткодержателя, большие зазоры между щёткой и щёткодержателем;
- щётка зажималась щёткодержателем слишком туго;
- неравномерное давление пружины напротив щётки.

2. Электрические:

- неоднородное пятно на контактном кольце приводят к непостоянному контактному сопротивлению.

3. Гидромеханические:

- высоко давление воздуха, возникающее между щёткой и контактным кольцом.

Учитывая все вышеуказанное, мы признали то, что материал и щётка должны быть разработаны с учетом следующих проблем:

1. Должна сохраняться механическая прочность, несмотря на существование механической эксцентricности и вибрации контактного кольца;
2. Подходящие и однородные пятна должны быть сформированы на контактном кольце;

3. Необходимо устранить воздушное давление, возникающее между щёткой и контактным кольцом.

Технические решения:

1. Решение для устранения механических причин.

Для обеспечения устойчивого контакта между щёткой и контактным кольцом, материал сам по себе должен поглощать механическую вибрацию, возникающую при существовании механической эксцентricности и вибрации контактного кольца. Для этого нужно уменьшить динамическую инерционную энергию материала до минимума.

Итак, материал должен иметь минимум кажущейся плотности и модуль упругости. Но слишком уменьшенные кажущаяся плотность и прочность на изгиб (модуль упругости) затрудняют механическую обработку и благоприятное обслуживание щёток. Поэтому мы ограничивали пределы величины кажущейся плотности с 1,18 г/см³ по 1,28 г/см³ и прочности на изгиб с 4 МПа по 8 МПа. Через эксперименты мы нашли то, что модуль упругости при изгибе имеет тесную связь с прочностью на изгиб в разработанной марке материала. Следовательно, если ограничивать прочность на изгиб максимумом до 8 МПа, то модуль упругости будет лимитироваться проектированным уровнем. На рис. 1 показана прочность на изгиб и модуль упругости при изгибе.

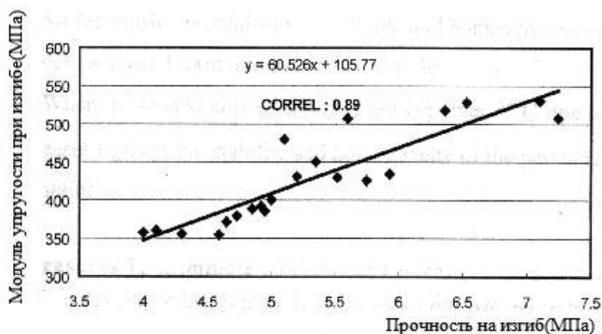


Рис. 1. Прочность на изгиб и модуль упругости при изгибе

2. Решение для устранения электрических причин.

Для формирования подходящего и однородного пятна на контактном кольце должны регулировать количество и состав золы в материале.

Мы ограничивали общее количество золы 0,9 % и в особенности сохраняли состав золы и шлифовальный компонент. В результате щётка формировала надёжное и однородное пятно на «-» полюсе, и тонкое однородное пятно на «+» полюсе контактного кольца, и сформированное пятно не менялось с течением времени.

Когда температура контактного кольца повышалась выше 85 °С, то пятно быстро возрастало, но стабильность и однородность пятна сохранялись.

3. Решение для устранения гидромеханических причин.

Когда работает генератор, между щётками и контактным кольцом всегда возникает воздушное давление. В общем, чем выше окружная скорость контактного кольца, тем больше воздушное давление между щёткой и контактным кольцом.

В настоящее время мощность генератора переменного тока ТЭС постепенно повышается, вследствие этого окружная скорость контактного кольца также

повышается, и из-за этого проблема устранения воздушного давления становится ещё более серьёзной.

Для устранения воздушного давления, возникающего между щёткой и контактным кольцом, нужно разрабатывать такой материал, внутри которого формировались бы многочисленные микронные каналы, через которые мог проходить воздух как можно быстрее. За счет ноу-хау формирование микронных каналов в предложенном технологическом процессе изготовления, мы разработали материал, открытая пористость и воздушная пропускаемость которого больше чем 40 % и 10 см²/с, соответственно. Таким образом воздушное давление между щёткой и контактным кольцом успешно устранялось.

Устранение перегрева

Тепловая энергия, которая нагревает щётки, составляется из механической и электрической:

$$W = W_M + W_{\text{э}} \quad (1)$$

где W – общая энергия, которая нагревает щётки и контактное кольцо;

W_M – механическая энергия;

$W_{\text{э}}$ – электрическая энергия;

$$W_M = 9,8 \mu S_b P v \quad (2)$$

где μ – коэффициент трения;

S_b – контактная площадь между щёткой и контактным кольцом (см²);

P – нажатое давление пружины на щётку (кг/см²);

v – окружная скорость (м/с);

$$W_{\text{э}} = S_b i v_c \quad (3)$$

где i – плотность тока (А/см²);

v_c – переходное падение напряжения (в).

Для предотвращения перегрева щёток нужно прежде всего понижать μ и v_c , но одновременное понижение этих обеих величин не возможно, потому что понижение μ приведет к повышению v_c , а повышение μ приведет к понижению v_c .

v_c зависит в основном от толщины пятна и для уменьшения толщины пятна нужно повышать μ . В мощных генераторах с высокой окружной скоростью W_M больше чем $W_{\text{э}}$. Поэтому самая эффективная мера для уменьшения W – понижение μ . Однородные и стабильные пятна, сформированные соответственно на контактном кольце, приводят к понижению μ .

Итак, для предотвращения перегрева щёток нужно прежде всего понижать μ и одновременно с этим сохранять однородные и стабильные пятна на контактном кольце.

Как выше отмечено, регулирование количества и шлифовальных компонентов золы материала является самой эффективной мерой во избежание перегрева щёток.

СРАВНЕНИЕ МАТЕРИАЛА HG11 С МАТЕРИАЛОМ 634

Техническая характеристика

1. Техническая характеристика материала 634.

Ниже приведены технические характеристики материала 634, которые публиковались в каталогах National Electrical Carbon Co. (США), Toyo Carbon (Япония) и в китайских изданиях (табл. 1).

Таблица 1

Техническая характеристика материала 634				
Характеристика	NEC	TOYO	Китай 1	Китай 2
Кажущаяся плотность (г/см ³)	1,28	1,2	1,19	1,25
Истинная плотность (г/см ³)	–	–	2,29	–
Удельное электрическое сопротивление (Ом · мм ² /м)	17,8	25	25	20,8
Прочность на изгиб (МПа)	5,3	4	7,7	–
Твёрдость (по Шору)	20	16	16	–
Зола (%)	–	–	1,97	–
Общая пористость (%)	–	–	46	41,1
Открытая пористость (%)	–	–	39	–
Переходное падение напряжения (В)	>2,5	1÷2	1,6	1,81÷3,0
Коэффициент трения	0,2÷0,29	>0,25	0,15÷0,2	0,25

2. Техническая характеристика материалов 634 и HG11 (измерена в Институте Графита, КНДР) (табл. 2).

Таблица 2

Техническая характеристика материалов 634 и HG11

Характеристика	Материал	
	634	HG11
Кажущаяся плотность (г/см ³)	1,28	1,23
Истинная плотность (г/см ³)	2,29	2,18
Удельное электрическое сопротивление (Ом · мм ² /м)	23,3	20,4
Прочность на изгиб (МПа)	5,49	5,3
Твёрдость (по Шору)	16	16
Модуль упругости при изгибе (МПа)	569,5	427,9
Модуль упругости при сжатии (МПа)	1784,1	896,3
Зола (%)	1,6	0,8
Общая пористость (%)	44,1	43,6
Открытая пористость (%)	39	43
Переходное падение напряжения (В)	2,5÷3,1	2,5÷3,3
Коэффициент трения	0,18÷0,22	0,14÷0,20
Износ (мм/100 ч):		
«+» полюс	1,25	1,22
«-» полюс	1,56	0,65
Пятно (формирование)	уменьшительное	нормальное

3. Воздушная пропускаемость материалов 634 и HG11 (по DIN 51935 измерена в Институте Графита, КНДР) (табл. 3).

Таблица 3

Воздушная пропускаемость материалов 634 и HG11

Марка	Образец	Открытая пористость (%)	Направление испытаний	Пропускаемость (см ² /с)		K _П /K _В
				значение	среднее	
HG11	1	42,5	П	5,66	11,68	0,32
			В	17,70		
	2	42,1	П	5,73	8,73	0,49
			В	11,74		
	3	42,3	П	5,72	10,69	0,36
			В	15,66		
	Среднее	42,3	П	5,70	10,35	0,38
			В	15,0		
634	1	39,1	П	1,59	2,52	0,46
			В	3,46		
	2	38,9	П	1,26	1,86	0,51
			В	2,47		
	3	39,0	П	1,45	2,21	0,49
			В	2,97		
	Среднее	39,0	П	1,43	2,20	0,48
			В	2,97		

Примечание: П – направление пресса; В – вертикальное направление на направление пресса.

4. Пористая структура и порообъёмная кумулятивная кривая материалов 634 и HG11 (измерены в Институте Графита, КНДР).

На рис. 2 и 3 показано, хотя общие пористости материалов 634 и HG11 почти одинаковы, но пористая структура обоих материалов совсем различна.

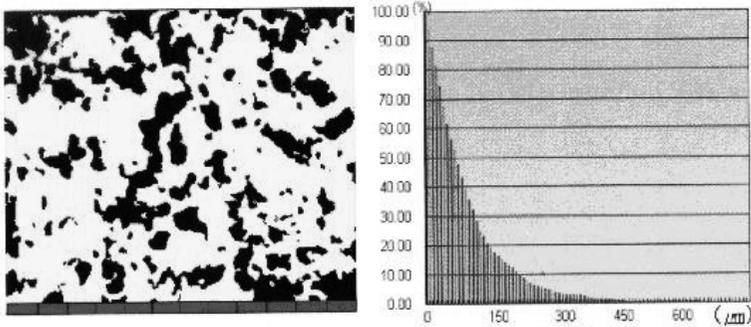


Рис. 2. Микрофотоснимок пористой структуры и порообъёмная кумулятивная кривая материала 634

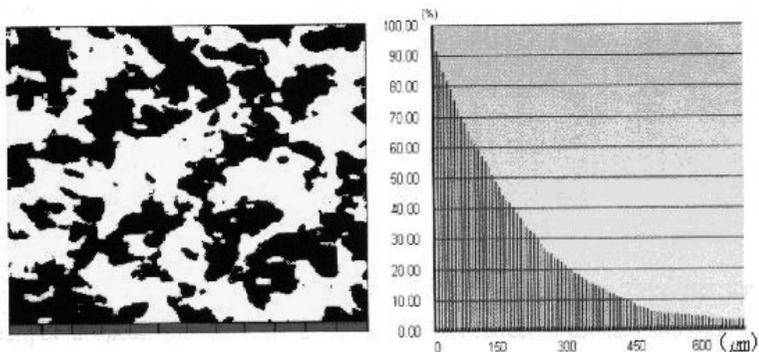


Рис. 3. Микрофотоснимок пористой структуры и порообъёмная кумулятивная кривая материала HG11

Значит, в материале HG11 пористость с размером больше чем 100 мкм – более 50 %, а в материале 634 – менее 50 %. То есть, с точки зрения воздушной пропускаемости пористая структура материала HG11 гораздо лучше, чем материала 634.

5 Количество и состав золы в материалах 634 и HG11 (измерены в Институте Графита, КНДР) (табл. 4).

Таблица 4

Количество и состав золы в материалах 634 и HG11

Марка	Количество, %	Состав, %						
		SiO ₂	Al ₂ O ₃	MgO	Fe ₂ O ₃	CaO	CuO	TiO ₂
634	1,60	45,36	19,58	11,73	20,22	2,97	след	след
HG11	0,69	62,81	12,73	2,34	11,88	4,41	след	4,81

Как показано в табл. 4, общее количество золы в материале 634 больше чем в материале HG11 в два раза. Но ещё более важно – общая величина шлифовального компонента материала 634 также намного больше чем у материала HG11. По причине этого, пятно на материале 634 носит убывающий характер, а на материале HG11 формируется подходящее и однородное пятно, отнюдь не изменяющееся с течением времени.

Эксплуатационная характеристика

По уставу ИЕС (International Electrotechnical Commission) мы проводили сравнительные испытания в следующих условиях:

- размер щётки: 20 × 25 × 40 мм;
- количество щёток: 4 шт.;
- диаметр контактного кольца: 300 мм;
- удельное нажатие на щётку: 22 кПа.

Процедура изготовления щёток:

- напластование щёток с помощью абразивной бумаги;
- за 24 ч напластование щёток на контактом кольце без тока.

1. Соотношение переходного падения напряжения и плотности тока (рис. 4).

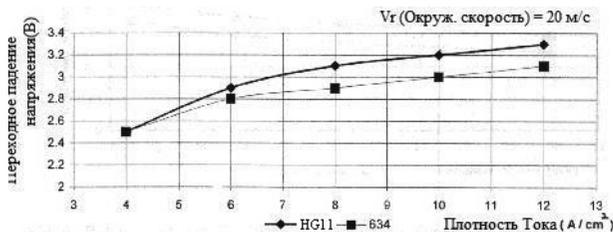


Рис. 4. Соотношение переходного падения напряжения и плотности тока

2. Соотношение коэффициента трения и окружной скорости (рис. 5).

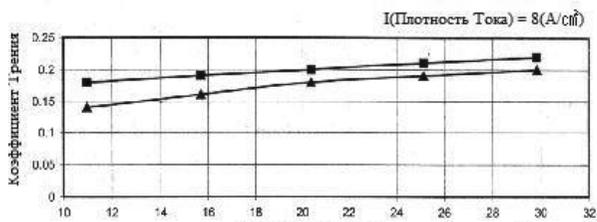


Рис. 5. Соотношение коэффициента трения и окружной скорости

Как видно на рис. 4 и 5, переходное падение напряжения (v) HG11 больше чем 634, а коэффициент трения (μ) HG11 меньше чем 634.

3. Оценочное испытание механической стабильности щёток.

Для исследования механической стабильности материалов 634 и HG11 мы специально изготовили контактное кольцо, эксцентриситет которого составляет 0,8 мм, имея в виду указанное ограничение эксцентриситета в ИЕС составляет 0,01 мм, и производили эксперимент для проверки стабильности контакта путем измерения соотношения между коэффициентом трения и окружной скорости.

На рис. 6 показано, что коэффициент трения (μ) HG11 и 634 имеет довольно стабильный характер в диапазоне окружных скоростей с 11 м/с по 30 м/с. Это значит то, что материалы HG11 и 634 имеют очень хорошую механическую стабильность и они сами по себе довольно могут поглощать механическую вибрацию, возникающую при том случае, когда механическая эксцентricность и вибрация контактного кольца существуют.

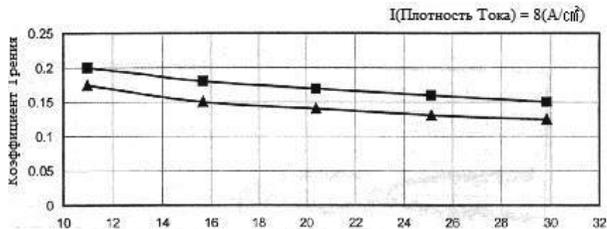


Рис. 6. Соотношение коэффициента трения и окружной скорости

Со другой стороны, рис. 4 показывает характеристику насыщения переходного падения напряжения этих обоих материалов при плотности тока выше 6 A/cm^2 . Это значит то, что при плотности тока выше 6 A/cm^2 стабильное и однородное пятно формируется подходящим (не слишком толстым).

Характеристика токораспределения

1. Условия испытания:

- стенд для испытаний: турбоконтактное кольцо(без винтовых канавок);
- материал кольца: St70;
- диаметр кольца: 500 мм;
- скорость вращения: 3100 оборот/мин);
- окружная скорость: 81 м/с;
- расположение щёток: 2 щётки/траектория (всего 4 траектории);
- количество щёток: 8 штук (4 щётки/полюс);
- размер щётки: $40 \times 20 \times 40 \text{ мм}$;
- удельное нажатие на щётку: 22 кПа;
- температура лаборатории: $20 \div 25 \text{ }^\circ\text{C}$;
- общий ток: 256 А (8 A/cm^2);
- время испытания: 130 ч.

2. Результаты испытания.

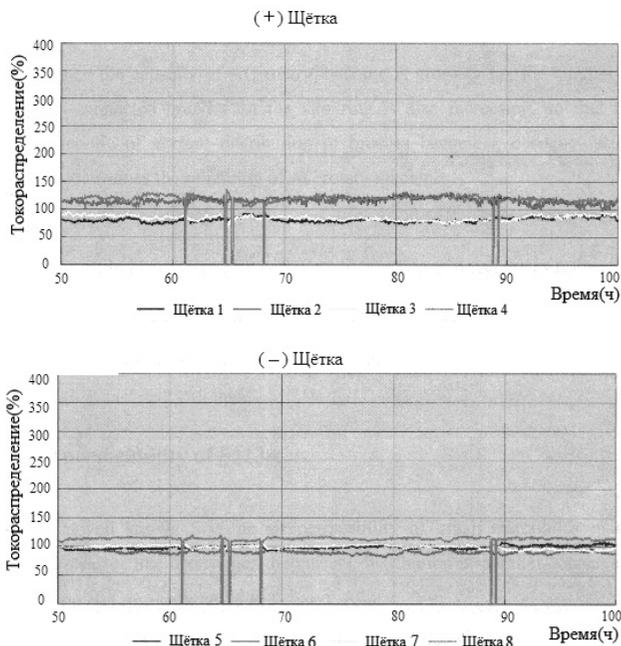


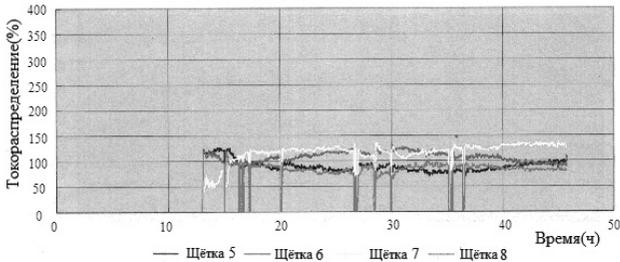
Рис. 7 (Вкладка: стр. VI, рис. 31). Токораспределение в материале HG11

Таблица 5

Износ щёток изготовленных из материала HG11

Номер щётки	Полус	Длина, мм		Разница длины, мм	Износ, мм/100 ч	Среднее значение износа	Мак. значение износа	Мин. значение износа	Станд. откл., σ_{n-1}
		после 12 ч	после 130 ч						
1	+	36,30	34,80	1,50	1,15	1,221	1,58	0,85	0,305
2		35,55	34,45	1,10	0,85				
3		35,40	33,35	2,05	1,58				
4		35,15	33,45	1,70	1,31				
5	-	35,55	34,90	0,65	0,50	0,654	0,85	0,50	0,151
6		35,25	34,35	0,90	0,69				
7		34,89	34,14	0,75	0,58				
8		35,60	34,50	1,10	0,85				

(+) Щётка



(-) Щётка

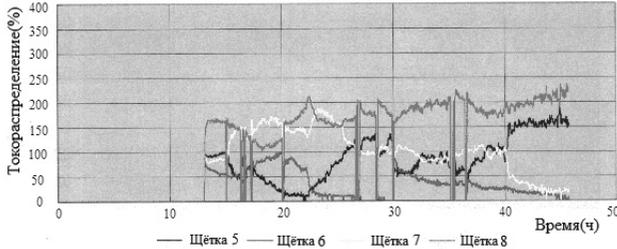


Рис. 8 (Вкладка: стр. VI, рис. 32). Токораспределение в материале 634

Таблица 6

Износ щёток изготовленных из материала 634

Номер щётки	Полус	Длина, мм		Разница длины, мм	Износ, мм/100 ч	Среднее значение износа	Мак. значение износа	Мин. значение износа	Станд. откл., σ_{n-1}
		после 12 ч	после 130 ч						
1	+	35,37	34,98	0,39	0,87	1,25	1,56	0,87	0,28
2		35,28	34,71	0,57	1,27				
3		36,02	35,44	0,58	1,29				
4		35,39	34,69	0,70	1,56				
5	-	35,78	35,02	0,76	1,69	1,56	1,98	1,07	0,38
6		35,04	34,36	0,68	1,51				
7		35,09	34,20	0,89	1,98				
8		35,67	35,19	0,48	1,07				

3. Анализ результатов испытания.

Как показано на рис. 7 и 8, характеристика токораспределения в материале HG11 гораздо лучше, чем в материале 634.

В случае материала 634, две из четырёх щёток, расположенных на «-» полюсе, не проводили электрический ток через 45 ч и мы были вынуждены прекратить испытание. Исследуя результаты испытаний (табл. 1–3, рис. 4–6), мы установили то, что самое существенное различие в характеристиках материалов HG11 и 634 является воздушной пропускаемостью. Это говорит о том, что важнейшим фактором для более равномерного токораспределения является воздушная пропускаемость материала. Хотя различаются количество и состав золы обоих материалов (табл. 4), это не играет решающую роль в токораспределении. По результатам испытаний, проведенных нами в последнее время, количество и состав золы материалов в основном влияют на износ щётки, и не так важны с точки зрения токораспределения. С другой стороны, как показано на рис. 7, 8 и в табл. 5, 6, между токораспределением и износом щётки существует тесная связь.

Значит, чем хуже характеристика токораспределения щёток, тем больше износ щёток.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

1. Воздушная пропускаемость материала, используемого на контактном кольце генератора, является важнейшей и ключевой характеристикой для обеспечения стабильного и равномерного токораспределения. То есть, чем больше воздушная пропускаемость материала, тем лучше однородность токораспределения.

Воздушная пропускаемость материала HG11 гораздо больше (примерно в 5 раз) чем у материала 634, который до сих пор был признан монополией на мировом рынке в производстве материалов для мощных генераторов.

2. Количество и состав золы материалов (это зависит в основном от сырья) влияют на износ щётки и формирование пятна на контактном кольце.

3. Для обеспечения устойчивого контакта между щёткой и контактном кольцом, материал, из которого изготовлена щётка, сам по себе должен поглощать механическую вибрацию, возникающую при существовании механической эксцентricности и вибрации контактного кольца.

Прочность на изгиб материала является важнейшей характеристикой для этого, но слишком слабая прочность на изгиб затрудняет обработку щётки.

По результату испытаний, проведенных нами, минимум прочности на изгиб, с которым возможно обрабатывать щётку – 4 МПа.

ЛИТЕРАТУРА

1. **Каталог National Electrical Carbon Co.** (США).
2. **Каталог Toyo Carbon** (Япония).
3. **Study on Material for High-Speed Ring** // Chinese Journal of Carbon. 2000. № 2.
4. **Causes of Overheat of Carbon Brush for High-Speed Slip Ring** // Chinese Journal of Carbon. 2000. № 1.

МНОГОМЕРНОАРМИРОВАННЫЕ УГЛЕРОД-УГЛЕРОДНЫЕ КОМПОЗИЦИОННЫЕ МАТЕРИАЛЫ. СОВЕРШЕНСТВОВАНИЕ ТЕХНОЛОГИИ ИХ ПРОИЗВОДСТВА НА ОСНОВЕ ИСПОЛЬЗОВАНИЯ СОВРЕМЕННОГО ГАЗОСТАТИЧЕСКОГО ОБОРУДОВАНИЯ

Пеньков И.А.¹, Проценко А.К.¹, Малютин Г.В.¹, Клевицкий Б.Г.²

ОАО «НИИГрафит», г. Москва, Россия;

ООО «Автоклавы высокого давления и температуры» (ООО «АВДТ»),

г. Щелково, Россия;

e-mail: penkov@niigrafit.org

Углерод-углеродные композиционные материалы представляют собой углеродную матрицу, армированную стержнями из углеродного волокна, создающими каркас заготовки. Каркас изготавливается из стержней различного диаметра, расположенных в 3-х или 4-х направлениях (по оси Z – одно направление и в плоскости X, Y – два направления) в зависимости от конкретных требований к материалам.

Ультратонкая, гомогенная структура углеродной матрицы, ее высокая плотность (более 2,0 г/см³) и малая пористость обеспечивают высокую эрозионно-химическую стойкость, а армирующий каркас – термостойкость изделий из УУКМ в экстремальных условиях их эксплуатации.

Технология производства включает следующие основные операции:

- пропитку каркасов среднетемпературным каменноугольным пеком с последующей термообработкой заготовок с целью карбонизации пека. Такая обработка позволяет создать достаточно прочную заготовку, способную без деформации и разрушения выдерживать последующие циклы пропитки высокотемпературным каменноугольным пеком и карбонизации при высоких давлениях (операция ПКД);

- термообработку пропитанных пеком заготовок в газостатической установке, оборудованной системой автоматического ведения заданного режима по температуре и давлению.

Первоначальное давление 500 ат (температура 300÷400 °С) создается чистым азотом (испарения жидкого азота). Конечная температура 800÷850 °С, давление около 800 ат. Длительность процесса около 24 ч.

С целью достижения заданной плотности указанная операция проводится многократно.

Физико-механические характеристики четырехмерно армированного материала типа 4 КМС-Л, полученного с использованием газостатического оборудования:

- | | |
|--|------------|
| - объемная плотность, г/см ³ | 1,95÷1,96; |
| - предел прочности, МПа: | |
| при сжатии | 100÷210, |
| при растяжении | 120÷140; |
| - теплопроводность при 20 °С, Вт/(м · К) | 50÷70. |

Они соответствуют требованиям действующих технических условий на указанный материал.

Проведено также комплексное изучение состава и структуры материала с применением рентгеноструктурного анализа, микроскопии, определения пористости, истинной плотности по гелию, элементного анализа на содержание водорода, серы и др.

Основной вывод – использование газостатического оборудования позволяет надежно проводить по заданному режиму наиболее сложную технологическую операцию ПКД, что является одним из необходимых условий получения стабильного по свойствам материала.

Другое преимущество – возможность расширения номенклатуры в части размеров заготовок материала (расширение областей использования).

НОВОЕ В ТЕХНОЛОГИИ ПОЛУЧЕНИЯ ВЫСОКОДИСПЕРСНЫХ ГРАФИТОВ

Перельман В.Е.¹, Губенко Л.А.²

ФГБОУ ВПО «Московский государственный университет тонких
химических технологий имени М.В.Ломоносова», г. Москва, Россия;

ООО «Автоклавы высокого давления и температуры»

(ООО «АВДТ»), г. Щелково, Россия;

e-mail: perelman@mail.ru

Для получения высокодисперсных графитов используются порошки кокса с размерами частиц менее 10 мкм. Задачу качественного смешения таких порошков с существенно более крупными порошками пека решают применяя технологию горячего смешения, при которой порошок кокса смешивают с расплавом пека. Фотографии порошков кокса и пека приведены на рис. 1. Фотографии порошков коксо-пековых композиций приведены на рис. 2.

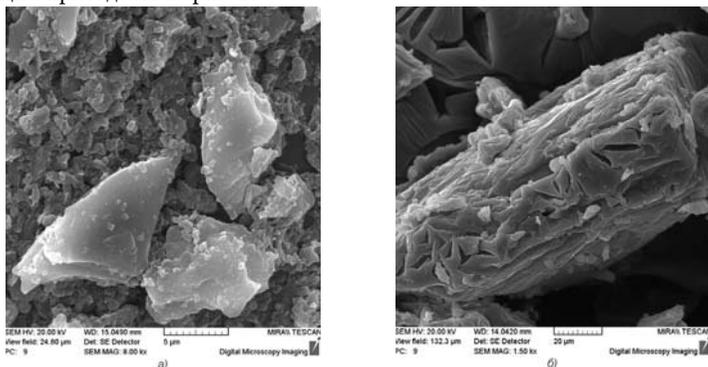


Рис. 1. Снимки порошков кокса (а), пека (б)

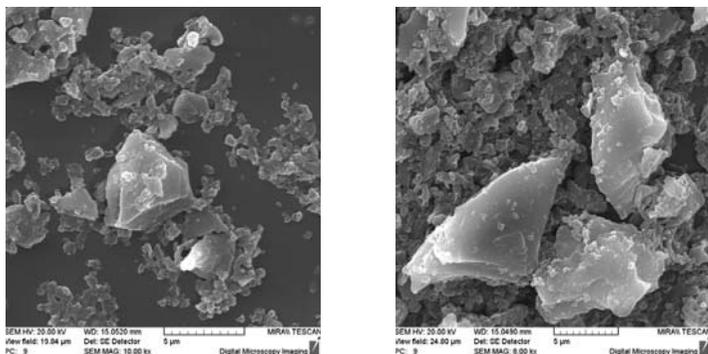


Рис. 2. Снимки порошков коксо-пековой шихты

Как правило, в процессах горячего смешения весовые доли пека в композиции достигают 37 % и более процентов. На практике это означает, что объемная доля пека достигает 2/3. Последующие термические переделы заготовок, отформованных из таких шихт, приводят к росту в них пористости, для устранения которой используют достаточно дорогостоящие операции пропитки пеком заготовок, уже прошедших первичный этап температурной обработки. Полученные по такой схеме материалы, несмотря на приемлемую плотность, имеют слабую связь между первичным коксовым каркасом и коксом, полученным на дополнительных этапах технологического передела. Это, в конечном итоге, не приводит к повышению механических свойств изделий адекватному росту плотности материала.

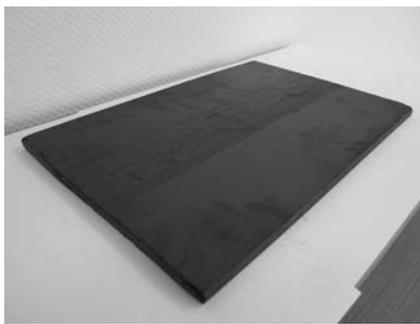
Альтернативная технология получения высокодисперсных заготовок была разработана и внедрена на фирме ООО «АВДТ»). Для этого был создан комплекс машин и установок, включающий в себя дробилки, мельницы, смесители, шнековый пресс специальной конструкции, снабженный различными типами оригинальной формообразующей оснастки, автоклавы и газостаты. Такой набор оборудования позволяет проводить предварительное холодное смешение порошков, горячую экструзию заготовок различной формы (стержни диаметром до 80 мм, трубы с наружным диаметром 125 мм, листы шириной 300 мм и толщиной ≈ 12 мм), а также формовать по схеме изостатического нагружения мелкие (диаметром до 80 мм), средние (диаметром до 140 мм) и крупные (диаметром до 400 мм) заготовки.

Практика показала, что процесс карбонизации отформованных заготовок может быть проведен как по обычной схеме, так и в имеющихся на предприятии газостатах высокого давления.

Основные типы продукции представлены на рис. 3.



а)



б)



a – стержень \varnothing 60 мм; *б* – лист (ширина 300 мм, толщина \approx 12 мм, длина любая);
в – труба \varnothing 125 мм; *г* – заготовка, полученная в автоклаве \varnothing 140 мм

Рис. 3. Основные виды продукции, освоенные в ООО «АВДТ»

На «АВДТ» по специальному заказу может быть разработан процесс вытяжки стержней с прямоугольной и другими не осесимметричными формами сечений, а также заготовок различной формы для получения изделий из изостатического графита. Снимки структур материалов, полученных по новой технологии представлены на рис. 4.

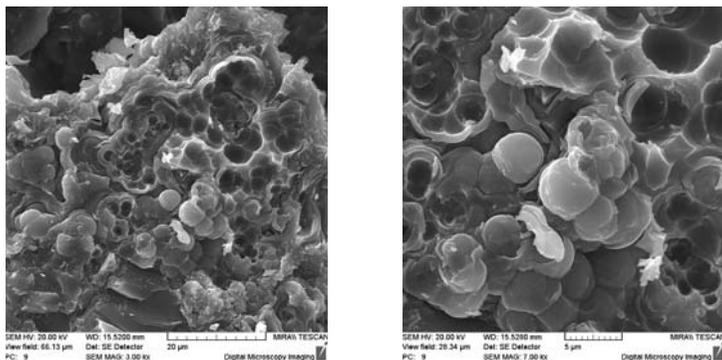


Рис. 4. Микроструктуры высокодисперсного материала
 после обжига материала (излом)

Проведенные исследования показали, что разработанная в «АВДТ» технология, в которой материал в канале прессы на стадии формования заготовки подвергают при давлениях от 10 до 40 МПа как поэтапно, так и одновременно разнонаправленным деформациям вытяжки, осадки, сдвига и кручения, причем суммарная деформация обрабатываемой шихты достигает нескольких сотен процентов, позволяет обеспечить высокое качество смешения и однородность свойств высокодисперсных коксо-пековых заготовок из шихт, содержащих не более 24÷28 % пека.

Плотности отформованных на шнековом прессе заготовок различной формы из высокодисперсных шихт (размеры частиц кокса менее 10 мкм), содержащих 24 %, 26 % и 28 % пека, а также их плотность после карбонизации по обычной схеме и в газостате приведены в табл. 1.

Таблица 1
Плотности материалов, полученных прессованием на шнековом прессе АДТ и термической обработки

Тип образца	Процент (%) пека	Плотность прессовки, г/см ³	Плотность после термообработки, г/см ³	
			стандартная технология	газостат
Труба	28	1,721	1,660	1,707
	26	1,763	1,650	1,735
Стержень	28	1,748	1,620	1,689
	26	1,762	1,690	1,726
	24	1,772	1,720	1,751
Лист	28	1,739	1,610	1,691
	26	1,751	1,650	1,712
	24	1,765	1,690	1,756

В табл. 2 приведены данные о температурах формования и диапазона достижимой плотности заготовок, отформованных по схеме изостатического прессования в автоклавах порошков дисперсностью 100÷600 мкм, полученных после дробления и размола высокодисперсных шихт, прошедших обработку на шнековом прессе конструкции «АДТ». Там же приведены данные по плотности этих материалов после процесса обжига полученных заготовок по обычной схеме и в газостате.

Таблица 2
Результаты изостатического прессования и обжига шихт (кокс 10 мкм, 26 % среднетемпературный пек, размеры частиц 100÷600 мкм), прошедших обработку на шнековом прессе АДТ

Температура прессования, °С	Плотность прессовки, г/см ³	Плотность после термообработки, г/см ³	
		стандартная технология	газостат
63	1,764	1,700	1,716
62	1,755	1,675	–
65	1,755	1,684	1,711
65	1,755	1,702	1,722
65	1,742	1,700	1,718
65	1,706	1,695	1,707
65	1,634	1,652	1,664

Как следует из данных, представленных в табл. 1 и 2, разработанная в АДТ технология позволяет без дополнительных пропиток получать заготовки для последующей графитации с плотностью более 1,7 г/см³, а при снижении процента пека в исходной шихте до 24 % и проведении процесса карбонизации в газостате уровень плотности таких заготовок может достигать величины 1,75 г/см³.

ВЛИЯНИЕ МНОГОСЛОЙНЫХ УГЛЕРОДНЫХ НАНОТРУБОК НА МЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА И СТРУКТУРУ ЯЧЕИСТОГО БЕТОНА

Петрунин С.Ю., Ваганов В.Е., Закревская Л.В.

ФГБОУ ВПО «Владимирский государственный университет
им. А.Г. и Н.Г. Столетовых», Архитектурно-строительный факультет,
г. Владимир, Россия,
e-mail: Ser-petru@yandex.ru

В основу создания композиционного материала с заранее заданными свойствами положен принцип управления процессами структурообразования. На сегодняшний день одним из перспективных способов управления структурообразованием материалов является модификация матрицы углеродными наноструктурами (в том числе многослойными углеродными нанотрубками (МУНТ)).

В данной работе приведены результаты исследования влияния МУНТ на механические свойства и структуру ячеистого бетона.

Предварительно порошок МУНТ смешивался с дистиллированной водой с добавкой поверхностно-активного вещества, смесь в дальнейшем помещалась в ультразвуковую установку для диспергирования МУНТ. Полученную суспензию добавляли в воду затворения газобетона. Содержание наномодификатора варьировалось от 0,0005 % до 0,05 % от массы сухого вяжущего. Результаты испытаний представлены в виде графика рис. 1.



Рис. 1. График зависимости прочности газобетона в зависимости от количества вводимого наномодификатора

Проведенные исследование показали, что модифицирование газобетона МУНТ приводит к увеличению его прочности на сжатие. Оптимальная концентрация МУНТ при которой наблюдается наибольший прирост прочности составляет 0,005 % от массы сухого вяжущего.

Известно, что гидросиликат кальция, образующийся при гидратации цементного клинкера пористый материал, содержащий множество микропор и микропустот,

микрофотография образца ячеистого бетона иллюстрирует, что МУНТ способствуют образованию микрокристаллов, заполняющих микропоры и микропустоты гидросиликата кальция (рис. 2б, в). Анализ микроструктуры поверхности поры образца, с добавкой МУНТ (рис. 3б, в) демонстрирует наличие новообразования в виде продолговатых гексагональных кристаллов, по морфологии напоминающие портландит ($\text{Ca}(\text{OH})_2$). Такие новообразования способствуют дополнительному упрочнению по поверхности поры.

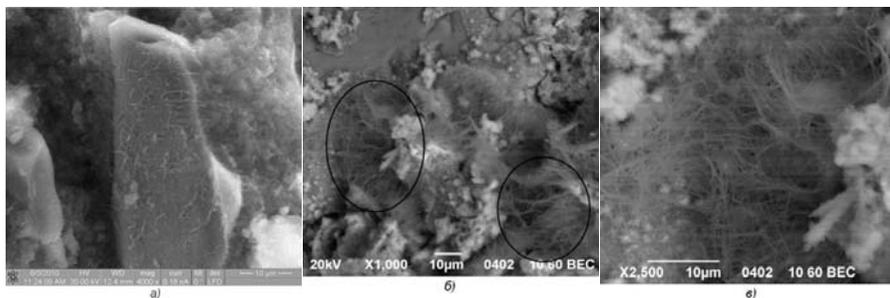


Рис. 2. Структура образца газобетона с добавкой УНТ 0,005 % от массы сухого вяжущего

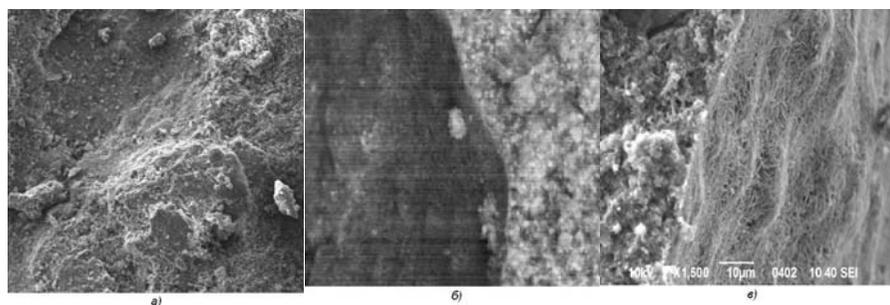


Рис. 3. Структура поры эталонного образца (а), образца с добавкой УНТ (б, в)

Таким образом результаты проведенных исследований демонстрируют, повышение прочности на сжатие ячеистого бетона при добавке МУНТ в количестве 0,005 % по массе сухого вяжущего на 71 %. Данный эффект может быть объяснен тем, что уменьшается пористость геля гидросиликата кальция, упрочняется поверхность поры, тем самым повышается прочность всей системы в целом.

ИЗМЕНЕНИЕ СТРУКТУРНЫХ ХАРАКТЕРИСТИК ЗАГОТОВОК НА ОСНОВЕ УГЛЕРОДНОЙ НИТИ «УРАЛ» ПРИ ПРОПИТКЕ/ПИРОЛИЗЕ ПЕКОВОГО ПРЕКУРСОРА

Ильющенко А.Ф.^{1,2}, Петюшик Е.Е.^{2,3}, Прохоров О.А.¹, Дробыш А.А.³

¹ГНУ «Институт порошковой металлургии», г. Минск, Беларусь;

²ГНПО порошковой металлургии, г. Минск, Беларусь;

³Белорусский национальный технический университет, г. Минск, Беларусь;

e-mail: pet65@bk.ru

В работе представлены результаты исследования изменения структурных характеристик (открытой и закрытой пористости, плотности), заготовок на основе углеродной нити Урал Н-70 (ПО «Химволокно», г. Светлогорск, Беларусь) при пропитке пековым связующим с последующим пиролизом.

Для изготовления заготовок применяли углеродную нить Урал Н-70, характеризующуюся линейной плотностью 70 г/км и диаметром 0,25 мм. Образцы изготавливали послойной намоткой на гребенке. Каждый слой состоял из 25 нитей, расположенных друг от друга на расстоянии ~1,5 мм. Каждый последующий слой был развернут на 45 градусов относительно предыдущего. В процессе плетения нить проходила через дозатор, в котором на нее наносилось связующее. Каждый образец состоял из 21 слоя нитей.

Затем образцы прошивали той же нитью насквозь (каждый стежок проходил через 3 нити) и обрезали. Таким образом получали квадратные образцы со стороной ~45 мм и высотой ~5 мм (рис. 1). Кажущаяся плотность образцов составила $0,17 \div 0,19 \text{ г/см}^3$.

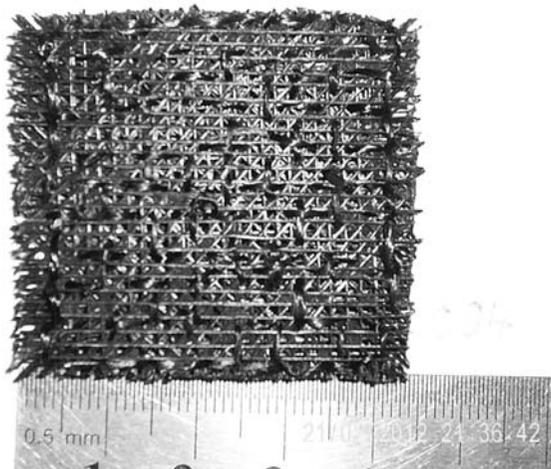


Рис. 1. Прошитые заготовки

Пропитку образцов осуществляли при давлении $100 \div 120$ торр и температуре 330 °С в течение 30 минут расплавом высокотемпературного каменноугольного пека (ОАО «Северсталь», РФ) с температурой размягчения $170 \div 189$ °С и плотностью $1,36$ г/см³. Образцы полностью пропитались пеком, хотя на их поверхности наблюдали отдельные раковины. После пропитки абразивным инструментом удаляли излишки пека. Кажущаяся плотность пропитанных образцов составила $1,22 \div 1,24$ г/см³. Общая пористость $10,0 \div 11,5$ %. Улучшение качества пропитки возможно путем последующим газостатического обжата образцов (автоклавная обработка).

Карбонизацию связующего проводили в печи СНВ в условиях высокого вакуума ($10^{-3} \div 10^{-4}$ торр) при максимальной температуре 1080 °С до прекращения выделения газообразных продуктов пиролиза в атмосферу печи. Образцы после карбонизации (рис. 2) характеризовались кажущейся плотностью $0,44 \div 0,47$ г/см³. Потеря массы пека составила 71 %.



Рис. 2. Образцы после пиролиза

Теоретический расчет изменения плотности образцов в процессе пропитки/пиролиза показал, что при оптимальных условиях за 6 циклов могут быть получены образцы с остаточной пористостью 22 % (теоретическая плотность композита составляет $1,92$ г/см³. Дальнейшее уплотнение заготовки целесообразно осуществлять с применением осаждения пироуглерода из газовой фазы.

ИССЛЕДОВАНИЕ ГРАФИТИЗАЦИИ АЛМАЗА ПРЯМЫМ МЕТОДОМ ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНОЙ ДИФРАКТОМЕТРИИ

Полушин Н.И., Кучина И.Ю., Степарева Н.Н.

ФГОУ ВПО «Национальный исследовательский технологический университет «МИСиС», Лаборатория сверхтвердых материалов (НИЛ СТМ),
г. Москва, Россия,
e-mail: polushin@misis.ru

Опубликовано довольно много работ о влиянии температуры на процесс графитизации алмаза. Однако механизм превращения алмаза в не алмазный углерод остается во многом не ясным. Известно, что начальная температура превращения алмаза в графит колеблется в широких пределах в зависимости от условий эксперимента [1, 2].

Минимальная температура, при которой удается зафиксировать образование не алмазного углерода на поверхности алмаза, по данным различных авторов, находится в интервале 650÷1900 °С. Одной из причин столь широкого интервала температур начала графитизации алмаза является протекание процесса окисления алмаза, которое при низком парциальном давлении кислорода (> 40 Па) приводит к образованию черной поверхностной пленки углерода.

В связи с таким различием данных о температуре графитизации алмаза нет единой точки зрения и о механизме процесса. В литературе обсуждаются два механизма перехода алмаза в не алмазный углерод при нагревании. Согласно первому, переход осуществляется посредством прямого превращения фаз, сопровождающегося рекомбинацией атомов, образующих структуру алмаза. По мнению авторов этой гипотезы, превращение алмаза в графит проходит через стадию образования ромбоэдрического графита.

По мнению большинства исследователей [3], механизм фазового превращения алмаза в графит под действием температуры включает две стадии: образование на алмазе слоя неупорядоченного углерода, и последующее образование стабильной структуры графита путем быстрой кристаллизации аморфного углерода.

В данной работе было проведено исследование влияния температуры и времени выдержки на процесс образования не алмазного углерода, на поверхности порошков алмазов марок АСМ 60/40, АМ14/10, наноалмаз.

Исследования проводили на высокотемпературном дифрактометре Geigerflex фирмы RIGAKU в интервале температур 25÷1300 °С в вакууме $5 \cdot 10^{-4}$ Торр. Образец помещали на кокету-нагреватель из молибдена. С боков порошковый образец поддерживали алундовой трубкой. Съемку проводили в $\text{CuK}\alpha$ -излучении. Температуру контролировали платино-платинородиевой термопарой, ошибка измерения ± 10 °С. Непосредственно в процессе нагрева фиксировали фазовые переходы в углероде.

Нами были определены температуры начала процесса графитизации алмазов. Для марки АСМ 60/40, она составляет 1100 °С, для АМ 14/10 – 1200 °С, для наноалмаза

– 500 °С. В дальнейшем при этих температурах проводили выдержку и определение параметров структуры образовавшегося не алмазного углерода.

На полученных дифрактограммах для алмазного порошка АСМ 60/40 при температуре 1100 °С появляется линия с максимумом 26,28°, что соответствует межслоевому расстоянию графита $d = 3,375$ анг. Результаты обработки дифрактограмм представлены в табл. 1. При дальнейшей выдержке при этой температуре происходит увеличение количества не алмазного углерода. В нижней части таблицы представлены табличные данные для турбостратного углерода, цейлонского графита и синтетического графита ГМЗ ОСЧ. Из сопоставления данных видно, что образовавшийся на поверхности алмазного порошка АСМ 60/40 при температуре 1100 °С не алмазный углерод по межплоскостному расстоянию и размеру ОКР близок к синтетическому графиту ГМЗ ОСЧ, который имеет степень графитации 0,7. Данные по изменению параметра решетки образовавшейся фазы представлены на рис. 1. Из представленных данных видно, что с увеличением времени выдержки межплоскостное расстояние d_{002} незначительно возрастает. Таким образом, увеличение времени выдержки и толщины слоя не алмазного углерода на поверхности алмазного порошка приводит не к повышению степени кристаллического совершенства не алмазного углерода, а наоборот, к его разупорядочению.

Таблица 1

Параметры кристаллической структуры фазы не алмазного углерода, образовавшегося при высоко температурных исследованиях на поверхности порошка АСМ 60/40

№ опыта (Т, °С)	Время выдержки, мин	d_{002} (ср), анг	Размер ОКР (ср), анг
1 (1100)	15	3,375	296
2 (1100)	35	3,383	255
3 (1100)	55	3,380	403
4 (1100)	65	3,381	313
5 (1100)	75	3,380	247
6 (1100)	95	3,384	355
7 (1100)	105	3,384	331
8 (1100)	115	3,387	395
Турбостратный углерод	–	3,44	–
Цейлонский графит	–	3,354	–
ГМЗ ОСЧ	25	3,383	302

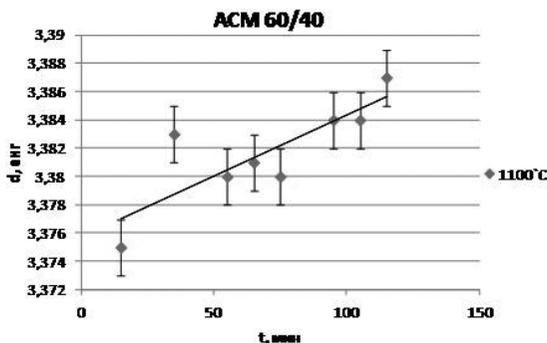


Рис. 1. Зависимость межслоевого расстояния от времени выдержки при заданной температуре

Исследование природного порошка алмаза марки АМ 14/10 показало, что при температуре 1200 °С начинает образовываться графит с межслоевым расстоянием $d = 3,394$ анг. При дальнейшей выдержке при этой температуре происходит рост интенсивности линий образовавшейся фазы. В табл. 2 приведены параметры структурных характеристик фазы не алмазного углерода, образовавшегося при высокотемпературных исследованиях порошка АМ 14/10. На рис. 2 показана зависимость межслоевого расстояния от времени выдержки при заданной температуре.

Таблица 2

Параметры структурных характеристик фазы не алмазного углерода, образовавшегося при высокотемпературных исследованиях порошка АМ 14/10

№ опыта (T, °С)	Время выдержки, мин	d_{002} (ср), анг	Размер ОКР (ср), анг
1 (1200)	15	3,394	474
2 (1200)	35	3,397	338
Турбостратный углерод	—	3,44	—
Цейлонский графит	—	3,354	—
ГМЗ ОСЧ	25	3,383	302

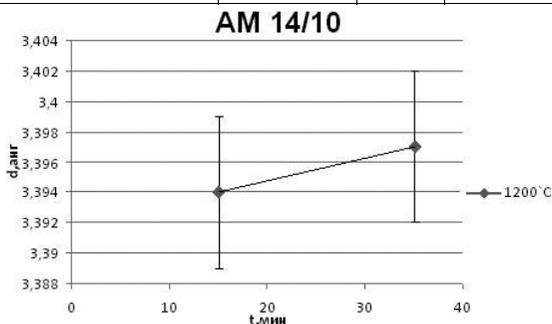


Рис. 2. Зависимость межслоевого расстояния от времени выдержки при заданной температуре

Исследование нанопорошка алмаза показало, что при температуре 500 °С происходит образование графита с межслоевым расстоянием $d = 3,356$ анг. При повышении температуры межслоевое расстояние не меняется, происходит увеличение интенсивности и размера ОКР. В табл. 3 приведены параметры структурных характеристик фазы неалмазного углерода, образовавшегося при высокотемпературных исследованиях порошка наноалмаза.

Таблица 3

Параметры структурных характеристик фазы не алмазного углерода, образовавшегося при высокотемпературных исследованиях порошка наноалмаза

№ опыта (Т, °С)	Время выдержки, мин	d_{002} (ср), анг	Размер ОКР (ср), анг
1 (500)	15	3,356	167
2 (700)	15	3,355	210
3 (800)	15	3,355	270
4 (800)	45	3,357	250
5 (1000)	15	3,354	236
Турбостратный углерод	–	3,44	–
Цейлонский графит	–	3,354	–
ГМЗ ОСЧ	25	3,383	302

Таким образом, на поверхности трех видов алмазных порошков методом высокотемпературной рентгенографии установлено образование хорошо упорядоченного графита ($\gamma \geq 0,7$). Выдержка при температуре начала графитизации и увеличение толщины слоя не алмазного углерода приводит к снижению степени кристаллического совершенства образовавшегося графита. С увеличением времени выдержки при заданной температуре происходит увеличение межслоевого расстояния графита.

Сделано предварительное предположение, что образование хорошо структурированного графита происходит за счет эпитаксиального воздействия подложки (алмаз). При дальнейшей выдержке и увеличении толщины слоя влияние подложки ослабевает и межслоевое расстояние растет. Очевидно, что механизм процесса требует более детального исследования.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Алексенский А.Е., Байдакова М.В., Вуль А.Я. и др. // ФТТ. 1997. Т. 39. Вып. 6. С. 1125–1134.
2. Андреев В.Д. // ФТТ. 1999. Т. 41. Вып. 4. С. 695–701.
3. Поляков В.П., Ножкина А.В., Чириков Н.В. Процессы получения и свойства алмазов и сверхтвердых материалов. М.: Металлургия. 1990.

ВЛИЯНИЕ ОТЖИГА НА КОМПЛЕКС СВОЙСТВ УГЛЕРОДНЫХ ПОКРЫТИЙ, ПОЛУЧАЕМЫХ ИМПУЛЬСНЫМ ВАКУУМНО-ДУГОВЫМ МЕТОДОМ

Поплавский А.И., Колпаков А.Я., Галкина М.Е., Ковалева М.Г.,

Суджанская И.В., Кунгурцев М.С.

ФГАОУ ВПО Белгородский государственный национальный

исследовательский университет», г. Белгород, Россия,

e-mail: poplavsky@bsu.edu.ru

Формирование алмазоподобных углеродных покрытий на холодных подложках из потока низкотемпературной углеродной плазмы происходит в термодинамически неравновесных условиях, в связи с чем, они насыщены дефектами и обладают высоким уровнем внутренних напряжений сжатия [1]. Согласно многочисленным исследованиям, представленным в обзоре [2], эти покрытия имеют аморфную структуру, а их свойства зависят от метода и условий формирования, и определяются соотношением содержания атомных связей углерода с sp , sp^2 и sp^3 -гибридизацией валентных электронов. Алмазоподобные углеродные покрытия с высоким содержанием sp^3 – фазы по своим физико-механическим свойствам приближаются к свойствам натурального алмаза, что делает их перспективным материалом для повышения эксплуатационных характеристик изделий, деталей и инструмента, применяемых в металлообрабатывающей промышленности, точном машиностроении, медицине, микромеханике и в других отраслях экономики. Напряженное состояние углеродных покрытий, аморфная структура, наличие дефектов, а также полиморфизм углерода обуславливают как научный, так и практический интерес к исследованию влияния последующего термического отжига на свойства системы «углеродное покрытие–подложка». Основной задачей отжига является достижение эффективной или полной релаксации внутренних напряжений, возникающих в процессе формирования. Отжиг углеродных покрытий в вакууме при температуре 600 °С, полученных путем лазерного распыления графитовой мишени, по данным работы [3], позволил полностью снять существующие напряжения в покрытии. Снятие напряжений в углеродных покрытиях, авторы [3] объясняют тем, что атомные связи углерода с sp^3 -гибридизацией находятся в метастабильном состоянии и при термическом воздействии происходит их преобразование в более устойчивые связи с sp^2 -гибридизацией.

Проведенные нами исследования по отжигу в атмосфере воздуха углеродных покрытий, сформированных импульсным вакуумно-дуговым методом, показали, что динамика изменения величины внутренних напряжений в процессе отжига зависит от технологических параметров и условий осаждения, главными из которых являются температура подложки [1] и угол падения ионов (угол наклона оси плазменного потока к подложке) [4]. На рис. 1 приведены зависимости внутренних напряжений в наноразмерных углеродных покрытиях, полученных при расположении подложки монокристаллического кремния перпендикулярно к потоку углеродной плазмы $\theta = 0^\circ$ и под углом $\theta = 70^\circ$ от температуры отжига (время отжига 10 мин) [4]. Полученные результаты объясняются не только разным соотношением в покрытиях

sp^2 и sp^3 -фаз, но и разным количеством дефектов. Компьютерное моделирование процессов взаимодействия ускоренных частиц с мишенью в среде программы SRIM-2010, показало, что увеличение угла падения иона углерода θ от 0° до 70° приводит к уменьшению глубины залегания радиационных дефектов в два раза. Это, во-первых, обуславливает большую вероятность релаксации внутренних напряжений в результате миграции точечных дефектов к стокам (поверхности покрытия), что мы и наблюдаем (рис. 1). Во-вторых, снижается эффект ионного уплотнения покрытия, что приводит к увеличению доли sp^2 -фазы в его аморфной углеродной матрице, о чем свидетельствуют результаты проведенных нами структурных исследований покрытий методом спектроскопии характеристических потерь энергии электронов.

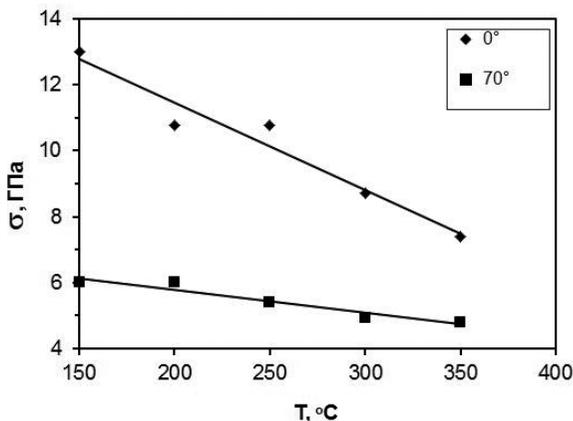


Рис. 1. Зависимости внутренних напряжений в наноразмерных углеродных покрытиях, полученных при $\theta = 0^\circ$ и $\theta = 70^\circ$, от температуры отжига

Повышение температуры отжига в атмосфере воздуха до 400°C приводит к появлению на поверхности оптически прозрачного углеродного покрытия локальных дефектов округлой формы, цветовой спектр которых отличается от основного цвета покрытия. Согласно результатам оптической микроскопии дефекты имеют диаметр от единиц до сотен микрометров, в центре крупных дефектов видна темная «сердцевина», соответствующая подложке кремния, происхождение которой обусловлено, по всей видимости, взрывными процессами. Визуализация дефектов связана с началом окисления аморфного углеродного покрытия, приводящего к уменьшению его толщины в местах локализации дефектов. Физическая природа образования данных дефектов однозначно не определена и требует проведения дополнительных исследований. На наш взгляд, эти дефекты образуются в результате электрических микропробоев, возникающих в процессе формирования углеродных покрытий.

Дополнительно представлены основные результаты, полученные нами в ходе проводимых исследований влияния отжига в вакууме на комплекс физико-механических и трибологических свойств углеродных покрытий, получаемых импульсным вакуумно-дуговым методом. Углеродные покрытия, толщиной порядка 100 нм , осаждали на подложки полированного монокристаллического кремния с ориентацией (100). Исследовали два типа образцов углеродного покрытия: первый тип

сформирован при нормальном расположении подложки относительно геометрической оси плазменного потока $\theta = 0^\circ$; второй тип получен под углом $\theta = 70^\circ$.

На рис. 2 представлена динамика изменения величины внутренних напряжений в углеродных покрытиях при их отжиге в вакууме. Отжиг при температуре 600°C позволяет снизить величину внутренних напряжений в покрытиях, полученных при $\theta = 0^\circ$ до 13 % от исходной величины (более чем в 7 раз), а в покрытиях, полученных при $\theta = 70^\circ$ всего лишь до 70 % от исходной величины. Таким образом, динамика изменений величины напряжений в процессе отжига в вакууме подобна динамике их изменения при отжиге в атмосфере воздуха. Стоит отметить, что отжиг углеродных покрытий в вакууме при температуре 400°C и даже 600°C не приводит к визуализации описанных выше дефектов, наблюдаемых при отжиге в атмосфере воздуха.

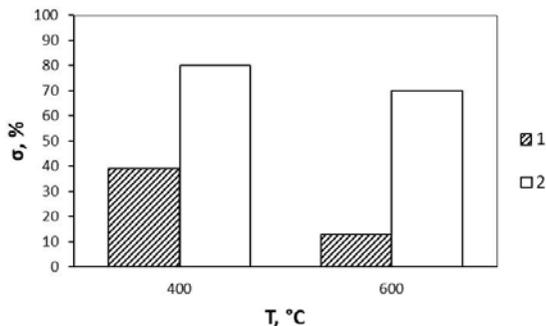


Рис. 2. Внутренние напряжения в углеродных покрытиях, полученных при $\theta = 0^\circ$ (1) и $\theta = 70^\circ$ (2), после отжига в вакууме

Для определения адгезионной прочности углеродного покрытия к подложке кремния использовали метод склерометрического испытания (царапания) на скретч-тестере REVETEST компании CSM Instruments. Момент адгезионного или когезионного разрушения покрытия фиксировали визуально с помощью микроскопа, а также по анализу кривых изменения коэффициента трения и акустической эмиссии, определяя, таким образом, минимальную (критическую) нагрузку, которая приводит к разрушению покрытия. Результаты исследования адгезионной прочности представлены на рис. 3.

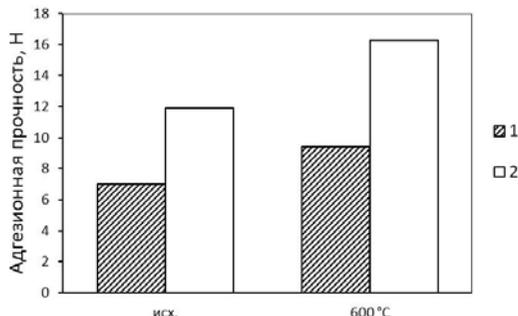


Рис. 3. Адгезионная прочность углеродных покрытий, полученных при $\theta = 0^\circ$ (1) и $\theta = 70^\circ$ (2), исходная и после отжига в вакууме при температуре 600°C

Анализируя данные представленные на рис. 1–3, можно сделать следующий вывод: менее напряженные углеродные покрытия обладают более высокой адгезионной связью с подложкой. Отжиг системы «углеродное покрытие–кремниевая подложка» при температуре 600 °С приводит к повышению адгезионной прочности покрытия в среднем на 35 %.

В таблице представлены результаты исследования трещиностойкости исходного кремния и системы «углеродное покрытие–кремниевая подложка» до и после отжига. Трещиностойкость оценивали, путем измерения длины трещин, образующихся при микроиндентировании системы на микротвердомере, оснащенный пирамидкой Виккерса, при нагрузках 25 и 50 г. Отжиг покрытий, сформированных из потока углеродной плазмы падающей на подложку под углом 70°, не оказывает влияния на трещиностойкость. Отжиг покрытий, сформированных из нормального к подложке плазменного потока, приводит к существенному снижению трещиностойкости. Анализируя значения внутренних напряжений в покрытиях (рис. 1, 2) и средние длины трещин (табл.), видна их взаимосвязь: чем в более напряженном состоянии находится покрытие, тем меньше длина трещин. Данный факт подтверждает сделанное нами ранее на основании теории Гриффитса предположение о том, что высокие внутренние напряжения сжатия, существующие в углеродных покрытиях, компенсируют напряжения растяжения, возникающие при индентировании, и тем самым уменьшают трещинообразование [5].

Таблица

Средняя длина трещин исходного кремния и системы «углеродное покрытие–кремниевая подложка» до и после отжига при 600 °С в вакууме, выраженная в мкм

Нагрузка, г	Si	Si + C, $\theta = 0^\circ$		Si + C, $\theta = 70^\circ$	
		исх.	отжиг 600 °С	исх.	отжиг 600 °С
25	3,6	0,12	2,3	0,8	0,8
50	6	2,4	5,1	3,5	3,9

Проведено исследование износостойкости покрытий на стенде для испытаний на изнашивание по схеме «вращающееся контртело–образец с покрытием» в режиме сухого трения. Контртело было изготовлено из нержавеющей стали. Испытания проводили до нарушения сплошности покрытия, которое фиксировали по увеличению коэффициента трения, а также контролировали визуально с использованием оптического микроскопа. Полученные результаты представлены на рис. 4. Отжиг покрытий, сформированных при $\theta = 0^\circ$, повышает их износостойкость, максимальное значение которой соответствует покрытию, отожженному при 500 °С.

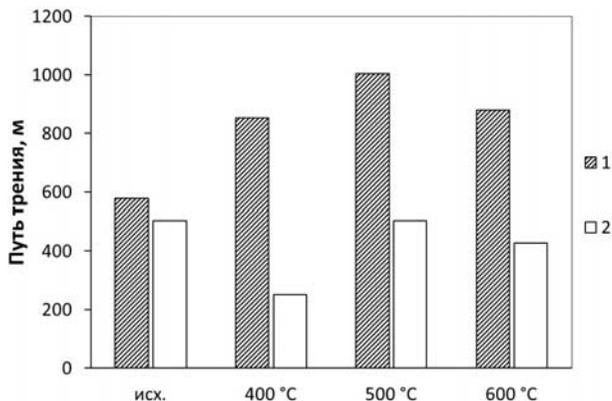


Рис. 4. Износостойкость углеродных покрытий, полученных при $\theta = 0^\circ$ (1) и $\theta = 70^\circ$ (2), исходная и после отжига в вакууме

В ходе анализа полученных результатов, обнаружена корреляционная связь внутренних напряжений в углеродном покрытии с их адгезионной прочностью, трещиностойкостью и износостойкостью.

Работа выполнена в рамках проекта № 2.3451.2011 «Влияние термической обработки на структуру и свойства алмазоподобных углеродных покрытий», осуществляемого в рамках Государственного задания Минобрнауки России подведомственным вузам на выполнение НИОКР.

ЛИТЕРАТУРА

1. **Inkin V.N., Kolpakov A.Y., Oukhanov S.I. et al.** // Diamond and Related Materials. 2004. V. 13. № 4–8. P. 1474–1479.
2. **Robertson J.** // Materials Science and Engineering R. 2002. V. 37. № 4–6. P. 129–281.
3. **Friedman T.A., Sullivan J.P.** Patent US № 6103305. 2000.
4. **Колпаков А.Я., Поплавский А.И., Галкина М.Е и др.** // Упрочняющие технологии и покрытия. 2012. № 4. С. 40–45.
5. **Галкина М.Е., Колпаков А.Я., Суджанская И.В., Сафронова О.В.** // Упрочняющие технологии и покрытия. 2006. № 10. С. 53–56.

МЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА МАТЕРИАЛОВ, ОБРАЗОВАННЫХ КОВАЛЕНТНО СВЯЗАННЫМИ АТОМАМИ УГЛЕРОДА

Попов М.Ю., Бланк В.Д.

ФГБНУ «Технологический институт сверхтвёрдых и новых углеродных материалов», г. Троицк, Россия,
e-mail: mikhail.popov@tisnum.ru

Твердость является важнейшей характеристикой, определяющей способность одного материала обрабатывать другой. На этом принципе построена первая качественная шкала твердости Мооса, которую иногда используют и в настоящее время. Количественно твердость определяется как нагрузка на индентор, деленная на площадь произведенного отпечатка. Твердость H связана с пределом текучести τ^* ; для большинства материалов $\tau^* = 0,33 H$ [1, 2]. Упругие свойства материалов связаны с их структурой и наряду с другими параметрами, как, например, твердость, определяют область их применения в качестве конструкционных материалов. Кроме того, высокие упругие модули могут свидетельствовать о существенной прочности [3, 4], хотя и не существует в общем случае прямой корреляции между этими параметрами [5].

Механизм дислокационной пластичности, разработанный для металлов, плохо описывает поведение ковалентных кристаллов [5, 6]. Основное отличие заключается в том, что ковалентная связь обладает сильно выраженным свойством направленности (потенциальная энергия существенно зависит от изменения угла связи) [7, 8]. В ковалентных кристаллах (таких, как германий, кремний, алмаз) пластическая деформация, обусловленная движением дислокаций, наблюдается в основном при температурах выше температуры Дебая [5, 9]. На основе экспериментальных данных, представленных в работе, показано, что прочностные свойства материалов, образованных ковалентно связанными атомами углерода, можно достаточно точно оценивать по их упругим модулям. Исследованы механические свойства углеродных материалов, существенно более жестких и прочных, чем алмаз.

ПРЕДЕЛЬНЫЕ НАПРЯЖЕНИЯ И ДАВЛЕНИЯ, ДОСТИЖИМЫЕ В АЛМАЗЕ [10]

Экспериментально исследована проблема максимально достижимого сдвигового напряжения в алмазе. Вращение алмазных наковален в сдвиговой камере с алмазными наковальнями (СКАН) применялось для варьирования компонент тензора напряжений в вершинах алмазных наковален. В результате максимальные сдвиговые напряжения увеличивались при вращении без увеличения сжимающей нагрузки на наковальни. Величина дополнительных напряжений, приложенных к наковальне за счет вращения, определялась пределом текучести материала гasketки. Были использованы гasketки, изготовленные из керамики кубического BN. Ре гasketка также использовалась для сравнения.

Вращающий момент прикладывался к наковальням по достижении в образце нормального (к поверхности образец-наковальня) напряжения 100 ГПа. Области потери устойчивости алмаза формировалась в обеих наковальнях при приложении вращательного момента, и занимали слой толщиной около 5÷10 мкм, покрывающий поверхность конуса, основание которого включает кулету.

Дополнительное напряжение, создаваемое в наковальнях за счет их вращения под

нагрузкой, определяется пределом текучести материала с-VN гasketки (по оценкам около 40 ГПа при давлении 100 ГПа). Максимальное сдвиговое напряжение в алмазной наковальне, рассчитанное по компонентам тензора напряжений, составляет 55 ГПа (без вращения 38 ГПа). Геометрия области потери устойчивости в алмазных наковальнях соответствует контуру максимальных сдвиговых напряжений. В случае использования Re гasketки максимальные сдвиговые напряжения в наковальне увеличиваются только с 38 до 40 ГПа, что не приводит к потере устойчивости. В основном область потери устойчивости по результатам исследования спектров КРС состоит из так называемой промежуточной углеродной фазы, которая образована графеновыми слоями, периодически связанными sp^3 связями. Фазовый переход является механизмом потери устойчивости алмаза по достижении предельных сдвиговых напряжений 55 ГПа.

ИССЛЕДОВАНИЯ МЕХАНИЧЕСКИХ СВОЙСТВ МАТЕРИАЛОВ ПОД ДАВЛЕНИЕМ В СДВИГОВЫХ АЛМАЗНЫХ КАМЕРАХ [11, 12]

Как показано в наших работах, фуллерен C_{60} при давлении 18 ГПа в условиях приложения сдвиговых деформаций в СКАН переходит в фазу V. Для инициализации этого перехода контролируемая сдвиговая деформация прикладывалась к нагруженному образцу под давлением от 20 до 55 ГПа посредством вращения одной из наковален вокруг оси приложения нагрузки. При этом на поверхности наковален образовывались борозды за счет пластической деформации алмаза. Борозды расположены вдоль дуг, длины которых соответствуют углу поворота наковален. Пропахивание алмаза образцом ультратвердого фуллерита возможно только в случае, когда твердость ультратвердого фуллерита превышает твердость алмаза. Именно этот эксперимент послужил первым и прямым доказательством превышения твердости ультратвердого фуллерита над алмазом.

Сам факт проскальзывания образца по наковальне (при больших сжимающих нагрузках трение становится адгезионным и коэффициент трения равен 1) свидетельствует о том, что предельное сдвиговое напряжение τ^* ультратвердого фуллерита превышает 55 ГПа, т.е. предельное τ^* алмаза: как экспериментально определено в работе, τ^* алмаза составляет 55 ГПа.

МОДУЛЬ ОБЪЕМНОГО СЖАТИЯ [12]

Модуль объемного сжатия материала можно оценить по зависимости частоты фононов от давления, в частности, по спектрам КРС, регистрируемым под давлением в камерах с алмазными наковальнями, если известен соответствующий коэффициент Грюнайзена. Для фонона с частотой ω_i коэффициент Грюнайзена определяется как:

$$\gamma_i = -\frac{\partial \ln \omega_i}{\partial \ln V} = \frac{1}{\beta} \frac{\partial \ln \omega_i}{\partial P},$$

где β – изотермическая объемная сжимаемость;

γ_i – коэффициент Грюнайзена для квазигармонической моды с частотой ω_i .

Выше были рассмотрены процессы полимеризации одностенных нанотрубок и фуллерена C_{60} . Получены данные по зависимости высокочастотной части спектров КРС от давления. Для сверхтвердых полимеризованных нанотрубок (СП-ОНТ) это зависимость для моды 1594 см^{-1} , а для ультратвердого фуллерита (фаза V) это зависимость для моды 1570 см^{-1} . Указанные моды относятся к колебаниям типа растяжения связей пары углеродных атомов, связанных sp^2 связью. Именно такие связи определяют

жесткость 3D полимеризованных структур на основе углеродных нанокластеров (C_{60} , нанотрубок). Для ковалентных связей полупроводников IV группы характерно $\gamma \approx 1$ и, в частности, для графеновой плоскости по разным данным γ составляет от 1,06 до 1,11, для алмаза $\gamma = 0,96$. Для обеих 3D полимеризованных структур (СП-ОНТ и ультратвердый фуллерит) можно принять среднее экспериментальное значение $\gamma = 1,1$.

Для увеличения точности и достоверности измерения модулей, следует рассматривать смещение фононной моды по отношению к пьезоспектроскопическому датчику (образцу) с известными свойствами, находящимся в близких напряженных условиях. Такой пьезоспектроскопический датчик всегда имеется в экспериментах, проводимых в алмазных наковальнях - им является алмазная наковальня. На рис. 1 представлены зависимости относительного смещения $\Delta\omega/\omega_0 = (\omega - \omega_0)/\omega_0$ частоты моды 1594 см^{-1} сверхтвердых полимеризованных нанотрубок (СП-ОНТ) и моды 1570 см^{-1} ультратвердого фуллерита (фаза V) от величины относительного смещения центроида $\Delta\omega_c/\omega_0$ напряженной вершины алмазной наковальни (ω_0 частота моды ω при $P = 0$).

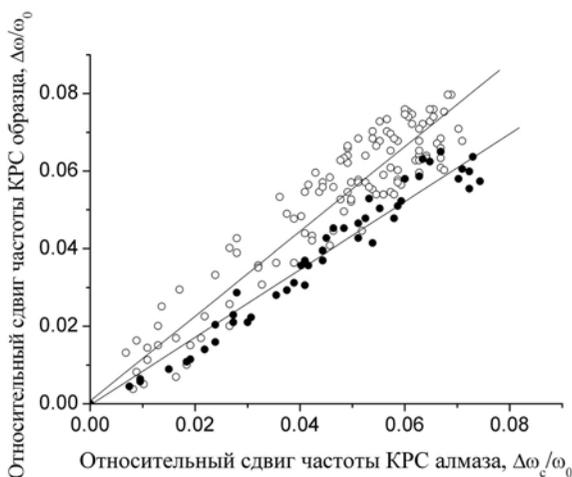


Рис. 1. Зависимости относительных смещений $\Delta\omega/\omega_0$ моды 1594 см^{-1} сверхтвердых полимеризованных нанотрубок (незакрашенные окружности) и моды 1570 см^{-1} ультратвердого фуллерита (фаза V; закрашенные кружки) от величины относительного смещения центроида $\Delta\omega_c/\omega_0$ расщепленных мод напряженной вершины алмазной наковальни

Модуль объемного сжатия монокристалла алмаза равен 443 ГПа и, как отмечено выше, $\gamma_{\text{алмаз}} = 0,96$ и $\gamma_{\text{образец}} = 1,1$. Соответственно модуль объемного сжатия СП-ОНТ равен 465 ГПа (близок к алмазу) и модуль объемного сжатия одной из фаз (V фаза) 3D C_{60} равен 585 ГПа (превосходит алмаз на 30 %).

Имеется хорошее согласие между данными, полученными в алмазных наковальнях, и другими экспериментальными и теоретическими результатами.

СРАВНИТЕЛЬНЫЙ АНАЛИЗ МЕХАНИЧЕСКИХ СВОЙСТВ СВЕРХТВЕРДЫХ И УЛЬТРАТВЕРДЫХ УГЛЕРОДНЫХ МАТЕРИАЛОВ [13, 14]

Специально для исследования сверхтвердых и ультратвердых материалов была разработана методика измерения твердости методом склерометрии с помощью

сканирующего зондового микроскопа НаноСкан. Индентор изготавливается либо из алмаза, либо из ультратвердого фуллерита; использование индентора из ультратвердого фуллерита запатентовано.

Сравнительный анализ твердости ультратвердого фуллерита, синтезированного в камере типа тороид, и алмаза осуществлялся по способности пластически деформировать алмаз при комнатной температуре. Поверхность алмаза (111) типа Па царапалась как алмазом, так и образцом ультратвердого фуллерита.

На рис. 2 приведено изображение царапины на грани алмаза (111), сделанной алмазным индентором. На изображении нет следов пластической деформации, зато хорошо видны системы многочисленных трещин (включая кольцевые трещины, которые обычно рассматриваются как механизм износа алмаза), что является характерным. Результат (образование многочисленных трещин, их морфология и отсутствие следов пластической деформации) не зависел от типа алмазов, использованных для изготовления индентора: Па или карбонадо.

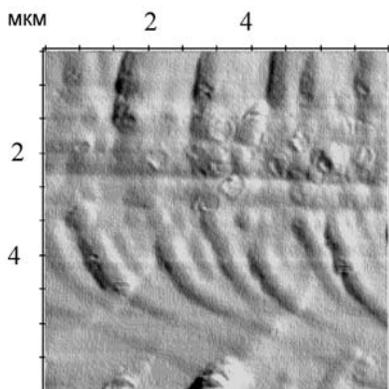


Рис. 2. Изображение царапины на грани алмаза (111), сделанной алмазным индентором

Принципиально другой результат был получен в случае царапания грани алмаза (111) индентором из ультратвердого фуллерита (рис. 3). Царапина образована за счет пластической деформации алмаза без трещинообразования. Т.е. твердость ультратвердого фуллерита достаточна, чтобы внедриться в алмаз, в отличие от алмазного индентора, и его твердость превышает твердость алмаза.

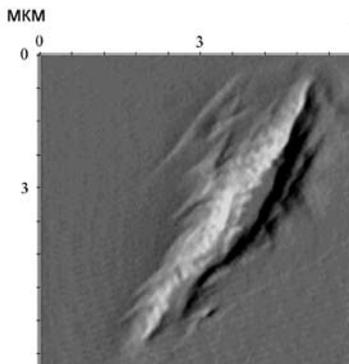


Рис. 3. Изображение царапины на грани алмаза (111), сделанной индентором из ультратвердого фуллерита

Индентор, изготовленный из ультратвердого фуллерита, был использован для измерений методом склерометрии твердости граней (111) и (100) синтетического безазотного алмаза (0,3 ppm примеси азота) и алмаза с содержанием азота 200 ppm. Направление царапания на грани (100) осуществлялось в кристаллографических направлениях $\langle 100 \rangle$ и $\langle 110 \rangle$. Результаты измерений твердости приведены в таблице.

Таблица

Результаты измерений твердости

Содержание азота (ppm)	Твердость (ГПа)		
	(111)	(100) $\langle 100 \rangle$	(100) $\langle 110 \rangle$
200	151 ± 5	131 ± 2	115 ± 10
0,3	175 ± 5	139 ± 7	160 ± 3

Если вместо индентора для НаноСкан, изготовленного из ультратвердого фуллерита, использовать индентор, изготовленный из алмаза, то измерение твердости алмаза становится невозможным. Как и при макро-испытаниях (рис. 2), попытка процарапать алмаз алмазным индентором приводит только к образованию трещин без формирования отпечатка за счет пластической деформации.

После тестирования на алмазе методики измерения твердости методом склерометрии индентором из ультратвердого фуллерита, была измерена твердость образцов ультратвердых фуллеритов, синтезированных в камере типа тороид при различных давлениях и температурах и построена следующая иерархия твердости: ультратвердый фуллерит (200÷300 ГПа) – алмаз Па (140÷175 ГПа) – алмаз Ia (115÷151 ГПа) – полимеризованные нанотрубки – кубический BN (65 ГПа).

В дополнение к исследованиям твердости, было проведено исследование износостойкости, определяемой по дорожкам износа, сделанным вращающимся латунным диском с алмазным порошком. Показано, что износостойкость ультратвердого фуллерита в 3 раза превосходит алмаз.

МОДЕЛЬ УЛЬТРАТВЕРДОГО МАТЕРИАЛА, ОБРАЗОВАННОГО УГЛЕРОДНЫМИ НАНОКЛАСТЕРАМИ

На основе экспериментальных данных, представленных в работе, определено предельное сдвиговое напряжение алмаза (в плоскости (111)), которое оказалось равным теоретическому предельному сдвиговому напряжению 55 ГПа. Поэтому для материалов, образованных ковалентно связанными атомами углерода, исчезает различие между концепцией теоретической прочности и дислокационной моделью пластичности, и прочностные свойства таких материалов можно достаточно точно оценивать по их упругим модулям.

Предложена модель трехмерно полимеризованного 3D C₆₀ и проведена оценка его механических свойств. Для этого рассмотрены известные варианты структур, образованных молекулами C₆₀, которые связаны по механизму (6 + 6). Подобная 3D полимеризация приводит к тому, что между C₆₀ образуются многогранники меньшего размера, образованные фрагментами C₆₀ и 4-членными кольцами, которые соединяют соседние C₆₀. Для случая образования наибольшего числа sp³ связей между молекулами, максимально возможный модуль объемного сжатия 3D C₆₀ на основе модельных данных составляет 900 ГПа и твердость 320 ГПа при плотности 2,5 г/см³.

В рамках модели рассмотрен случай дальнейшей трансформации структуры, связанной с перестройкой C_{60} и приводящей к образованию кластеров (C_{14} - C_{24}), заполняющих пространство в соответствии с моделью хаотической плотной упаковки жестких сфер. Такая структура не противоречит данным КРС исследований. Модель описывает экспериментально полученные образцы ультратвердого фуллерита с плотностью, превышающей допустимую для 3D C_{60} . Максимально возможный модуль объемного сжатия 3D C_n на основе модельных данных составляет около 1000 ГПа и твердость 360 ГПа.

Для иллюстрации изложенной концепции, что твердость материалов, образованных ковалентно связанными атомами углерода, определяется их упругими модулями, данные по твердости и модулям объемного сжатия были представлены на одном графике (рис. 4) [15]. В соответствии с оценкой, сделанной выше в рамках модели ультратвердого материала, образованного углеродными нанокластерами, наибольшая твердость для 3D C_{60} составляет 320 ГПа, а для 3D C_n – около 360 ГПа.

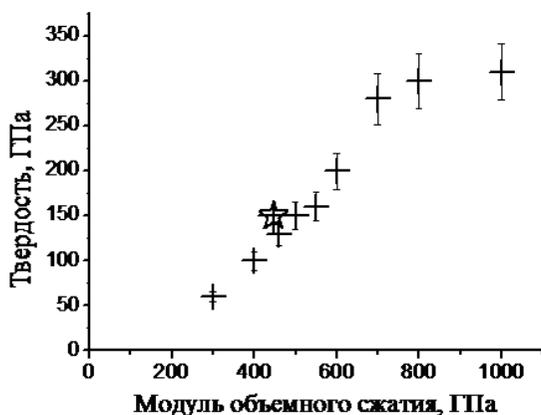


Рис. 4. Данные по твердости и модулям объемного сжатия сверхтвердых и ультратвердых фуллеритов [14–16]. Звездочкой помечена твердость алмаза Па

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

На основе экспериментальных данных, представленных в работе, определено предельное сдвиговое напряжение алмаза (в плоскости (111)), которое оказалось равным теоретическому предельному сдвиговому напряжению 55 ГПа. Поэтому для материалов, образованных ковалентно связанными атомами углерода, исчезает различие между концепцией теоретического предельного сдвигового напряжения и дислокационной моделью пластичности, и прочностные свойства таких материалов можно достаточно точно оценивать по их упругим модулям.

Предложена модель трехмерно полимеризованного 3D C_{60} и проведена оценка его механических свойств. Для случая образования наибольшего числа sp^3 связей между молекулами, максимально возможный модуль объемного сжатия 3D C_{60} на основе модельных данных составляет 900 ГПа и твердость 320 ГПа при плотности 2,5 г/см³.

Методами пьезоспектроскопии были измерены модули объемного сжатия ультратвердого фуллерита и полимеризованных одностенных нанотрубок СП-ОНТ по отношению к модулю объемного сжатия алмаза. Соответственно модуль объемного сжатия СП-ОНТ равен $V_{СП-ОНТ} = 465$ ГПа (т.е. твердость близка к алмазу) и модуль объемного сжатия одной из фаз (V фаза) $3D C_{60}$ равен $V_{3D C_{60-V}} = 585$ ГПа (оценка твердости – 211 ГПа).

Твердость ультратвердого фуллерита в зависимости от условий синтеза составляет от 200 до 310 ± 40 ГПа, твердость алмаза зависит от содержания азота и составляет для безазотного алмаза 140 и 160 ГПа (грань (100) направления соответственно $\langle 100 \rangle$ и $\langle 110 \rangle$), 175 ГПа (грань (111)), твердость полимеризованных нанотрубок достигает твердости алмаза. Полученные данные соответствуют оценкам, сделанным в рамках разработанной концепции механических свойств материалов на основе углеродных нанокластеров.

ЛИТЕРАТУРА

1. Gilman J.J. // J. Applied Phys. 1975. V. 46. № 4. P. 1435.
2. Морозов Е.М., Зернин М.В. Контактные задачи механики разрушения. М.: Машиностроение. 1999. 544 с.
3. Sung C.M., Sung M. // Mater. Chem. Phys. 1996. V. 43. P. 1.
4. Teter D.M., Hemley R.J. // Science. 1996. V. 271. P. 53.
5. Gilman J.J. // Science. 1993. V. 261. P. 1436–1439.
6. Gilman J.J. // Phil. Magazine A. 2002. V. 82. P. 1811–1820.
7. Маделунг О. Физика твердого тела. Локализованные состояния. М.: Наука. 1985. 184 с.
8. Трефилов В.И., Мильман Ю.В., Фирстов С.А. Физические основы прочности тугоплавких металлов. Киев: Наукова думка. 1975. 315 с.
9. Brookes E.J., Comins J.D., Daniel R.D., Erasmus R.M. // Diamond and Related Materials. 2000. V. 9. № 3–6. P. 1115–1119.
10. Попов М. // High Pressure Research. 2010. V. 30. № 4. P. 670–678.
11. Blank, V., Popov M., Buga S. et al. // Physics Letters A. 1994. V. 188. № 3. P. 281–286.
12. Попов М., Kyotani M., Koga Y. // Diamond and Related Materials. 2003. V. 12. № 3–7. P. 833–839.
13. Blank V., Popov M., Pivovarov G. et al. // Diamond and Related Materials. 1999. V. 8. № 8–9. P. 1531–1535.
14. Blank V., Popov M., Pivovarov G. et al. // Diamond and Related Materials. 1998. V. 7. № 2–5. P. 427–431.
15. Blank V.D., Buga S.G., Serebryanaya N.R. et al. Cluster structure and elastic properties of superhard and ultrahard fullerites. Electronic properties of novel materials - progress in molecular nanostructures. New York: Woodbury. 1998. P. 499–503.
16. Попов М., Koga Y., Fujiwara S. et al. // New Diamond and Frontier Carbon Technology Journal. 2002. V. 12. № 4. P. 229–260.

ВЛИЯНИЕ ВОДОРОДА НА МЕХАНОХИМИЧЕСКУЮ РЕАКЦИЮ РАЗРУШЕНИЯ ГРАФЕНА

Попова В.А., Попова Н.А., Шека Е.Ф.

ФГБОУ ВПО «Российский университет дружбы народов»,

г. Москва, Россия,

e-mail: vera27525@mail.ru

Расчетам механических свойств нанографенов посвящено большое число работ. Все они делятся на две большие группы, зависящие от того, какое приближение – континуальное или атомистическое – было использовано при расчетах. В континуальном приближении графен представляется в виде геометрических каркасных структур, где основные связи между двумя ближайшими соседними атомами представляются в виде несущих нагрузку стержней, в то время как индивидуальные атомы моделируются как точки стыка [1, 2].

В случае атомистического подхода механические параметры получаются при непосредственном решении уравнений движения Ньютона или Шредингера при изменении формы объекта в соответствии с алгоритмом, который определяет желаемую деформационную моду. Механические свойства рассматриваются в терминах энергии напряжения:

$$E_s(\varepsilon) = E_{\text{tot}}(\varepsilon) - E_{\text{tot}}(0), \quad (1)$$

где $E_{\text{tot}}(0)$ и $E_{\text{tot}}(\varepsilon)$ представляют собой полную энергию ненагруженного образца и образца, подвергнутому растяжению ε , соответственно.

Алгоритм задания деформации подчиняется способу описания структуры образца. Так, в основе DFT расчетов лежит представление структуры образцов в терминах сверхячейки, тиражируемой в результате периодических граничных условий. Таким образом, растяжение образца достигается пошаговым увеличением постоянной сверхячейки c с последующим равномерным расширением атомной структуры ячейки, полученной на предыдущем шаге вычислений. При этом, не сама энергия, а силы, приложенные к атомам, становятся главной целью вычислений. В рамках DFT метода, силы, отвечающие растяжению, определяются как:

$$F_T = -\partial E_s(\varepsilon) / \partial c \quad (2)$$

В дальнейшем эти силы составляют основу определения микро-макроскопических параметров, таких как: модуль Юнга (E), коэффициент Пуассона (ν) и другие – при использовании соотношений макроскопической линейной теории упругости. Необходимо заметить, что величины полученных таким образом параметров E и ν могут существенно отличаться от таковых, полученных с использованием континуальной модели, так что их совпадение является случайным.

В предыдущих своих работах мы предложили рассматривать механизм одноосного растяжения нанографена, приводящего к его разрыву и разрушению, как следствие механохимической реакции, которой была подвержена эта макромолекула [3–6].

Подобие между механически индуцированной реакцией и обычной реакцией первого типа позволяет использовать хорошо развитое квантово-химическое приближение координаты реакции для микроскопического изучения изменения атомной структуры молекулы при растяжении. Сила растяжения определяется при этом как остаточный градиент полной энергии молекулы вдоль выбранной механохимической внутренней координаты при полной оптимизации структуры молекулы по всем остальным внутренним координатам [7].

В настоящем докладе приводятся результаты вычислений на основе квантово-механохимической координаты реакции применительно к механическим свойствам (5,5) наногрфена с различной конфигурацией его краевых атомов, представленных на рис. 1. Было установлено, что:

- высокая жесткость графенового листа обусловлена жесткостью бензоидного кольца;
- анизотропия механического поведения бензоидного кольца в сочетании с различной конфигурацией упаковки этих колец в графеновом листе по отношению к цепочкам С–С связям является основанием для структурно чувствительного механизма механического трикотаже-подобного поведения графена;
- структурная чувствительность проявляется в различном отклике графена на деформацию в случае различных деформационных мод;
- деформационная мода «кресло» имеет одноступенчатый характер, в то время как деформационная мода «зигзаг» является многоступенчатой и характеризуется образованием одноатомной цепочки атомов углерода;
- наблюдаемые закономерности являются общими как для нетерминированного, так и терминированного водородом графена. Тем не менее, следует отметить, что терминирование краев графена водородом, сохраняя все характеристики графена со свободными краями в случае деформационной моды «кресло», существенно влияет на разрушение графена в случае деформационной моды «зигзаг», сокращая область деформации почти в два раза и изменяя конфигурацию одноатомной углеродной цепочки.

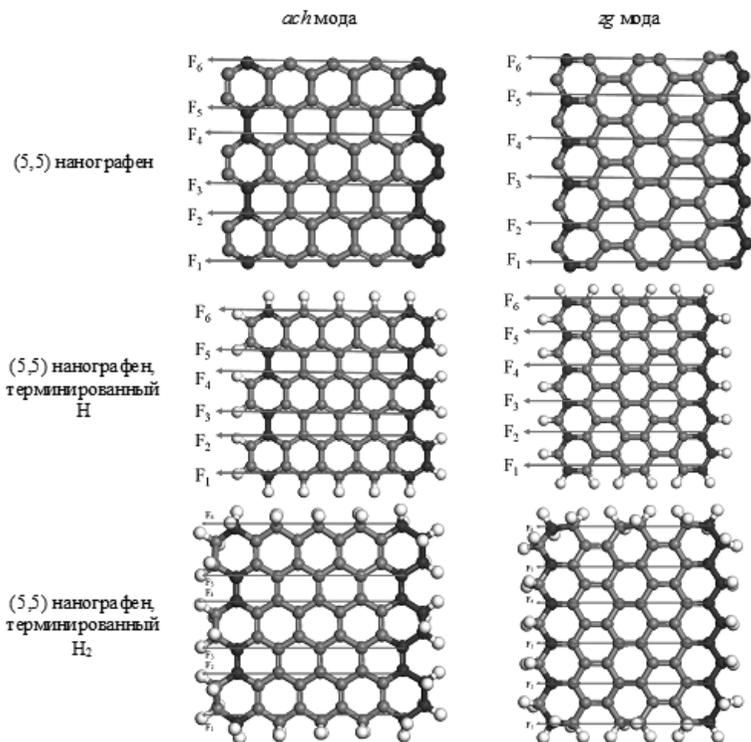


Рис. 1. Конфигурация шести механохимических внутренних координат, относящихся к двум деформационным модам. Белые и серые шарики обозначают атомы водорода и углерода в равновесных условиях. Атомы, отмеченные синим цветом, исключены из оптимизации

Вычисления выявили зависимость особенностей, которые сопровождают деформационно-разрывно-разрушительный процесс обоих образцов, от атомного номера. Сравнение особенностей деформации, относящейся к одному и тому же углеродному каркасу (5,5) нанографена выявило высокую жесткость тел. Все три молекулярные структуры характеризуются анизотропией микроскопического поведения при удлинении механохимической координаты либо вдоль (zg), либо нормально (ach) цепочке С–С связей. Эта особенность поведения колец в сочетании с различной конфигурацией их расположения по отношению к цепочкам С–С связей обоих объектов приводит к структурно-чувствительному механическому поведению образцов при zg и ach модах деформации. Гидрирование существенно влияет на механическое поведение графена. На рис. 2 представлены конечные структуры, получающиеся при деформации и разрушении образцов.

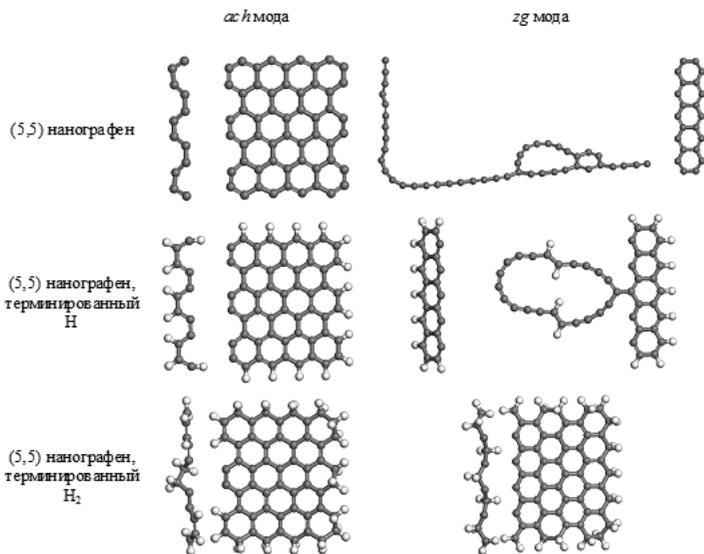


Рис. 2. Конечные структуры, получаемы при деформации (5,5) нанографена с различной конфигурацией краевых атомов

Были определены модули Юнга для двух деформационных мод, приведенные в таблице. Наши расчеты показывают, что основная часть изменений происходит на молекулярном уровне.

Таблица

Значения модулей Юнга для (5,5) нанографена с различной конфигурацией краевых атомов

Е, ТПа	(5,5) нанографен	(5,5) нанографен, терминированный Н	(5,5) нанографен, терминированный Н ₂
ach мода	1.05	1.09	1.28
zg мода	1.06	1.15	1.29

ЛИТЕРАТУРА

1. Tsai J-L., Tu J-F. // Mat. Design. 2010. V. 31. P. 194–199.
2. Guo Y., Guo W. // J. Phys. D: Appl. Phys. 2003. V. 36. P. 805.
3. Sheka E.F., Popova N.A., Popova V.A. et al. // Mesoscale and Nanoscale Physics. 2010 (arXiv:1005.0796 [cond-mat.mes-hall]).
4. Sheka E.F., Popova N.A., Popova V.A. et al. // J. Exp. Theor. Phys. 2011. V. 112. P. 602–611.
5. Sheka E.F., Popova N.A., Popova V.A. et al. // J. Mol. Mod. 2011. V. 17. P. 1121–1131.
6. Sheka E.F., Popova N.A. // J. Phys. Chem. C. 2011. V. 115. P. 23745–23754 (doi: org/10.1021/jp207987v).
7. Nikitina E.A., Khavryutchenko V.D., Sheka E.F. et al. // J. Phys. Chem. A. 1999. V. 103. P. 11355.

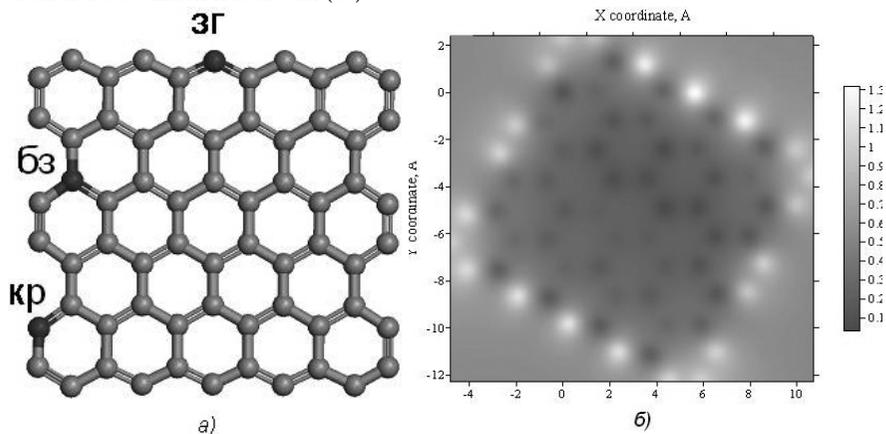
АДСОРБЦИЯ МАЛЫХ ХИМИЧЕСКИХ ГРУПП И ОДНОАТОМНЫХ ГАЗОВ НА ГРАФЕНЕ

Попова Н.А., Шека Е.Ф.

ФГБОУ ВПО «Российский университет дружбы народов»,
Факультет физико-математических и естественных наук, г. Москва, Россия,
e-mail: nad.3785@mail.ru

Отличительной особенностью графена является значительная корреляция его слабо взаимодействующих «лишних» электронов. В соответствии с молекулярной теорией коррелированных электронов, в рамках однодетерминантных вычислительных схем, появление эффективно не спаренных электронов является очевидным индикатором этой корреляции. В свою очередь, полное и атомно-парциальное числа эффективно не спаренных электронов ND и NDA [1, 2], будучи мерой корреляции лишних электронов, характеризуют молекулярную и атомную химическую восприимчивость (MXB и AXB), соответственно [1]. Поскольку очевидно, что атом с наибольшим значением AXB первым вступает в химическую реакцию, величина NDA становится ключевым знаком алгоритма вычислительной химической модификации графена, позволяющей управлять вычислительным синтезом производных графена.

В качестве модели в данном исследовании был выбран (5,5) нанографен. На рис. 1 представлено распределение NDA по его атомам. Синими шарами показаны атомы с наибольшей AXB в ряду зигзажных (зг) и кресельных (кр) краевых атомов, а также атомов в базальной плоскости (бз).



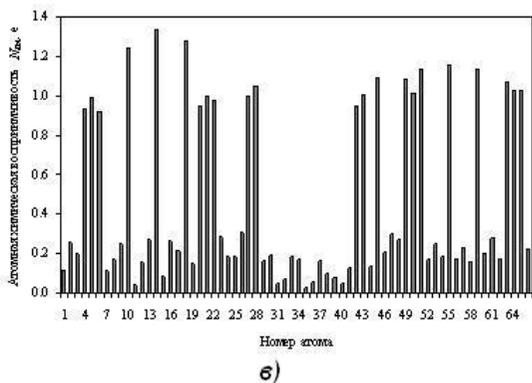


Рис. 1. Равновесная структура (5,5) нанографена (а); распределение АХВ по атомам в реальном пространстве (б); распределение АХВ по атомам в соответствии с номером атома в выходном файле (в) [3]. Расчет произведен при использовании АМ1 версии полумпирического метода Хартри-Фока в приближении открытых оболочек

Как следует из расчетов самые высокие NDA характерны для атомов углерода на краях (на зигзагообразных при этом примерно на 20 % выше, чем на кресельных). Значения NDA на атомах базальной плоскости составляют примерно 25 % от максимальных значений.

Обсуждение реализации практического использования графена выделяет химическую модификацию, как главную возможность управления его электронными свойствами. Наибольшие ожидания связываются с кислородными и водородными производными графена, поскольку кислородсодержащие (КСГ) и водород присутствуют при всех технологиях получения графеновых образцов. Оба семейства производных представляют собой широкие наборы веществ, что определяется как возможностью окисления графена с помощью различных КСГ, так и разнообразием мест посадки этих групп и отдельных атомов в соответствии с картой АХВ. Для исследования были выбраны адсорбаты, приведенные в табл. 1.

Таблица 1

Исследованные адсорбаты и их характеристики

Группа	ОН	СООН	О	Н
Исходная структура				
Полная энергия ΔH , Kcal/mol	0.63307	-56.91912	59.5590	52.102

На рис. 2 представлены оксиды и один из гидридов графена, характеризующиеся наибольшей энергией связи. Вычислительное гидрирование графена описано в [3]. Полный набор гидридов, полученный в результате пошагового вычислительного синтеза, представлен на рис. 3.

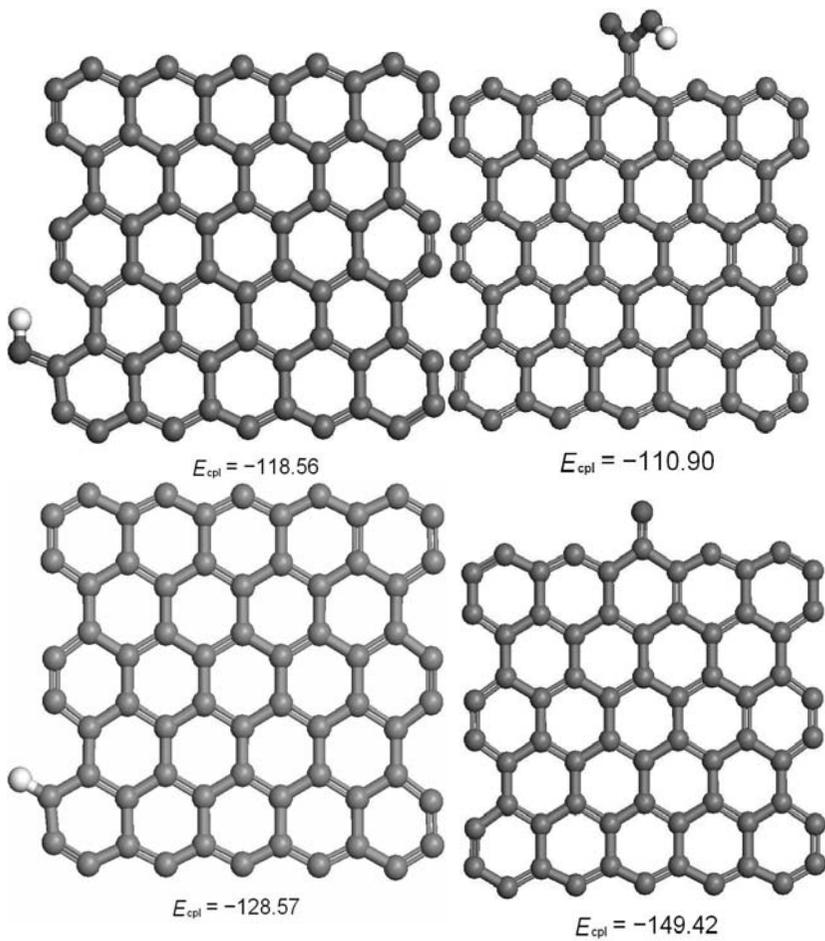


Рис. 2. Структуры графена, обладающие наибольшей энергией связи (E_{cpl} в Kcal/mol).
 Красные шарики – атомы кислорода, белые – атомы водорода

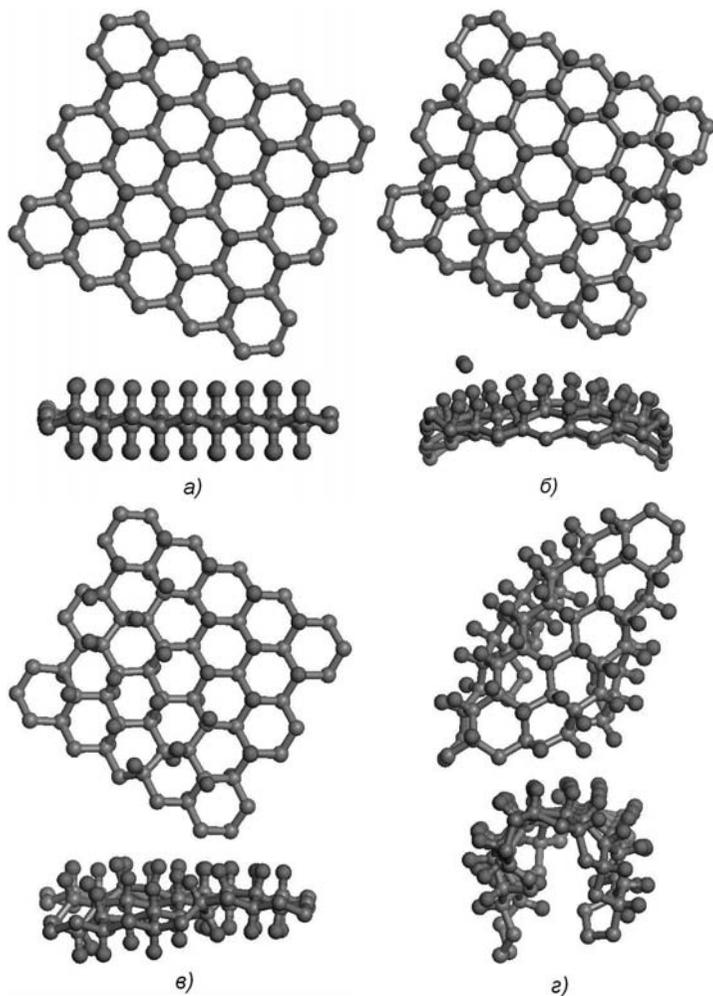
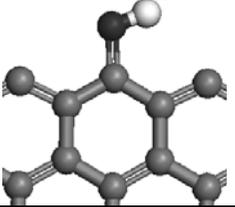
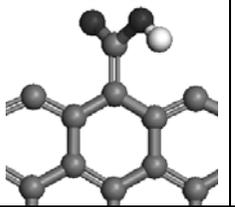
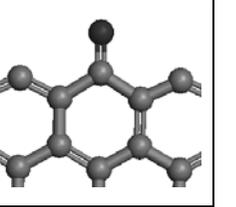
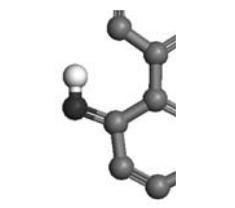
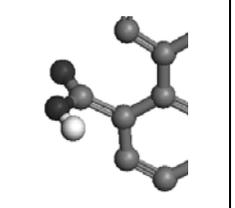
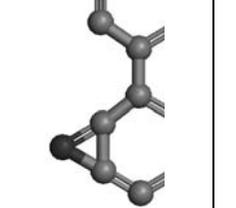
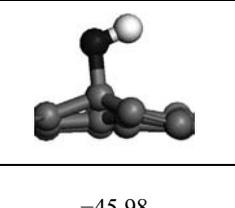
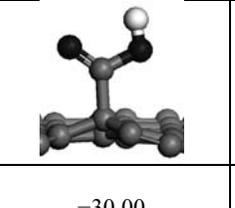
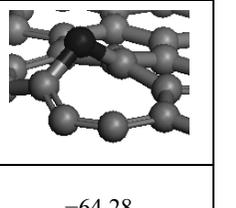


Рис. 3. Атомарная адсорбция водорода (красные шарики) на закрепленной (а и б) и свободной (в и г) мембранах, доступных водороду с двух (а/в) и одной (б/г) сторон [3]

Адсорбция индивидуальных КСГ зависит как от структуры КСГ, так и от места ее посадки на графен. Ниже приведены основные данные, свидетельствующие об этом (табл. 2). Известно, что содержание кислорода в графеновых образцах обычно составляет не менее 5 атомных процентов. Проведенные расчеты позволяют установить молекулярную форму адсорбированного кислорода и наиболее вероятные места его посадки.

Таблица 2

Адсорбция индивидуальных КСГ

Группа	ОН	СООН	О
Адсорбат на зигзаговом крае листа графена			
Структура			
Энергия связи, $E_{срл}$ Kcal/mol	-113.52	-110.89	-149.42
Адсорбат на кресельном крае листа графена			
Структура			
Энергия связи, $E_{срл}$ Kcal/mol	-118.56	-107.10	-96.67
Адсорбат на базовой плоскости листа графена			
Структура			
Энергия связи, $E_{срл}$ Kcal/mol	-45.98	-30.00	-64.28

ЛИТЕРАТУРА

1. **Sheka E.F.** Fullerenes: Nanochemistry, Nanomagnetism, Nanomedicine, Nanophotonics. Boca Raton: CRC Press, Taylor and Francis Group. 2011. 312 p.
2. **Sheka E.F.** // Materials Science. 2012 (arXiv:1201.5388v1 [cond-mat.mtrl-sci]).
3. **Sheka E.F., Popova N.A.** // J. Mol. Model. Online First™. 2012 (doi: 10.1007/s00894-012-1356-9).

ОКИСЛЕНИЕ УГЛЕРОДНЫХ МАТЕРИАЛОВ В ДИФфуЗИОННОЙ ОБЛАСТИ

Проценко А.К., Колесников С.А.

ОАО «НИИГрафит», г. Москва, Россия,

e-mail: Skolesnikov@mtu-net.ru

Окисление углеродных материалов в области высоких температур – более 1000 °С происходит с диффузионными ограничениями поступления окислителя к поверхности горения. При этом наблюдается абсолютное уменьшение темпа разгара и последовательное уменьшение расчётной энергии активации процесса из соотношения Аррениуса.

Диффузионное ограничение предполагает, что количество окислителя, достигающее поверхности горения, слишком мало для акцептирования во всех потенциальных реакционных центрах. В таком случае скорость окисления обратно пропорциональна объёмному содержанию углеродного вещества – кажущейся плотности. В литературе имеется большое количество публикаций [1], подтверждающих эту зависимость при эксплуатации графитовых и углерод-углеродных материалов (УУКМ) в качестве элементов сопел ракетных двигателей.

Провели анализ экспериментальных данных окисления углеродных материалов в кинетической и диффузионной области. Установлено, что, в первой области различие скорости окисления в зависимости от степени совершенства кристаллической структуры, содержания золы, наличие ингибиторов может составлять несколько порядков величины. В диффузионной области это соотношение материалов по окислительной стойкости сохраняется, хотя различие скорости окисления уместается в один порядок величины [2].

Различие скорости окисления в таких пределах может совпадать с вариацией свойств от технологических несовершенств, изменением рынка сырьевых материалов. В сумме от этих причин возможно снижение воспроизводимости уноса, которое количественно выражается в снижении математической надёжности узла.

В настоящей работе провели исследование процесса окисления модельного УУКМ, состоящего из углеродного графитированного волокна из полиакрилонитрила и углеродной матрицы из пиролитического углерода. Углеродная матрица получена изотермическим методом. Увеличение кажущейся плотности до 1,45÷1,65 г/см³ главным образом достигалось увеличением длительности процесса.

Провели испытания вкладыша модельного ракетного двигателя твёрдого топлива. Температура в сопле достигала ~3000 К, при около звуковой скорости потока. Горение рабочей поверхности происходило в «дальней» по температуре диффузионной области. Общий вид сопел до и после испытаний приведен на рис. 1. Как видно после испытаний поверхность горения имеет неравномерный разгар с характерными «бороздами» в местах наиболее интенсивных газовых струй.

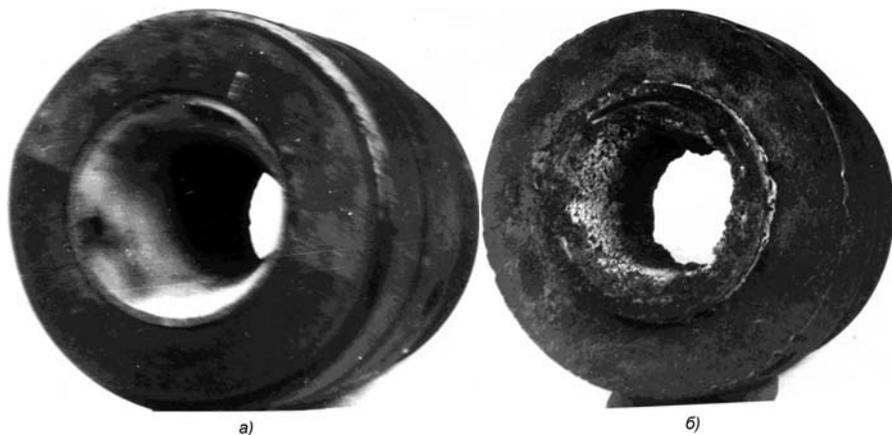


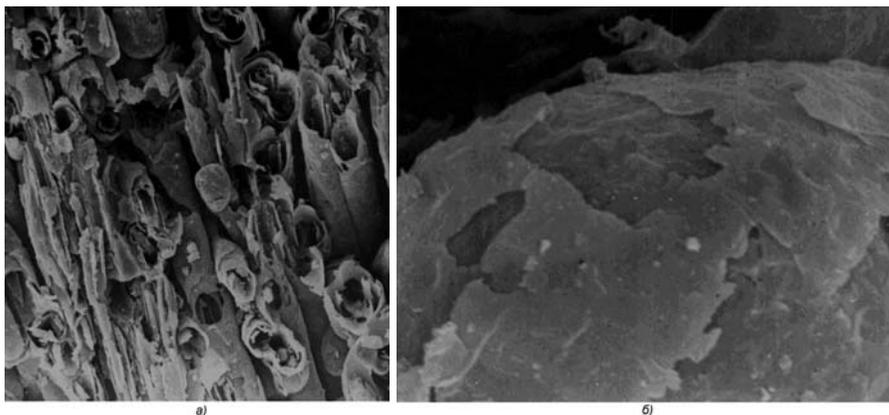
Рис. 1. Общий вид сопла из модельного углерод-углеродного композита до испытания (а) в качестве вкладыша ракетного двигателя и после испытаний (б)

Структура рабочей исходной поверхности (рис. 2а) имеет эпитаксиальные отложения пиролитического углерода с резко выраженной анизотропией. Толщина этих слоёв до 0,1 мм. Осаждение пиролитического углерода, видимо, ускоренно происходило по торцам углеродных кристаллических образований, которые, как известно [3], характеризуются на порядок более высокой поверхностной энергией. Структура внутренних слоёв композита (рис. 2б) имеет характерные конуса роста от поверхности волокна. При толщине пироуглерода в две и более толщин углеродного филамента (6÷8 мкм) появляются эпитаксиальные формы отложений.



Рис. 2. Структура внешней поверхности (а) и структура углеродного вещества (б) модельного углерод-углеродного композита на этапе завершения технологических операций. Диаметр филамента 8 мкм

На рис. 3 показана структура рабочей поверхности после испытаний вкладыша. Можно видеть слои пиролитического углерода (см. рис. 3а и б), сохранили свою резко выраженную анизотропию, что свидетельствует о том, что и окисление преимущественно идёт по торцевым поверхностям. Углеродные филаменты, видимые на рис. 3б, так же окислялись, начиная с их торцев.



а – диаметр «трубки» пироуглерода с углеродным волокном в центре до 30 мкм;
б – размер эпитаксиального слоя пироуглерода до 3 мкм на сторону

Рис. 3. Структура модельного углерод-углеродного композита после испытания

Таким образом, в диффузионном режиме окисления сохранилось резкое различие химической активности отдельных фрагментов поверхности горения. Можно сказать, что отдельные структурные формы углеродного вещества, несмотря на диффузионные ограничения подвода окислителя «конкурировали» между собой за «право» стать окисленными.

Очевидно, что стадии кинетического окисления (адсорбция окислителя на поверхности углерода, образование и временное существование активированного комплекса и его распад) сохранили свою значимость в установлении общей скорости уноса рабочей поверхности.

На практике такая картина процесса приводит к необходимости введения в программу [4] расчёта скорости уноса углеродных материалов до 3600 К фрагмента, построенного на кинетической модели окисления с формой записи по Аррениусу. При этом для всего интервала рабочих температур принимается единый уровень эффективной энергии активации ~ 190 кДж/моль. Эффективная константа скорости окисления априорной расчётной оценке не поддаётся и определяется из модельных испытаний.

Объективной основой такого подхода является известный многочисленный экспериментальный материал по изучению скорости окисления углерода и графита [6]. Установлено, что при увеличении скорости потока окислителя, его плотности, (эффективного коэффициента массопереноса) скорость окисления поверхности в диффузионной области последовательно возрастает и имеет своим пределом единую, линейную от абсолютной температуры T^{-1} , по форме Аррениусовскую зависимость в

исследованном интервале температур от 450 °С до 3200 °С [5]. Это свидетельствует о единой термодинамической природе процесса.

Кинетически скорость окисления и уноса стенки детали зависит от ограничения подвода окислителя (скорость потока, разреженные среды), а так же от степени завершения кинетических процессов трёхмерной кристаллизации углеродных материалов [2]. Углеродное вещество конструкционных материалов представляет собой перемежающиеся области кристаллического строения и более аморфного. Торцевые углеродные атомы с повышенной поверхностью энергии в своём большинстве «замкнуты» ковалентными углерод-углеродных связями в объёме аморфного углеродного тела. При их «вскрытии», например, в процессе окисления увеличивается скорость разгара рабочей поверхности. В упомянутой программе [4] расчёта скорости уноса углеродных материалов это явление для исследованного нами модельного композита учтено увеличением эффективной кинетической константы скорости реакции $\sim 1,0 \cdot 10^{-5}$ см/с до разгара поверхности не более 0,2 мм и до $4,1 \cdot 10^{-5}$ см/с при разгаре до 1 мм.

В итоге на практике целесообразен выбор технологических приёмов изготовления углеродных материалов для ракетных сопел, приводящий к сплошной структуре, без растрескивания слоёв углеродной матрицы при карбонизации и высокотемпературной усадке. К таким материалам относятся стеклоуглерод (СУ-2000) и материалы на основе не прокалённых коксов класса МПГ. При получении этих материалов технологические циклы включают длительные по времени этапы температурной обработки. Эти материалы могут иметь невысокую степень графитации, но высокую степень «связности». При модельных испытаниях изделия из таких материалов превосходят по скорости уноса стенки в диффузионном режиме, хотя их кажущаяся плотность существенно ниже графитов на основе прокалённых коксов. В ОАО «НИИГрафит» разработаны методики ранжирования углеродных материалов по степени связности на основе изучения их электронной структуры.

В настоящее время к таким перспективным способам получения материалов с однородной структурой с высокой степенью связности могут относиться изостатические приёмы карбонизации.

ЛИТЕРАТУРА

1. **Yin Jian, Zhang Hontobo, Xiong Xiang, Huang Boyun** // Chinese Journal of materials research. 2007. V. 21. № 1. P. 12–13.
2. **Нагорный В.Г., Котосонов А.С., Островский В.С. и др.** Свойства конструкционных материалов на основе углерода. Справочник / Под ред. В.П. Соседова. М.: Металлургия. 1975. 336 с. с ил.
3. **Шулёпов С.В.** Физика углеродных материалов. Челябинск: Металлургия, Челябинское отделение. 1990. 336 с., ил.
4. **Бояринцев В.И., Звягин Ю.В.** // Техника высоких температур. 1975. Т. 13. № 5. С. 34–39.
5. **Backreedy R., Jones J.M., Pourkashanian M., Williams A.** // Faraday Discuss. 2001. V. 326. № 119. P. 385–394 (<http://www.mendelej.com/research/study-reaction-oxygen-graphite-model-chemistry/#>).
6. **Hinssen H.-K., Kühn K., Moormann R. et al.** // Nuclear Engineering and Design. 2008. V. 238. № 11. P. 3018–3025.

МЕТРОЛОГИЧЕСКОЕ ОБЕСПЕЧЕНИЕ И СТАНДАРТИЗАЦИЯ В ОБЛАСТИ НАУЧНЫХ ИССЛЕДОВАНИЙ СВЕРХТВЕРДЫХ И НОВЫХ УГЛЕРОДНЫХ МАТЕРИАЛОВ

Пятов А.Л., Соловьев В.В.

ФГБНУ «Технологический институт сверхтвердых
и новых углеродных материалов», г. Троицк, Россия,
e-mail: alpyatov@mail.ru

Федеральный закон от 26 июня 2008 г. № 102-ФЗ «Об обеспечении единства измерений» [1], вступил в силу по истечении ста восьмидесяти дней после дня его официального опубликования. Федеральный закон сменил в 2009 году Закон РФ от 27 апреля 1993 г. № 4871-1 «Об обеспечении единства измерений» и установил требования законодательной метрологии к измерениям в Российской Федерации.

Целями Федерального закона от 26 июня 2008 г. № 102-ФЗ «Об обеспечении единства измерений» являются:

- 1) установление правовых основ обеспечения единства измерений в Российской Федерации;
- 2) защита прав и законных интересов граждан, общества и государства от отрицательных последствий недостоверных результатов измерений;
- 3) обеспечение потребности граждан, общества и государства в получении объективных, достоверных и сопоставимых результатов измерений, используемых в целях защиты жизни и здоровья граждан, охраны окружающей среды, животного и растительного мира, обеспечения обороны и безопасности государства, в том числе экономической безопасности;
- 4) содействие развитию экономики Российской Федерации и научно-техническому прогрессу.

Федеральный закон от 26 июня 2008 г. № 102-ФЗ «Об обеспечении единства измерений» **регулирует отношения, возникающие «при выполнении измерений, установлении и соблюдении требований к измерениям, единицам величин, эталонам единиц величин, стандартным образцам, средствам измерений, применении стандартных образцов, средств измерений, методик (методов) измерений, а также при осуществлении деятельности по обеспечению единства измерений, предусмотренной законодательством Российской Федерации об обеспечении единства измерений, в том числе при выполнении работ и оказании услуг по обеспечению единства измерений».**

Федеральный закон от 26 июня 2008 г. № 102-ФЗ «Об обеспечении единства измерений» регламентировал законодательные требования к измерениям в Российской Федерации и аттестации методик:

«Статья 5. Требования к измерениям

1. Измерения, относящиеся к сфере государственного регулирования обеспечения единства измерений, должны выполняться по аттестованным методикам (методам) измерений, за исключением методик (методов) измерений, предназначенных для выполнения прямых измерений, с применением средств измерений утвержденного типа, прошедших поверку. Результаты измерений должны быть выражены в единицах величин, допущенных к применению в Российской Федерации.

2. Методики (методы) измерений, предназначенные для выполнения прямых измерений, вносятся в эксплуатационную документацию на средства измерений. Подтверждение соответствия этих методик (методов) измерений обязательным метрологическим требованиям к измерениям осуществляется в процессе утверждения

типов данных средств измерений. В остальных случаях подтверждение соответствия методик (методов) измерений обязательным метрологическим требованиям к измерениям осуществляется путем аттестации методик (методов) измерений. Сведения об аттестованных методиках (методах) измерений передаются в Федеральный информационный фонд по обеспечению единства измерений проводящими аттестацию юридическими лицами и индивидуальными предпринимателями.

Перспективными направлениями развития нанотехнологий и наноматериалов являются:

- создание **научно-технологической и метрологической базы** nanoиндустрии;
- разработка nanoинженерии и наносистемной техники;
- создание функциональных и конструкционных наноматериалов;
- разработка нанобиотехнологии;
- осуществление подготовки и переподготовки кадров для nanoиндустрии.

Особую важность для развития nanoиндустрии приобретают вопросы метрологии и стандартизации, метрологического обеспечения, передачи размера единицы величины в нанометровый диапазон, характеризующийся своими специфическими особенностями.

Постановлением Правительства Российской Федерации от 2 августа 2007 г. № 498 (Приложение № 1) в Федеральной целевой программе «Развитие инфраструктуры nanoиндустрии в Российской Федерации на 2008–2010 годы» **головными организациями отрасли по направлению «Конструкционные наноматериалы» определены:**

Федеральное государственное бюджетное научное учреждение «Технологический институт сверхтвёрдых и новых углеродных материалов» (ФГБНУ ТИСНУМ) и Федеральное государственное унитарное предприятие «Центральный научно-исследовательский институт конструкционных материалов «Прометей» (ФГУП «ЦНИИКМ «Прометей»).

Основные функции головных организаций отрасли по направлению «Конструкционные наноматериалы», как и других головных организаций nanoиндустрии:

- решение важнейших проблем развития отраслей nanoиндустрии и освоение секторов наукоемкой продукции, в том числе с ориентацией на мировой рынок;
- координация разработок новых технологий, конкурентоспособных на мировом рынке;
- экспертиза достигнутых результатов, выявление наиболее продвинутых к коммерциализации разработок, определение их потенциала для производства и продажи на внутреннем и внешнем рынках, подготовка предложений по поддержке имеющихся заделов;
- использование передовых базовых нанотехнологий;
- **координация работ по стандартизации, метрологическому обеспечению** и подтверждению соответствия продукции и технологий в отраслях nanoиндустрии;
- координация проектов международного научно-технического сотрудничества;
- координация проектов трансфера нанотехнологий;
- организация и участие в реализации проектов государственно-частного партнерства;
- отраслевой мониторинг, включая сбор информации о производстве и продаже продукции nanoиндустрии;
- интеграция научной и образовательной деятельности в соответствующих отраслях.

Важная роль по «становлению ключевых элементов национальной нанотехнологической цепи», отводится созданию и обеспечению стабильного функционирования «**исследовательских центров коллективного доступа**», а также ускорению формирования правовой базы наноиндустрии, разработке новых технических регламентов, стандартов и других документов.

ФГБНУ ТИСНУМ проводит научные исследования по теме: «Развитие центром коллективного пользования научным оборудованием «Исследования наноструктурных, углеродных и сверхтвердых материалов» (ЦКП ФГБНУ ТИСНУМ) комплексных исследований в области конструкционных наноматериалов на основе углерода и наноуглерода».

Объектами изучения являются методы научных исследований, разработанные и/или освоенные ЦКП ФГБНУ ТИСНУМ; способы и методы научно-методического, организационного и материально-технического обеспечения с целью проведения комплексных исследований в области конструкционных наноматериалов на основе углерода и наноуглерода.

Сегодня актуально создание и применение в практической деятельности предприятий и организаций национальной нанотехнологической сети метрологически законченного измерительного оборудования – средств измерений и стандартных образцов, создание и применение современной нормативной базы, включающей утвержденные в установленном порядке технические регламенты, стандарты, правила и своды правил, рекомендации, нормативные и методические документы.

Аттестацию методик (методов) измерений, относящихся к сфере государственного регулирования обеспечения единства измерений, проводят аккредитованные в установленном порядке в области обеспечения единства измерений юридические лица.

Аккредитация в области обеспечения единства измерений осуществляется в целях официального признания компетентности юридического лица или индивидуального предпринимателя выполнять работы и (или) оказывать услуги по обеспечению единства измерений в соответствии с настоящим Федеральным законом. К указанным работам и (или) услугам относятся:

1) аттестация методик (методов) измерений, относящихся к сфере государственного регулирования обеспечения единства измерений;

2) испытания стандартных образцов или средств измерений в целях утверждения типа;

3) поверка средств измерений;

4) обязательная метрологическая экспертиза стандартов, продукции, проектной, конструкторской, технологической документации и других объектов, проводимая в случаях, предусмотренных законодательством Российской Федерации».

В ходе работ по совершенствованию метрологического обеспечения научных исследований сверхтвердых и новых углеродных материалов **ФГБНУ ТИСНУМ аккредитовано** в соответствии с приказом Росстандарта от 28 октября 2011 г. № 6027 в области обеспечения единства измерений и официально признана его компетентность выполнять работы по поверке средств измерений (регистрационный номер в Реестре аккредитованных юридических лиц и индивидуальных предпринимателей 1827), аттестации методик (методов) измерений и проведения метрологической экспертизы документов (Реестр аккредитованных юридических лиц и индивидуальных предпринимателей № 01.00271-2011 от 03 августа 2011 г. Аттестат аккредитации имеет срок действия до 02 августа 2016 г.).

В соответствии с Федеральным законом от 26 июня 2008 г. № 102-ФЗ «Об

обеспечении единства измерений», государственный метрологический надзор, как форма государственного регулирования в области обеспечения единства измерений, осуществляется за наличием и соблюдением аттестованных методик (методов) измерений:

«Статья 15. Государственный метрологический надзор

1. Государственный метрологический надзор осуществляется за:

1) **соблюдением обязательных требований в сфере государственного регулирования обеспечения единства измерений к измерениям, единицам величин, а также к эталонам единиц величин, стандартным образцам, средствам измерений при их выпуске из производства, ввозе на территорию Российской Федерации, продаже и применении на территории Российской Федерации;**

2) наличием и соблюдением аттестованных методик (методов) измерений; ...».

Кодексом Российской Федерации об административных правонарушениях [2] установлены санкции за нарушение метрологических требований аттестованных методик выполнения измерений и общих принципов технического регулирования, единства правил и методов исследований (испытаний) и измерений при проведении процедур обязательной оценки соответствия.

Федеральный закон от 27 декабря 2002 г. № 184-ФЗ «О техническом регулировании» [3] установил в ст. 3 общие принципы технического регулирования:

«Техническое регулирование осуществляется в соответствии с принципами:

применения единых правил установления требований к продукции, процессам производства, эксплуатации, хранения, перевозки, реализации и утилизации, выполнению работ или оказанию услуг; соответствия технического регулирования уровню развития национальной экономики, развития материально-технической базы, а также уровню научно-технического развития; независимости органов по аккредитации, органов по сертификации от изготовителей, продавцов, исполнителей и приобретателей; единой системы и правил аккредитации; единства правил и методов исследований (испытаний) и измерений при проведении процедур обязательной оценки соответствия; ...».

ФГБНУ ТИСНУМ является членом Технического комитета по стандартизации **ТК 441 «Нанотехнологии»**, созданного на базе Российской корпорации нанотехнологий и ведущего работы по стандартизации в области nanoиндустрии, начал разработку своих первых проектов ГОСТ Р на основе разработанных ранее методик и осуществляет международное сотрудничество по стандартизации с Техническим комитетом ТК 229/ ИСО «Нанотехнологии» Международной организации по стандартизации и ТК 113/ МЭК «Стандартизация нанотехнологий для электроники и электрических продукции и систем» Международной электротехнической комиссии.

ЛИТЕРАТУРА

1. Федеральный закон от 26 июня 2008 г. № 102-ФЗ «Об обеспечении единства измерений» // *Собрание законодательства Российской Федерации* от 30 июня 2008 г. № 26 ст. 3021.
2. Кодекс Российской Федерации об административных правонарушениях от 30 декабря 2001 г. № 195-ФЗ // *Собрание законодательства Российской Федерации* от 7 января 2002 г. № 1 (часть I) ст. 1.
3. Федеральный закон от 27 декабря 2002 г. № 184-ФЗ «О техническом регулировании» // *Собрание законодательства Российской Федерации* от 30 декабря 2002 г. № 52 (часть I) ст. 5140.

ИНДОЛИНОНОЗАМЕЩЕННЫЕ МЕТАНОФУЛЛЕРЕНЫ КАК КОМПОНЕНТЫ ФОТОАКТИВНЫХ СЛОЕВ СОЛНЕЧНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ

**Романова И.П.¹, Юсупова Г.Г.¹, Шайхутдтнова Г.Р.¹, Валитов М.И.¹,
Богданов А.В.¹, Миронов В.Ф.¹, Яхваров Д.Г.¹, Паращук Д.Ю.²,
Синяшин О.Г.¹**

¹ФГБУН Институт органической и физической химии
им. А.Е. Арбузова Казанского научного центра РАН, г. Казань, Россия;

²ФГБОУ ВПО «МГУ им. М.В. Ломоносова», физический факультет,
Международный лазерный центр,
г. Москва, Россия,
e-mail: romanova@iopc.ru

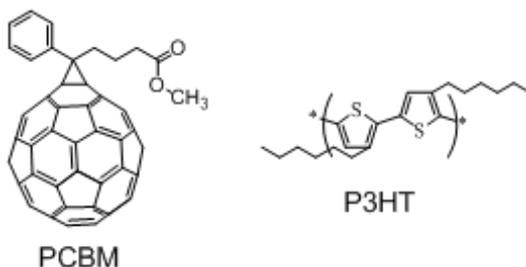
Первый органический солнечный элемент (ОСЭ) был создан более 15 лет назад [1] и его эффективность не превышала 1 %. За последнее десятилетие эффективность лабораторных образцов элементов удалось повысить до 8 % [2–4], имеются также сообщения и о более высоких достижениях. Например, американская компания *Cornark* заявила об изготовлении рулонов ОСЭ на промышленной основе [5], которые установлены ею на крыше офиса компании, а из нитей ОСЭ изготовлены текстильные изделия. Национальная лаборатория возобновляемых источников энергии (NREL) в 2012 г. сертифицировала тандемную фотовольтаическую ячейку с эффективностью 10,6 % [6], что значительно приблизило ОСЭ к неорганическим кремниевым элементам (15÷45 %). Тем не менее, несмотря на явный прогресс, коммерчески органические элементы пока не привлекательны, что связано с их недостаточной эффективностью, относительно высокой стоимостью исходных материалов, малым сроком службы, в значительной степени, обусловленным разложением органических материалов под действием тепла и света. В то же время, ряд свойств ОСЭ, будоража умы ученых и менеджеров производств, придают все новые импульсы идеи их создания. ОСЭ – легки и гибки, технология их производства проще производства кремниевых батарей, прогнозируемая стоимость 1 кв электроэнергии к 2025 г. составит порядка 1 \$ и это на фоне уменьшающихся запасов углеводородного сырья. Рынок этих типов элементов – безграничен, т.к. включает в себя отопительные системы, бытовую технику и компьютеры, одежду, средства защиты и т.п.

Прогресс в органической фотовольтаике связывают, главным образом, с двумя типами элементов. Первый – элементы, сенсибилизированные красителями (dye-sensitized solar cell, DSSC). Имеются сообщения об DSSC с эффективностью 10 % и более [7]. Проблема DSSC в том, что применение в них в качестве электролита летучих органических растворителей, требует идеальной герметичности элементов, что пока является трудно разрешимой задачей. К тому же их сложно отнести к категории дешевых, т.к. наиболее эффективными красителями оказались рутениевые комплексы.

Второй тип элементов – пластиковые солнечные батареи. Активный слой этого типа элементов представляет собой смесь полупроводники *p*- и *n*-типов. Полупроводниками *p*-типа выступают полисопряженные фотопроводящие полимеры (P), а *n*-типа – производные фуллеренов (F). На эффективность ОСЭ влияет много факторов: природа полупроводников, соотношение их энергетических уровней, морфология активного слоя и его термическая обработка, состояние контактов

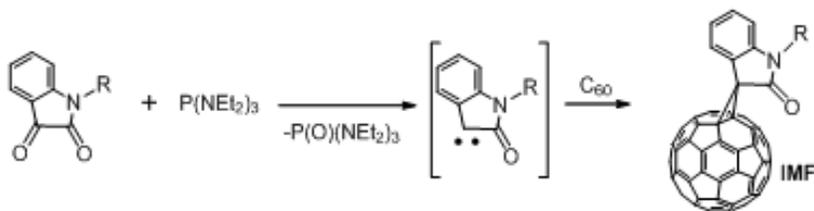
активного слоя и электродов, природа электродов, стабильность материалов и способы их защиты от внешних воздействий. Заявляемые в настоящее время эффективности в 10 % обеспечивают, главным образом, узкозонные полимеры, строение лучших из которых обычно составляет коммерческую тайну фирм. В качестве же полупроводника *n*-типа, как правило, используется 1-(3'-метоксикарбонилпропил)-1-фенилметано[60] фуллерен ([60]PCBM), на основе которого и была создана самая первая пластиковая батарея.

Оказалось, что из всех протестированных производных фуллеренов, это соединения наиболее доступно и оптимально смешивается с полимерами, обеспечивая наилучшую проводимость электронов. Но, энергии граничных орбиталей (НВМО и ВЗМО) [60]PCBM таковы, что они не позволяют осуществить прорыв в органической фотовольтаике [8].



В связи с этим поиск новых производных фуллеренов является острой проблемой для ОСЭ. Недостатка в числе описанных производных фуллеренов нет. Химия фуллеренов развивается гигантскими темпами и после изучения их поведения в традиционных неорганических и органических реакциях, перешли к изучению особенных превращений фуллеренов, например к обратимому раскрытию сферы с помещением внутрь ее различных молекул. Проблема же в том, что не все производные фуллеренов, пригодны для создания ОСЭ. Уровень НВМО производного фуллерена должен, быть ниже уровня НВМО полимера, но на величину не более 0,3÷0,5 эВ. Соединение должно максимально поглощать в видимой области спектра. Кроме того, оно должно образовывать с полимером однородные композитные пленки, при этом величина кластеров производного фуллерена в полимерной среде не должна превышать 20 нм, но и не должна быть меньше 10 нм. И, наконец, соединение должно синтезироваться из доступных реагентов с наименьшими энерго- и трудозатратами. Несмотря на оптимальную способность смешиваться с полимерами, PCBM – дорог, что обусловлено стоимостью исходных реагентов и сложностью выделения этого моноаддукта из реакционной смеси. PCBM получают нагреванием или облучением смеси фуллеренов с диазосоединениями, при это вначале образуется 5,6-открытый моноаддукт (гомофуллерен), который затем переводят в 6,6-закрытый моноаддукт (PCBM), что требует дополнительного нагревания реакционной смеси [9]. Образование двух типов моноаддуктов осложняет также их разделение методом колоночной хроматографии.

Нами разработана новая реакции синтеза метанофуллеренов путем взаимодействия фуллерена с дикарбонильными соединения в присутствии – гексаэтилтриаминофосфина [10, 11].



В отличие от реакции синтеза РСВМ, данная реакция не требует нагревания или облучения и приводит к образованию с высоким выходом только одного моно-аддукта – 6,6-закрытого метанофуллерепа, который легко отделяется от полиаддуктов методом колоночной хроматографии. Использование в ней изатинов приводит к образованию нового типа метанофуллеренов – индолинозамещенным метанофуллеренам (IMF). На рис. 1 приведена схема синтеза индолинозамещенных метанофуллеренов IMF.

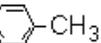
IMF	R	IMF	R
1	CH ₂ CH=CH ₂	7	CH ₃
2	CH ₂ CH ₂ CH=CH ₂	8	C ₆ H ₁₃
3	H ₂ C- 	9	C ₇ H ₁₅
4	H ₂ CH ₂ C- 	10	C ₉ H ₁₉
5	H ₂ CH ₂ C- 	11	C ₁₀ H ₂₁
6	Bu-t	12	C ₁₂ H ₂₅
	H ₂ C- 	13	C ₁₄ H ₂₉
	Bu-t	14	C ₁₆ H ₃₃

Рис. 1. Схема синтеза индолинозамещенных метанофуллеренов IMF

Создание ОСЭ на основе индолинозамещенных метанофуллеренов мы начали с простейших представителей этого типа соединений IMF 1–14, в которых проварьировали радикалы R при атомах азота. С целью определения перспективности этих соединений для создания активных слоев солнечных элементов вначале был изучен ряд их свойств: электрохимические свойства, спектры поглощения и растворимость в органических растворителях. Электрохимическое восстановление проводилось с целью определения способности соединений принимать и отдавать электроны, а также определения уровня НВМО. На циклических вольтамперограммах метанофуллеренов IMF 1–14 наблюдалось по несколько обратимых пиков восстановления в области потенциалов от 0 до –2 В. Первый пик соответствовал переносу электрона на сферу фуллерепа. На последующих стадиях восстанавливались как фуллереновая сфера, так и гетероциклические фрагменты молекул. Расчет энергий НВМО показал, что орбитали располагаются в интервале от 4,38 до 4,16 эВ, при уровне орбитали [60]PCBM 4,20 эВ, что говорит о том, что IMF 1–14 смогут обеспечить не меньшее, чем [60]PCBM, значение величины V_{xx} , одного из параметров, определяющих КПД солнечных элементов.

Спектры поглощения метанофуллеренов IMF 1–14 записывались в хлористом метиле. Как C₆₀ и [60]PCBM, эти соединения в области от 200 до 350 нм имеют две

интенсивные полосы поглощения, характерные для π - π^* переходов в ароматических системах. В видимой области спектра присутствуют узкие полосы при 427÷431 нм, характерные для [6,6]-закрытых моноаддуктов фуллерена, и широкие полосы при 500 нм и 690 нм. Положение полос в спектрах IMF 1–14 существенно не меняется относительно [60]PCBM. Что же касается интенсивности полос поглощения, то индолиноновые фрагменты существенно увеличивают как поглощение в области 250÷350 нм, так и при 500 нм (на рис. 2 приведен пример спектра для IMF 6).

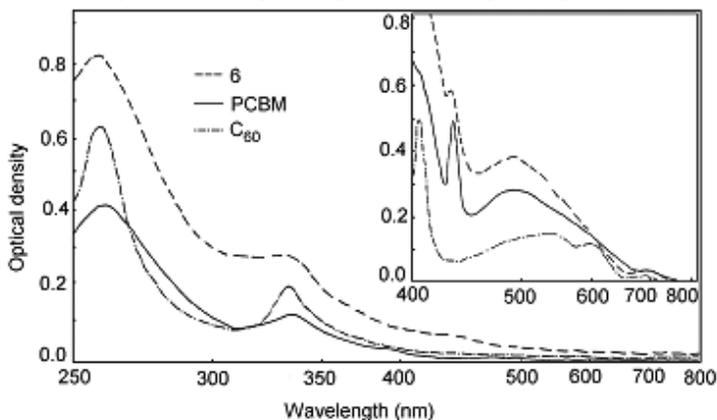


Рис. 2. УФ спектры C_{60} , PCBM, IMF 6

Растворимость в органических растворителях компонент фотоактивных слоев солнечных элементов является одним из основных факторов, определяющих морфологию слоя, состояние которой в свою очередь напрямую определяет эффективность солнечных элементов. Обычно, активный слой изготавливают путем полива раствора смеси компонент на вращающийся субстрат, с последующим удалением растворителя в вакууме. В этом процессе очень хорошо зарекомендовал себя хлорбензол. Считается [12], что при комнатной температуре оптимальная растворимость производного фуллерена в этом растворителе должна составлять от 30 до 70 мг/мл. Растворимость метанофуллеренов IMF 1–5, 7–10 в хлорбензоле составила от 3 до 5 мг. Соединения, обладающие такой растворимостью, образуют с поли(3-гексатиофеном) (полимером P3HT), который обычно используется в лабораторных экспериментах по созданию солнечных элементов, композитные пленки с сильным разделением фаз, что делает пленки малоперспективными для создания активных слоев солнечных элементов. В отличие от этого, растворимость IMF 11–14 составила уже 10÷40 мг/мл. Растворимость в 40 мг/мл проявило и соединение IMF 6. Именно на основе последнего соединения с полимером P3HT нами был сделан первый солнечный элемент с использованием IMF (рис. 3), к тому же это соединение лучше всех поглощало в видимой области спектра. При изготовлении активного слоя элемента соотношение компонент в композите IMF 6/P3HT варьировалось от 0,2 : 1 до 1,5 : 1, изменялось также время отжига слоя. Лучший солнечный элемент проявил эффективность порядка 2 %, что оказалось ниже эффективности (почти на 50 %) элемента, изготовленного на том же оборудовании на основе опорного композита [60]PCBM/P3HT. Но, следует заметить,

что IMF-элемент проиграл только по такому параметру, как фактор заполнения (FF), зависящего от способности пленки пропускать ток, что в свою очередь, зависит от морфологии пленки. По данным атомно-силовой микроскопии метанофуллерен IMF 6 образовывал в полимере домены, значительно большей величины, чем требуемые $10 \div 20$ нм, что обусловлено плохой смешиваемостью компонент композита. Эта проблема может быть решена путем увеличения длины алкильного радикала в молекуле производного фуллерена, что нами продемонстрировано на примере композитов РЗНТ с IMF 10–14.

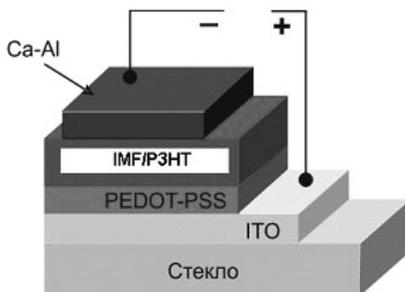


Рис. 3. Схема органического солнечного элемента

Соотношение IMF 10–14 и РЗНТ в композите варьировалось от $0,2 : 1$ до $1,5 : 1$, менялось также время отжига стекол. Лучшие образцы элементов на основе IMF 10–13 уже только на $10 \div 15$ % уступили по эффективности элементам на основе опорной системы [60]PCBM/РЗНТ. В то же время, при соотношении компонент $1 : 1$ эффективность элементов на основе IMF 14 на 2 % превысила эффективность опорного элемента. Уменьшение же соотношения компонент до $0,6 : 1$ улучшило результат, эффективность элементов на основе IMF 14 превысила эффективность опорного элемента на 20 %. При этом поверхность пленки была наиболее однородной и величина кластеров IMF 14 в пленке полимера составила порядка 20 нм (рис. 4).

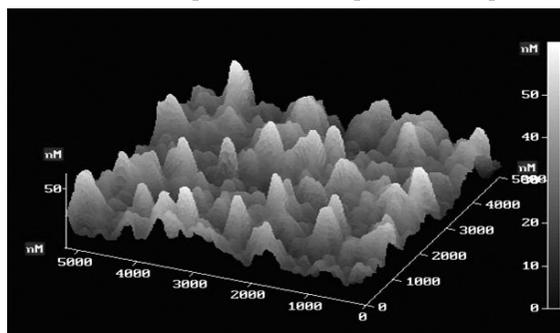


Рис. 4. АСМ изображение поверхности стекла, покрытого ITO, PEDOT-PSS, IMF 14/РЗНТ

Таким образом, проведенные исследования показали, что метанофуллерены IMF перспективны для создания органических солнечных элементов. При этом показано,

что увеличение длины алкильного радикала при атоме азота индолинонового фрагмента улучшает характеристики ИМФ, как компонент фотоактивных слоев. В то же время, стоит признать, что эффективность солнечных элементов на основе предлагаемых нами соединений пока не достаточна, чтобы конкурировать с неорганическими элементами. Необходимо искать дополнительные подходы к дизайну метанофуллеренов. На наш взгляд, таковым может стать подход, в результате которого к индолиноновому фрагменту метанофуллеренов ИМФ будет присоединен фрагмент красителя. Разработанная нами реакция в сочетании с реакцией димеризации изатинов, предложенная одними из нас [13], позволяет осуществлять дизайн более сложных структур, чем выше приведенные простейшие ИМФ 1–14, улучшая поглощение молекул в видимой области спектра и способность смешиваться с полимерами.

Примером такого дизайна является схема синтеза IzIIMF (рис. 5). В отличие от простейших ИМФ, это соединение значительно поглощает в видимой области спектра. Возможно, соединения именно такого строения смогут составить конкуренцию РСВМ для создания органических солнечных элементов.

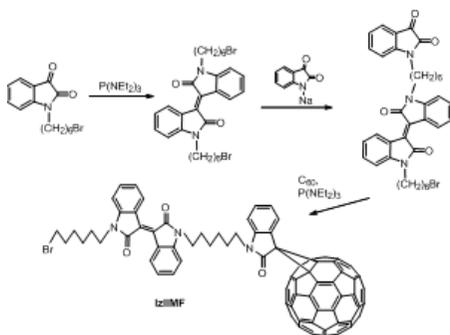


Рис. 5. Схема синтеза индолинозамещенных метанофуллеренов, имеющих у атома азота заместитель красителя изоиндиго IzIIMF

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (грант № 12-03-00164-а) и Программы фундаментальных исследований ОХНМ РАН № 6.

ЛИТЕРАТУРА

1. Yu G., Gao J., Hummelen J.C. et al. // Science. 1995. V. 270. P. 1789.
2. Li G., Shrotriya V., Huang J. et al. // Nature materials. 2005. V. 4. P. 864.
3. Park S.H., Roy A., Beaupre S. et al. // Nature Photonics. 2009. V. 3. P. 297.
4. He Y., Chen H.-Y., Hou J., Li Y. // J. Am. Chem. Soc. 2010. V. 132. P. 1377.
5. www.konarka.com.
6. www.nrel.gov/news/press/2012/1801.html.
7. Lin C.-J., Yu W.-Y., Chien S.-H. // J. Mater. Chem. 2010. V. 20. P. 1073.
8. Li C.-Z., Yip H.-L., Jen A.K.-Y. // J. Mater. Chem. 2012. V. 22. P. 4161.
9. Hummelen J.C., Knight B.W., LePeq F. et al. // J. Org. Chem. 1995. V. 60. P. 532.
10. Romanova I.P., Bogdanov A.V., Mironov V.F. et al. // J. Org. Chem. 2011. V. 76. P. 2548.
11. Romanova I.P., Bogdanov A.V., Mironov V.F. et al. // Mendeleev Commun. 2009. V. 19. P. 306.
12. Troshin P.A., Hoppe H., Renz J. et al. // J. Adv. Funct. Mater. 2009. V. 19. P. 779.
13. Bogdanov A.V., Mironov V.F., Musin L.I., Musin R.Z. // Synthesis. 2010. V. 19. P. 3268.

СТРУКТУРНО-ЭНЕРГЕТИЧЕСКИЕ АСПЕКТЫ СИНТЕЗА УГЛЕРОДНЫХ НАНОМАТЕРИАЛОВ ВЫСОКОВОЛЬТНЫМИ ЭЛЕКТРОРАЗРЯДНЫМИ МЕТОДАМИ

**Рудь А.Д.¹, Кускова Н.И.², Богуславский Л.З.², Кирьян И.М.¹,
Зелинская Г.М.¹,
Кириченко А.Н.³, Денисов В.Н.³**

¹Институт металлофизики им. Г.В. Курдюмова НАН Украины,
г. Киев, Украина;

²Институт импульсных процессов и технологий НАН Украины,
г. Николаев, Украина;

³ФГБНУ «Технологический институт сверхтвердых
и новых углеродных материалов», г. Троицк, Россия;
e-mail: rud@imp.kiev.ua

ВВЕДЕНИЕ

Несмотря на большое разнообразие существующих методов синтеза углеродных наноматериалов (УНМ), до сих пор остается актуальным создание технологий быстрого и дешевого получения макроколичеств различных аллотропных форм наноуглерода, необходимых для промышленных масштабов производства. Одним из существенных недостатков современных методов синтеза УНМ является необходимость отделения целевого продукта от побочных продуктов реакции, что приводит к значительному возрастанию себестоимости получаемых материалов. В связи с этим представляется интерес технологии синтеза различных аллотропных модификаций УНМ (фуллеренов, углеродных нанотрубок, наноалмазов, онионов, аморфного углерода и др.), основанные на применении высоковольтных электроразрядных методов, например, электрического взрыва проводников (ЭВП), электрического пробоя диэлектрических углеводородов в жидком и газообразном состояниях, высокочастотного плазменного разряда в газообразных углеводородах [1–7].

В [1–4] было экспериментально показано, что с помощью метода электрического взрыва графитовых проводников можно получать практически все известные формы УНМ, причем управлять фазовым составом можно, контролируя величину введенной удельной энергии (w) в графит. Так, в случае, если она меньше энергии сублимации графита ($w_s \approx 62 \text{ кДж} \cdot \text{г}^{-1}$), то в продуктах синтеза кроме нанодисперсного графита содержатся нанотрубки и фуллерены, в случае, если $w > w_s$, то в продуктах присутствуют наноалмазы. Происходящие при электровзрыве графита процессы хорошо описываются системой магнитогидродинамических и электродинамических уравнений, что позволяет прогнозировать получение новых аллотропных форм наноуглерода [4, 8]. Так, в работе [8] проведены расчеты энергетических условий высокоэнергетического (введенная энергия – в 2,5 МДж) наносекундного электрического взрыва графита, компактированного в металлических трубочках. Показано, что в продуктах взрыва присутствуют наноалмазы и новые структуры углерода, которые требуют дополнительного исследования. Одними из потенциально используемых продуктов электровзрыва графита могут быть высшие фуллерены, доля которых в традиционно

получаемой электрической дугой саже ничтожно мала. Однако, несмотря на дешевизну и технологическую простоту, метод электрического взрыва графита не позволяет получать УНМ в объемах, необходимых для промышленного применения.

Поэтому в работе развиты высоковольтные электроразрядные методы синтеза УНМ, основанные на периодическом воздействии коротких импульсов тока на углеводородную среду, являющуюся источником углерода, в жидком и газообразном состояниях – электрического пробоя и объемного высокочастотного разряда, проведено их сравнение, а также изучено структурное состояние полученных УНМ.

МАТЕРИАЛЫ, МЕТОДЫ СИНТЕЗА И ИССЛЕДОВАНИЯ

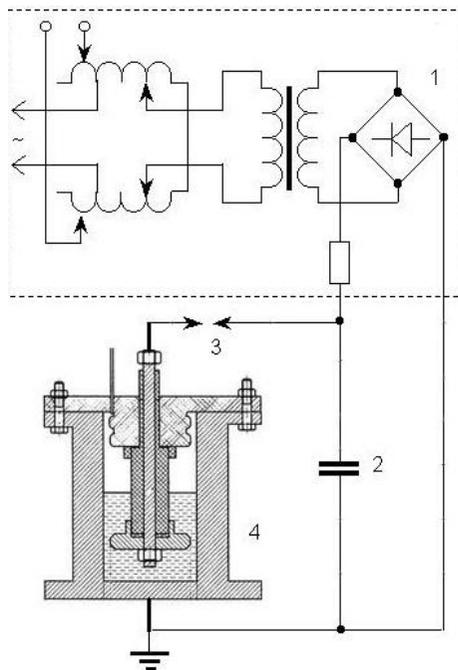
Физическая основа электроразрядных методов синтеза различных форм УНМ заключается в создании неравновесной плазмы из исходного углеводородного сырья – источника углерода, в которой протекают плазмо-химические реакции деструкции молекул и синтеза наноструктурного углерода процессе сверхбыстрого охлаждения кластеров. Плазма генерируется в результате высоковольтного электрического пробоя диэлектрической органической среды в разрядном промежутке с помощью генератора мощных (до 1 МА) импульсов тока заданной формы и частоты (0,1÷10 Гц) или в результате возникновения объемного высокочастотного разряда в газовой среде. Эффективно управлять структурно-фазовым состоянием синтезированных таким образом УНМ возможно благодаря:

- варьированию вводимой в рабочую среду энергии за счет изменения запасённой энергии конденсаторной батареи и количества импульсов тока;
- выбору рабочей среды – источника углерода (использование углеводородов различной химической природы).

Метод электрического пробоя был реализован в камере с коаксиальной системой электродов (рис. 1), заполненной рабочей средой, представляющей собой жидкие или газообразные углеводороды, различающиеся степенью гибридизации атомов углерода и строением молекулы:

- бензол (C_6H_6) – принадлежит к классу аренов, характеризующихся sp^2 -гибридизацией атомов в планарной замкнутой в кольцо молекуле;
- циклогексан (C_6H_{12}) – принадлежит к классу циклоалканов, характеризующихся sp^3 -гибридизацией атомов в непланарной замкнутой в кольцо молекуле;
- ацетилен (C_2H_2) – принадлежит к классу алкинов, характеризующихся sp -гибридизацией атомов;
- смесь пропан-бутан ($C_3H_8 + C_4H_{10}$), гексан (C_6H_{14}), пентан (C_5H_{12}) – принадлежат к классу алканов, характеризующихся sp^3 -гибридизацией атомов;
- этанол (C_2H_5OH), бутанол (C_4H_9OH) – одноатомные спирты.

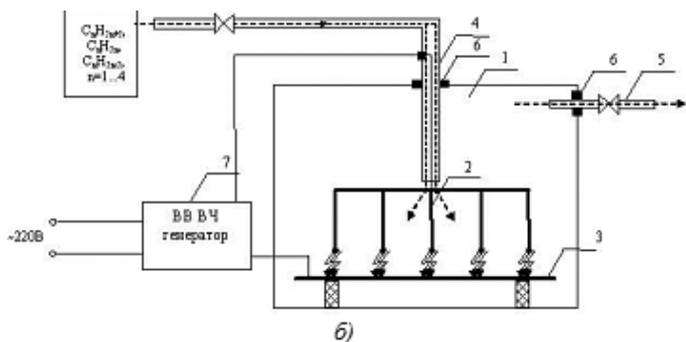
На разрядный промежуток между электродами подавали до 20000 импульсов тока. После проведения серии электрических разрядов в случае использования жидких углеводородов рабочую жидкость, содержащую коллоидный раствор наночастиц углерода, сливали из разрядной камеры и центрифугировали в течение 0,3÷2 ч, а затем сушили при умеренных температурах (до 500 К) до образования сухого порошка.



- 1 – зарядное устройство;
 2 – импульсный накопитель энергии;
 3 – коммутатор;
 4 – реактор

Рис. 1. Схема электроразрядной установки и реактор

Структурная схема установки для ВЧ синтеза УНМ приведена на рис. 2. Газовое углеводородное сырье, например, смесь бутана и пропана, ацетилен и т.п., подают в межэлектродный промежуток, образованный подвижным и неподвижным электродами. Благодаря подвижному электроду длину межэлектродного промежутка можно изменять, компенсируя его уменьшение за счет нарастания продуктов синтеза на электродах. Материал электродов не расходуется вследствие их покрытия продуктами синтеза и, следовательно, не загрязняет получаемые материалы. Поэтому электроды могут быть выполнены из любых материалов, например, меди, железа, титана, графита или их многокомпонентных композиций. Для улучшения условий спонтанной кристаллизации углерода в разные аллотропные формы, используют переменный ток в диапазоне частот от 1 до 100 кГц и создают импульсно-периодическую дугу с разными формами импульсов. Изменяя электрические параметры разрядного контура, получают электродинамические и термодинамические характеристики неравновесной дуги, необходимые для создания нанокремниевых материалов заданной структуры с малым статистическим разбросом их физико-химических характеристик.



1 – реактор для электроразрядного синтеза, в котором установлены подвижный и неподвижный электроды; 2 – подвижный электрод; 3 – неподвижный электрод; 4 – канал для подвода исходного сырья; 5 – канал для отвода газообразных продуктов реакции; 6 – гермовводы; 7 – высоковольтный высокочастотный импульсный генератор с регулируемым выходным напряжением от 3 до 30 кВ

Рис. 2. Структурная схема экспериментальной установки для ВЧ синтеза наноуглеродных материалов из газового углеродсодержащего сырья

Для обеспечения объемного действия на углеводородное сырье используют многоострийную электродную систему, с помощью которой получают одновременно несколько дуг переменного импульсно-периодического тока. Такая конструкция позволяет увеличить величину выхода углеродных наноматериалов. Разные формы разрядных импульсов тока (треугольную, синусоидальную или прямоугольную) и коэффициент заполнения разрядных импульсов тока обеспечивают с помощью изменения параметров разрядного контура и частоты.

Рентгеновские исследования выполнялись на стандартном дифрактометре в CuK_α - и MoK_α -излучениях. Электронная микроскопия проводилась на микроскопе высокого разрешения JEOL JEM-2100F. Спектры комбинационного рассеяния света были получены при комнатной температуре на спектрометре разработки ТИСНУМ ($\lambda = 514 \text{ nm}$).

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

При действии электрических импульсов тока на углеводороды происходит деструкция молекул и отщепление атомов водорода по схеме:



при этом углерод может выделяться в твёрдой фазе s в разных аллотропных формах.

Для теоретического расчёта максимальной массы наноуглерода $m_{\text{теор}}$, которая может быть получена в результате плазмохимической реакции по схеме (1) вследствие электроразрядной обработки сырья массой m_c , рассчитывали молярные массы сырья $M_c = 12n + k$ и продукта $M_{\text{пр}} = 12n$. Тогда:

$$m_{\text{теор}} = \frac{m_c \cdot M_{\text{пр}}}{M_c} = \frac{m_c \cdot 12n}{(12n + k)} \quad (2)$$

Практический выход наноуглерода γ_1 рассчитывали, определяя экспериментально массу $m_{\text{пр}}$ наноуглерода, полученного в результате полной электроразрядной обработки органической жидкости, если углерод выделен со всей массы сырья без остатка:

$$\gamma_1 = \frac{m_{\text{пр}}}{m_{\text{теор}}} = \left(1 + \frac{k}{12n}\right) \cdot \left(\frac{m_{\text{пр}}}{m_c}\right) \quad (3)$$

При электроразрядной обработке жидких углеводородов с увеличением количества атомов углерода n в молекулах сырья увеличивается практический выход полученных УНМ (рис. 3). При равном количестве атомов углерода выход больше для тех жидкостей, молекулы которых имеют большее количество С-С связей. Для исследованного ряда жидкостей такая ситуация отвечает паре гексан-циклогексан, где большее количество связей отображает наличие цикла в строении молекулы циклогексана. Установлено, что при равном количестве атомов углерода и переходе от ациклического соединения к циклическому выход УНМ резко возрастает (рис. 3). Удельные энергозатраты на синтез УНМ при одинаковых условиях и параметрах электроразрядной обработки гексана и циклогексана уменьшаются, соответственно, с 500 до 350 кДж/г.

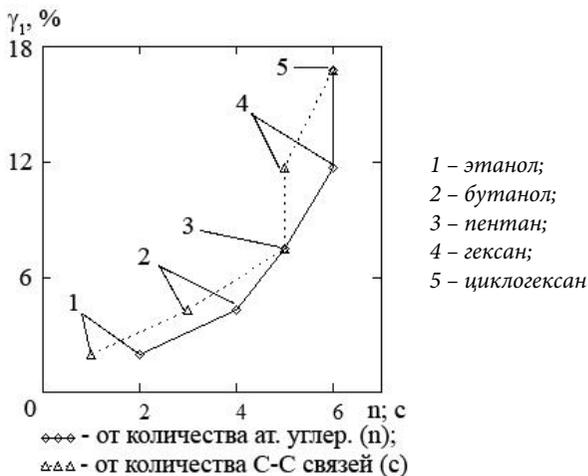


Рис. 3. Зависимость выхода УНМ от количества С-С связей и атомов углерода в молекуле при электроразрядной обработке органических жидкостей

По результатам измерения энергии, потребляемой на входе установки для плазмохимического ВЧ синтеза наноуглерода из смеси бутана и изобутана, и массы полученного углеродного наноматериала рассчитана удельная потребляемая энергия (табл. 1). Зависимость удельной энергии синтеза наноуглерода от максимального напряжения холостого хода на выходе генератора показывает, что в исследованном диапазоне при уменьшении напряжения генератора удельное энергопотребление также уменьшается. Этот экспериментальный результат свидетельствует о наличии минимума энергопотребления при синтезе наноуглерода из газового сырья в диапазоне напряжений от 1 до 10 кВ. При напряжении холостого хода на выходе генератора 20 кВ она составляет 300 кДж/г, что хорошо согласуется с энергиями электроразрядного синтеза наноуглерода из жидких углеводородов.

Таблица 1
Удельная энергия ВЧ-синтеза нанотрубок ($P_{уд}$) из смеси
бутана и изобутана

№ опыта	$U_{вых}$, кВ	$P_{уд}$, кДж/г
1	10	133
2	11	141
3	14	198
4	20	307

В результате проведенных экспериментов при практически всех рассмотренных режимах были синтезированы углеродные материалы, макроскопические свойства которых – малая насыпная плотность, развитая поверхность ($S_{вет} \sim 10 \div 300 \text{ м}^2/\text{г}$), – указывают на их наноразмеры. Типичные микрофотографии УНМ, полученных в результате электроразрядной обработки различных углеродсодержащих жидкостей и газов, приведены на рис. 4. Частицы порошков собраны в агломераты и имеют сложное иерархическое строение. Индивидуальные частицы с размером $\sim 10 \div 20 \text{ нм}$ имеют сфероидальную форму и характеризуются луковичной (onion-like) структурой. (рис. 4а, б) при использовании углеводородов с sp^3 -гибридизацией. Они состоят из многослойных дефектных графеновых оболочек неправильной формы. Среднее значение межслоевого расстояния – $0,332 \pm 0,001 \text{ нм}$ (межслоевое расстояние графита – $0,3354 \text{ нм}$). Разброс межслоевых расстояний в частицах и отклонение их формы от идеальной сферической отражают незавершенность процесса формирования луковичных структур. В случае использования в качестве исходного сырья ацетилена, в процессе синтеза образуется аморфный углерод с ярко выраженной разупорядоченной структурой (рис. 4в). По данным химического анализа порошки, полученные методом высокочастотного высоковольтного плазмохимического синтеза из углеродсодержащего газообразного сырья, практически не содержат примесей.

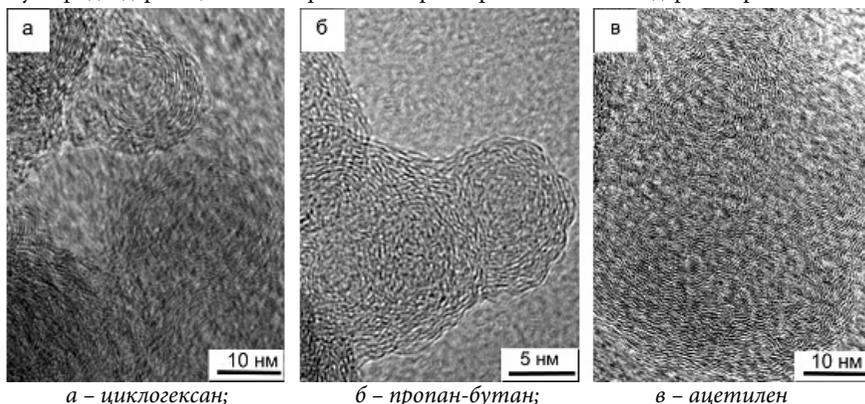
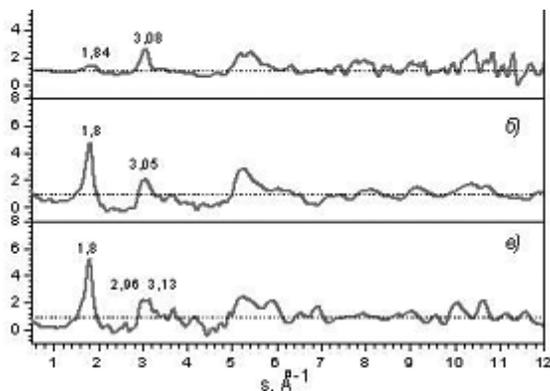


Рис. 4. Микрофотографии высокого разрешения продуктов электроразрядной обработки различных углеводородов

На дифрактограммах всех нанотрубочных порошков присутствует широкий асимметричный пик в районе $2\theta \sim 26^\circ$ (в CuK α -излучении), характерный для углеродных

аморфных структур. Для определения структуры ближнего порядка порошков методом радиального распределения атомов, используя экспериментальные дифрактограммы, были рассчитаны структурный фактор (СФ) и функция радиального распределения атомов. СФ всех полученных углеродных наноматериалов характеризуется наличием линии $s_1 = 1,8 \text{ \AA}^{-1}$, положение которой характерно для графита (рис. 5). Однако положение и относительная интенсивность второго максимума на структурных факторах разных образцов отличаются. Так, для наноуглерода, полученного электроразрядной обработкой циклогексана, второй максимум интенсивнее первого и смещен, как и в случае использования пропан-бутановой смеси, в сторону характерного для алмаза (рис. 5а, б). Поэтому можно предположить, что углеродные наноматериалы, синтезированные электроразрядной обработкой циклогексана и пропан-бутана, характеризуются смешанным типом ближнего порядка, в отличие от полученных из бензола и ацетилена (рис. 5в), где они характеризуются графитоподобным типом.



а – циклогексан;
 б – смесь пропан-бутан;
 в – ацетилен

а – циклогексан;

Рис. 5. Структурный фактор УНМ, полученных электроразрядной обработкой жидких и газообразных углеводородов

Исследования, проведенные с помощью КР-спектроскопии, также показали, что продукты электроразрядной обработки различных углеводородов являются типичными аморфными углеродными материалами. Как видно из приведенного на рис. 5 характерного КР-спектра G-полоса (1586 см^{-1}), соответствующая растягивающим колебаниям атомов с sp^2 -гибридизованными валентными связями, несколько смещена в сторону больших значений волнового числа. Так же в КР-спектрах присутствует интенсивная D-полоса (1342 см^{-1}), происхождение которой связано с нарушением правил отбора за счет малых размеров областей упорядочения, разного рода дефектов и разупорядочения структуры. Соотношение интегральных интенсивностей I_D/I_G указанных полос может служить мерой разупорядочения структуры, а также быть использовано, согласно уравнению Туинстра-Кёнинга, для оценки размеров частиц (областей упорядочения) наноуглерода L_a вдоль графеновой плоскости. Рассчитанные значения L_a не превышают 8 нм, что коррелирует с величинами, полученными из анализа структурных данных.

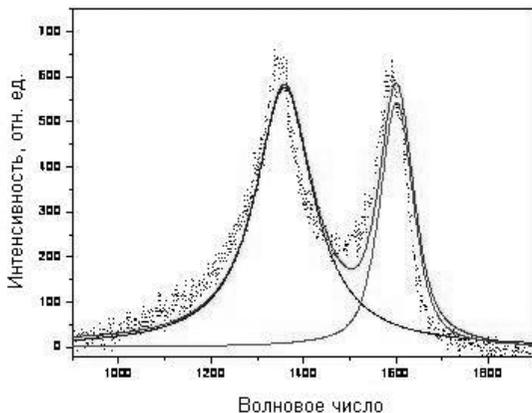


Рис. 6 (Вкладка: стр. VI, рис. 30). Типичный КР-спектр аморфного углерода, полученного в результате электроразрядной обработки циклогексана

ВЫВОДЫ

Разработаны новые электроразрядные методы синтеза наноуглерода, которые позволяют производить его в количествах, необходимых для промышленного использования. Состав полученных продуктов практически однороден: до 90 % частиц имеют подобную форму, и их размеры лежат в диапазоне 10+20 нм. Высокое содержание химически чистого углерода (до 100 %) позволяет устранить трудоемкую операцию очистки наноуглерода, что существенно удешевляет себестоимость полученных материалов.

Показана возможность синтеза луковичных структур углерода при электроразрядной обработке углеводородов с sp^3 -гибридизацией. Луковичные структуры были использованы как присадки к моторным маслам, как корректирующие добавки к электролитам в процессе нанесения гальванохимических покрытий, а также как эффективные поглотители электромагнитного излучения в гигагерцовом диапазоне.

Работа выполнена при частичной поддержке совместного проекта ГФФИ Украины (41.2/029) – РФФИ Беларуси (Т11К-130).

ЛИТЕРАТУРА

1. Кускова Н.И., Рудь А.Д., Ивашук Л.И., Бакларь В.Ю. // ЖТФ. 2010. Т. 80. Вып. 9. С. 57.
2. Булгаков А.В., Булгакова Н.М., Бураков И.М. и др. Синтез наноразмерных материалов при воздействии мощных потоков энергии на вещество. Новосибирск: ИТ СО РАН, 2009. 462 с. ISBN: 978-5-89017-010-1.
3. Rud A.D., Kuskova N.I., Ivaschuk L.I. et al. // Fullerenes, Nanotubes and Carbon Nanostructures. 2011. V. 19. № 1–2. P. 120.
4. Rud A.D., Kuskova N.I., Ivaschuk L.I. et al. // Nanomaterials. 2011. P. 99–116. ISBN: 978-953-307-913-4 (<http://www.intechopen.com/articles/show/title/synthesis-of-carbon-nanomaterials-using-high-voltage-electric-discharge-techniques>).
5. Рудь А.Д., Кускова Н.И., Бакларь В.Ю. и др. // Известия РАН. Серия Физическая. 2011. Т. 75. № 11. С. 1528.
6. Богуславский Л.З. // Электронная обработка материалов. 2010. № 4. С. 73.
7. Koprinarov N.S., Konstantinova M.A. // Fullerenes, Nanotubes and Carbon Nanostructures. 2012. V. 20. P. 463.
8. Орешкин В.И., Чайковский С.А., Лабецкая Н.А. и др. // ЖТФ. 2012. Т. 82. С. 41.

РАЗРАБОТКА СИНТЕТИЧЕСКОГО ПОДХОДА К ПОЛУЧЕНИЮ ОДНОЦЕПОЧЕЧНОГО СОПРЯЖЕННОГО МАКРОЦИКЛА КАК МАТРИЦЫ ДЛЯ ФОРМИРОВАНИЯ УГЛЕРОДНЫХ НАНОТРУБОК

Сабанов В.Х.

ГБУ «Инновационно-технологический центр материаловедения»,
г. Владикавказ, Россия,
e-mail: pirazol@yandex.ru

Относительно недавно открытые углеродные нанотрубки, благодаря своим уникальным механическим, электрическим и термическим свойствам уже удивляют разнообразием применений в материаловедении, нанотехнологии, наноэлектронике, химии, медицине и т.д. До сих пор пирохимические методы синтеза углеродных нанотрубок являются основными. При таких способах нанотрубки получаются статистически, разного калибра, разной длины и формы, закрытые с одного или с двух концов, многослойные и т.п. Разделение такой смеси, и выделение фракций с одинаковыми физико-химическими и электрическими свойствами представляет очень сложный и дорогой процесс, не говоря уже о низком выходе конечного продукта. На сегодняшний день технологии получения однослойных, калиброванных, одинаковых по форме и длине углеродных нанотрубок пока не существует.

Сильно возросший за последние годы интерес [1–4] к теме нанопоясов и нанообручей связан не только с супрамолекулярной химией, а, главным образом, в применении их в качестве матрицы для формирования одностенных углеродных нанотрубок с контролируемым диаметром и хиральностью (рис. 1).

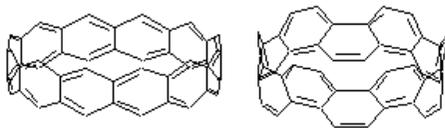


Рис. 1. Структуры циклацена и циклофана

Обладание этой технологией даст возможность получения материала с высокой степенью селективности электрофизических свойств, необходимых, например, для изготовления сверхминиатюрных ламп для тонких дисплеев, полевых микротранзисторов, молекулярных фильтров и т.д. К сожалению, в этой интересной области органического синтеза работы, связанные с именами российских ученых, практически отсутствуют.

Предлагаемый нами способ получения – это молекулярный дизайн сопряженного макроциклического соединения – нанообруча, состоящего из конденсированных бензоидных звеньев. Ориентация плоскостей звеньев в пространстве относительно оси позволяет рассматривать макроцикл как очень короткую нанотрубку. Наш подход отличается от уже известных новой стратегией сборки макроцикла, где ключевым звеном-замыкателем будет циклофановая структура.

В качестве молекулы, «загибающей» растущую цепь в цикл, нами предлагается дигалогенпроизводное циклофана, имеющего гетероатомный мостик. Определяющим

свойством является наличие жёсткой, единственно устойчивой угловой конформации молекулы, вследствие особенности структуры каркаса. Моделирование показывает, что угол между связями С-Нal приближается к 90°. Макроцикл будет собираться реакцией кросс-сочетания. Мы ожидаем хороший выход в основном тетрамерного макроцикла квадратной формы. Последующие реакции должны привести к полностью ароматическому макроциклическому углеводороду [4]-цикло-(4,9)-пиренилену. В дальнейшем спектр макроциклов можно будет расширить, используя «уголковый» прекурсор с различными бидентатными ароматическими реагентами в реакциях Вюрца, Стилле, Сузуки.

Нами предложены синтетические подходы к созданию ранее не описанных циклофановых структур. Выделены следующие этапы разработки (рис. 2):

- синтез дибромтиаметациклофана (рис. 2 (1));
- получение макроцикла (рис. 2 (2)) и его ароматизация (рис. 2 (3));
- разработка подхода к синтезу циклофенацена (рис. 2 (4)) из макроцикла (рис. 2 (3)).

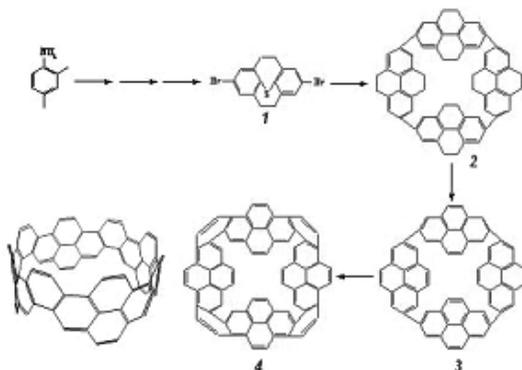


Рис. 2. Этапы получения макроцикла

Предлагаемый нами способ сборки позволит вводить в кольцо звенья разной структуры и длины (возможность варьирования диаметра макроцикла), а также звенья, содержащие функциональные группы, гетероциклы. Такие макроциклы будут представлять несомненный интерес и для супрамолекулярной химии (катенаны, ротаксаны, ферментоподобные ансамбли и т.д.).

ЛИТЕРАТУРА

1. Kawase T., Kurata H. // Chem. Rev. 2006. V. 106. № 12. P. 5250–5273.
2. Tahara K., Tobe Y. // Chem. Rev. 2006. V. 106. № 12. P. 5274–5290.
3. Yao T., Yu H., Vermeij R.J., Bodwell G.J. // Pure Appl. Chem. 2008. V. 80. № 3. P. 533–546.
4. Eisenberg D., Shenhar R., Rabinovitz M. // Chem. Soc. Rev. 2010. V. 39. № 8. P. 2879–2890.

ОСОБЕННОСТИ ИМПУЛЬСНОГО НАГРЕВА ГРАФИТА РАЗЛИЧНЫХ МАРОК И ВОЗМОЖНОСТИ ПОЛУЧЕНИЯ ЖИДКОЙ ФАЗЫ УГЛЕРОДА

Савватимский А.И.

ФГБУН Объединенный институт высоких температур РАН, г. Москва, Россия,
e-mail: savva@iht.mpei.ac.ru

Рассматриваются эксперименты нагрева графита однократным импульсом электрического тока. Автор доказывает следующие положения в своем докладе:

1. При давлении менее 107 бар (давление тройной точки углерода) графит начинает активно сублимировать с поверхности уже при температуре 3000 К, что приводит к появлению сажи. При медленных процессах нагрева измерения калиброванным пирометром могут дать заниженную температуру. Температура плавления графита в виде плотной стопки (плотность 2,2 г/см³) графеновых слоев: 4800 ± 100 К. Расплавившись, графит увеличивает свой начальный объем в 2 раза (70 % только при плавлении). Энтальпия в начале плавления Н ~ 10,5 кДж/г. Теплота плавления ~10 кДж/г. Энтальпия жидкой фазы (при плавлении) ~20,5 кДж/г.

2. Для расплавления графита требуется давление не менее 107 бар. Если нагревать графит при меньшем давлении, то при введенной энергии вблизи ~10 кДж/г происходит «объемная сублимация», – графит расширяется и теряет проводимость (резко растет электросопротивление). Рассмотрены примеры нагрева изотропного графита при внешнем давлении как ниже, так и выше давления в тройной точке.

3. Если нагревать импульсом тока «рыхлый» графит малой исходной плотности 1,8 г/см³ (даже при давлении выше 107 бар), то при высокой температуре (но **еще в твердой фазе!**) графит **сжимается** до высокой плотности. Этот эффект подтвержден и для импульсного нагрева недостаточно плотных (напыленных) металлов.

4. При импульсном нагреве молекулярная структура жидкого углерода возможно несет в себе отчетливые следы исходной структуры твердой фазы. Разность электросопротивлений изотропного графита начальной плотностью 2,0 г/см³ и анизотропного плотного (2,2 г/см³) после расплавления составляет: 1400 – 700 = 700 мкОм · см.

МЕТОДИЧЕСКИЕ ОСОБЕННОСТИ ИМПУЛЬСНОГО НАГРЕВА ПРОВОДЯЩИХ ВЕЩЕСТВ ЭЛЕКТРИЧЕСКИМ ТОКОМ

Следует упомянуть о роли давления собственного тока, протекающего через образец. Ниже показан расчет «пинчевого» давления, возникающего при прохождении импульса тока по цилиндрическому образцу.

«Пинчевое» давление в образце рассчитывалось на основании формулы:

$$\bar{P} = \frac{I^2}{2\pi R^2 C^2}, \quad (1)$$

где \bar{P} – среднее давление, дин/см²;

I – ток, ед. сгс;

R – радиус, см;

$C = 3 \cdot 10^{10}$ см/с.

Расчёт «пинчевого» давления производился в системе единиц СГС. В данной системе единиц 1 атмосфера = 10^6 дин/см². Если сила тока $I \sim 5$ кА, что равно $5 \cdot 10^3 \cdot 3 \cdot 10^9 = 15 \cdot 10^{12}$ ед. сгс; $R = 0,3$ мм = 0,03 см. Подставляя численные значения в формулу (1) получаем:

$$\bar{P} = \frac{I^2}{2\pi R^2 C^2} = \frac{225 \cdot 10^{24}}{6,28 \cdot (0,03)^2 \cdot 9 \cdot 10^{20}} = 0,442 \cdot 10^8 \text{ дин/см}^2 = 44 \text{ атм}$$

Таким образом, среднее значение «пинчевого» давления равно 44 атмосферы. Максимальное «пинчевое» давление в два раза больше среднего $P_{\text{макс}} = 88$ атм. Оно достигается в центре образца.

Если $I = 10$ кА, то $\bar{P} = 176$ атм, $P_{\text{макс}} = 352$ атм.

Если $I = 20$ кА, то $\bar{P} = 704$ атм, $P = 1408$ атм.

В общем виде зависимость магнитного давления по радиусу образца указана на рис. 1.

На рис. 1 также указана индукция магнитного поля B_φ в образце и вне образца.

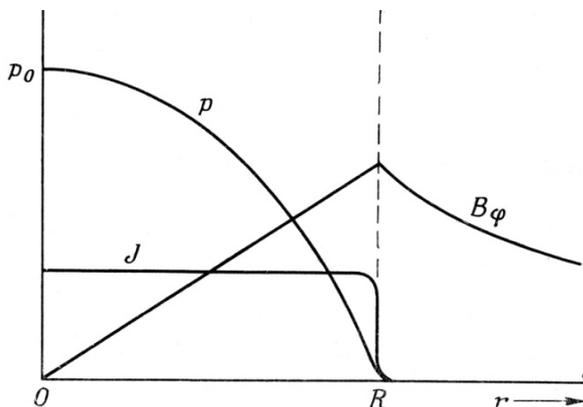
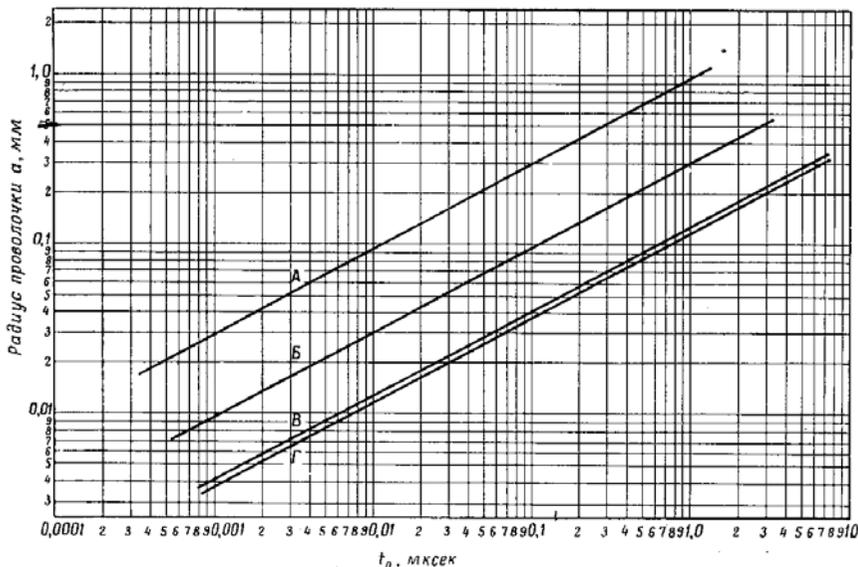


Рис. 1. Плотность тока (J), давление (p) и индукция магнитного поля (B_φ) в зависимости от радиуса (R) проводника

Кроме пинчевого давления, существует скин-эффект, который проявляется при быстром нагреве проводящих веществ. Его отрицательная роль состоит в том, что выделение энергии концентрируется в поверхностных слоях, что приводит к неоднородному нагреву хорошо проводящего образца по сечению. В качестве примера расчета воспользуемся готовым рецептом, опубликованным в США, еще в начальный бум использования электровзрыва проводников в технических приложениях.

Приведем рис. 2, полученный для оценки глубины проникновения тока металлов различной проводимости [1]. Здесь следует отметить, что при быстром нагреве током глубина проникновения электромагнитного поля в металл зависит от скорости нагрева (или от частоты переменного тока, в случае нагрева переменным током высокой частоты). Короткому однократному импульсу можно поставить в соответствие частоту, в которой длительность однократного импульса тока соответствует половине периода переменного тока. Например, импульс тока длительностью 1 мкс соответствует периоду

2 мкс, в этом случае частота будет равна $1/2 \cdot 10^{-6}$, т.е. 500 кГц (соответственно для 10 мкс, период будет в 10 раз больше, т.е. – 50 кГц). Конечно, глубина проникновения поля (или тока) будет зависеть и от удельного сопротивления исследуемого проводника.



t_0 – время, необходимое для того чтобы плотность тока в центре проволоочки достигла значения 99 % от поверхностной плотности;

А – нихром, удельное электросопротивление $\rho = 100$ мкОм · см;

Б – платина, удельное электросопротивление $\rho = 9,8$ мкОм · см;

В – медь, удельное электросопротивление $\rho = 1,72$ мкОм · см;

Г – серебро, удельное электросопротивление $\rho = 1,47$ мкОм · см

Рис. 2. Зависимость радиуса проволоочки a от времени нагрева t_0 [1]

Согласно рис. 2, для случая нагрева в течение 1 микросекунды, например, образца пиролитического графита высокой плотности (квазиоднокристалл), имеющего начальное электросопротивление около 100 мкОм · см (равное сопротивлению нихрома), радиус проволоочки может быть равен 1 мм (диаметр 2 мм). При этом время 1 мкс будет достаточно, чтобы плотность тока в центре проволоочки достигла 99 % от поверхностной плотности. Для случая меди с удельным сопротивлением около 2 мкОм · см при всех прочих равных условиях диаметр проволоочки должен быть не более $0,3$ мм. При этом обеспечивается однородность нагрева по всему объему образца (в пределах 99 %). Рис. 2 полезен для оценки возможности однородного нагрева; он включает учет, как скорости нагрева, так и величину электрического сопротивления исследуемого материала. Рекомендуется всем экспериментаторам использовать этот рисунок для оценки возможностей обоснованного (однородного тепловыделения) нагрева проводника однократным импульсом тока. Это особенно важно для очень быстрого нагрева (наносекунды), когда скин-эффект приобретает определяющее значение для оценки неоднородности тепловыделения.

Здесь только что было приведено ограничение по высокой скорости нагрева для обеспечения однородности нагрева по объему образца. Однако существует ограничение и со стороны медленного нагрева, особенно при исследовании жидкого состояния проводников. При временах нагрева, начиная с $30 \div 50$ микросекунд, возможно изменение положения образца в пространстве и его уход из зоны наблюдения. При этом может деформироваться поперечное сечение образца в различных точках (по его длине), что делает невозможным правильное измерение, например, удельного сопротивления или объема. В конечном счете, это сказывается и на измерении введенной энергии. Именно поэтому исследования нашей лаборатории были направлены на короткие времена нагрева (сначала $10 \div 20$ микросекунд, не более, а позже, вплоть до единиц микросекунд). Если экспериментатор ставит своей целью исследование жидкого состояния металла, то использование времени нагрева, не превышающего нескольких единиц микросекунд, становится обязательным. Нужно только обеспечить разгрузку вещества по радиусу, то есть скорость звука в жидком металле (порядка 1 км/с) должна обеспечить расширение по радиусу (или по толщине образца в случае фольги) в пределах времени нагрева.

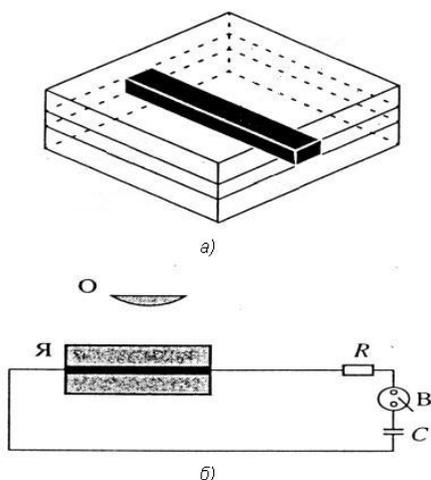
Ниже приводятся только некоторые эксперименты из обзорной части доклада.

ПЛАВЛЕНИЕ ГРАФИТА ПРИ ИМПУЛЬСНОМ НАГРЕВЕ ЭЛЕКТРИЧЕСКИМ ТОКОМ

Ранее было обнаружено [2, 3], что импульсный нагрев графита электрическим током на открытом воздухе (при атмосферном давлении) приводит к возникновению шунтирующего разряда вдоль графитового образца. Поэтому графитовые образцы на первоначальном этапе исследования нагревались в воде, а затем и в изолирующих капиллярах.

Графит предварительно отжигался при высокой температуре, $3000 \text{ }^\circ\text{C}$ [4]. Это позволило уменьшить начальное падение сопротивления, снизив тем самым неоднородность нагревания.

На рис. 3 представлена ячейка высокого импульсного давления, созданная для плоского образца. В этом случае импульсное давление возникает за счет инерции толстостенных сапфировых пластин.

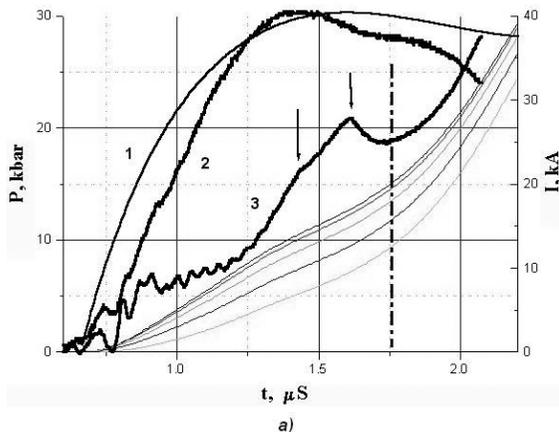


*О – (линза)оптическая регистрация;
Я – ячейка;
R – балластное сопротивление;
B – разрядник;
C – батарея конденсаторов*

Рис. 3. Плоская стеклянная или кварцевая ячейка (а) для исследования углерода под высоким импульсным давлением и схема нагрева (б)

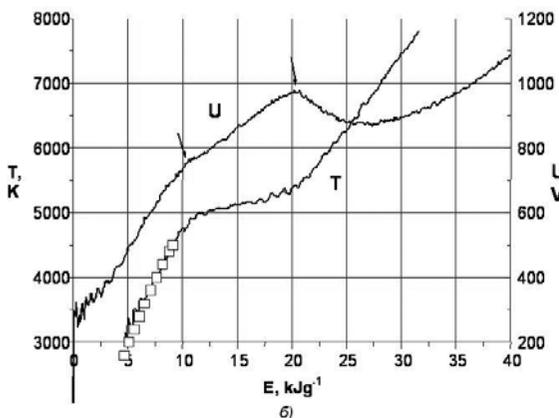
Важно отметить, что плавление графита при импульсном лазерном нагреве (давление более 110 бар) в работе [5] (скорость нагрева 10^8 K/c) показал, что импульсный нагрев до точки плавления и более медленное охлаждение ($\sim 10^6$ K/c) из жидкого состояния (с фиксацией температуры затвердевания), – приводят к одной и той же температуре плавления углерода. Таким образом, вопрос о «перегреве» графита при плавлении не возникает, и полученная температура плавления (4800 ± 100 K) относится к равновесному состоянию [5].

На рис. 4а, б представлена регистрация области плавления анизотропного графита высокой плотности ($2,2$ г/см³), который отжигался при 3000 °C в течение нескольких часов. Пластика графита была зажата между двумя стеклянными толстостенными пластинами (рис. 3).



1 – моделирование тока;
2 – реальный ток;
3 – напряжение на образце.

Плавные линии – оценка давления А.Д. Рахелем в образце, верхняя линия – давление в центре, нижняя – давление на поверхности (образец имел толщину 0,4 мм)



Температурная кривая имеет наклонную полку при плавлении. Положительный наклон этой полки соответствует возрастающему давлению за время плавления. Квадраты – измерения [6] при более медленном импульсном нагреве

Рис. 4. Плавление отожженного пиролитического графита, размещенного между двумя сапфировыми пластинами. Область плавления отмечена стрелками сверху на кривой напряжения: а) (Вкладка: стр. VII, рис. 33) зависимость давления от времени; б) зависимость напряжения и температуры от введенной энергии для того же образца

Согласно рис. 4б начало плавления соответствует температуре $T_{\text{пл}} = 5000$ К. Если учесть, что при повышенном давлении повышена и температура плавления, то учет этой поправки приводит к температуре плавления $T_{\text{пл}} = 4800$ К для низкого уровня давлений ($1 \div 2$ кбар).

В качестве калибровочной кривой при импульсном нагреве графита используется известная зависимость энтальпии от истинной температуры, полученная в лаборатории М.А. Шейндлина (ОИВТ РАН) при более медленном импульсном нагреве электрическим током для графита высокой начальной плотности. Отметим, что результаты расчетной оценки температуры плавления графена, выполненные в 2011 году [7], дают температуру 4900 К.

Удельная теплоемкость C_p твердого графита перед плавлением равна $3,2 \text{ Дж} \cdot \text{г}^{-1} \cdot \text{К}^{-1}$ по данным нашего эксперимента, что близко опубликованным равновесным данным. Для жидкого углерода удельная теплоемкость $C_p \sim 4,2 \text{ Дж} \cdot \text{г}^{-1} \cdot \text{К}^{-1}$ для температур от 6000 К до 12000 К. Температуры в диапазоне $6000 \div 12000$ К измерены в предположении, что излучательная способность от 4500 К до 12000 К не изменялась.

ЭЛЕКТРОСОПРОТИВЛЕНИЕ УГЛЕРОДА ПРИ ЭНЕРГИЯХ ВЫШЕ ЭНЕРГИИ СУБЛИМАЦИИ (ВПЛОТЬ ДО 110 КДЖ/Г)

В 2009 году была получена высокая плотность энергии при импульсном нагреве графита в диапазоне температур от точки плавления (4800 К) до ~ 23000 К при нагреве образцов плотного ($2,2 \text{ г/см}^3$) анизотропного графита в сапфировой капиллярной трубке [8].

Максимальная введенная энергия $E = 75 \text{ кДж/г}$ (выше энергии сублимации углерода), при этом удельное сопротивление жидкого углерода составило $\sim 3000 \text{ мкОм} \cdot \text{см}$. Важнейший результат эксперимента: чем больше плотность жидкого углерода, тем больше его электросопротивление.

Величины электросопротивлений углерода получены в зависимости от удельной введенной энергии E . Установка импульсного нагрева генерировала ток 65 кА, который за $3 \div 5$ микросекунд нагревал стержень графита диаметром 0,7 мм, длиной 15 мм. Стержень изготавливался из анизотропного графита высокой плотности ($2,2 \text{ г/см}^3$) с помощью алмазного инструмента. Образец графита размещался в сапфировой капиллярной трубке внешним диаметром 10 мм, внутренним $1 \div 1,5$ мм. Отношение внутреннего объема трубки $V_{\text{т}}$ к исходному объему графита V_0 составляло $V_{\text{т}}/V_0 = 1,15 - 1,25$. Такое плотное размещение графита в сапфире позволяет исследовать жидкий углерод при высоком импульсном давлении в условиях термокомпрессии. Кроме компрессионного давления оценено давление пинч-эффекта за счет протекающего импульса тока: около 4,5 кбар, в среднем по сечению. При допущении о слабом расширении сапфировой трубки за короткое время эксперимента, можно получить изохорный нагрев при постоянной плотности жидкого углерода. Изохорическим условиям нагрева соответствовала постоянная плотность углерода для трех экспериментов: $1,1 \text{ г/см}^3$; $1,76 \text{ г/см}^3$; $1,88 \text{ г/см}^3$ (рис. 5).

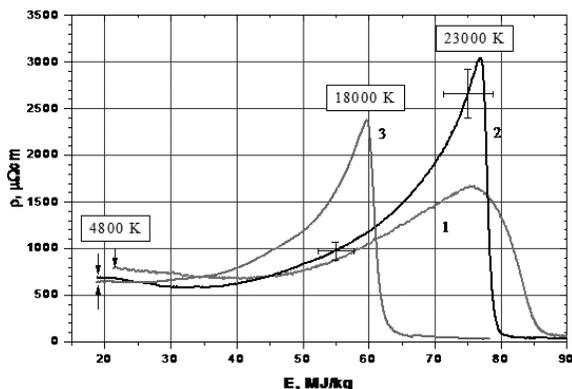


Рис. 5 (Вкладка: стр. VII, рис. 34). Электросопротивление жидкого углерода (при изохорном нагреве анизотропного графита). $E \sim 20 \div 21$ кДж/г – окончание плавления при $T = 4800$ К. Участок нагрева до плавления исключен, так как не соответствует изохорному нагреву. Минимум кривых (квазиизохоры), предположительно, соответствует давлению 50 кбар. Правее минимума давление растет. Погрешность измерений указана для кривой 2 при $E = 55$ и 75 МДж/кг

Оценка показала, что за время эксперимента (3 микросекунды) внутренний тонкий слой (~2 микрона) сапфировой трубки мог быть расплавлен, – невозможно было применить быстродействующую пирометрию для измерения температуры. Температура выше точки плавления оценена по формуле $\Delta E = C_v(T - T_{пл})$, где ΔE – введенная удельная энергия; $C_v = 3$ Дж/г \times К – теплоемкость при постоянном объеме для жидкого углерода (рассчитана авторами ранее из эксперимента); $T_{пл} = 4800$ К (измерена авторами ранее). В случае анизотропного графита (начальная плотность $2,2$ г/см³) максимальная достигнутая температура T составила $23\ 000$ К для максимальной введенной энергии $E = 75$ кДж/г (рис. 5). Проведено сравнение с экспериментом [9], в котором использовалось постоянное давление (от 14 до 94 кбар) и импульсный электрический (миллисекундный) нагрев. Получено хорошее согласие двух различных экспериментов: жидкий углерод сразу после плавления при давлениях до ~50 кбар проявляет полупроводниковые свойства, а при высоких давлениях (более 50 кбар) его электросопротивление имеет растущий, металлический характер, хотя величина электросопротивления для анизотропного образца становится большой, около 3000 мкОм \times см.

Как оказалось, поведение жидкого углерода при высоком давлении напоминает поведение жидкого лития. Нитон и Ашкрофт предсказали рост электросопротивления лития при повышенном давлении. Позже это предсказание было подтверждено в эксперименте. Укажем еще на один металл, который ведет себя подобно жидкому углероду и литию, это жидкий вольфрам. В эксперименте 1982 года [10] с жидким вольфрамом, быстро нагреваемом в капиллярной стеклянной трубке, получен тот же эффект. Квази-изохорный нагрев вольфрама при более «тесном» размещении в капилляре показывает более высокое сопротивление, чем при свободном размещении (при той же введенной энергии). Таким образом, жидкий вольфрам более высокой плотности имеет большее электросопротивление (при той же введенной энергии).

Быстрый нагрев плотного (2 г/см^3) изотропного графита MF-307 (японского производства) с целью введения больших удельных энергий (при больших импульсных давлениях) дал следующий результат (рис. 6). Качественно получена та же картина, что и на рис. 5 при нагреве анизотропного графита: снижение сопротивления после плавления и затем, при давлениях, предположительно более 50 кбар, – рост электросопротивления. Рост электросопротивления начинается на рис. 6 при введенных энергиях более 50 кДж/г. Этот рост не столь крутой, как на рис. 5, поскольку меньше нарастающее давление из-за большего объема ($V/V_0 = 1,45$). На рис. 7 (кривая 2) приведена для меньшего объема ($V/V_0 = 1,25$), что обеспечивает большие импульсные давления.

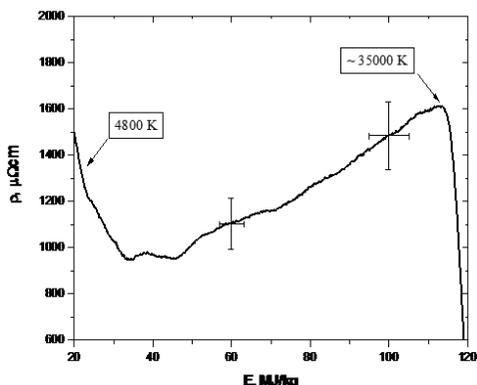


Рис. 6. Электросопротивление жидкого углерода в зависимости от удельной введенной энергии E (при импульсном нагреве изотропного графита в сапфировой трубке). Начало оси абсцисс ($E \sim 21 \text{ МДж/кг}$) – окончание плавления. Погрешность измерения приведена при $E = 60$ и 100 МДж/кг

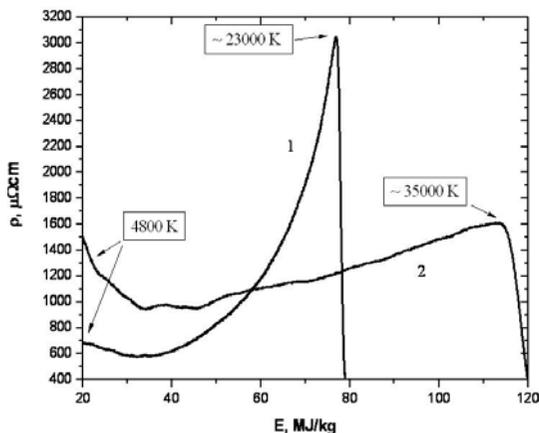


Рис. 7. Зависимость удельного электросопротивления ρ от удельной введенной энергии E . Импульсный квази-изохорный нагрев двух марок графита в сапфировых трубках (1 – анизотропный при $V/V_0 = 1,25$; 2 – изотропный при $V/V_0 = 1,45$)

Отличительной особенностью рис. 6 (быстрый нагрев плотного изотропного графита) является значительная концентрация удельной введенной энергии. Расчет максимальной температуры по прежней формуле $\Delta E = C_v(T - T_{пл})$, дает ~ 35000 К для $E = 110$ кДж/г. Таким образом, предварительные опыты с углеродом подтвердили возможность получения высокой плотности энергии при импульсном нагреве (без применения взрывчатых веществ). На рис. 7 представлены результаты эксперимента для двух марок графита.

Следует обратить внимание на различие электросопротивлений жидкого углерода вблизи завершения плавления (~ 21 кДж/г). Наблюдается отличие в два раза (700 и 1400 мкОм · см).

Этот результат можно отнести за счет различия ближнего порядка для жидкого состояния, полученного для различных исходных структур. Такое заключение справедливо только в первом приближении. Мы привыкли считать (как правило) жидкую фазу металла однородной и одинаковой, в каких бы условиях она ни расплавлялась. Здесь ситуация может быть иной, так как молекулярный состав жидкого углерода неизвестен, возможно, он отражает вблизи плавления ближний порядок исходных твердых фаз.

ЛИТЕРАТУРА

1. Маннинггер Р. Взрывающиеся проволочки / Пер. с англ., под ред. А.А. Рухадзе. М.: Иностранная литература. 1963. С. 142–154.
2. Лебедев С.В., Савватимский А.И. // ТВТ. 1986. Т. 24. № 5. С. 892–899.
3. Lebedev S.V., Savvatimskii A.I. Investigation of metals and graphite under conditions of rapid electric heating // Thermal Physics Reviews section B. V. 5, part 3. Eds. Sheindlin A.E. and Fortov V.E. Yverdon, Switzerland: Harwood Academic Publishers GmbH. 1993. P. 1–79.
4. Коробенко В.Н., Савватимский А.И. // ТВТ. 1998. Т. 36. № 5. С. 725–731.
5. Башарин А.Ю., Брыкин М.В., Марин М.Ю. и др. // ТВТ. 2004. Т. 42. № 1. С. 64–71.
6. Шейндлин М.А., Сенченко В.Н. // ДАН 1988. Т. 298. № 6. С. 1383–1384.
7. Zakharchenko K.V., Fasolino A., Los J.H., Katsnelson M.I. // Journal of Physics Condensed Matter. 2011. V. 23. № 20. P. 202202 (4 p.).
8. Savvatimskiy A.I. // Carbon. 2009. V.47. № 10. P. 2322–2328.
9. Togaya M. New kinds of phase transitions: Transformations in disordered Substances / Ed. V.V. Brazhkin et al. Netherlands: Kluwer Academic Publishers. 2002. 255 p.
10. Иванов В.В., Лебедев С.В., Савватимский А.И. // ТВТ. 1982. Т. 20. № 6. С. 1093–1097.

ИССЛЕДОВАНИЕ АВТОЭМИССИОННЫХ СВОЙСТВ КАТОДОВ НА ОСНОВЕ ПОЛУПРОВОДНИКОВОГО АЛМАЗА ТИПА I^{II}

Садовой В.Ю., Терентьев С.А., Волков А.П.

ФГАОУ ВПО «Московский физико-технический институт»

(государственный университет), г. Долгопрудный, Россия;

ФГБНУ «Технологический институт сверхтвёрдых

и новых углеродных материалов»,

г. Троицк, Россия;

e-mail: sadovoy.vladimir@gmail.com

ВВЕДЕНИЕ

Исследование алмаза на предмет использования в качестве холодного эмиттера в вакуумной микроэлектронике привлекает внимание из-за его уникальных свойств таких, как стойкость к ионной бомбардировке, отличные термическая и электрическая проводимость (для сохранения свойств и характеристик при высоких напряжениях и токах), высокая температурная и радиационная стойкость, а также отрицательное электронное сродство (ОЭС), которое было предсказано теоретически и обнаружено экспериментально как для монокристаллов алмаза, так и для поликристаллических алмазных плёнок, получаемых методом газофазного химического осаждения (CVD).

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В связи с тем, что подавляющее большинство работ [1–2] были проделаны с поликристаллами алмаза, была выдвинута идея исследования автоэмиссионных свойств монокристаллов, легированных бором, в чём и заключается научная новизна выполненных экспериментов.

На основании выдвинутых идей были созданы и исследованы различные структуры и форм-факторы эмитирующих центров, которые можно условно поделить на латеральные и вертикальные.

Первые из них были созданы на основе пластин монокристалла алмаза толщиной около 150 мкм легированного бором [3], на которых с использованием CVD-технологии выращивались пленки монокристаллов алмаза толщиной 600÷1000 мкм с различной концентрацией азота (в одном из кристаллов она была оценена в 13÷15 ppm). Создание эмиссионных центров различных форм-факторов было выполнено на наносекундном лазере с длиной волны 532 нм и диаметром пучка в фокусе около 15 мкм. Исследование характеристик показало, что при уровне вакуума выше, чем $1,5 \cdot 10^{-6}$ торр и расстоянии анод-катод 25 мкм пороговое напряжение составляет порядка 800 В, вольт-амперные характеристики нестабильны, возможно это связано со значительным разогревом самого элемента, так как при напряжениях порядка 1200 В ток достигал значений в 13÷18 мкА с площади порядка 0,1 мм². Максимальные токи достигали значения в 145 мкА. Были созданы и исследованы несколько образцов в данной конфигурации.

Вертикальные конструкции были созданы также с использованием наносекундного

лазера с длиной волны 532 мкм. Первые из них были сделаны в виде круглых элементов различных радиусов на алмазе типа IIb. На одной из двух полированных плоскостей были созданы эмиссионные структуры в виде иголок, период структуры составлял 16 мкм. Измерения проводились на том же оборудовании, что и в случае латеральных конструкции, но в качестве анода была использована полированная плоскопараллельная пластина алмаза типа IIb, но расстояние между анодом и катодом варьировалось в диапазоне от 50 мкм до 200 мкм с помощью микрометрического винта. Для одного из образцов радиусом 1,5 мм плотности токов достигали 180 мкА/мм² при напряжении в 4 кВ. Вольт-амперные характеристики нестабильны, возможно это связано также с разогревом образца. В координатах Фаулера-Нордгейма наблюдалась прямая, что свидетельствует о том, что это действительно эмиссия.

Второй эксперимент с вертикальными структурами также проводился на алмазе типа IIb. На том же лазере была создана массив иголок с периодом 19 мкм, их количество составляло 12100 штук. Были исследованы структуры с различной кристаллографическим направлением – (1;0;0) и (1;1;1).

ВЫВОДЫ

Проделанная работа показала, что использование алмаза в качестве холодного катода является перспективным – возможно создание автоэмиссионных диодов и триодов, способных работать в экстремальных условиях. Технология создания структур с различными форм-факторами требует дальнейшей разработки.

Работа проводилась при финансовой поддержке Министерства образования и науки Российской Федерации ГК № 16.522.11.7014, ГК № 16.523.11.3002, ГК № 02.740.11.0792.

ЛИТЕРАТУРА

1. **Kang W.P., Davidson J.L., Wisitsora-at A. et al.** // Diamond and Related Materials. 2004. V. 13. № 11–12. P. 1944–1948.
2. **Takalkar R.S., Kang W.P., Davidson J.L., Wisitsora-at A.** // Diamond and Related Materials. 2005. V. 14. № 3–7. P. 692–696.
3. **Geis M.W., Twichell J.C., Efremow N.N. et al.** // Applied Physics Letters. 1996. V. 68. № 16. P. 2294–2296.

ОЦЕНКА РАЗМЕРОВ НАНОЧАСТИЦ ГРАФИТА ИЗ СПЕКТРОВ РЕНТГЕНОВСКОЙ ДИФРАКЦИИ АКТИВИРОВАННЫХ УГЛЕРОДНЫХ ВОЛОКОН БЕЗ ИСПОЛЬЗОВАНИЯ ФОРМУЛЫ ШЕРРЕРА

Саенко Н.С., Зиатдинов А.М.

Институт химии Дальневосточного отделения РАН,
г. Владивосток, Россия,
e-mail: saenko@ich.dvo.ru

ВВЕДЕНИЕ

На многих объектах показано, что переход от макрообъектов к частицам нанометрического размера приводит к качественным изменениям физико-химических свойств как отдельных соединений, так и систем наночастиц [1–3]. В частности, это связано с тем, что при переходе к наноразмерным частицам существенно изменяется соотношение между количеством объемных и поверхностных атомов объекта. В результате из-за сильного влияния поверхностных атомов электронное строение наноразмерной частицы и определяемые им эластические, тепловые, оптические, магнитные и другие свойства могут существенно отличаться от соответствующих характеристик ее объемного аналога. Из сказанного очевидно, что определение структурных параметров наноразмерных частиц является одной из первостепенных задач науки о наноматериалах. Для ее решения, наряду с техникой получения прямого изображения наночастиц, например, с помощью различных модификаций метода электронной микроскопии, широко используют и метод рентгеновской порошковой дифракции. Однако в настоящее время его применение для этих целей сдерживает неразвитость методики анализа рентгеновских спектров порошков наночастиц.

Большое семейство систем наноразмерных частиц образуют активированные углеродные материалы, к которым относятся и широко известные активированные углеродные волокна (АУВ). В структурном отношении все они представляют собой разупорядоченную трехмерную сетку наноразмерных частиц графита (нанографитов) [4]. Целью настоящей работы является развитие методов определения структурных характеристик нанографитов из спектра рентгеновской дифракции АУВ. Приводятся также данные о строении нанографитов и АУВ, найденные другими физическими методами.

МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ

Во всех экспериментах использованы коммерческие полиакрилонитрильные АУВ с удельной поверхностью ≈ 2000 м²/г. Спектры рентгеновской дифракции АУВ были записаны на приборе марки «D8 Advance» (фирма «Bruker», Германия) в установке Гобеля с источником излучения CuK α ($\lambda = 0,15418$ нм). Измерения проводились в угловом диапазоне от 2° до 90° с шагом 0,1° и временем счета 5 сек на шаг. Спектры комбинационного рассеяния (КР) АУВ были сняты на приборе марки «Vertex-70» (фирма «Bruker», Германия) с длиной волны лазерного возбуждения $\lambda_{\text{exc}} = 1064$ нм.

Спектры малоуглового рассеяния рентгеновского излучения были записаны на модифицированном дифрактометре марки «ДРОН-2.0».

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Рамановский спектр АУВ содержит два разрешенных пика различной интенсивности. Пик большей интенсивности наблюдается при значении волнового вектора $k = 1290 \text{ см}^{-1}$, меньшей – при $k = 1601 \text{ см}^{-1}$. После вычета фонового рассеяния спектр можно представить в виде суммы трех лоренцианов, обычно называемых G -, D - и T -линиями [5, 6]. В спектре монокристаллического графита присутствует только линия G (*graphite*). Ее происхождение связано с двукратно вырожденной колебательной

модой (E_{2g_2}) соответствующей продольному и поперечному смещениям атомов углерода в слое [6]. В поликристаллическом графите из-за конечных размеров кристаллитов, их разупорядоченности и присутствия разного рода дефектов правила отбора нарушаются. Все эти факторы приводят к появлению дополнительной линии D (*disordered*), интегральная интенсивность которой увеличивается по мере увеличения степени разупорядочения углеродного материала, уменьшения размеров кристаллитов и увеличения количества дефектов [5]. В рассматриваемом АУВ отношение интегральных интенсивностей линий G и D больше 1, что указывает на нанометрические размеры образующих его доменов графита [5]. Об этом же свидетельствуют и большие, чем в макроскопическом графите, частота и ширина линии G [5, 7]. Относительно происхождения компоненты T , G и D в литературе пока нет единого мнения. По мнению некоторых авторов, она присуща углеродным материалам, содержащим изогнутые графеновые слои [8]. Другие исследователи связывают присутствие линии T с наличием в углеродном материале связей sp^3 -типа [7]. В [6] показано, что в активированных углеродных материалах средние размеры нанографитов в плоскости слоев коррелируют с отношением интегральных интенсивностей компонент D и G рамановского спектра. Однако из-за зависимости коэффициента пропорциональности от частоты лазерного возбуждения и природы исследуемой системы нанографитов соответствующие корреляционные номограммы не нашли широкого применения в практике.

Нанографитовые домены в АУВ отделены друг от друга микропорами [4], поэтому малоугловое рассеяние происходит между областями нанографитовых частиц и порами, а контраст обусловлен разностью удельных весов в этих регионах. Массовые функции распределения частиц по размерам $D(r)$, нормированные на интенсивность первичного пучка, были рассчитаны по кривым малоуглового рентгеновского рассеяния АУВ. В области малых неоднородностей присутствует единственный резко выраженный максимум при $\approx 1,1 \text{ нм}$. В области крупных неоднородностей дисперсная структура более сложная, она имеет несколько максимумов, основной из которых наблюдается при $\approx 10 \text{ нм}$. Эти данные свидетельствуют о том, что большинство графитовых доменов отделены друг от друга микропорами с размерами $\approx 1,1$ или $\approx 10 \text{ нм}$.

Типичный экспериментальный спектр рентгеновской дифракции АУВ после учета поправок на атомный формфактор, поглощение, поляризацию и фактор Лоренца, а также учета некогерентного рассеяния представлены на рис. 1а. Из этого рисунка видно, что он хорошо аппроксимируется пятью лоренцианами. При традиционном подходе для оценки среднего размера D_{hkl} микроскопической частицы порошка в

кристаллографическом направлении $[hkl]$ из спектра рентгеновской дифракции обычно используют формулу Шеррера:

$$D_{hkl} = \frac{K\lambda}{\beta_{hkl} \cos(\theta_{hkl})} \quad (1)$$

где h, k, l – индексы Миллера;

K – коэффициент Шеррера ($K = 1,84$ и $0,9$ для пиков (hk) и $(00l)$, соответственно [9]);

λ – длина волны рентгеновского излучения;

$2\theta_{hkl}$ – положение на половине высоты дифракционного рефлекса (hkl) ;

$2\beta_{hkl}$ – ширина на половине высоты дифракционного рефлекса (hkl) .

Подставляя в формулу (1) значения ширины и положений пиков (002) и $(10l)$, а также соответствующие им значения K , можно легко определить средние размеры нанографитов: $L_a = D_{10l} = 2,56$ нм и $L_c = D_{002} = 0,74$ нм. Расстояние между слоями графена d_{002} , определенное с помощью классического выражения Брэгга по значению $2\theta_{002}$, равно $0,37$ нм.

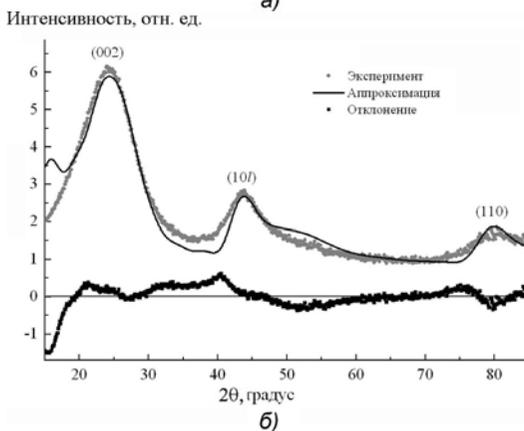
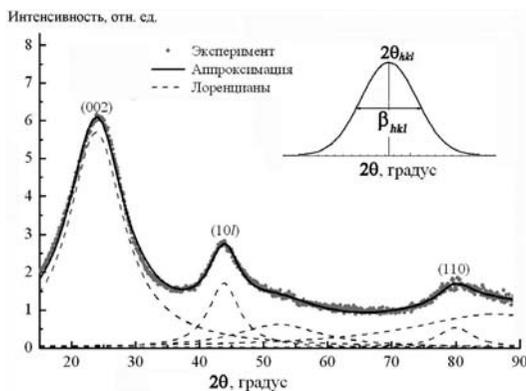


Рис. 1. Аппроксимация экспериментального профиля рентгеновской дифракции АУВ: а) лоренцианами и б) выражением (8)

Таким образом, согласно результатам традиционного анализа рентгеновских спектров, домены графита в АУВ имеют нанометрические размеры как вдоль, так и перпендикулярно углеродным слоям и состоят в среднем из 3 нанографенов, расстояние между которыми существенно больше расстояния между слоями углерода в макроскопическом упорядоченном графите (0,335 нм). Проблема, однако, заключается в том, что согласно результатам недавних расчетов Фуджимото (Н. Fujimoto) [10] значение K не является постоянной величиной, а зависит от размеров домена графита, причем особенно сильно эта зависимость проявляется для частиц нанометрического размера. Из всего сказанного, очевидна необходимость развития методики нахождения размеров доменов графита с помощью анализа спектра рентгеновской дифракции их порошков без использования при этом формулы Шеррера.

Ниже вкратце излагается схема анализа, концептуально близкая к предложенной Фуджимото и Шираиши (М. Shiraishi) процедуре аппроксимации экспериментального спектра рентгеновской дифракции для порошка наноразмерных частиц графита [11], дополнительно учитывающая зависимость межатомных расстояний в плоскости нанографита от размера плоскости.

Интенсивность когерентной компоненты рентгеновской дифракции $I_{coh}(s)$ для системы состоящей из M параллельных слоев с N из идентичных атомов в каждом слое можно описать с помощью суммы двух компонент, которые представляют слоевую $I_{cohIn}(s)$ (определяется по формуле Дебая) и межслоевую $I_{cohInter}(s)$ (в приближении турбостратной упаковки слоев) компоненты интенсивности, соответственно [12]:

$$I_{coh}(s) = I_{cohIn}(s) + I_{cohInter}(s), \quad (2)$$

$$I_{cohIn}(s) = \frac{f(s)^2}{N} \left(N + \sum_{i=1}^N \sum_{\substack{j=1 \\ i \neq j}}^N \frac{\sin(2\pi s r_{ij})}{2\pi s r_{ij}} \right), \quad (3)$$

$$I_{cohInter}(s) = \frac{2f(s)^2}{N} \left(\sum_{p=1}^{M-1} \left(1 - \frac{p}{M} \right) i(s, p) \right), \quad (4)$$

$$i(s, p) = \frac{8}{\pi s a_0^2 \sqrt{3}} \int_{pd_{002}}^{r_m} \left(\arccos(u) - u\sqrt{1-u^2} \right) \sin(2\pi s r) dr, \quad (5)$$

$$r_m = \sqrt{L_a^2 + (pd_{002})^2}, \quad (6)$$

$$u = \frac{\sqrt{r^2 - (pd_{002})^2}}{L_a}. \quad (7)$$

Функция $i(s, p)$ записана в общем виде. Здесь $s = 2\sin(\theta)/\lambda$, r_{ij} – расстояние между атомами i и j , $f(s)^2$ – атомный формфактор, умноженный на фактор Дебая–Уоллера. При вычислении $I_{cohIn}(s)$ нанографен рассматривался нами как аналог бензолакоренена [13]. Размер нанографита в базовой плоскости L_a и постоянная решетки

графика a_0 рассчитывались для различных структур слоя с использованием выражения Беленкова [14], связывающего межатомное расстояние с размером нанографена.

В реальном порошке существует распределение частиц по размерам, поэтому в АУВ наблюдаемую интенсивность рассеянных рентгеновских лучей следует рассматривать как сумму интенсивностей лучей, рассеянных q нанографитами с различными L_a и L_c [11]:

$$I(s) = G(s) \sum_{i=1}^q w_i (I_{coh}(s) + I_{inc}(s))_i + v(s) \quad (8)$$

где $(I_{coh}(s) + I_{inc}(s))_i$ – полная интенсивность дифракции от i -ой частицы;

$I_{inc}(s)$ – интенсивность некогерентного рассеяния в приближении Хайджу (F. Hajdu) [15];

w_i – масштабный множитель для частицы i ;

$v(s)$ – разность между экспериментальной и аппроксимированной кривыми.

Множитель $G(s)$ определяется как произведение фактора Лоренца, поправок на поглощение и поляризацию. Аппроксимация экспериментальных данных выражением (8) была выполнена методом наименьших квадратов путем вариации значений w_i для получения минимального значения суммы $v(s)^2$ по всем значениям s [11].

Первоначально точность определения структурных параметров нанографитов при использовании вышеизложенной процедуры аппроксимации спектров была оценена на простом примере, а именно: рентгеновский спектр порошка нанографитов рассчитан при фиксированных значениях M , L_a и d_{002} (рис. 2). Затем по положению рентгеновского рефлекса (002) с помощью классического выражения Брэгга определено значение d_{002} , которое, как оказалось, отличается от заложенного в расчет на величину порядка 0,01 нм. Расчеты также показали, что при увеличении d_{002} положение пика (002) в симулированном спектре линейно смещается в сторону меньших углов, при этом его ширина уменьшается (рис. 2, вставка).

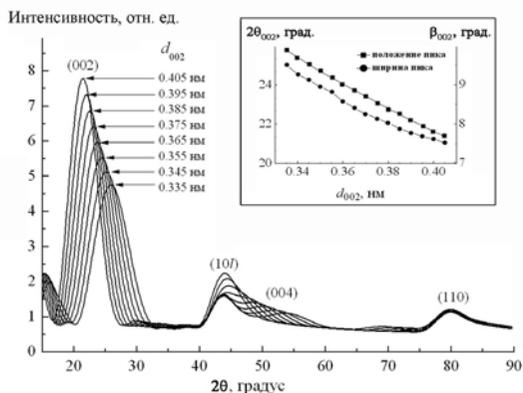


Рис. 2. Зависимость интенсивности рассеяния порошком нанографитов ($L_a = 2,67$ нм и $M = 4$) от d_{002} . Во вставке представлены зависимости положения и ширины пика (002) от d_{002}

В отличие от процедуры, изложенной в [11], для нахождения наилучшей аппроксимации с помощью выражения (8), вышеописанная процедура повторялась для ряда межслоевых расстояний d_{002} из диапазона $0,335 \leq d_{002} \leq 0,405$ нм. Аппроксимация с наименьшей суммой квадратов отклонений принималась как окончательная, а соответствующее значение величины d_{002} принималось за среднее межплоскостное расстояние в данной системе. Границы изменений размеров нанографитов, исходя из данных традиционного анализа спектра рентгеновской дифракции АУВ, были оценены, как $0,23 \leq L_a \leq 5,1$ нм и $1 \leq M \leq 5$. В результате найдено, что наилучшая аппроксимация экспериментального спектра выражением (8) имеет место при $d_{002} = 0,345$ нм, которому соответствуют средние значения $L_a = 2,67$ нм и $L_c = 0,53$ нм (рис. 1б). Как видим, значения структурных параметров нанографита, определенные с помощью приведенной методики, заметно отличаются от значений соответствующих параметров, вычисленных традиционным способом с помощью формулы Шеррера. Наибольшее различие получено в оценке межслоевого расстояния, а также размера L_c .

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Данные рамановской спектроскопии и малоуглового рентгеновского рассеяния свидетельствуют о том, что в структурном аспекте АУВ представляют собой разупорядоченную сетку наноразмерных доменов графита с двумя типами наноразмерных пор между ними. Традиционный метод определения из спектра рентгеновской дифракции порошка размеров микроскопической частицы с использованием известного выражения Шеррера является некорректным, так как не учитывает зависимость коэффициентов Шеррера от размеров наноразмерной частицы. В данной работе с использованием выражений Уоррена и Боденштейна [12] для когерентной компоненты рентгеновской дифракции и выражения Беленкова [14], связывающего между собой размеры нанографена и междууглеродные расстояния в нем, описана методика определения средних размеров нанографитов в АУВ, позволяющая получать более точные их значения, чем при использовании формулы Шеррера.

ЛИТЕРАТУРА

1. Пул Ч., Оуэнс Ф. Нанотехнологии. М.: Техносфера. 2004. 328 с.
2. Сергеев Г.Б. Нанохимия. М.: Изд-во МГУ. 2003. 288 с.
3. Burchell T.D. Carbon materials for advanced technologies. Amsterdam: Elsevier Science. 1999. 558 p.
4. Marsh H., Rodrigez-Reinoso F. Activated Carbon. Amsterdam: Elsevier Science. 2006. 536 p.
5. Букалов С.С., Михалицын Л.А., Зубавичус Я.В. и др. // Рос. хим. журн. 2006. Т. 50. № 1. С. 83–91.
6. Knight D.S., White W.B. // J. Mater. Res. 1989. V. 4. № 2. P. 385–393.
7. Ferrari A.C., Robertson J. // Phys. Rev. B. 2000. V. 61. P. 14095–14107.
8. Tan P.H., Dimovsky S., Gototsi Yu. // Philos. Trans. R. Soc. London. Ser. A. 2004. V. 362. P. 2289–2310.
9. Warren B.E. // Phys. Rev.: Condens Matter. 1941. V. 59. P. 693–698.
10. Fujimoto H. // Carbon. 2003. V. 41. P. 1585–1592.
11. Fujimoto H., Shiraishi M. // Carbon. 2001. V. 39. P. 1753–1761.
12. Warren B.E., Bodenstein P. // Acta Crystallogr. 1965. V. 18. P. 282–286.
13. Fujimoto H., Mabuchi A., Tokumitsu K. et al. // Carbon. 1994. V. 32. № 2. P. 193–198.
14. Беленков Е.А. // Изв. ЧНЦ РАН. 1999. Т. 2. С. 27–32.
15. Hajdu F. // Acta Crystallogr. Sect. A. 1972. V. 28. P. 250–252.

СОВРЕМЕННЫЕ РАДИАЦИОННОСТОЙКИЕ И ЖАРОСТОЙКИЕ КАРБИДКРЕМНИЕВЫЕ МАТЕРИАЛЫ: COMPOSITES VERSUS CERAMICS

Самойлов В.М., Породзинский И.А.
ОАО «НИИГрафит», г. Москва, Россия,
e-mail: vsamoylov@rambler.ru

Перспективность использования материалов на основе SiC заключается в том, что они могут заменить радиационно-стойкие стали, которые в настоящее время являются основным материалом, используемым в реакторостроении [1].

На рис. 1 показана зависимость рабочей температуры от дозы в различных реакторах.

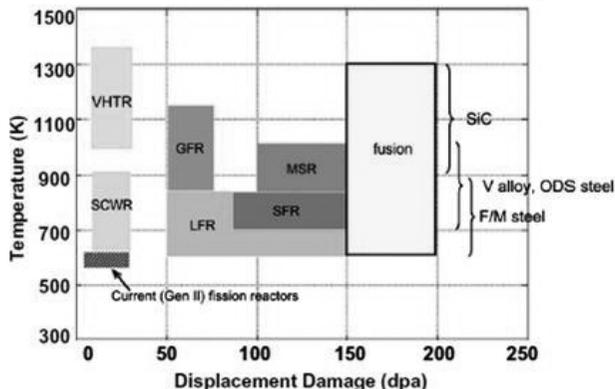


Рис. 1. Зависимость рабочей температуры от дозы в различных реакторах

Материалы на основе SiC обнаруживают достаточную устойчивость к радиационному распуханию при дозах до 10 сна и температурах до 1200 К, и сохраняют прочность при высоких, до 100 сна дозах облучения (рис. 2) [1].

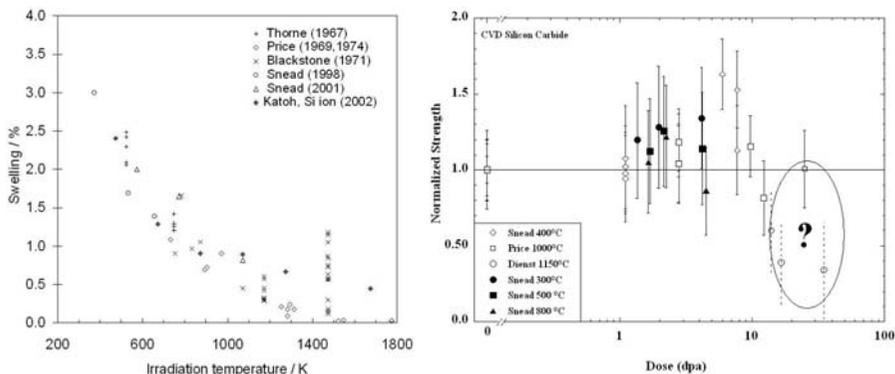


Рис. 2. Влияние нейтронного облучения на распухание (а) и прочность (б) материалов SiC/SiC [4]

В настоящее время основная номенклатура изделий из SiC производится по трём технологиям, несмотря на различные вариации, присущие производителям [2, 3]. Это технология получения силицированного графита (СГ), технология получения реакционносвязанного карбида кремния (РСКК), а также технология получения самосвязанного карбида кремния (СКК). В последние годы интенсивно разрабатываются композиционные материалы (КМ) на основе SiC – волокон – SiC/SiC композиты [2, 3].

Рассмотрим технологическую схему пропитки пористой углеродной основы расплавленным кремнием, как это происходит при получении силицированного графита из пористой графитовой заготовки или SiC/SiC композитов на основе углеродного волокна (рис. 3).

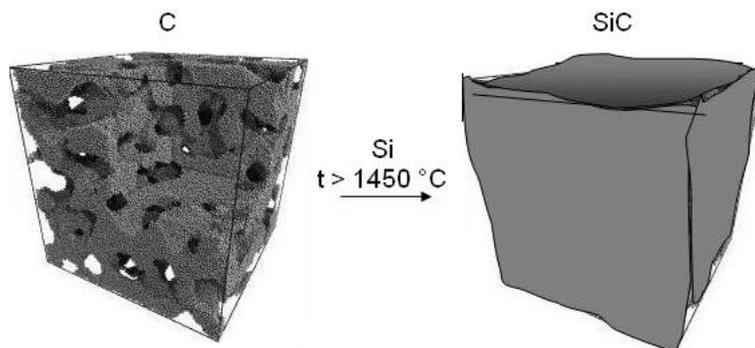
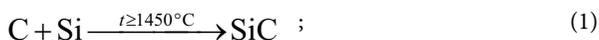


Рис. 3. Пропитка углеродного каркаса расплавленным кремнием при получении карбида кремния теоретической плотности и стехиометрического состава (C/Si = 1)

В простейшем случае образование карбида кремния происходит в результате следующей реакции [2, 3]:



$$\gamma_{\text{C}} = 2,28 \text{ г/см}^3; \gamma_{\text{Si}} = 2,33 \text{ г/см}^3; \gamma_{\text{SiC}} = 3,25 \text{ г/см}^3.$$

А также их молекулярной массы:

$$M_{\text{C}} = 12 \text{ а.е.м.}; M_{\text{Si}} = 28 \text{ а.е.м.}; M_{\text{SiC}} = 40 \text{ а.е.м.}$$

С учётом плотности компонентов:

$$d_{\text{к}} \approx 1,0 \text{ г/см}^3; d_{\text{к}} \approx 3,25 \text{ г/см}^3; \varepsilon = 50 \%; V_{\text{Si}} = 1,7 V_{\text{C}}.$$

Можно рассчитать изменение объёма в результате реакции:

$$V_{\text{C}} + V_{\text{Si}} \rightarrow V_{\text{SiC}} \approx 0,7(V_{\text{C}} + V_{\text{Si}}). \quad (2)$$

Таким образом образование карбида кремния из компонентов происходит при значительном уменьшении объёма. В результате многие методы порошковой металлургии, основанные на спекании порошков, в данном случае оказываются неприменимыми.

На рис. 4 приведены микрофотографии шлифов материалов, полученных по технологии РСКК, СКК и SiC/SiC – композитов. Из этого рисунка видно, что по показателям микроднородности материал Нехолоу, полученный по технологии СКК намного превосходит не только материал, полученный по технологии РСКК, но и SiC/SiC – композит. Исходя из общих соображений, следует ожидать от материала, полученного по технологии СКК, максимально возможной устойчивости к облучению при повышенных температурах.

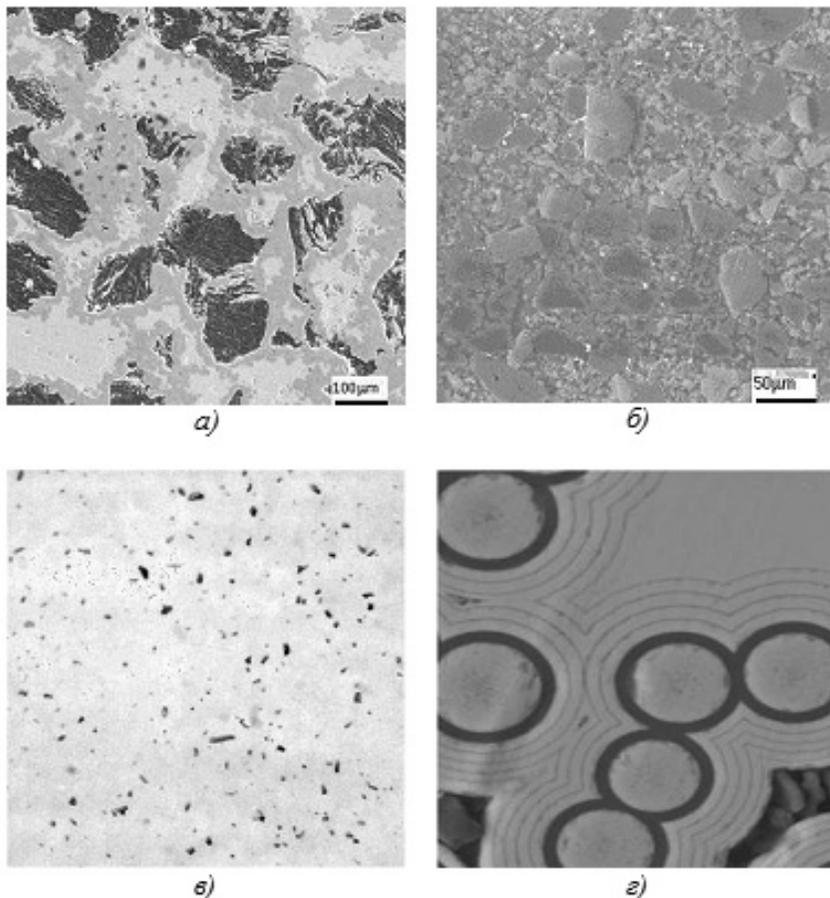


Рис. 4. Микрофотографии шлифов SiC материалов:

- а) графит марки СГТ; б) образец SiC/SiC керамики, полученной по технологии РСКК;
в) образец SiC/SiC керамики, полученной по технологии СКК; з) SiC/SiC композит*

Сопоставление свойств материалов, полученных по различным технологиям, с требованиями к радиационностойкому материалу на основе SiC приведены в таблице.

Таблица

Сравнительная оценка свойств SiC/SiC материалов и требования, предъявляемые для их использования в перспективных ядерных реакторах

Свойства	SiC/SiC Технология РСКК	α -SiC Технология СКК	SiC/SiC-КМ Технология NITE	Требования
Плотность, г/см ³	2,90–3,05	3,05–3,20	2,80–3,00	3,00
Пористость, %	2–11	18–6	8–16	8
Модуль Юнга, ГПа	350–430	410	190–230	200–300
К.Т.Р., 20÷1000 °С, 10 ⁻⁶ К ⁻¹	4,1–4,5	4,3–5,0	4,1–4,7	4,0
Вязкость разрушения, МПа · м ^{1/2}	2,5	3,5–7,5	20–30	нет данных
Прочность при изгибе, МПа	300–350	410	100–200	нет данных
Прочность при разрыве, МПа	140–180	250	100–200	нет данных
Максимально допустимое напряжение, МПа	100–130	160	100–150	190 (2/3 σ_p)
Теплопроводность (по толщине), Вт/м · К 20 °С 800 °С 1000 °С	140–160 55 40	114 45 35,7	30–46 15–30 нет данных	17–30 нет данных 15–20
Стоимость, USD/кг	менее 400	менее 400	5000 (2007 г)	менее 400

Из данных таблицы видно, что единственный показатель, по которому SiC/SiC – композит, безусловно, превосходит материалы, полученные по технологии РСКК и СКК является вязкость разрушения. Даже по прочностным характеристикам явного превосходства SiC/SiC – композитов не наблюдается. Напротив, по теплопроводности, являющейся важнейшим показателем для указанного применения получаемых материалов, материалы на дисперсном наполнителе, полученные по технологическим схемам РСКК и СКК намного превосходят SiC/SiC – композиты. Стоит так же отметить, что стоимость материалов на основе СКК существенно ниже, чем у композиционных материалов SiC/SiC.

Тем не менее, из материалов, полученных по технологии СКК изготавливаются трубы теплообменников, работающих в агрессивных средах, а также печная оснастка,

работающая в тяжёлых условиях (высокие температуры, перепады температур и т.д.)

Для выхода на современный уровень производства карбидкремниевых материалов, отвечающих определённым требованиям [5], необходимо освоение следующих технологий:

1. Технология реакционно-связанного карбида кремния (РСКК) с применением наноструктурирующих компонентов и регулируемым содержанием графита в виде труб, а также других изделий, таких как колец антифрикционного назначения, запорной аппаратуры, тиглей, горелок и т.д.;
2. Технология самосвязанного α -SiC стехиометрического состава и плотности, близкой к теоретической, с размером зерна 3÷5 мкм, полученного по технологии высокотемпературного изостатического прессования в виде труб, в том числе длинномерных и тонкостенных, а также других изделий (колец антифрикционного назначения и запорной аппаратуры для агрессивных сред, и т.д.);
3. Технология получения высокопрочных SiC-волокон в виде ровинга;
4. Технология получения на основе SiC-волокон термостойких и радиационностойких SiC/SiC-композитов 2D- и 3D-армирования, с высокой вязкостью разрушения, в виде труб, а также других изделий (турбинных лопаток и т.д.).

ЛИТЕРАТУРА

1. Carré F., Yvon P. Outlook on Gen IV Nuclear Systems and related Materials R&D Challenges // Nuclear Energy Division. Materials for generation IV Nuclear Reactors Cargese, Sept. 24 – Oct. 6, 2007 (<http://www-matgen4.cea.fr/Presentations/Carre.ppt>).
2. Тарабанов А.С., Костиков В.И. Силицированный графит. М.:Металлургия. 1977. 208 с.
3. Гнесин Г.Г. Карбидокремниевые материалы. М.: Металлургия. 1977. 215 с.
4. Katoh Y., Wilson D.F., Forsberg C.W. Assessment of silicon carbide composites for advanced salt-cooled reactors. [Электронный ресурс]. 2007. 108 р. Режим доступа: <http://inspire.ornl.gov>, свободный.
5. Виргильев Ю.С. Влияние нейтронного облучения на свойства углерод-углеродных композиционных материалов. Обзорная информация ОАО «НИИГрафит». 2011. 35 с.

ГАЗОФАЗНОЕ ОСАЖДЕНИЕ ТОНКИХ УГЛЕРОДНЫХ ПЛЕНОК ИЗ ВОДНО-СПИРТОВЫХ СМЕСЕЙ

Седловец Д.М.¹, Редькин А.Н.¹, Корепанов В.И.¹, Бондаренко Г.В.²

¹ФГБУН Институт проблем технологии микроэлектроники и особочистых материалов РАН, г. Черноголовка, Россия;

²ФГБУН Институт экспериментальной минералогии РАН,
г. Черноголовка, Россия;
e-mail: sedlovets@iptm.ru

В 2004 г. механическим расщеплением графита впервые был получен монослой sp^2 -гибридного углерода [1], что придало новый импульс исследованиям в области углеродных наноматериалов. На волне общего интереса к синтезу графена в последнее время появились работы, в которых в качестве исходного реагента для осаждения графеновых пленок использовался этанол. Так в [2] тонкие углеродные пленки получены на медной подложке в пламени спиртовой горелки. В [3] проводилось осаждение углеродной пленки из паров этанола на никелевую подложку. Авторы [4] установили, что графеновая пленка, синтезированная из паров этанола, содержит некоторое количество карбоксильных групп и имеет p -тип проводимости. Проведено также сравнение углеродных пленок, синтезированных из паров пентана и этанола [5]. Показано, что этанол является более предпочтительным реагентом, поскольку позволяет получить графеновую пленку лучшего качества. Считается, что активную роль в процессе осаждения углеродных наноматериалов из паров этанола играют кислородсодержащие частицы, обеспечивающие лучшее качество продукта синтеза за счет травления дефектов [6]. Следует отметить, что в большинстве работ синтез пленок проводился при высокой температуре 900÷1000 °С. Ранее нами было обнаружено, что при этой температуре осаждение углеродной пленки из паров этанола происходит не только на медной, но и на кварцевой подложке без участия катализатора [7]. Электрическое сопротивление и оптические характеристики пленок, полученных на медных и кварцевых подложках при температуре выше 850 °С, сопоставимы. Основным преимуществом некаталитического процесса является отсутствие необходимости переноса пленок с поверхности металлической фольги на диэлектрическую подложку. Это, во-первых, значительно упрощает технологию, а во-вторых, позволяет исключить повреждения пленки, неизбежные при переносе. Поэтому в данной работе основное внимание направлено на изучение пленок, полученных в результате высокотемпературного синтеза без участия медного катализатора. Основной задачей данной работы было исследование влияния добавок воды на процесс осаждения углерода из паров этанола, а также на свойства полученных углеродных пленок.

Экспериментальная установка состояла из системы контролируемой подачи газа и жидкого реагента, горизонтального кварцевого реактора, помещенного в трубчатую печь и соединенного на выходе с форвакуумным насосом (рис. 1). Процесс проводили при пониженном давлении (около 10^3 Па) в токе аргона высокой чистоты. Водно-спиртовая смесь (96 %-ный этанол и дистиллированная вода) подавалась непосредственно в зону испарения, что позволяло обеспечить соответствие между составом исходного раствора и соотношением компонентов газовой фазы. Нагрев реакционной зоны осуществлялся при минимальной скорости подачи жидкого реагента (около 2 мл/ч). При достижении

заданной температуры ток раствора увеличивали в 2 раза и выдерживали систему в стационарных условиях в течение определенного времени. Затем прекращали подачу водно-спиртовой смеси и охлаждали установку до комнатной температуры. Величину оптического пропускания полученных образцов определяли на приборе Spescord 50. Для измерения электрического сопротивления на пленки наносили два медных контакта с помощью метода вакуумного испарения.

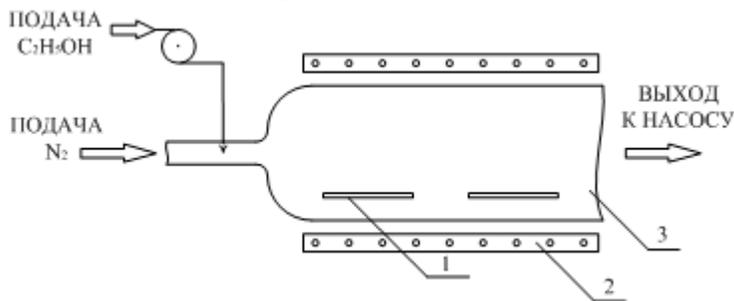


Рис. 1. Схема установки для осаждения углеродных пленок из паров водно-спиртовых смесей: 1 – подложки; 2 – внешняя электрическая печь; 3 – кварцевый реактор

Ранее нами было проведено исследование влияние добавок воды на осаждение углеродных нанотрубок и нановолокон из паров этанола на никелевом катализаторе [8]. Было показано, что углеродные наноматериалы образуются даже при многократном разбавлении спирта водой. Этот удивительный результат повторился и при осаждении углеродных пленок. При этом в случае медной подложки при содержании воды выше 25 % наблюдалось осаждение углерода в виде относительно толстого рыхлого слоя с волокнистой структурой (рис. 2). В то же время на кварцевых подложках осаждалась углеродная пленка вплоть до концентраций воды 70 %.

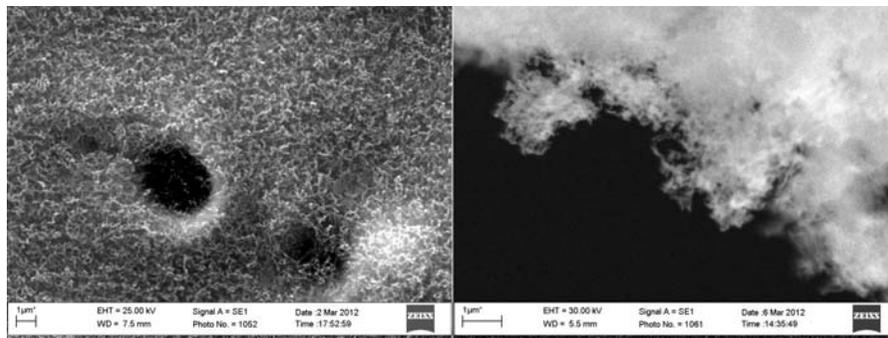


Рис. 2. Изображение углеродной структуры, осажденной из смеси этанола с водой (25 % H_2O) при температуре 950 °С в течение 30 мин, полученное с помощью сканирующего электронного микроскопа (слева – вид сверху; справа – вид с торца медной фольги)

Поскольку изучение процесса образования углеродных волокон не входило в задачи настоящей работы, для исследования особенностей осаждения углеродных пленок из паров водно-спиртовых смесей использовали кварцевые подложки.

Установлено, что при увеличении содержания воды в растворе растет прозрачность получаемых пленок (рис. 3). Причем они становятся темнее при возрастании температуры синтеза. Зависимость прозрачности от количества слоев не является прямой пропорциональностью, поэтому достаточно толстых графеноподобных пленок более корректным является использование понятия оптической плотности. График зависимости оптического пропускания от состава реагента приведен для наглядности.

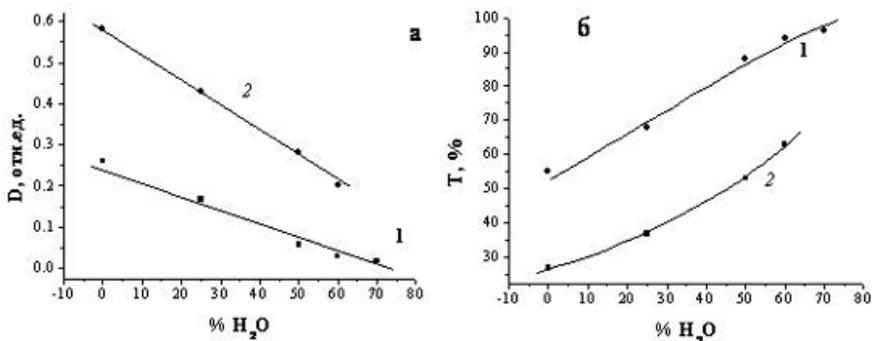


Рис. 3. Зависимость оптической плотности (а) и оптического пропускания (б) углеродных пленок, осажденных в течение 30 мин при температуре 950 °С (1) и 1050 °С (2), от количества воды в исходном реагенте. Длина волны падающего света – 550 нм

Углеродные структуры, полученные при высокой температуре, лучше проводят электрический ток. Однако при введении в реакцию смесь воды их сопротивление увеличивается (рис. 4).

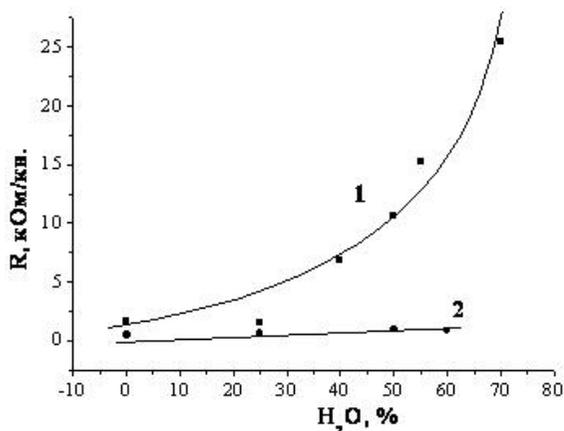


Рис. 4. Зависимость электросопротивления углеродных пленок, осажденных при температуре 950 °С (1) и 1050 °С (2) в течение 30 мин, от количества воды в исходном реагенте

Так же, как и рост температуры, влияет на свойства пленок увеличение продолжительности синтеза – кинетические эксперименты показывают, что с увеличением длительности эксперимента снижается электрическое сопротивление и оптическая прозрачность пленок (табл. 1).

Таблица 1

Данные по электросопротивлению и оптической прозрачности пленок, полученных при температуре 950 °С из смеси этанола с водой в течение различного времени

t, час	T, %	R, кОм/кв
0,5	88	22,87
1	72	12,82
2	50	0,39

Очевидно, что при возрастании времени синтеза пленки становятся более толстыми, с чем связано их потемнение и улучшение электрических характеристик. Однако, говоря о влиянии воды, нельзя сделать столь однозначный вывод. С одной стороны, изменения в свойствах пленок могут быть вызваны простым уменьшением их толщины (т.к. снижается содержание в реакционной смеси источника углерода). С другой стороны, материал может претерпевать изменения на качественном уровне. Последнее предположение может быть подтверждено данными, полученными с использованием спектроскопии комбинационного рассеяния.

На рис. 5 приведены спектры для углеродных пленок, полученных при температуре 1050 °С из чистого этанола и из этанола, в различной степени разбавленного водой. В таблице 2 приведены данные по соотношению интенсивностей D- и G-пиков (около 1350 см⁻¹ и 1590 см⁻¹, соответственно). D-пик отвечает за наличие аморфного и дефектного углерода, а величина соотношения I_D/I_G уменьшается с ростом содержания воды в реагенте – следовательно, можно предположить, что вода в данном случае выполняет функцию травления дефектов. В табл. 2 приведены данные по соотношению интенсивностей D- и G-пиков для спектров, приведенных на рис. 5.

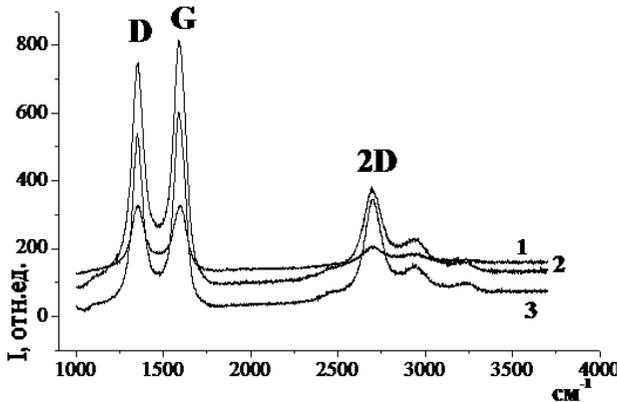


Рис. 5. КР-спектры углеродных пленок, осажденных в течение 30 мин при температуре 1050 °С:

- кривая 1 – из чистого этанола;
- кривая 2 – из смеси этанола с водой (25 % H₂O);
- кривая 3 – из смеси этанола с водой (50 % H₂O)

Таблица 2

Данные по соотношению интенсивностей D- и G-пиков для спектров, приведенных на рис. 5

H ₂ O, %	I _D /I _G
0	1,01
25	0,91
50	0,89

Действительно, ранее группой японских исследователей была показана возможность синтеза чистых одностенных углеродных нанотрубок путем каталитического пиролиза паров этанола [6], и успешный результат авторы тоже связывали с присутствием в реакционной смеси ОН-радикалов. Может возникнуть вопрос, почему пленка, имеющая более совершенную структуру, хуже проводит электрический ток. Однако противоречие не столь очевидно, как кажется на первый взгляд. На электросопротивление тонких пленок углерода могут оказывать влияние многие факторы, и присутствие большого количества дефектов и аморфного углерода - лишь один из них. Существенным фактором является степень ориентации графеновых плоскостей относительно подложки. Сопротивление на границах между отдельными графеновыми островками также вносит заметный вклад.

Таким образом, показано, что графеноподобные пленки можно получить из водно-спиртовых растворов. Тот факт, что прозрачные электропроводные углеродные пленки можно осадить из газовой фазы, на 70 % состоящей из паров воды, интересен уже сам по себе. Электрическое сопротивление и оптическая прозрачность таких пленок возрастает с повышением степени разбавления спирта. У образцов, полученных из реагента одного и того же состава, с повышением температуры синтеза улучшается электропроводность, но заметно снижается оптическая прозрачность. На данном этапе исследования пленки можно рекомендовать для испытания в качестве транзисторов или сенсоров. Возможность получать графеноподобные структуры на диэлектриках, минуя стадию переноса с поверхности металла, имеет важное практическое значение, а дальнейшие исследования по поиску способов улучшения их свойств может привести к существенному прогрессу в области прикладной микроэлектроники.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований проект 11-02-00498-а.

ЛИТЕРАТУРА

1. Geim A.K., Novoselov K.S. // Nature Materials. 2007. V. 6. P. 183–191.
2. Li Z., Zhu H., Wang K. et al. // Carbon. 2011. V. 49. P. 237–241.
3. Miyata Y., Kamon K., Ohashi K. et al. // Appl. Phys. Lett. 2010. V. 96. № 26. P. 263105–263107.
4. Paul R.K., Badhulika S., Niyogi S. et al. // Carbon. 2011. V. 49. P. 3789–3795.
5. Dong X., Wang P., Fang W. et al. // Carbon. 2011. V. 49. P. 4204–4210.
6. Maruyama Sh., Kojima R., Miyauchi Y. et al. // Chem. Phys. Lett. 2002. V. 360. P. 229–234.
7. Седловец Д.М., Редькин А.Н., Корепанов В.И., Трофимов О.В. // Неорган. материалы. 2012. Т. 48. № 1. С. 40–45.
8. Редькин А.Н., Кишин В.А. // Неорган. материалы. 2009. Т. 45. № 9. С. 1057–1062.

ИССЛЕДОВАНИЕ BNC-НАНОТРУБОК ПОЛИГОНАЛЬНОГО СЕЧЕНИЯ С Al_2O_3 В КАЧЕСТВЕ НАПОЛНИТЕЛЯ

Семёнов А.Н., Кульницкий Б.А., Пережогин И.А.,
Поляков Е.В., Бланк В.Д.

ФГБНУ «Технологический институт сверхтвёрдых
и новых углеродных материалов», г. Троицк, Россия,
e-mail: semenov.alexan@gmail.com

Были исследованы нанотрубки и нановолокна состава BNC полигонального сечения, синтезированные в газостате в атмосфере аргона при температуре 1650 °С и давлении 1,5 МПа [1] в присутствии иттрий-алюминиевого граната (ИАГ). Электронно-микроскопические исследования проводили на просвечивающем микроскопе JEM-2010 с EELS и EDS приставками и на сканирующем микроскопе JSM-7600F. Полученные трубки содержали наполнитель состава Al_2O_3 . На рис. 1 показан массива BNC-трубок.

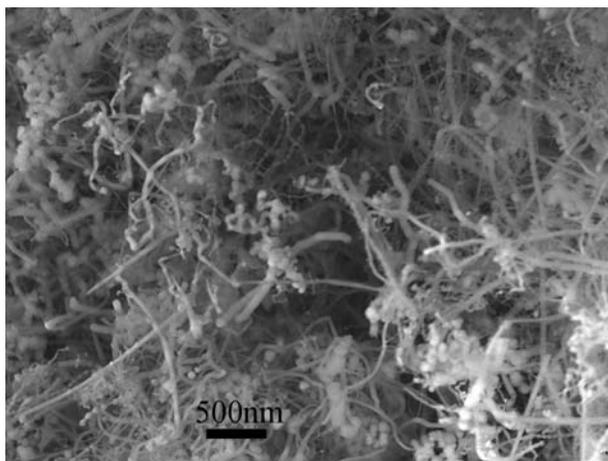


Рис. 1. Снимок массива BNC-трубок

Многие полученные BNC нанотрубки диаметром от 50 до 500 нм и длиной в несколько десятков микрон оказались ограниченными и деформированными (рис. 2а). Это связано с их поперечной неустойчивостью при действии различных внешних факторов, включая температурную обработку. Ранее было выяснено, что крупные многослойные нанотрубки со стенками, состоящими из небольшого числа слоев, имеют тенденцию изменять круглую форму на многогранную. В нанотрубках больших диаметров при относительно тонких стенках может происходить полная полигонизация всех слоев. Причина заключается в том, что с увеличением диаметра и, как следствие, с уменьшением кривизны плоская форма слоев становится энергетически более выгодной. Полигонизация и кручение (рис. 2б) нанотрубок в условиях нашего эксперимента связаны с температурным воздействием.

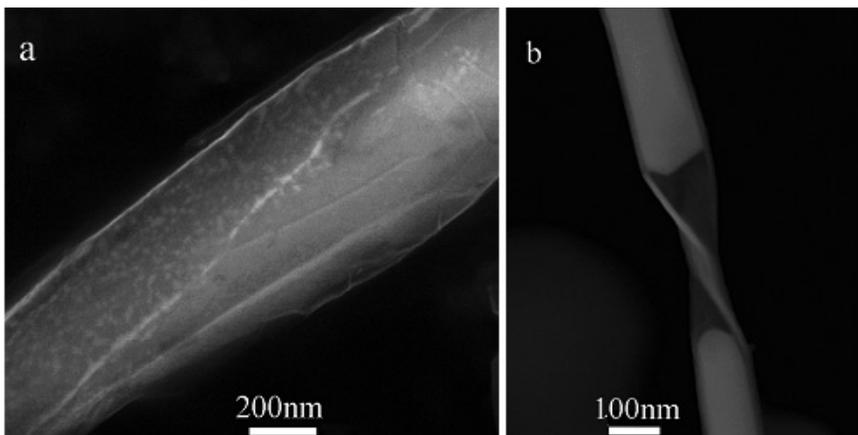


Рис. 2. Ограниченная BNC нанотрубка из нитрида бора (а). BN нанотрубка, подвергнутая деформации кручением (б)

Исследовав BCN-трубки на просвечивающем микроскопе, мы заключили, что:

1) полосы, видимые на изображении в светлом поле, представляют собой кристаллические пластины BN и, фактически являются гранями трубки; опираясь на данные микродифракции, можно утверждать, что все эти «грани» почти параллельны, так как все они имеют ось зоны [001] (рефлексы других зон на дифрактограмме не представлены);

2) каждая из граней представляет собой совокупность параллельных монокристаллических пластин гексагонального BN, имеющих общую ось зоны [001] и слегка разориентированных (на угол $\sim 0,5 \div 2^\circ$) вокруг этой оси, что видно по муаровым узорам. Это также свидетельствует о «закрученности» (действовавшей ранее деформации кручения) призматической нанотрубки, которая нашла отражение не только в перекручивании граней, но и в деформации каждой грани в отдельности и разбиении ее на продольные полосы.

В работе [2] приведён расчёт свободной энергии F чистого кручения круглой углеродной нанотрубки с внутренним радиусом R_0 и внешним ρR_0 . В результате получены формулы:

$$F = 0,5 \cdot C \tau^2, \quad (1)$$

$$C = \left(c_{11} - c_{12} - \frac{2c_{14}^2}{c_{44}} \right) \cdot \frac{\pi}{4} R_0^4 (\rho^4 - 1), \quad (2)$$

где C – коэффициент жесткости.

Угол поворота вокруг оси z определяется величиной τz . Из формулы следует, что при одном и том же соотношении между радиусами ρ коэффициент жесткости больше для трубки с большим внутренним радиусом, что подтвердилось наблюдениями на сканирующем микроскопе: полые трубки небольшого радиуса (до $100 \div 150$ нм) имели заметно большую тенденцию закручиваться, а широкие и/или имеющие наполнитель

трубки, найденные в эксперименте, почти всегда оставались прямыми.

Причиной образования таких трубок мы считаем их деформацию. Деформация твердого тела обычно происходит при изменении его температуры или под воздействием внешних сил. Мы рассматриваем деформацию BNC трубок как результат температурного воздействия. Возможно, это связано с неравномерным остыванием нанотрубок при остановке процесса синтеза. Нанотрубки при этом оказываются поперечно неустойчивыми.

Получены муаровые узоры при электронно-микроскопических исследованиях на просвет, и показано, что они сохраняются почти неизменными при переходе через границы от одной пластины к другой. Изменяется только контраст, что означает, что пластины слегка разориентированы на небольшие углы в пределах $0,5 \div 2^\circ$. Об этом же свидетельствуют и микродифракционные картины. Из этого следует, что одна большая грань разбита на продольные, слегка разориентированные пластины.

Работа проводилась при финансовой поддержке Министерства образования и науки Российской Федерации ГК № 16.552.11.7014.

ЛИТЕРАТУРА

1. **Blank V.D., Polyakov E.V., Batov D.V. et al.** // Diamond and related materials. 2003. V. 12. P. 864–869.
2. **Гольдштейн Р.В., Городцов В.А., Лисовенко Д.С.** // Физическая мезомеханика. 2008. Т. 11. Вып. 6. С. 25–42.

ДИНАМИКА ВЫДЕЛЕНИЯ КАНЦЕРОГЕННЫХ УГЛЕВОДОРОДОВ В ПРОЦЕССЕ КАРБОНИЗАЦИИ КАМЕННОУГОЛЬНЫХ ПЕКОВ И ИХ КОМПОЗИЦИЙ

Сидоров О.Ф.¹, Аверина Н.Ю.², Первова М.Г.³

¹ОАО «ВУХИН», г. Екатеринбург, Россия;

²Центр по гидрометеорологии и мониторингу окружающей среды,
г. Екатеринбург, Россия;

³ФГБУН Институт органического синтеза УрО РАН им. И.Я. Постовского,
г. Екатеринбург, Россия,
e-mail: sidorole@mail.ru

В лабораторных экспериментах исследована динамика выделения канцерогенных ПАУ в процессе карбонизации каменноугольных пеков ($T_p = 76\div 154$ °С) с регулируемой скоростью нагрева. Определение содержания бензо[а]пирена в составе ПАУ, уловленных из отходящего газа (после конденсации пековых возгонов) путем жидкофазной абсорбции (н-гексаном или бензолом), а также адсорбирующим патроном с волокнистым наполнителем, проводили на жидкостном хроматографе «Стайер-1» с ультрафиолетовым детектором и хроматографической колонкой (150 × 3 мм), заполненной сорбентом SEPARON-SGX RP-S (C18 Super) зернением 5 мкм фирмы «Элсико». Анализ содержания бензо[а]пирена и других канцерогенных ПАУ в исходных пеках и пековых возгонах (смоле), выделяемых в процессе карбонизации проводили методом газожидкостной хроматографии. Анализировали содержание 18 ПАУ: нафталин, бифенил, аценафтилен, аценафтен, флуорен, фенантрен, антрацен, флуорантен, пирен, бензо(а)антрацен, хризен, бензо(б)флуорантен, бензо(к)флуорантен, бензо(е)пирен, бензо(а)пирен, индено(1,2,3с,d)пирен, дибензо(а,h)антрацен, бензо(g,h,i)перилен. Количественные измерения проводили по методу внутреннего стандарта, в качестве которого использовали п-дифенилбензол. Для анализа использовали газовый хроматограф «Shimadzu GC 2010» с ПИД, кварцевой капиллярной колонкой ZB-5 (полиметилсилоксан, 5 % фенильных групп) длиной 30 м, диаметром 0,25 мм, толщиной пленки 0,25 мкм. Начальная температура колонки 80 °С (выдержка 1 мин), далее нагрев со скоростью 10 °С /мин до 190 °С, затем нагрев со скоростью 5 °С /мин до 290 °С (выдержка 10 мин). Температура испарителя 270 °С, детектора 320 °С. Газ-носитель – азот, деление 1:30, расход через колонку 1,0 см³/мин. Проба 1,0 мкл.

В результате проведенных экспериментов установлено:

- при нагревании промышленных образцов высокотемпературных пеков (ВТП) бензо[а]пирен присутствует в отходящем газе практически в течение всего процесса карбонизации и концентрация его возрастает с увеличением температуры, достигая максимального значения в интервале 750÷800 °С. Так, при карбонизации ВТП ($T_p = 144$ °С) содержание бензо[а]пирена в отходящем газе составляет 2÷10 мкг/м³ при нагреве до 400 °С, 35÷40 мкг/м³ до 500 °С, 140÷150 мкг/м³ в интервале 700÷750 °С, 440÷450 мкг/м³ в интервале 750÷800 °С и 160÷170 мкг/м³ при температуре выше 800 °С;
- максимальное количество бензо[а]пирена в отходящем газе содержится при температуре 700÷800 °С не за счет деструкции или испарения компонентов пека, а в результате высокотемпературного синтеза его в газовой фазе, вероятнее всего, из простых непредельных углеводородов (ацетилен, этилен и пр.), концентрация которых в пекококовом газе может достигать 1,0÷1,5 %. При температуре выше 800 °С скорость синтеза ПАУ не уменьшается, но исходного сырья для синтеза становится

меньше (количество непредельных углеводородов в этот период составляет ~0,4 %), поэтому содержание бензо[а]пирена в газовой фазе при этой температуре существенно снижается;

- основное количество канцерогенных ПАУ при карбонизации пеков выделяется в составе пековой смолы в интервале 470÷550 °С, главным образом, за счет их испарения. В составе пековой смолы, в сравнении с исходным пеком, увеличивается концентрация высокомолекулярных канцерогенных ПАУ, поэтому канцерогенная опасность пековых возгонов, определяемая только по содержанию бензо[а]пирена в 11,5 раз меньше, в сравнении с определением суммарного содержания канцерогенных ПАУ по методике, рекомендуемой американским агентством по защите окружающей среды (US EPA);

- отходящий при 750÷800 °С газ, содержащий максимальное количество бензо[а]пирена наиболее опасен с экологической точки зрения, поскольку в промышленных условиях плохо поддается абсорбционной и адсорбционной очистке и, без термокаталитического обезвреживания, является основным источником канцерогенного заражения атмосферы;

- эксперименты показали, что содержание бензо[а]пирена в отходящем газе при 750÷800 °С мало зависит от содержания его в исходном пеке. Добавки нефтепродуктов с пониженным содержанием бензо[а]пирена к каменноугольному пеку также не снижают содержание его в отходящем газе при этой температуре. Определяющее значение имеет состав и объем газов, выделяющихся в этих условиях. Так, добавка нефтяного битума ($T_p = 90$ °С по КиШ) к промышленному высокотемпературному каменноугольному пеку увеличила выход газов при 800 °С в 1,4 раза. При этом концентрация бензо[а]пирена в отходящем газе возросла в 2 раза. *По этой причине прогнозирую оценку канцерогенной опасности воздушных выбросов в процессе карбонизации того или иного пека следует определять не по хроматографическому содержанию в нем канцерогенных ПАУ, а по содержанию их в отходящем газе при температуре 800 °С;*

- аналогичный эффект по увеличению содержания бензо[а]пирена в отходящем газе вызывает карбонизация с увеличенным выходом газа в этом температурном интервале, а также скоростная карбонизация пека (60÷100 °С/мин);

- основные генотоксичные отличия каменноугольных пеков заключены в их у-фракциях, которые у ВТП обладают большей канцерогенной активностью, в сравнении с СТП, что подтверждено медико-биологическими экспериментами и карбонизацией этих пеков в одинаковых условиях, подтвердившей увеличенное содержание (на 35 %) бенз[а]пирена в отходящем газе в случае карбонизации ВТП.

Таким образом, бензо[а]пирен в составе исходного каменноугольного пека при карбонизации испаряется, конвертируется в высокомолекулярные продукты и кокс, синтезируется в газовой фазе. Балансовые расчеты по превращениям бенз[а]пирена показали, что примерно 44 % бенз[а]пирена, изначально присутствующего в ВТП, испаряется и конвертируется в более высокомолекулярные ПАУ, отгоняющиеся в виде пековой смолы, 56 % исходного бенз[а]пирена превращается в кокс, при структурировании которого в твердой фазе выделяются непредельные углеводороды, являющиеся исходным сырьем для синтеза бенз[а]пирена в газовой фазе. Количество синтезированного бенз[а]пирена малозначимо для материальных расчетов, но чрезвычайно опасно в составе воздушных выбросов в атмосферу, поскольку превышает предельно допустимые нормы во много раз.

Поскольку непредельные углеводороды присутствуют в газовой фазе при пиролизе практически любого углеводородного сырья (каменноугольного, нефтяного и т.д.), можно предполагать, что наличие синтетического бенз[а]пирена в отходящем газе является неизбежным спутником его высокотемпературной переработки.

СТРОЕНИЕ И СВОЙСТВА ФУЛЛЕРИТА C_{60} ИНТЕРКАЛЛИРОВАННОГО CH_4

**Скокан Е.В.¹, Шульга Ю.М.², Троянов С.И.¹, Мартыненко В.М.²,
Баскаков С.А.², Анохин Е.М.³, Максимычев А.В.³**

¹ФГБОУ ВПО «МГУ им. М.В. Ломоносова», химический факультет,
г. Москва, Россия;

²ФГБУН Институт проблем химической физики РАН,
г. Черноголовка, Россия;

³ФГАОУ ВПО «Московский физико-технический институт»
(государственный университет), г. Долгопрудный, Россия;
e-mail: skokan@phys.chem.msu.ru

Фуллерит C_{60} при нормальных условиях кристаллизуется в гранцентрированную кубическую (ГЦК) решетку. Одной из особенностей этой решетки является присутствие в ней достаточно больших октаэдрических пустот (октапор), образованных ближайшими 6-ю молекулами C_{60} . В эту октапору можно поместить молекулу, размер которой сопоставим с размером октапоры. Согласно [1] в октапору можно вписать сферу диаметром 4,12 Å.

Хорошо известно, что интеркалирование фуллерита C_{60} (внедрение атомов металлов, инертных газов, органических молекул как в октаэдрические, так и в тетраэдрические пустоты) является одним из способов изменения его свойств. Внедрение в октапоры атомов инертных газов приводит к увеличению параметра ГЦК решетки фуллерита и, как следствие, к уменьшению температуры ориентационного фазового перехода (ОФП) [2]. В связи с тем, что в последнее время интеркалирование фуллеритов по октапорам рассматривают как перспективный способ хранения редких газов [3], представляет интерес состояние интеркалированных молекул/атомов.

В целом, исследованию свойств фуллеритов, интеркалированных малыми молекулами (ММ), посвящено достаточно большое число публикаций. Однако сведений о состоянии ММ в решетке фуллерита при этом было получено немного. Связано это, прежде всего, с небольшой концентрацией этих молекул, которая со временем может уменьшаться. Быстрое деинтеркалирование при нормальных условиях особенно характерно для образцов, которые были получены методом изостатического горячего прессования (например, [3]). Разработанный нами метод низкотемпературного осаждения из жидкой фазы [4] позволяет получать образцы с более высоким содержанием ММ и большими по размеру кристаллитами, что уменьшает скорость их деинтеркаляции при хранении и исследовании.

Ранее интеркалат $C_{60}\cdot CH_4$ был исследован различными экспериментальными (ИК, КР и ЯМР ^{13}C) и теоретическими (МФП) методами [5]. Отметим, что состояние молекулы метана в фуллерите C_{60} исследовали ранее [6] методом неупругого рассеяния нейтронов. Был сделан вывод о заторможенном характере вращения молекулы CH_4 при низких температурах (ниже 40 К). В настоящей работе проведено рентгеноструктурное исследование интеркалата фуллерена C_{60} с метаном – $C_{60}\cdot CH_4$ при 100 К. Установлено, что соединение кристаллизуется в кубической системе, пр. гр. $P2_13$, $a = 14,0774(3)$ Å.

Молекулы фуллерена C_{60} и метана локализованы на осях симметрии третьего порядка. При этом молекулы метана расположены в искаженных октаэдрических пустотах упаковки молекул фуллерена с наиболее короткими расстояниями С(метан)-С(фуллерен) $3,64 \div 3,75$ Å. По-видимому, присутствие в пустотах упаковки фуллерена молекул метана приводит к упорядочению в структуре при сравнительно высоких температурах (100 К), тогда как спектроскопические данные, полученные при комнатной температуре, свидетельствуют о разупорядочении как молекул фуллерена, так и метана. По данным ДСК, полученных при низких температурах, упорядочения молекул C_{60} не наблюдается до 90 К, а при более низких температурах происходит стеклование, т.е. замораживание разупорядоченного состояния. При 5 К неинтеркалированный фуллерит C_{60} представляет собой фазу с упорядоченными молекулами фуллерена [7].

ЛИТЕРАТУРА

1. Assink R.A., Shirber J.E., Loy D.A. et al. // J. Mater. Res. 1992. V. 7. № 8. P. 2136.
2. Шульга Ю.М., Мартыненко В.М., Поляков С.Н. и др. // Журн. неорган. химии, 2009. № 54. С. 387.
3. Gadd G.E., Evans P.J., Kennedy S. et al. // Fullerene Sci. Technol. 1999. V. 7. P. 1043.
4. Шульга Ю.М., Мартыненко В.М., Шестаков А.Ф. и др. // Изв. АН. Сер. Хим. 2006. С. 662.
5. Шульга Ю.М., Мурадян В.Е., Мартыненко В.М. и др. // Масс-спектрометрия. 2005. № 2. С. 41.
6. Kwei G.H., Trouw F., Morosin B., King H.F. // J. Chem. Phys. 2000. V. 113. P. 320.
7. David W.I.F., Ibberson R.M., Mathewman J.C. et al. // Nature. 1991. V. 353. P. 147.

ТЕХНОЛОГИЯ ПОЛУЧЕНИЯ УГОЛЬНО-ПОЛИМЕРНЫХ КОМПОЗИЦИЙ ДЛЯ СИСТЕМ ОЧИСТКИ ВОЗДУХА

Скорюпин Е.С.¹, Сазонова Е.А.¹, Олонцев В.Ф.², Ермилов А.С.²

¹Пермский институт железнодорожного транспорта – филиал ГОУ ВПО

«Уральский государственный университет путей сообщения»,

г. Пермь, Россия;

²НЦ «Порошкового материаловедения» ФГБУ ВПО «Пермский

национальный исследовательский политехнический университет»,

г. Пермь, Россия;

e-mail: shumikh.elena@yandex.ru

Активные угли широко используются в бытовой технике, при очистке промышленных вентиляционных выбросов, для адсорбции запахов и вредных примесей из газовых потоков. Наиболее оптимальной формой является использование активных углей в виде блоков, брикетов, где роль каркаса выполняет полимерное связующее, введенное в количестве 5÷20 массовых частей. Следовательно, эксплуатационные характеристики композиционных материалов на основе активных углей определяются как свойствами полимерного связующего, так и свойствами частиц гранулированного адсорбента.

Угольно-полимерные блоки представляют собой сформированные композиционные материалы на основе гранулированных активных углей и скрепляющего их полимерного связующего.

Исследования проводились по двум направлениям:

- выбор методов изучения структурно-механических свойств угольно-полимерных блоков;

- исследование зависимости структурно-механических свойств угольно-полимерных композиции (УПК) и блоков на их основе от фракционного состава компонентов и режимов их спекания в блок.

Объектом исследования служил сорбент – активированный уголь АГ-2 (ГОСТ 23998-80) в виде пористых блоков. В качестве связующего между частицами сорбента выбран сополимер этилена с винилацетатом – «сэвилен», содержащий 11,1 % винилацетата.

Для проведения технологических экспериментов разработан способ получения крошки сэвилена различного фракционного состава.

Установлено, что качественные и прочные блоки из угля АГ-2 получают при использовании сэвилена с соотношением фракций 0,8÷1,6 мм и менее 0,8 мм равным 1 : 1. Так же выбрано оптимальное соотношение частиц сорбента и связующего.

Изучено влияние зависимости качества блоков из угля АГ-2 от технологических параметров: температуры компонентов и смеси, температуры спекания, нагрузки прессования.

Определены оптимальные условия проведения технологического процесса спекания с учетом получения изделий с максимальной адсорбционной ёмкостью.

Исследования зависимости структурно-механических свойств угольно-полимерных блоков показала, что на прочность материалов из УПК влияет технология изготовления, свойства углей и полимерного связующего, их дисперсность, форма и соотношение, а также особенности конструкции готового изделия.

Под прочностью понимаются свойства композиции противостоять разрушению, происходящих в результате действия внешних сил.

Под физико-механическими свойствами понимают совокупность их характеристик, которые позволяют определить деформации по известным напряжениям или, наоборот напряжение по известным деформациям.

Показатели, позволяющие количественно характеризовать прочностные свойства, можно разделить на две группы:

- разрушающие напряжения σ при заданном времени (или скорости) воздействия и температуре;

- время до разрушения (долговечность) τ при заданном напряжении σ и температуре.

Механические испытания включают ряд методов, позволяющих оценивать материалы с разных сторон, в соответствии с различными возможными условиями механических воздействий. Этот комплекс характеристик определяется в условиях, отвечающим реальным условиям эксплуатации. Вместе с тем для повседневного контроля качества материала целесообразно выделить одного или двух методов, самых характерных для условий применения данного типа изделий, как правило, таких, которые наиболее чувствительны к минимальным значениям прочности.

Для оценки поведения угольно-полимерных блоков в условиях эксплуатации определены прочностные характеристики при статическом нагружении такие, как сжатие, изгиб, и при ударном нагружении с определением предела прочности и ударной вязкости.

Для количественной оценки введено несколько характеристик. Одной из них является значение напряжений, при котором в данных условиях происходит разрушение образца – разрушающее напряжение σ_p (кгс/см²). Разрушающее напряжение может определяться при различных видах деформации: растяжении, сжатии, изгибе и т.п. Разрушающее напряжение, помимо свойств полимера зависит от температуры и времени действия деформирующей силы, то есть от скорости деформации. Поэтому при сравнении прочности разных полимеров по значениям разрушающего напряжения необходимо производить определение этой величины при одних и тех же значениях температуры и скорости деформации.

Другой характеристикой прочности является максимальное значение деформации, развивающее к моменту разрыва – максимальная относительная деформация ϵ_p (%). Значение максимальной относительной деформации также зависит от вида деформации, скорости деформации и температуры. По величине ϵ_p можно судить о том, в каком состоянии находился полимер в момент разрушения.

Модуль упругости определяется на первоначальном практически прямолинейном участке кривой растяжения (сжатия) со стандартной скоростью, чему обычно

соответствует деформация в $2\div 5\%$ – условный модуль упругости $E_{2\%}$ (кгс/см²). Модуль упругости не является константой материала, так как зависит от скорости и вида деформации, температуры испытания материала.

Метод испытания на сжатие заключается в нагружении стандартного образца полимера (обычно в виде «столбика»), помещенного между двумя параллельными плоскостями испытательной машины, с постоянной скоростью деформации при заданной температуре, в автоматической записи диаграммы сжатия и определения напряжения и деформации в характерных точках кривой и условного модуля упругости.

Этот метод применяется для сравнительной оценки прочностных свойств полимерных композиций и основан на определении зависимости напряжения от деформации и величины разрушающей силы при сжатии стандартных образцов от статической постепенно увеличивающейся нагрузки.

Для получения данных, относящихся действительно к одноосному сжатию, необходимо обеспечить условия равномерной деформации образца.

Равномерную деформацию сжатия можно получить, если обеспечить отсутствие трения между торцевыми поверхностями образца и сжимающими плоскостями. С этой целью торцевые поверхности образца смазывают инертной смазкой (лучшие результаты для большинства полимерных композиций дает силиконовая смазка). Однако и эта мера оказывается действенной лишь до небольших деформаций сжатия (максимум $\varepsilon \approx 0,4\div 0,5$). При большем сжатии смазка выдавливается, и сжатие перестает быть однородным: образуется сначала «бочка», а затем часть боковых поверхностей вступает в контакт со сжимающими поверхностями. Для образцов с несмазанными торцами образование «бочки» наблюдается, начиная с $\varepsilon \approx 0,1$.

Поскольку большинство изделий из УПК эксплуатируется так, что материал находится в условиях сложного напряженного состояния, наибольший интерес представляет метод оценки прочностных свойств образцов при сжатии в этом состоянии.

ИНФОРМАЦИЯ ОБ ИСТОРИИ ОРГАНИЗАЦИИ И ДЕЯТЕЛЬНОСТИ «СЛАДКОВСКИХ ЧТЕНИЙ»

Сладкова Т.А.

ФГБУН Институт органической химии им. Н.Д. Зелинского РАН,
г. Москва, Россия,
e-mail: tamarcha26@yandex.ru

В 1982 г. состоялось первое заседание постоянно действующего коллоквиума по физическим и физико-химическим свойствам карбина (линейно-цепочечного углерода) и других необычных типов углерода, организованного доктором химических наук, профессором Алексеем Михайловичем Сладковым (1922–1982).

Коллоквиум сразу привлек внимание исследователей, работающих в области химии углерода. В 1982 г. на 2-м заседании, посвященном памяти А.М. Сладкова, было принято решение о продолжении регулярной работы коллоквиума, а в 1997 г., по предложению академика Ю.Н. Бубнова на базе этого коллоквиума организовать общероссийский с названием «Сладковские чтения» (коллоквиум по физическим и физико-химическим свойствам карбина и других новых форм углерода), что и было утверждено ученым советом ИНЭОСа. Затем, в 2005 г. «Сладковские чтения» были включены в состав Общероссийского углеродного общества.

СИНТЕЗ КАРБИНА

Синтез новой аллотропной формы углерода, линейно-цепочечного углерода с гибридизацией валентных электронов углерода *sp*, впервые был реализован в ИНЭОС им. А.Н. Несмеянова в 1959 г. А.М. Сладковым по разработанной им реакции окислительной дегидрополиконденсации бис-ацетиленовых соединений при введении ацетилена в качестве бифункционального соединения [1]. Полученному полимеру А.М. Сладков дал название «карбин». Им были предложены и другие способы получения карбина или его фрагментов, например реакцией дегидрохлорирования поливинилиденхлорида амидом натрия в среде жидкого аммиака при низких температурах [2]. На основе полиэтилена и карбина радиационной привитой полимеризацией винилиденхлорида из газовой фазы на вытянутых пленках с последующим дегидрохлорированием привитого половинилиденхлорида амидом натрия были синтезированы двухслойные пленки сопряженных связей в цепях ориентированного привитого карбина [3].

Было установлено, что карбин кристаллизуется в гексагональной системе в двух формах – полииновой (α -карбин) и поликумуленовой (β -карбин). Под давлением 9 МПа при 1800 °С происходит превращение менее плотной фазы в более плотную (полиина в поликумулен). Авторами открытия было проведено детальное исследование карбина ретгеноспектральными, рентгеноэлектронными и дифракционными методами, изучены термодинамические и электрофизические свойства. Благодаря комплексу ряда уникальных физических и химических свойств, карбин весьма перспективный материал для создания новых композитов, необходимых современным высоким технологиям и уже находит применение в электронике, космонавтике и медицине. В ИНЭОСе было создано волокно «Витлан», содержащее в своем составе углеродное покрытие карбинового типа, из этого волокна были изготовлены протезы кровеносных сосудов

и совместно с Институтом им. Бакулева [4] начались испытания на биосовместимость и тромборезистентность вживленных сосудов (на собаке), которые прошли успешно.

Синтез карбина – выдающееся научное достижение, расширяющее фундаментальные представления о структурной химии углерода, однако факт существования карбина далеко не сразу был воспринят исследователями химии углерода, поскольку до 1960 г. считалось, что существуют, известные с древних времен и широко распространенные в природе, две аллотропные формы углерода – алмаз и графит, отличающиеся друг от друга типом гибридизации валентных электронов углеродных атомов, составляющих ячейку.

Напомним: алмаз (sp^3) – пространственный трёхмерный полимер углерода м исключительными механическими, физическими и химическими свойствами (твердость по шкале Мооса равна 10).

Графит (sp^2) – двумерный полимер углерода, его углеродный слой состоит из бензольных колец, связанных вандерваальсовым взаимодействием. Наиболее тугоплавкое вещество, благодаря чему нашел широкое применение в литейном деле, ракетной технике и др. (твердость по шкале Мооса: 1÷2). Используется в различных областях техники.

В 1968 г. А. Эль Горесси и Г. Донней сообщили о находке в частицах графитовых гнейсов метеорита кратера РИС (Германия), рентгеновские исследования которых показали, что это новая модификация углерода, названная авторами «чаоит» [5]. Рентгенограммы чаоита и карбина показали их идентичность. В 1969 г. Вдовыкин Г.В. [6] обнаружил аналогичную форму углерода в метеорите Новый Урей. Только после нахождения чаоита в природе исчезло сомнение в возможности существования линейно-цепочечного углерода (ЛЦУ) в результате чего в 1972 г., т.е. через 11 лет со времени синтеза карбина пришло официальное признание открытия [7].

Открытие третьей аллотропной формы углерода разрушило сложившееся представление о существовании только двух аллотропных форм углерода – оно сообщило мощный импульс для поиска и изучения новых форм углерода.

В последующие за этим открытием годы во многих странах (Германия, Чехия, Япония, США, Италия) начались интенсивные исследования, приведшие к открытию фуллеренов, политипов карбина, много- и однослойных нанотрубок, графенов, большого семейства аллотропных модификаций углерода со смешанными типами связи и нанометрических материалов.

На сегодняшний день проведено 62 заседания «Сладковских чтений», на которых ведущие российские исследователи углеродных материалов выступают с сообщениями о результатах своих новых работ. С докладами выступили представители около сорока организаций. В том числе: МГУ (физический и химический факультеты), Институты РАН: ИНЭОС, ИФВД (г. Троицк), ИФХЭ, ИБФХ, ИВТ, ИМЕТ, ИКИ, ИОНХ, ИС (г. Троицк), ИРЭ (г. Троицк), ВНИИ синтеза минеральных веществ (г. Александров). Институт стали и сплавов, МАИ (ОНТИ), Курчатовский институт, НИИ Графит, филиал института им. Баумана (г. Калуга), ИХ СОРАН (г. Кемерово), Институт геологии СО РАН (г. Сыктывкар), РХТИ им. Менделеева, ГУ (г. С.-Петербург), Минералогический музей имени Ферсмана и др.

Большинство докладов посвящено исследованиям новых углеродных форм и перспективам их применения. Упомяну лишь о нескольких. В докладах кафедры физической электроники физического факультета МГУ. Были заслушаны результаты многолетней работы по исследованию карбина, поиска более эффективных способов

получения, с применением всех новейших методов анализа структуры, физических и физико-химических свойств. Эти результаты значительно углубили понимание механизма образования, процесса получения углеродных покрытий. Так же успешные результаты получены ими при изучении медико-биологических свойств карбиновых материалов, которые могут найти применение в сердечно-сосудистой хирургии и урологии. Был изготовлен а-травматический шовный материал и имплантаты с углеродным покрытием, благодаря созданной этим коллективом плазменной технологии осаждения пленок двумерноупорядоченного линейно-цепочечного углерода (академик А.Ф. Александров, д.ф.-м.н. М.Б. Гусева, к.ф.-м.н. В.В. Хвостов, к.ф.-м.н. Н.Д. Новиков, Ю.Б. Корнеева).

О перспективах применения карбина в микроэлектронике для создания транзисторов нового поколения сообщил к.ф.-м.н. Ю.Е. Праздников (ФИАН), д.х.н., проф. В.И. Соколов посвятил свой доклад сравнительно структур фуллеренов и углеродных трубок и каталитических свойств палладиевых комплексов [8].

Обширные и обстоятельные обзоры д.т.н., проф. Л.А. Чернозатонского (ИБФХ РАН) по нанотрубкам и фуллеренам и другим новым материалам содержат исчерпывающие сведения (получение, физико-химические, физические свойства и применение). Большое впечатление производят сообщения к.х.н. И.И. Кулаковой о получении, исследовании и практическом применении наноалмазов (химический факультет МГУ).

В докладе проф. Э.Г. Ракова (РХТУ им. Менделеева) рассказано о получении «леса» углеродных трубок и перспективах его применения. К.ф.-м.н. А.Г. Ляпин и сотрудники (ИФВД РАН, г. Троицк) сообщил о применении энергодисперсной рентгеновской дифракции к наноструктурным углеродным фазам при высоких давлениях, как методе исследования наноуглеродных материалов. Д.х.н. Ю.В. Лахоткин и к.ф.-м.н. Н.В. Рожанский сообщили о разработанном ими способе газофазного синтеза углеродных нанотрубок (ИФХЭ РАН).

Значительное количество докладов было посвящено исследованию графита при высоких температурах (д.т.н. А.И. Савватимский, к.ф.-м.н. А.Ю. Башарин и др. сотрудников ИВТ РАН).

За период 1982–2007 гг. вышли из печати книги:

А.М. Сладков «Полисопряженные полимеры», М.: Наука, 1989, 254 с. (составитель Т.А. Сладкова);

А.М. Сладков «Карбин – третья аллотропная форма углерода», М.: Наука, 2003, 150 с. (составитель Т.А. Сладкова);

«Исследование углерода успехи и проблемы», М.: Наука, 2007, 205 с. (составитель и соавтор Т.А. Сладкова) – по материалам докладов, заслушанных на заседаниях «Сладковских чтений».

ЛИТЕРАТУРА

1. Сладков А.М. Полисопряженные полимеры. М.: Наука. 1989. 250 с.
2. Кудрявцев Ю.П., Сладков А.М. и др. // ДАН СССР. 1964. Т. 158. № 2. С. 389–392.
3. Власов А.В., Кудрявцев Ю.П., Малахова Л.И. и др. // Высокомолекулярные соединения, Б. 1968. Т. 10. № 2. С. 97–99.
4. Доброва Н.Б., Сладков А.М., Цетлин Б.Л. и др. «Способ получения тромборезистентных материалов». АС 633267. 1978.
5. Goresy A.El., Donney G.H. // Science. 1968. V. 161. № 3839. P. 363–364.
6. Вдовыкин Г.В. // Геохимия. 1969. № 9. С. 1145–1148.
7. Сладков А.М., Касаточкин В.И., Коршак В.В., Кудрявцев Ю.П. // Бюл. изобрет. 1972. № 6. С. 3.
8. Соколов В.И. и др. // Российские нанотехнологии. 2008. Т 3. № 9–10. С. 58–62.

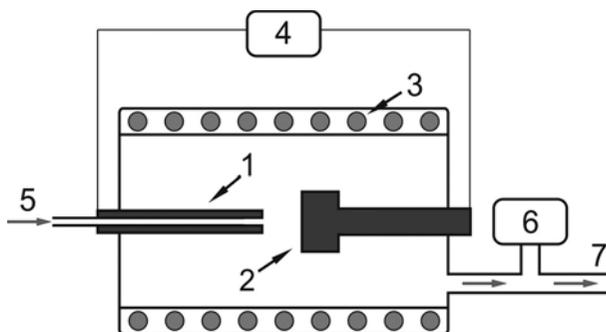
ЭЛЕКТРОДУГОВОЙ СИНТЕЗ НАНОСТРУКТУРИРОВАННОГО УГЛЕРОДА ИЗ МЕТАНА

Смовж Д.В., Новопашин С.А.

ФГБУН Институт теплофизики им. С.С. Кутателадзе СО РАН,
г. Новосибирск, Россия,
e-mail: smovzh@itp.nsc.ru

В работе проведены исследования процесса конверсии метана в бескислородной атмосфере электродуговым методом. Уникальность газового разряда заключается в том, что этот метод может быть применен для синтеза широкого спектра углеродных структур: фуллеренов, многослойных углеродных нанотрубок (УНТ), одно-двуслойных УНТ, алмазоподобных пленок. Наличие в разряде существенных градиентов теплофизических параметров и возможность их контроля позволяет управлять морфологией синтезированных углеродных структур. Целью работы является создание методики конверсии метана электродуговым методом в коммерчески привлекательный углеродный материал.

Эксперименты были проведены на установке представленной, на рис. 1. В вакуумной камере располагались два графитовых электрода, между которыми горел дуговой разряд переменного тока, напряжение 30 В, ток 80 А, при постоянном протоке метана в диапазоне 0,2÷2 л.н./с. Ввод метана осуществлялся через один из графитовых электродов (рис. 1). Материал собирался с электродов и охлаждаемого экрана. Состав атмосферы на выходе реактора измерялся с помощью масс-спектрометра RGA-200. Твердый углеродный конденсат, формирующийся на графитовых электродах, был подвергнут обработке на виброизмельчителе с мелющим телом в виде цилиндра. Анализ синтезированного материала проводился методами просвечивающей электронной микроскопии (JEM-2010), рентгенофазовой спектроскопии (дифрактометр Bruker D8 Advabcd), спектроскопии комбинационного рассеяния света (на микроскопе inVia Renishaw $\lambda = 514$ нм), термогравиметрии (DTG60H).



1, 2 – графитовые электроды; 3 – контур охлаждения; 4 – источник питания переменного тока; 5 – ввод газа; 6 – масс-спектрометр; 7 – выхлоп продуктов реакции

Рис. 1. Экспериментальная установка

Степень конверсии определялась как процентная доля разложившегося метана от исходного количества метана. На рис. 2а приведена зависимость степени конверсии от расхода метана и давление в реакторе. На основании масс-спектрометрического анализа продуктов реакции было выявлено два канала разложения метана:

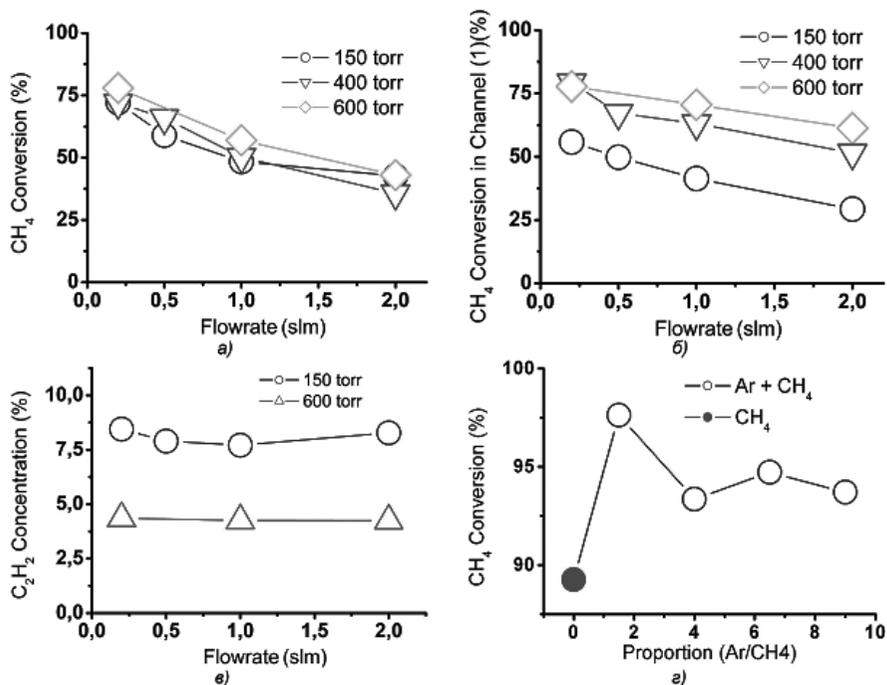


Рис. 2. Зависимость уровня конверсии метана от расхода при различных давлениях в камере (а).

Вклад 1-го канала разложения метана в общую степень конверсии (б).

Зависимость концентрации ацетилена от расхода метана при различных давлениях в камере (в).

Зависимость уровня конверсии метана от добавления аргона, давление в камере – 400 torr (г)

Реакция (1) представляет собой полное разложения метана на углерод в твердом состоянии и водород, в результате реакции (2) происходит образование ацетилена и водорода. Из рис. 2а и 2б видно, что степень конверсии метана слабо зависит от давления в камере, при изменении давления изменяются вклады каналов (1) и (2). Максимальное значение конверсии метана среди всех апробированных расходов и давлений составило 80÷85 % рис. 2а. На рис. 2в представлена зависимость концентрации ацетилена от давления в реакторе и температуры. Концентрация ацетилена определяется давлением в камере, которое определяет температурный градиент в реакторе и размер области переходных температур (менее 1600 °С, где происходит диссоциация ацетилена), можно

заключить, что влияние газового потока на распределение температуры в горячей зоне реактора несущественно.

Анализ влияния добавки буферного газа (аргона) показал, что степень конверсии при незначительных разбавлениях (1,5:1 – Ar:CH₄) возрастает до 98 % (рис. 2г). При последующем разбавлении метана степень конверсии падает, что связано с увеличением суммарного газового расхода, при этом уровень конверсии выходит на постоянный уровень, превышающий значение конверсии при аналогичном расходе метана в отсутствие добавки аргона.

Анализ синтезированного углеродного материала показал, что на охлаждаемых стенках реактора происходит осаждение аморфного углерода, доля данного материала составляет до 10 % от полного количества материала и зависит от концентрации ацетилена в реакторе при синтезе, что позволяет заключить, что данный материал образуется при разложении ацетилена в области переходных температур. Материал, формирующийся на электроде, представляет собой твердый углеродный композит. Результаты анализов синтезированного материала представлены на рис. 3–6.

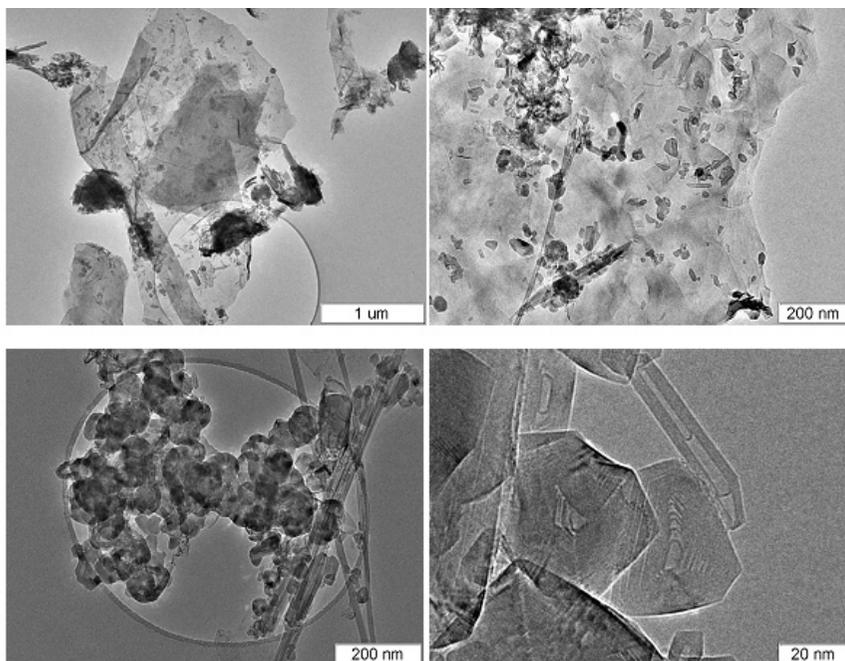


Рис. 3. Изображения материала, полученные на просвечивающем электронном микроскопе (ПРЭМ)

Анализ методом электронной микроскопии показал, что материал состоит из графитовых плоскостей с толщиной около 10 нм и размером в плоскости 1÷10 микрон и углеродных наноструктур (нанотрубок, луковичных структур) с ярко выраженной огранкой.

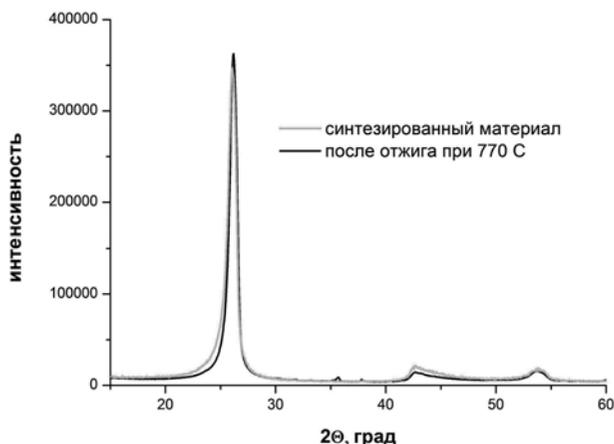


Рис. 4 (Вкладка: стр. VII, рис. 36). Рентгенофазовый анализ (РФА) синтезированного материала

По данным рентгенофазового анализа (рис. 4) постоянная решетки $d(002) = 3,42 \text{ \AA}$, что соответствует турбостратному углероду. Характерные размеры кристаллитов, определенные из соотношения Шеррера, в плоскости перпендикулярной графеновым слоям $L_c = 83 \text{ \AA}$ (k фактор 0,89), в плоскости графеновых слоев $L_a = 72 \text{ \AA}$ (k фактор 1,84) [1].

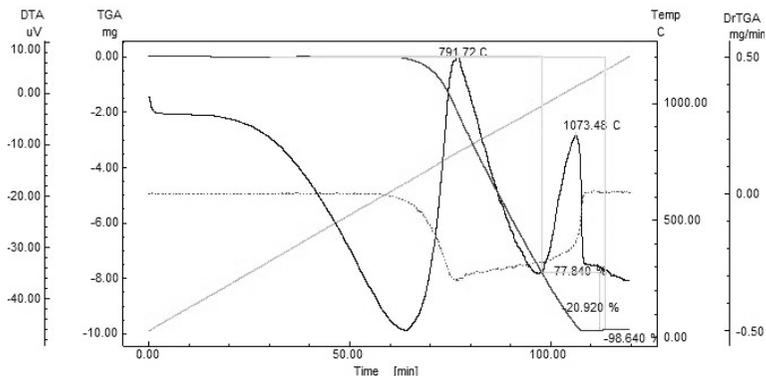


Рис. 5 (Вкладка: стр. VII, рис. 37). Термогравиметрический анализ (ТГА) синтезированного материала (скорость нагрева $10 \text{ }^\circ\text{C/мин}$)

Термический анализ материала на воздухе показал, что потеря массы происходит в диапазоне температур $600 \div 1100 \text{ }^\circ\text{C}$ (рис. 5). Данный диапазон соответствует горению всех существующих углеродных структур. Второй пик дифференциального термического анализа соответствующий экзотермической реакции при температуре $1050 \div 1070 \text{ }^\circ\text{C}$, сложно сопоставить с имеющимися литературными данными, для углеродных структур, так как максимальная температура для окисления углеродных материалов не превосходит $1000 \text{ }^\circ\text{C}$ [2,3].

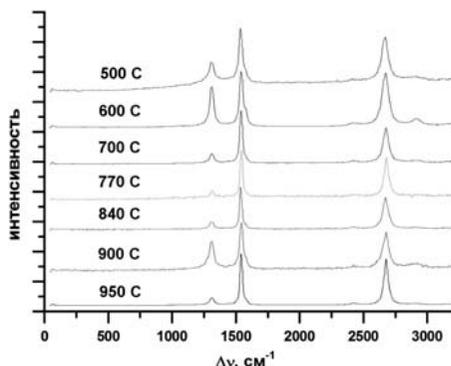


Рис. 6 (Вкладка: стр. VII, рис. 38). Анализ материала методом спектроскопии комбинационного рассеяния (КР)

Спектр комбинационного рассеяния соответствует графитовому материалу, четко выраженные G-, D- и 2D-линии, положения линий 1580, 1350 и 2700 cm^{-1} . Анализ относительных интенсивностей линий спектра показал, что, в зависимости от области исследования, их отношение изменяется в широких пределах, отражая тот факт, что в области исследования (использовался *micro Raman*) могут находиться различные углеродные структуры.

В результате исследований была создана технология электродуговой конверсии метана в наноструктурированный углеродный материал. Степень конверсии при использовании чистого метана до 85 %, в смеси с аргоном до 98 %. Синтезированный материал представляет собой композит из графеновых слоев и углеродных наночастиц с луковичной структурой. Аналитические методы (ТГА, ПРЭМ и КР) показали отсутствие аморфного углерода в материале. Наличие у графитовых частиц огранки связана с отжигом частиц при высоких температурах 2000÷3000 $^{\circ}\text{C}$, что способствовало высокой степени графитизации частиц и вытеснению дефектов к граням кристаллов. Подобные структуры так же наблюдаются при высокотемпературном отжиге наноалмазов в инертной атмосфере [4], таким образом, возможно формирование углеродных наночастиц с sp^3 -гибридизацией на промежуточных стадиях процесса. Причина высокой термостабильности материала на данный момент остается неясной (данные ТГА подтвердились при уменьшении скорости нагрева до 1 $^{\circ}\text{C}/\text{мин}$). РФА, и элементный анализ показали полное отсутствие примесей, на основании КР при разных температурах видно, что материал имеет графитовую природу. Таким образом, синтезирован материал, имеющий структуру сходную со структурой стеклоуглерода и углеродного композита получаемого при распылении графитовых электродов в инертной атмосфере [5] и обладающий уникальной термической стабильностью по отношению к окислению.

ЛИТЕРАТУРА

1. Bernard S., Beyssac O., Benzerara K. et al. // Carbon. 2010. V. 48. № 9. P. 2506–2516.
2. Tessonnier J.-Ph., Rosenthal D., Hansen T.W. et al. // Carbon. 2009. V. 47. № 7. P. 1779–1798.
3. Bom D., Andrews R., Jacques D. et al. // Nano Lett. 2002. V. 2. № 6. P. 615–619.
4. Tomita S., Fujii M., Hayashi S., Yamamoto K. // Diamond and Related Materials. 2000. V. 9. P. 856–860.
5. Iijima S., Ichihashi T., Ando Y. // Nature. 1992. V. 356. P. 776–778.

ЭЛЕКТРОПРОВОДНОСТЬ И ДИЭЛЕКТРИЧЕСКАЯ ПРОНИЦАЕМОСТЬ СИСТЕМЫ НАНОАЛМАЗ–АДСОРБИРОВАННАЯ ВОДА ВБЛИЗИ ПЕРКОЛЯЦИОННОГО ПОРОГА

Соколова Г.А., Денисов С.А.

ФГБУН Институт физической химии и электрохимии
им. А.Н. Фрумкина РАН, г. Москва, Россия,
e-mail: gasokolina@gmail.com

Особенности электрофизических свойств гетерогенных систем, состоящих из фракций со значительно различающимися величинами электропроводности G и диэлектрической проницаемости ϵ – предмет многочисленных исследований, направленных на получение новых материалов со свойствами часто резко отличными от свойств составляющих их компонент.

Порошки наноалмаза с адсорбированной на их поверхности водой относятся к такого рода системам: в высокоомной диэлектрической матрице из частиц наноалмаза (НА) имеются локальные участки проводящих кластеров воды. Ранее нами, при изучении адсорбции воды порошками НА, была установлена взаимосвязь между количеством воды, адсорбированной порошками, и величинами электропроводности (G) и диэлектрической проницаемости (ϵ). Было показано, что адсорбция воды приводит к гигантскому увеличению ϵ и росту проводимости порошков. В рамках теории протекания была проанализирована взаимосвязь между количеством адсорбированной воды и электрическими параметрами системы НА-адсорбированная вода [1].

Измерение G и ϵ порошков НА до и после адсорбции воды проводилось после вакуумирования и предварительного прогрева порошков НА в специальной вакуумной установке при изменении давления паров воды от 0 до 18 Торр, которому при температуре 293 К соответствовало изменение величины относительной влажности p/p_s от 0 % до 98 %. Для измерения G и ϵ на частоте 25 Гц использовался измеритель иммитанса E7-20 при величине измеряющего напряжения 1 В.

В представляемой работе проведено сопоставление экспериментально полученных данных по зависимостям проводимости $G(x)$ и диэлектрической проницаемости $\epsilon(x)$ от концентрации проводящей фракции (x) для системы НА-вода около порога протекания с зависимостями, теоретически предсказанными Эфросом и Шкловским [2]. В [2] показано, что, если доля проводящей фракции x меньше значения x_c , соответствующего порогу протекания, то проводимость системы:

$$G(x) = G_d(x - x_c)^{-q}, \quad (1)$$

где G_d – проводимость диэлектрической фракции;

q – критический индекс теории протекания.

За порогом протекания:

$$G(x) = G_d(x - x_c)^t, \quad (2)$$

где t – другой критический индекс.

Показано, что величина проводимости на пороге протекания зависит от соотношения проводимости фракций и при $h = G_d/G_w \ll 1$ достигает значения:

$$G(x_c) = G_w h^s, \quad (3)$$

где G_w – проводимость низкоомной фракции;

$s = 0,5$ – ещё один индекс теории протекания.

Установлено, что полученные из экспериментальных данных $G(x)$ величины критических индексов $t = 1,6$; $q = 1,4$ и $s = 0,53$ достаточно хорошо согласуются с критическими индексами теории протекания.

Согласно [2], ε для гетерогенной системы также зависит от соотношения проводимостей фракций G_w/G_d . На пороге протекания $\varepsilon = \varepsilon_d (G_d/G_w)^s$, а около порога протекания $\varepsilon \sim (x - x_c)^{-1}$. Экспериментально установлено, что значение величины ε вблизи порога протекания для порошков НА с адсорбированной водой превышает ε для осушенных образцов в $10^4 \div 10^5$ раз (явление гигантской диэлектрической поляризации). Предполагается, следуя [2], что высокие значения ε связаны с формированием в гетерогенной матрице системы микроконденсаторов между проводящими включениями, ёмкость которых, по мере увеличения концентрации проводящих включений и уменьшения толщины диэлектрических прослоек около перколяционного порога, приводит к гигантскому росту ёмкости, что и обуславливает увеличение диэлектрической проницаемости системы. Рассматриваются и другие мнения. Обсуждается также различие между экспериментально найденными на пороге протекания величинами G и ε и их значениями, определёнными по представленным выше соотношениями.

ЛИТЕРАТУРА

1. Денисов С.А., Соколова Г.А., Богатырева Г.П. и др. // Физикохимия поверхности и защита материалов. 2012. Т. 48 (в печати).
2. Efros A.L., Shklovskii B.I. // Phys.Stat. Sol. (B). 1976. V. 76. № 2. P. 475.

ВЛИЯНИЕ УСЛОВИЙ КРИСТАЛЛИЗАЦИИ АЛМАЗА В СИСТЕМЕ КАРБИД БОРА–УГЛЕРОДСОДЕРЖАЮЩЕЕ ВЕЩЕСТВО НА СОДЕРЖАНИЕ В НЕМ ПРИМЕСИ БОРА

Шульженко А.А., Соколов А.Н., Гаргин В.Г., Ткач В.Н., Лошак М.Г.,
Александрова Л.И.

Институт сверхтвердых материалов им. В.Н. Бакуля НАН Украины,
г. Киев, Украина,
e-mail: kybor@ism.kiev.ua

В 1981 г. сотрудниками ИСМ им. В.Н. Бакуля НАН Украины впервые был осуществлен синтез монокристаллов алмаза с металлическим типом проводимости [1]. Синтез осуществляли в аппарате типа «тороид» в системе Mg-B-C_{графит} при давлении 7,0 ГПа и температуре 2170 К. Наличие металлической проводимости в области температур 250÷700 К указывало на то, что при концентрации легирующей примеси выше $N \times 10^{-20} \text{ см}^{-3}$ алмаз становится «вырожденным» полупроводником.

В 2004 г. был синтезирован синтезе в системе V₄C-C_{графит} (давление 8÷9 ГПа, температура 2500÷2800 К) сверхпроводящий поликристаллический алмаз с содержанием в кристаллической решетке примеси бора до 10 ат. % [2]. Температура перехода в сверхпроводящее состояние полученного в данной работе алмаза составила 3,5 К.

В работе [3] был осуществлен синтез поликристаллического сверхпроводящего алмаза при существенно более высоких параметрах, чем в предыдущей работе ($p = 20$ ГПа, $T = 2700$ К). Авторы ожидали, что использование существенно более высокого давления, чем в работе [2]) позволит увеличить концентрацию бора в образце и тем самым повысить критическую температуру T_c .

Этого, однако, не случилось – и содержание бора (2,5 ат. %), и T_c (начало перехода при 2,4 К; $R = 0$ при 1,4 К) оказались ниже, чем в [2].

Ранее [4] при изучении свойств кристаллов алмаза, выращенных в системе Ni-Mn-C, было показано, что коэффициент захвата примеси азота кристаллической решеткой обратно пропорционален скорости роста кристаллов и концентрация азота в кристаллах зависит как от кинетических и термодинамических условий синтеза, так и от количества центров кристаллизации. Подобные закономерности, по нашему мнению, выполняются и в случае захвата кристаллической решеткой примеси бора.

Таким образом, содержание бора в кристаллической решетке алмаза представляет собой процесс, на который оказывает влияние многие факторы. Целью настоящей работы является изучение влияния скорости кристаллизации алмаза в системе карбид бора–углеродсодержащее вещество на содержание бора в кристаллической решетке синтезированного алмаза.

Синтез проводили в аппарате высокого давления типа «тороид» при давлении порядка 7,0 ГПа в интервале температур 2400÷2500 К, продолжительность синтеза 10÷60 с.

На рис. 1 представлен внешний вид образца после синтеза и фрагмента продукта синтеза после его химической очистки от графита.

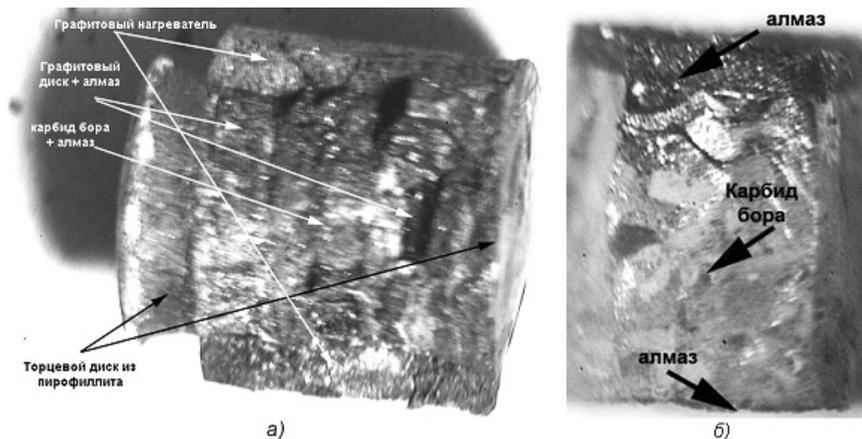


Рис. 1. Продукт после синтеза (а) и фрагмент продукта синтеза после его химической очистки от графита (б)

Элементный анализ фрагмента продукта синтеза (рис. 1б) был изучен на растровом электронном микроскопе ZEISS EVO 50XVP фирмы «ZEISS», который был укомплектован энергодисперсионным анализатором рентгеновских спектров INCA450 с детектором INCAPentaFETx3 с рабочей площадью Si (Li) детектора 30 мм² и системой HKL CHANNEL-5 для дифракции отраженных электронов фирмы «OXFORD».

Данные элементного анализа приведены на рис. 2 и в таблице. Измерения проводились в локальных областях, отмеченных на рис. 2. Было определено содержание всех элементов и полученные результаты нормализованы. При этом следует обратить внимание на следующее. В таблице данные по концентрации бора завышены на 4 масс. % из-за особенностей совместного определения концентраций бора и углерода.

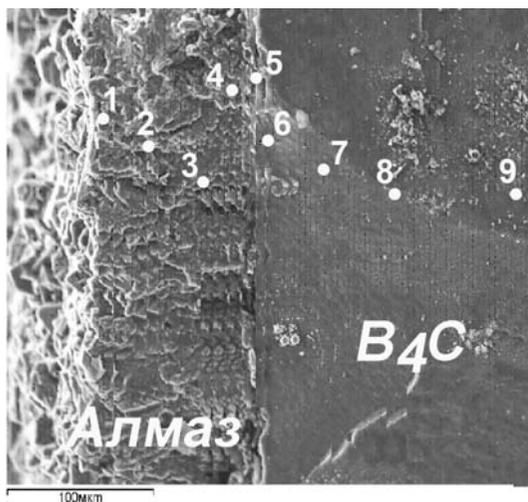


Рис. 2. Области локального анализа продукта синтеза, изученные на растровом электронном микроскопе ZEISS EVO 50XVP

Таблица
Результаты элементного анализа в локальных областях,
указанных на рис. 2

Точки анализа	Содержание бора, % по массе	Содержание углерода, % по массе	Всего
1	4,72	95,28	100,00
2	6,97	93,03	100,00
3	9,03	90,97	100,00
4	6,41	93,59	100,00
5	7,21	92,79	100,00
6	47,31	52,69	100,00
7	56,81	43,19	100,00
8	62,54	37,46	100,00
9	54,80	45,20	100,00

Анализ представленных данных позволяет объяснить механизм кристаллизации поликристаллического алмаза при снаряжении чередующимися слоями V_4C и графитовых дисков. Как видно из рис. 2 и таблицы имеет место закономерное уменьшение концентрации бора в направлении от центральной части образца (V_4C) к алмазу, т.е. имеет место растворение графита расплавом V_4C .

Введение аморфного углерода, обогащенного изотопом ^{13}C оказало существенное влияние на процесс кристаллизации алмаза (рис. 3).

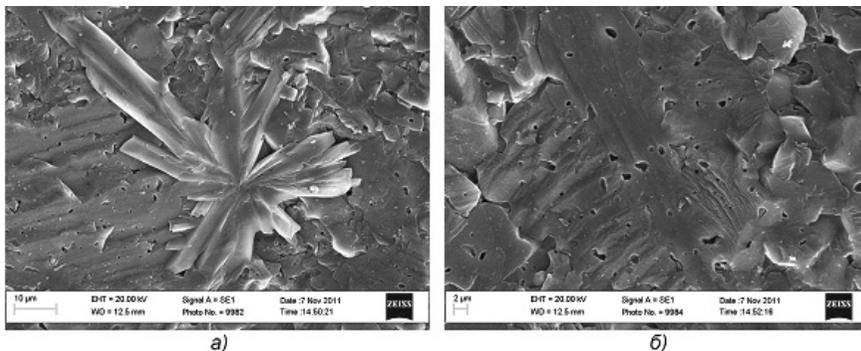


Рис. 3. Структура поликристаллического алмаза выращенного в среде кристаллизации аморфного углерода, обогащенного изотопом ^{13}C , при увеличении: а) 3000 \times (а); б) 5000 \times

Появление плоских дендритов папоротниковидной формы свидетельствуют о высоких скоростях роста кристаллов.

Анализ всей совокупности экспериментальных данных позволяет вывод о том, что чем больше скорость кристаллизации (роста), тем меньше растущие кристаллы

захватывают структурную примесь бора. При давлении 8÷9 ГПа и температуре 2400÷2500 К содержание бора достигает 10 ат. % [2], при давлении 20 ГПа и температуре 2700 К содержание бора составляет 2,5÷4,5 ат. % [3]. Результаты наших исследований с учетом данных, полученных в работе [5], дают значение концентрации бора 4,4 ат. % для поликристаллического алмаза, синтезированного в системе B_4C - $C_{\text{графит}}$ при давлении 7,7 ГПа и температуре 2400÷2500 К, а при введении в эту систему элементарного углерода (^{13}C), способствующего увеличению скорости роста и образованию плоских дендритов, концентрация бора резко снижается до уровня 1,8 ат. %.

Была также изучена твердость синтезированных поликристаллических алмазов. Измерения проводили на микротвердомере ПМТ-3 с использованием в качестве индентора алмазной пирамиды Виккерса. Величину твердости определяли по общепринятой формуле:

$$HV = 1,8544 \cdot \frac{P}{d^2} \quad ,$$

где P – нагрузка на индентор;

d – среднее арифметическое двух диагоналей отпечатка.

Замеры твердости производили при нагрузке на индентор 4,9 и 9,8 Н. Величину диагоналей отпечатка измеряли с помощью оптического микроскопа «Неофот» при увеличении 800×.

Выбранный диапазон нагрузки на индентор при замерах твердости можно считать оптимальным, поскольку при использовании обеих нагрузок на индентор были получены практически одинаковые значения твердости, к тому же при внедрении индентора не наблюдалось разрушений испытуемого материала. При замерах твердости особое внимание уделяли состоянию вершины алмазной пирамиды, которое оценивали по результатам измерения отпечатков на полированной поверхности эталонных образцов из металлического вольфрама с твердостью около 4 ГПа. После каждых трех замеров твердости исследуемых образцов наносили отпечаток на эталонный образец, размеры диагоналей которого сравнивали с теми, которые имели отпечатки, оставленные на эталонном образце алмазной пирамидой после ее изготовления. В случае отклонения размера диагоналей отпечатка от начальной величины более чем на 3 % алмазную пирамиду переограняли. В процессе измерения твердости в использованном диапазоне нагрузок на индентор не были отмечены случаи разрушения индентора.

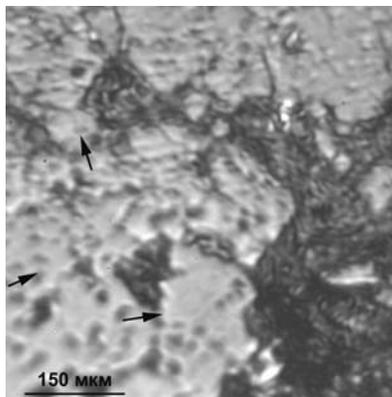


Рис. 4. Отпечатки индентора Виккерса на образце синтезированного алмаза

Твердость поликристаллического алмаза по Виккерсу при нагрузке на индентор 5 Н составила 98,5÷121,0 ГПа (объем наблюдений – 20 отпечатков). При этом твердость светлой фазы составила ~120 ГПа, а темной ~100 ГПа.

Учитывая наличие металлической проводимости у таких образцов и их высокую твердость (на уровне монокристалла природного алмаза), можно предполагать их эффективность при изготовлении проводящих инденторов для испытания на твердость сверхтвердых материалов методом измерения электросопротивления при внедрении индентора.

В результате исследования структуры поликристаллического алмаза, полученного в системе $\text{V}_4\text{C}_3\text{-C}_{\text{графит}}$ в условиях высокого давления и температуры показано, что дополнительное введение в систему элементарного углерода (^{13}C) способствует ускорению кинетики кристаллизации алмаза, о чем свидетельствуют образованные в структуре плоские алмазные дендриты.

ЛИТЕРАТУРА

1. Вишневский А.С., Гонтарь А.Г., Торишний В.И., Шульженко А.А. // ФТП. 1981. Т. 15. № 6. С. 1145–1149.
2. Ekimov E.A., Sidorov V.A., Bauer E.D. et al. // Nature. 2004. V. 428. P. 542–545.
3. Dubrovinskaja N., Eska G., Sheshin G.A., Braun H. // J. Appl. Phys. 2006. V. 99. P. 033903 (doi: 10.1063/1.2166645).
4. Подзярей Г.А., Начальная Т.Н., Шульженко А.А. и др. В кн.: Физико-химические проблемы синтеза сверхтвердых материалов. Киев: ИСМ АН УССР. 1978. С. 23–26.
5. Ekimov E.A., Sidorov V.A., Rakhmanina A.V. et al. // Science and Technology of Advanced Materials. 2006. V. 7(1). P. S2–S6.

ИЗУЧЕНИЕ ВОПРОСОВ СПЕКАНИЯ УЛЬТРАДИСПЕРСНЫХ ДЕТОНАЦИОННЫХ АЛМАЗОВ С МЕТАЛЛИЧЕСКИМИ СВЯЗКАМИ

Сорокин Е.Н., Полушин Н.И., Елютин А.В.

ФГОУ ВПО «Национальный исследовательский технологический университет «МИСиС», Лаборатория сверхтвердых материалов (НИЛ СТМ), г. Москва, Россия,
e-mail: sorokine@inbox.ru, polushin@misis.ru

С целью получения спеченных ПСТМ повышенной износостойкости изучались особенности спекания ультрадисперсных алмазов детонационного синтеза с металлическими связками на основе никеля и кремния.

Алмазный порошок ДАГ спекался с кремнием при высоких давлениях и температурах. После спекания определялись показатель прочности на раздавливание и абразивная стойкость полученных поликристаллов.

Были проведены исследования спечённых поликристаллов на сканирующем электронном микроскопе Hitachi S-800. Судя по полученным данным, кремний достаточно равномерно распределяется по объёму поликристалла.

Для проведения измерения показателя прочности при статическом нагружении, поликристалл дробился и выделялась фракция 400/315, которая затем исследовалась по методике ГОСТ 9206-80. Испытания показали, что максимальная прочность достигается при концентрации кремния в шихте 5 %, при увеличении его концентрации прочность убывает.

Также в качестве связки использовали никель, который может служить катализатором перехода неалмазного углерода, находящегося в составе ультрадисперсного порошка ДАГ, в фазу алмаза. Поскольку чистый никель не слишком хорошо смачивает поверхность алмаза, использовали сплав Ni-Si.

Выбранный в качестве материала связки сплав Ni-Si (50 атомных % кремния), обладает самой низкой температурой плавления, возможной в данной системе. Очевидно, что при повышении температуры расплава его текучесть увеличивается, что позволяет расплаву лучше проникать в более мелкие поры спека.

Исследование полученных поликристаллов показало, что в этом случае материал связки распределяется не столь равномерно, как при спекании с чистым кремнием.

Рентгеноспектральный анализ показал, что в этом случае также наблюдается частичное окисление материала связки, как и при спекании с чистым кремнием.

Определив статический показатель прочности полученных спеков, мы выяснили, что, несмотря на неравномерное распределение материала связки, прочность на раздавливание возрастает примерно в 2 раза по сравнению с поликристаллом, полученным при спекании с чистым кремнием. Максимальная прочность на раздавливание достигается при концентрации связки Ni-Si в составе шихты 10 % по массе. При дальнейшем увеличении концентрации материала связки статическая прочность меняется незначительно.

Также изучалось влияние добавления в шихту титана, как элемента, связывающего примеси азота из-за своей повышенной склонности к нитридообразованию. Добавка даже 2 % (массовых) титана увеличила абразивную стойкость спека на 10 %, что показывает целесообразность подобной добавки.

Чистый кремний, достаточно хорошо пропитывая спекаемый поликристалл, не дает необходимой прочности и абразивной стойкости поликристалла, как из-за того что спекание частиц происходит с образованием карбида кремния, так и из-за частичного окисления материала связки кислородом.

ИССЛЕДОВАНИЕ ХИМИЧЕСКОГО ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ АЛМАЗОВ И КОМПОНЕНТОВ СВЯЗКИ В ПРОЦЕССЕ ИЗГОТОВЛЕНИЯ АЛМАЗНОГО КАМНЕРЕЖУЩЕГО ИНСТРУМЕНТА

Сорокин М.Н., Полушин Н.И., Елютин А.В., Лаптев А.И., Степарева Н.Н.

ФГОУ ВПО «Национальный исследовательский технологический университет «МИСиС», Лаборатория сверхтвердых материалов (НИЛ СТМ),
г. Москва, Россия,
e-mail: polushin@misis.ru

В настоящее время наиболее часто применяемым методом изготовления алмазного камнерезущего инструмента является спекание под давлением в графитовых пресс-формах. Во время выдержки алмазного элемента при высокой температуре происходят различные физико-химические процессы: химическое взаимодействие компонентов связки между собой, с остатками пластификатора и с алмазным порошком.

В данной работе при изготовлении инструмента на трех типах связок методом спекания в контролируемой атмосфере с последующим горячим прессованием при давлении 78,8 МПа были применены алмазы SDA100 40/50 и определены потери их на графитизацию, окисление и за счет растворения в матричном материале. После спекания при 1000 °С убыль алмаза в связке на основе кобальта составила 8 %. Спекание при температурах выше 900 °С приводит также к существенному снижению механических свойств высококачественных синтетических алмазов SDA100. Поэтому изучение процессов химического взаимодействия, протекающих при спекании важно для оптимизации режимов изготовления алмазосодержащих элементов.

Для изучения были выбраны три типа связок широко применяемых в настоящее время для изготовления алмазного камнерезного инструмента с принципиально различным химическим составом:

- традиционная связка на основе кобальта (99,9 %) – Diacob-1400cobalt (extrafine);
- на основе железа – V21 (Fe – 74 %, Co – 15 %, Cu – 9 %, Sn – 1 %, P – 1 %);
- на основе меди и никеля – B-13 (Cu – 42 %, Ni – 34 %, Fe – 12 %, Co – 0,5 %, W – 0,5 %, Sn – 6,5 %, Cr – 4 %).

Изготовление алмазосодержащих (с добавками алмазов SDB 1085 40/50 и AM 14/10) и безалмазных образцов проводили методом спекания под давлением в графитовых пресс-формах на оборудовании фирмы «Dr. Fritsch» (Германия). Введение микропорошка алмаза проводили для увеличения контактной поверхности металлической связки с алмазом. За один цикл спекали 24 образца с размерами 5 × 7 × 24 мм. При спекании образцов из связки на основе кобальта варьировали температуру спекания при времени 3 мин, из связки V-12 и B-13 варьировали время спекания при температурах 860 °С и 880 °С соответственно. Изучение фазового и химического состава проводили методом рентгенофазового и микрорентгеноспектрального анализов и с помощью полевого эмиссионного растрового электронного микроскопа JSM-6700F с приставкой для энерго-дисперсионной спектроскопии JED-2300F фирмы JEOL (Япония).

Результаты рентгенофазового изучения образцов на основе кобальта показывают содержание фаз: Co – α , Co – β и CoO (в безалмазных) и Co – α , Co – β и CoO (с порошком АМ 14/10).

Результаты рентгенофазового изучения образцов на основе связки V-21 показывают, что в связке диабаз V-21, измельченной в планетарной мельнице и спеченной при 860 °С за 9 мин не наблюдается никаких изменений. Параметр решетки твердых растворов не меняется. Диаметры блоков практически остаются неизменным в пределах ошибки расчета.

Добавка алмазного порошка АМ к исходной связке диабаз и спекание при 860 °С в течение 9 мин уменьшает значения ОКР для всех твердых растворов и немного уменьшаются значения параметров кристаллической решетки твердых растворов. Добавка алмазного порошка АМ к измельченной в мельнице связке диабаз и спекание при 860 °С в течение 9 мин не изменяет параметров твердого раствора на базе железа. Уменьшается параметр твердого раствора на базе меди.

Согласно рентгенофазовому анализу связки В-13, выявлено что в ней присутствуют следующие фазы: никель, α -Fe, и твердый раствор на основе меди. Фазы чистого хрома не обнаружено. На уровне фона видны рефлексы очень малой интенсивности, которые трактовались нами как сверхструктурные. Возможно, они принадлежат фазам: Ni_(терр.), Cu₁₇Sn₃ и CrB₂.

В ходе проведенных исследований подсчитаны количественные и рентгеноструктурные характеристики фаз связки В-13 после различной обработки в планетарной мельнице и спекания при 880 °С за 9 мин.

ВЫВОДЫ

При изучении взаимодействия компонентов трех типов связок (Co, V-21, В-13) с алмазом при спекании под давлением установлено, что давление интенсифицирует химическое взаимодействие основных компонентов связок Co и В-13 с алмазом. Наблюдаются активное растворение алмаза в кобальте (Co) и взаимодействие с твердым раствором I на основе железа с образованием карбидов железа- Fe₃C (В-13). В области контакта алмаз-связка это активное химическое взаимодействие приводит к охрупчиванию связки и появлению трещин, видимых на сколах образцов. Добавка алмазного порошка АМ 14/10 к связке V-21 и спекание при 860 °С в течение 9 мин не приводит к изменению параметров твердого раствора на основе железа, т.е. химическое взаимодействие связка-алмаз идет значительно медленнее и охрупчивания контактной зоны связка-алмаз не происходит.

СРАВНИТЕЛЬНЫЙ АНАЛИЗ СИЛИЦИРОВАННЫХ ГРАФИТОВ НОВОГО ПОКОЛЕНИЯ С ЗАРУБЕЖНЫМИ АНАЛОГАМИ

Сорокин О.Ю., Бубненко И.А., Кошелев Ю.И., Чеблакова

Е.Г., Кондрашова И.А.,

Мостовой Г.Е.

ОАО «НИИГрафит», г. Москва, Россия,

e-mail: os1981@list.ru

Анализ литературных данных показал, что керамика на основе SiC, содержащая в своем составе включения графита в количестве от 15 до 30 масс. %, находит широкое применение в металлургии, нефтехимическом машиностроении, атомной энергетике.

В отечественной литературе данный класс материалов называется силицированным графитом (СГ), получаемый пропиткой специально подготовленной углеродной основы (или графита) расплавом Si. Регулирование ее пористой структуры, а также выбор углеродного наполнителя с определенной реакционной способностью по отношению к кремнию позволяет создать материал, превосходящий по своим свойствам промышленно выпускаемые в России марки СГ (СГ-М, СГ-Т, СГП-0,5), и не уступающие (а по некоторым характеристикам и превосходящие) зарубежные аналоги.

Как правило, технологические особенности получения углеродкарбидкремниевых материалов за рубежом освещаются не полностью. Однако, близкие значения плотности ($2750 \pm 2900 \text{ кг/м}^3$), коэффициента теплопроводности ($\sim 120 \text{ Вт/м} \cdot \text{К}$), ТКЛР ($\sim 4, 10^{-6}/\text{К}$) позволяют предположить, что они являются аналогами мелкозернистому силицированному графиту. Близкий химический состав мелкозернистого СГ и материала CarSiK-CT компании Schunk подтверждают данное предположение. Заметное отличие по пределу прочности при сжатии (практически в 2 раза) зарубежных аналогов с разработанным в ОАО «НИИГрафит» мелкозернистым СГ может свидетельствовать о применении более крупного углеродного наполнителя и/или использовании порошка первичного карбида кремния в углеродной основе для силицирования. Наиболее вероятным является введение первичного SiC в пресспорошок для получения материала PG-9725. В результате, значения коэффициента теплопроводности и ТКЛР наименьшие по сравнению с остальными материалами. Вторичный SiC, образовавшийся в результате взаимодействия углеродной связи с Si на кристаллах первичного SiC, образует тонкий карбидный каркас, определяющий меньшее значение предела прочности при сжатии (550 МПа).

При получении мелкозернистого СГ в ОАО «НИИ графит» использование недефицитного отечественного углеродного наполнителя с размером зерна менее 100 мкм и строго заданными характеристиками исходной пористой структуры, надкристаллитной структуры и степени совершенства кристаллической структуры позволяет контролировать сложные физико-химические процессы, происходящие при силицировании пористой углеродной основы. В результате, микроструктура мелкозернистого СГ равномерная, что обеспечивает однородность его физико-механических свойств по всему объему крупногабаритных изделий. На рис. показана микроструктура мелкозернистого СГ, разработанного в ОАО «НИИ графит».

В таблице приведены некоторые физико-механические характеристики мелкозернистого СГ в сравнении с зарубежными аналогами [1–4].

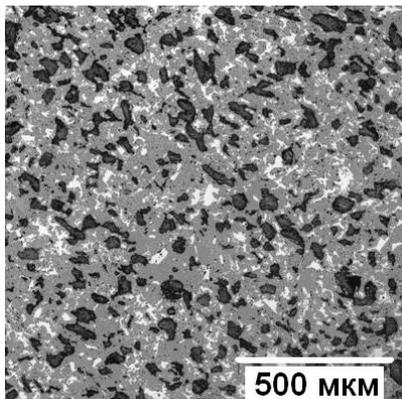


Рис. Микроструктура мелкозернистого СГ, разработанного в ОАО «НИИ графит»
(серый цвет – SiC, белый – Si, черный – графит)

Таблица

Некоторые физико-механические характеристики мелкозернистого
силицированного графита (СГ) в сравнении с зарубежными аналогами [1–4]

Свойства	Мелкозернистый СГ (ОАО «НИИГрафит»)	СГ на основе ТРГ (ИПМ НАНУ)	CarSiK- СТ (Schunk)	SC-DSG (SC-35) (CoorsTek)	PG- 9725 (Morgan AM&T)
Плотность, кг/м ³	2750–2800	2700–2900	2900	2800	2800
Предел прочности: при сжатии, МПа	950–1000	490–560	650	675	550
при изгибе, МПа	140–160	120–140	120	220	130
Коэффициент теплопроводности, Вт/м · К, 20 °С	120–130	–	120	125	90
ТКЛР, 10 ⁻⁶ /К	–	4,27	3,9	4,4	2,3
Химический состав, %:					
SiC	70–75	–	75	–	–
Si	10–15	–	10	–	–
С	остальное	–	15	–	–

ЛИТЕРАТУРА

1. Вишняков Л.Р., Синайский Б.Н., Мороз В.П. и др. // Новые материалы и технологии в металлургии и машиностроении. 2006. № 2. С. 41–44.
2. Официальный сайт компании Schunk. Германия. 2000 (<http://www.schunk-tribo.com>).
3. Официальный сайт компании CoorsTek. США. 2005 (<http://www.coorstek.com>).
4. Официальный сайт компании Morgan AM&T. Великобритания. 2000. (<http://www.morganamt.com>).

НАНОРАЗМЕРНЫЙ И НАНОСТРУКТУРИРОВАННЫЙ УГЛЕРОД В АЛЬТЕРНАТИВНОЙ ЭНЕРГЕТИКЕ

Спицын Б.В., Фомкин А.А., Цивадзе А.Ю.

ФГБУН Институт физической химии и электрохимии им. А.Н.Фрумкина

РАН, г. Москва, Россия,

e-mail: bspitsyn@yahoo.com

ВВЕДЕНИЕ

Наряду с традиционными видами энергии на основе природного углерода (уголь) и углеводородов (газ, нефть), а также атомной энергии, ресурсы которых ограничены, а негативное воздействие на экологию непрерывно возрастает, всё более неотложной задачей для населения Земли становится освоение альтернативных (возобновляемых) источников энергии. К ним относятся изначальный источник – энергия Солнца, её производные – энергия приливов, волн, ветра, а также ресурсы, предоставляемые нам Землей (высоко- и низко-потенциальные тепловые источники) и её обитателями (вторичное тепло, бытовые отходы и др.).

Очевидно, что при всех видах обращения с энергией необходимо изготовление из некоторых материалов или их комбинаций – действующих устройств или агрегатов, позволяющих эффективно, надёжно, безопасно, экологично и удобно превратить исходный вид энергии в конечный необходимый вид. Обычно – в электрическую энергию. Часть требуемых материалов (но не все) для таких преобразователей должна быть твёрдой. И здесь особого внимания заслуживают не только массивные углеродные материалы, но и широко и глубоко разрабатываемые, исследуемые и используемые наноразмерные и наноструктурированные углеродные материалы.

ВИДЫ НАНОРАЗМЕРНОГО И НАНОСТРУКТУРИРОВАННОГО УГЛЕРОДА

Углерод по своей распространённости в земной коре входит лишь во вторую десятку химических элементов. Однако по значению для жизни на Земле, а следовательно, для всего человечества его, пожалуй, следует включить в первую пятёрку.

Важная особенность углерода состоит в проявлении в межатомных связях трёх электронных состояний атомов углерода, отвечающих sp^3 , sp^2 и sp^1 видам гибридизации. Образование связей между атомами углерода при участии указанных видов гибридизации электронных орбит и их комбинаций обеспечивает существование как давно известных форм чистого углерода – графита и алмаза, так и недавно открытых его состояний фуллеренов, нанотрубок, астраленов, тубуленов и др. [1].

Представляется интересным рассмотреть (рис.) соотношение стандартных энтальпий образования при $P = 1$ атм и 298 К для известных простейших форм чистого углерода [2]. Данные рис. показывают, что энергетика фуллерена C_{60} и одностенных углеродных нанотрубок (ОУНТ) минимального диаметра отличается от графита величинами, на порядок большими, чем аналогичная разница между алмазом и графитом. И такое скромное различие долгое время было основанием для «термодинамического запрета» на синтез алмаза в области его метастабильности, при

обычном давлении! Пока неопределённым остаётся положение на диаграмме (рис.) двух видов линейно-цепочечного углерода: α -карбина, имеющего структуру полиина с перемежающимися одинарными и тройными связями, $(-C\equiv C-)_n$ и β -карбина или кумулена, в цепочках которого происходит многократное повторение двойных связей, $(=C=C=)_m$. Рассмотрение схемы (рис.) показывает, что фуллерены и ОУНТ могут быть, в принципе, хранителями химической энергии.

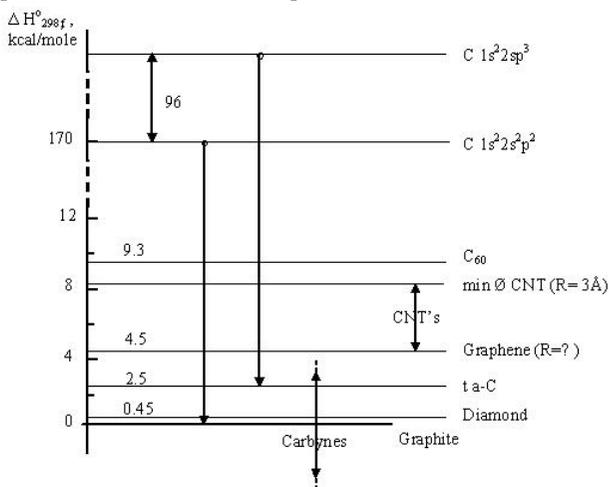


Рис. Стандартные энтальпии простейших форм чистого углерода

Наряду со структурно определенными формами чистого углерода получен и используется, обычно в виде тонких плёнок тетраэдрический аморфный (ta-C) или алмазоподобный углерод (рис.). Его электронное и пространственное строение отличаются от алмаза, в котором все атомы углерода находятся в sp^3 -электронном состоянии и образуют правильную кристаллическую решетку. В алмазоподобном углероде доля sp^3 углеродных атомов обычно не превышает 80 % и он отличается от алмаза примерно так же, как аморфный кремний – от кристаллического. Кроме того, в качестве наноструктурированного углерода будут рассмотрены активированные угли, сажи и наноалмаз детонационного синтеза.

Нам представлялось интересным и своевременным в этом кратком обзоре рассмотреть на ограниченном числе примеров пути и перспективы использования наноразмерного и наноструктурированного углерода в альтернативной (а в некоторых случаях и в традиционной) энергетике – для получения, преобразования, хранения, экономии и рекуперации энергии.

ПОЛУЧЕНИЕ И ПРЕОБРАЗОВАНИЕ ЭНЕРГИИ

Солнечная энергия и превращение её в электрическую посредством фотоэлектрических преобразователей представляется одним из наиболее радикальных путей развития будущей альтернативной энергетики. Однако разработанные солнечные элементы (СЭ) пока достаточно дороги, а снижение их стоимости сопряжено с понижением КПД преобразования энергии. К счастью, уже имеются примеры

существенного повышения эффективности СЭ при введении в их рабочую плёночную структуру наночастиц, в т.ч. и углеродной природы [3].

Термоэлектрическое преобразование энергии как солнечной, так и земной (термальные источники, вторичное тепло) требует применения полупроводниковых материалов, обладающих одновременно низкой теплопроводностью и высокой электропроводностью. Относительно небольшое заполнение объёма традиционного термоэлектрического материала расположенными вдоль градиента температуры углеродными нанотрубками (УНТ) позволяет, не повышая существенно теплопроводность, значительно повысить электропроводность и радикально улучшить рабочие характеристики нанокomпозиционного термоэлектрического преобразователя.

Композиционные материалы на основе полимеров, например, полиацетилена и УНТ имеют коэффициент Зеебека, значительно больший, чем у каждого из компонентов.

Наряду с традиционными лампами накаливания и новыми светодиодными источниками света для превращения электрической энергии в световую определённую перспективу открывает использование полевой («холодной») эмиссии электронов из различных наноразмерных и наноструктурированных углеродных плёнок. Ускоренные электрическим полем в вакууме электроны при бомбардировке люминофора генерирует свет с КПД, в 2÷3 раза превышающим КПД ламп накаливания [4]. По мере совершенствования люминофоров этот эффект будет существенно повышен [4].

Другой и, по-видимому, наиболее важный источник альтернативной энергии – топливные элементы (ТЭ) – предназначены для непосредственного преобразования химической энергии (окисление водорода) в электрическую. При этом появляется принципиальная возможность существенно превысить КПД преобразования, определяемый циклом Карно при традиционном сжигании топлива в тепловых машинах. ТЭ является электрохимическим источником тока, в котором свободная энергия пространственно разделённых окислительно-восстановительных процессов непосредственно превращается в электрическую энергию постоянного тока. ТЭ отличается от обычного гальванического элемента главным образом тем, что его конструкция позволяет обеспечить непрерывный отдельный подвод компонентов топливной смеси (горючего – водорода и окислителя – кислорода) в зону реакции и непрерывное (или периодическое) удаление продуктов реакции.

ТЭ в отличие от аккумулятора, запасящего электроэнергию, является генератором (первичным источником) электроэнергии.

Впервые электроустановки на основе ТЭ были применены на американских космических кораблях Gemini и Apollo. Это связано с рядом важных достоинств ТЭ:

- высокая эффективность прямого преобразования химической энергии компонентов топлива (водорода) и окислителя (кислорода) в электроэнергию (КПД ~55÷65 %);

- удельная вырабатываемая энергия в ~10 раз выше, чем у лучших известных в то время аккумуляторных батарей (800÷1000 Втч/кг и 80 100 Втч/кг, соответственно);

- идеальная экологическая чистота (продуктом является сверхчистая вода);

- отсутствие шума, вибраций, радиации;

- возможность оптимальной интеграции с другими системами космического корабля;

- простота обеспечения электроэнергией нужного качества;

- стабильность выходного напряжения и КПД в широком диапазоне нагрузок.

Поскольку идеальным источником химической энергии для ТЭ является водород, то параллельно должна быть решена и решается (см. след. раздел) проблема эффективного хранения водорода.

В настоящее время большинство коммерчески выпускаемых катализаторов для низкотемпературных ТЭ представляют собой углеродную сажу с нанесённым на её поверхность наночастицами платины или её сплавов. Достаточно инновационная альтернатива саже состоит в применении платины на углеродных нановискерах. Наряду с деградацией платины наиболее острая проблема в действующих ТЭ состоит в коррозии углеродных носителей. В водных средах окисление углерода происходит по двум механизмам:



Стандартные электродные потенциалы этих реакций составляют 0,207 и 0,518 В, соответственно, и, хотя окисление углерода протекает медленно, долговременная эксплуатация ТЭ приводит к снижению содержания углеродного носителя. Наряду с этим, углеродный носитель может окисляться кислородом воздуха, а также перекисью водорода – побочным продуктом электровосстановления кислорода на платиновом катализаторе. Кроме того, эрозия углерода приводит к отрыву от его поверхности платиновых частиц, их агрегации и изоляции, что значительно снижает рабочие характеристики ТЭ.

Необходимыми компонентами в катодном и анодном объемах ТЭ является пористый проводящий и коррозионностойкий материал с высокой удельной поверхностью. Пока наиболее приемлемыми решениями является сажа и другие виды высокодисперсного углерода с удельной поверхностью в многие сотни м²/г. Существенное повышение эффективности ТЭ, выражаемое в запасаемой мощности на единицу массы, может быть получено при использовании УНГ и графена. Однако все упомянутые наноструктурированные углеродные материалы отличаются относительно невысокой стойкостью к окислению газообразным кислородом, в особенности при функционировании высокотемпературных топливных элементов. По-видимому, ресурс ТЭ в перспективе может быть повышен при использовании значительно более стойкого к окислению нанодисперсного (удельная поверхность 300÷400 м²/г) детонационного наноалмаза, при условии придания ему путем легирования или иным путём высокопроводящих полупроводниковых свойств. Одно из решений проблемы обеспечения высокой стойкости углеродной подсистемы ТЭ к окислению представлено в [5]. Авторы использовали диэлектрический субмикронный алмазный порошок, покрытый CVD-методом высокопроводящей, легированной бором, алмазной плёнкой толщиной в десятки нм. Дополнительным положительным фактором при таком решении будет повышенная, в ~6÷10 раз стойкость к окислению легированного бором алмаза, в сравнении с чистым алмазом [6].

ХРАНЕНИЕ И РЕКУПЕРАЦИЯ ЭНЕРГИИ

Хранение энергии – насущная проблема как в традиционной, так и альтернативной энергетике, поскольку интенсивность расходования энергии, как правило бывает непостоянной. Кроме того, возможна экономия энергии путём рекуперации, если найдётся способ её сохранения в активной форме, например, в фазе торможения транспортного средства. Оба рассматриваемых в дальнейшем вида хранения

простейшей энергии – механической, могут в принципе быть использованы как в альтернативной, так и в традиционной энергетике.

1. Механическая энергия в простейшем случае может быть сохранена на длительное время как статическая. Здесь особенно ярко проявляются и могут быть использованы рекордные прочностные и упругие свойства таких наноразмерных углеродных материалов, как УНТ, а также, очевидно, и графена. Сжатие массива УНТ превращает каждую из них в мощную нанопружину, которая может длительно сохранять накопленную упругую энергию без каких-либо следов ползучести даже при повышенных температурах. Запасённая таким образом энергия может составлять до 300 кДж/кг и теоретические оценки позволяют ожидать многократного превышения уже достигнутого уровня запасаения механической энергии.

Кинетическая энергия запасается при вращении так называемых «супермаховиков» [7], изготавливаемых на основе углеродных нитей и УНТ, сцементированных полимерной матрицей или пироуглеродом. При этом решаются две проблемы:

- максимальная прочность ротора на предельных оборотах;
- безопасность в случае разрушения ротора, теряющего сплошность не путем разрыва на крупные фрагменты (в случае некомпозитного материала), а на полосы из нитей или пленок, что не будет приводить к катастрофическим разрушениям при предельном числе оборотов. Ротор, согласно теоретическим расчётам, может накопить кинетическую энергию на уровне $2\div 3$ ГВт/кг, т.е. эквивалентную равному ему по массе объёму бензина. Отдельная и непростая проблема, связанная с работой подобного «супермаховика» – это выведение из него энергии на вал двигателя транспортного средства и введение энергии при рекуперативном торможении на тот же ротор. Насколько известно, обе эти задачи находятся на пути решения. Пока же «супермаховик» представляется весьма привлекательным устройством как для накопления, так и для рекуперации энергии.

2. Аккумуляция электрической энергии производится как в электрических аккумуляторах, так и в так называемых суперконденсаторах. Важно отметить, учитывая тему настоящего обзора, что пока незаменимую роль в упомянутых видах устройств играют различные углеродные материалы и, в частности, наноразмерные и наноструктурированные углеродные материалы.

Конструкция суперконденсатора включает наноструктурированный углерод, находящийся в контакте с диэлектрической средой на основе водных растворов солей или суперкислот. Углеродный компонент позволяет предельно повысить площадь подобного электрического конденсатора, что позволяет получить рекордную ёмкость на уровне 1540 Фарад/г [8]. Область применения суперконденсаторов определяется их чрезвычайно коротким (порядка секунд и долей секунды) временими как разряда, так и последующего заряда. Поэтому они незаменимы, в частности, при возникновении пиковых нагрузок в работе электрических систем.

3. Аккумуляция химической энергии связано, прежде всего, с решением проблемы хранения водорода. Простейший путь – это компримирование водорода, в частности, в микробаллонах [9]. Этот вид хранения комбинированного водорода является усовершенствованием традиционного хранения в стальных баллонах высокого давления, обеспечивающего не более 2 масс. % сохраняемого водорода даже при давлении 40 МПа. Относительная прочность сосуда линейно возрастает при снижении его диаметра. Поэтому при введении каким-либо образом сжатого водорода в микросферы или в трубки малого диаметра (порядка десятков нм) эффективность

хранения водорода может достигать 10 и более масс. %. Простейшее заполнение полых волокон требует решения соответствующих инженерных проблем и совсем иных научных и инженерных проблем на пути диффузионного заполнения и опорожнения микробаллонов. Видимо на каждом из указанных направлений будущих НИР и НИОКР ключевым станет использование углеродных материалов, обладающих максимальным отношением прочности к удельному весу – таких, например, как пленки алмазоподобного углерода. Значительное число работ проведено и выполняются по исследованию возможности накопления и хранения водорода (основного ресурса вторичной альтернативной энергии) при его адсорбции на различных видах нанougлерода. Особое место здесь занимает активированный уголь (АУ). Многие его виды издавна используются в качестве недорогих доступных адсорбентов. В [10] проведен цикл исследований по адсорбции водорода различными классами АУ в широкой области температур и давлений. Практически интересный уровень (до 6 масс. % и $715 \text{ м}^3 (\text{H}_2) \text{ м}^{-3}$) накопления водорода в угле СКТ с удельной поверхностью свыше $600 \text{ м}^2/\text{г}$, получен при 77 К и давлении 20 МПа [10]. Установлено принципиальное отличие адсорбционной способности графеновых плоскостей и участков их отрыва, что в идеализированной схеме соответствует базальной и ромбоэдрической кристаллографическим плоскостям структуры графита. Качественное объяснение экспериментальным наблюдениям может состоять в наличии на краях графеновых плоскостей обеспечивающих более эффективное удерживание молекул водорода дополнительных валентных возможностей, которые на графеновой плоскости отсутствуют. По-видимому, такие предпосылки для удерживания водорода появляются только на изогнутых графеновых плоскостях, образующих поверхность УНТ и, в особенности, в пространстве между достаточно сближенными поверхностями УНТ. Такие благоприятные нанобъемы возникают, когда после синтеза УНТ они объединяются в шнуры (nanocoars) и подобные образования. Дополнительные валентные возможности возникают и при нанесении на поверхность УНТ изолированных атомов *d*-элементов, в частности Ni, Co и Pd. Принципиально достижимая эффективность аккумуляции водорода на модифицированных металлами УНТ вблизи 300 К может достигать 7,5 и даже 12 масс. % [11]. Упомянутые дополнительные валентные или адсорбционные возможности, по-видимому, в наибольшей степени могут проявляться на поверхности наноразмерного алмаза детонационного синтеза. Прогресс в этой и ранее упомянутых областях, очевидно, будет обеспечен только на пути создания специальных разработанных адсорбентов как на основе чистого наноструктурированного углерода, так путём его комбинирования с наночастицами переходных металлов.

ЭКОНОМИЯ ЭНЕРГИИ ВОЗМОЖНА КАК ПРИ ЕЁ ИСПОЛЬЗОВАНИИ, ТАК И ПРЕОБРАЗОВАНИИ

1. Уменьшение коэффициента трения, безусловно, снижает вероятность обесценивания энергии из-за неизбежного превращения в тепло. Огромен ресурс экономии энергии во многих видах механизмов, имеющих пары трения, в том числе работающих в режиме сухого трения. Здесь значительный, уже частично используемый потенциал имеют субмикронные и нанометровой толщины антифрикционные покрытия на основе алмазоподобного углерода, что снижает энергозатраты при работе механизмов и повышает ресурс их работы. Аналогичный полезный эффект используется при добавлении в смазочные масла от 0,1 до 5 масс. % ультрадисперсного

алмаза детонационного синтеза (размер индивидуальных частиц – 4,2 нм и их агрегатов – десятки нм).

2. Значительный ресурс экономии энергии возникает при повышении эффективности работы электрических трансформаторов. Добавление в трансформаторное масло от 0,5 до 2 масс. % ультрадисперсного алмаза детонационного синтеза (размер индивидуальных частиц – 4,2 нм и их агрегатов – десятки нм) существенно повышает охлаждающую способность трансформаторного масла [12], что приводит к заметной экономии ресурсов в этой области энергетики. Причинами подобного полезного эффекта состоят в высокой теплопроводности наноалмаза и в особенностях наножидкости – гидродинамики жидкостей, содержащих взвеси твёрдых наночастиц. Аналогичные эффекты наблюдаются при введении в жидкости УНТ.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Мы отдаем себе отчет, что в данном кратком обзоре лишь в малой степени смогли охватить содержание публикаций по использованию наноразмерного и наноструктурированного углерода в альтернативной энергетике. Мы будем признательны своим коллегам за дополнительную и новую информацию в этой исключительно перспективной области науки и технологии. Важно подчеркнуть, что уже имеющиеся решения по применению различных видов наноуглерода используются и могут быть использованы. По-видимому, мы находимся в самом начале этого пути и основные и, возможно, неожиданные свершения ещё впереди.

ЛИТЕРАТУРА

1. **Покропивный В.П., Ивановский А.Л.** // Успехи химии. 2008. Т. 77. № 10. С. 899–937.
2. **Spitsyn B.V., Bouilov L.L., Alexenko A.E.** // Braz. J. Phys. 2000. V. 30. № 3. P. 471–481.
3. **Akimov Yu.A., Koh W.S., Sian S.Y., Ren S.** // Appl. Phys. Lett. 2010. V. 96. № 7. P. 073111.
4. **Obraztsov A.N., Kleshch V.I.** // Journal of Nanoelectronics and Optoelectronics. 2009. V. 4. № 2. P. 207–219.
5. **Vernon M., Swope S.M., Sasaki I. et al.** // ECS Trans. 2007. V. 3(28). P. 27.
6. **Spitsyn B.V., Alexenko A.E.** // Protection of Metals. 2007. V. 43. № 5. P. 428.
7. **Гулиа Н.В.** // Изобретатель и рационализатор. 2005. № 12(672).
8. **Вольфович Ю.М., Михалин А.А., Бограчев Д.А., Сосенкин В.Е.** // Электрохимия. 2012. Т. 48. № 4. С. 467–477.
9. **Gusev A.L., Kazarian M.A., Spitsyn B.V.** // International Scientific Journal for Alternative Energy and Ecology (ISJAEE). 2007. № 4(48). P. 202–203.
10. **Fomkin A.A.** In: The Modern Problems of the Nanomaterials Physical Chemistry. Ed. by A.Yu. Tsivadze. Edition House “Gratitsa”. Moscow. 2008. P. 194–205 (in Russian).
11. **Lipson A.G., Lyakhov B.F., Saunin E.I., Tsivadze A.Yu.** // Phys. Rev. B. 2008. V. 77. № 8. P. 081405(R).
12. **Davidson J.L. et al.** EPRI Substation Equipment Diagnostics Conference XII, New Orleans, February 15-18, 2004.

ИССЛЕДОВАНИЕ СТРУКТУРЫ ПОВЕРХНОСТИ МОДИФИЦИРОВАННЫХ УГЛЕРОДНЫХ ВОЛОКОН МЕТОДОМ СКАНИРУЮЩЕЙ ЭЛЕКТРОННОЙ МИКРОСКОПИИ

Степашкин А.А., Горшенков М.В., Чуков Д.И., Чердынцев В.В.,
Калошкин С.Д.

ФГОУ ВПО «Национальный исследовательский технологический университет «МИСиС», Лаборатория сверхтвердых материалов (НИЛ СТМ), г. Москва, Россия,
e-mail: a.stepashkin@misis.ru

Модификация поверхности углеродных волокон является эффективным способом управления адгезией на границе раздела «волоконно-матрица» при создании композиционных материалов. В рамках данной работы проведено исследование поверхности углеродного волокна подвергнутого окислению в концентрированной азотной кислоте и кислородом воздуха.

В качестве объекта исследования выбрано карбонизованное углеродное волокно марки УКН-5000 с фактической номинальной линейной плотностью 393 текс и плотностью нити 1,72 г/см³.

Химическое модифицирование поверхности волокна проводили прямым воздействием водного раствора (68,3 масс. %) азотной кислоты с выдержкой от 1 до 72 ч при температуре 25 °С. Полученные образцы отмывали от кислоты дистиллированной водой до нейтральной pH и выдерживали в сушильном шкафу Binder ED 115 при температуре 80 °С в течение 6 ч.

Термическое модифицирование проводили окислением кислородом воздуха при температурах от 100 до 500 °С со временем изотермической выдержки от 10 до 50 мин в статической воздушной атмосфере в муфельной печи СНОЛ 6/11.

Определение значений номинальной линейной плотности исходных и модифицированных образцов проводили на отрезках нити длиной 1 м с использованием аналитических весов AND GR-202, с погрешностью 0,1 мг.

Исследование структуры поверхности химически и термически модифицированных углеродных волокон проводили на сканирующем электронном микроскопе марки Hitachi TM-1000 при ускоряющем напряжении 15 кВ и растровом электронном микроскопе JEOL JSM-6610LV в режиме сбора вторичных электронов при значениях ускоряющего напряжения 10 кВ.

Исходная структура поверхности волокна представлена на рис. 1а, б. Поверхность образована ленточными фибриллярными структурами, ориентированными в направлении вытяжки волокна и содержит также пленки и натеки аппарата.

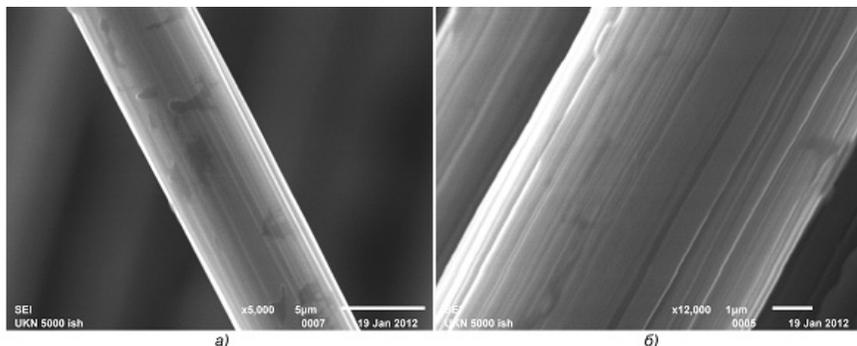


Рис.1. Углеродное волокно марки УКН-5000 исходное аппретированное волокно а) и б).
Растровый электронный микроскоп JEOL JSM-6610LV

В результате окисления кислородом воздуха, происходит полное удаление пленок аппрета, номинальная линейная плотность волокна при температуре обработки 500 °С и времени 10 мин меняется с 393 до 360 текс, средний диаметр уменьшается на 0,3 мкм. Получаемая структура поверхности представлена на рис. 2а, б. При воздействии кислорода из газовой фазы процессы окисления развиваются в глубину, образуя развитую систему кратеров. В равной степени происходит окисление как аморфного, так и упорядоченного углерода.

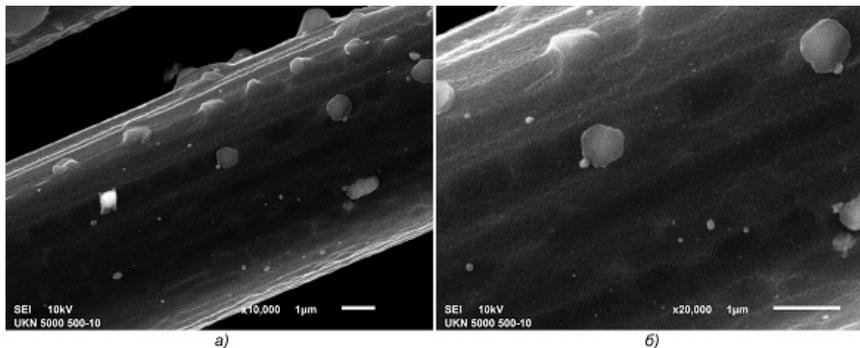


Рис.2. Углеродное волокно марки УКН-5000 окисление кислородом из газовой фазы а) и б). Растровый электронный микроскоп JEOL JSM-6610LV

Воздействие азотной кислотой позволяет проводить более мягкое окисление поверхности волокна, что сопровождается значительно меньшей потерей массы волокна (линейная плотность меняется с 393 до 389 текс). Получаемая структура поверхности представлена на рис. 3а, б. При обработке волокна УКН-5000 азотной кислотой со временем выдержки более 4 ч с поверхности полностью удаляется аппрет, и начинает происходить окисление неупорядоченного углерода находящегося между фибриллами, при временах обработки более 60 ч наблюдается отделение от поверхности фибрилл шириной $0,2 \pm 0,7$ мкм, толщиной $0,05 \pm 0,1$ мкм.

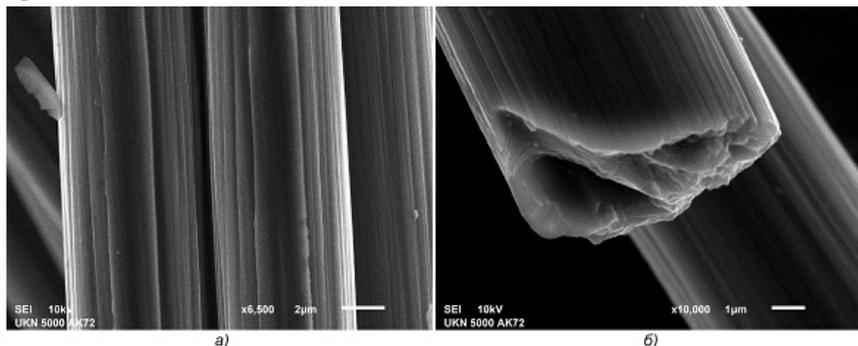


Рис.3. Углеродное волокно марки УКН-5000 обработка концентрированной азотной кислотой а) и б). Растровый электронный микроскоп JEOL JSM-6610LV

ТЕПЛОФИЗИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ ПОЛИМЕРМАТРИЧНЫХ КОМПОЗИЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ НАПОЛНЕННЫХ УГЛЕРОДНЫМИ ВОЛОКНАМИ И НАНОТРУБКАМИ

Степашкин А.А.¹, Чердынцев В.В.¹, Кузнецов Д.В.¹, Ильиных И.Н.¹,
Мазов И.А.², Кузнецов В.Л.²

ФГОУ ВПО «Национальный исследовательский технологический
университет «МИСиС», г. Москва, Россия;

²ФГБУН Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН,

г. Новосибирск, Россия;

e-mail: a.stepashkin@misis.ru

Работоспособность полимерных материалов в узлах трения в значительной мере определяется способностью к отводу выделяющегося тепла с поверхности трения. Теплопроводность практически всех чистых полимеров мала и находится в пределах $0,15 \div 0,2$ Вт/м · К, что определяет низкий уровень эксплуатационных нагрузок подшипников в которых они применяются. Одним из путей повышения работоспособности полимерных материалов в узлах трения, является создание на их основе углерод наполненных, дисперсно-упрочненных композиционных материалов.

В настоящей работе получены и исследованы композиционные материалы на основе сверхвысокомолекулярного полиэтилена (СВМПЭ) марки GUR 4120, и низковязкого полипропилена (ПП). В качестве наполнителей использованы многостенные углеродные нанотрубки (МУНТ), порошки искусственного графита со средним размером частиц 20 мкм, дискретные углеродные ПАН-волокна марок УКН-5000, ВМН-4, Toray T700, пековые волокна Tornel P-100 средней длиной 0,5 мм. Образцы композиционных материалов на основе полипропилена получали с использованием двухшнекового экструдера «Thermo Scientific Haake MiniLab», при температуре 210 °С. Предельная степень наполнения полипропилена, при которой он может экструзионно перерабатываться, составляет $16 \div 17$ % объемных. Композиционные материалы на основе СВМПЭ, получали методом термопрессования при температуре 160 °С, предварительное смешение компонентов и гомогенизацию пресспорошков проводили в мельнице ИКА 20.

На образцах композиционных материалов с помощью дифференциального сканирующего калориметра NETZSCH DSC 204 F1 «Phoenix» определены значения удельной теплоемкости при постоянном давлении в интервале температур $20 \div 160$ °С, величину температуропроводности определяли в диапазоне температур $25 \div 100$ °С с помощью анализатора NETZSCH LFA 447 «Nanoflesh». Измерения температуропроводности проводились перпендикулярно плоскости прессования образцов. Расчет коэффициентов теплопроводности проводился на основании экспериментально определенных значений плотности, удельной теплоемкости и температуропроводности образцов из композиционных материалов. Погрешность определения коэффициента теплопроводности по данной методике не превышает 3 %.

Влияние температуры испытания, степени наполнения полипропилена и СВМПЭ на величину теплопроводности представлено на рис. 1–3.

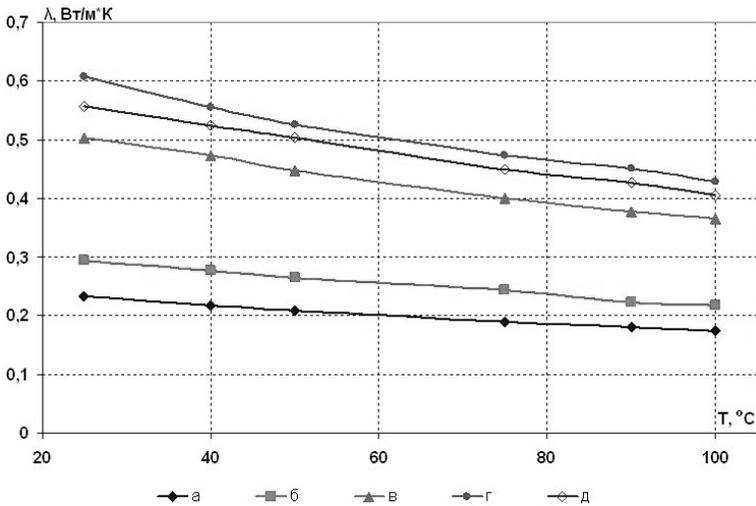


Рис. 1 (Вкладка: стр. VII, рис. 35). Зависимость коэффициента теплопроводности от температуры для материалов: чистый ПП (а); ПП + 16 % графита (б); ПП + 1 % волокна P-100 (в); ПП + 16 % МУНТ (г); ПП + 16 % МУНТ + 1 % волокна P-100 (д)

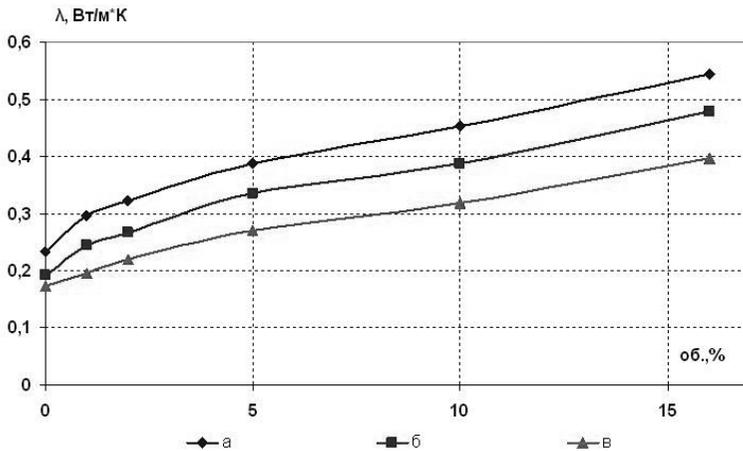


Рис. 2. Зависимость теплопроводности композита полипропилен-МУНТ от степени наполнения и температуры: $t = 25\text{ }^{\circ}\text{C}$ (а); $t = 60\text{ }^{\circ}\text{C}$ (б); $t = 100\text{ }^{\circ}\text{C}$ (в)

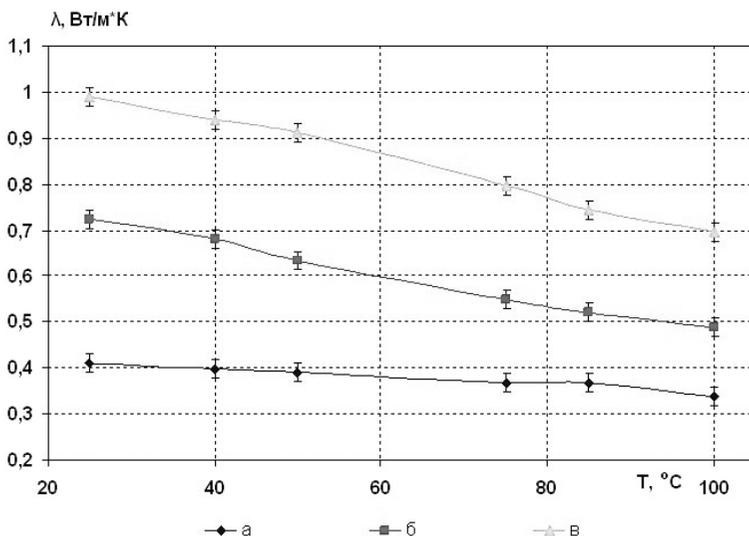


Рис. 3. Зависимость коэффициента теплопроводности от температуры для композитов: чистый СВМПЭ GUR 4120 (а); СВМПЭ + 6 % графита (б); СВМПЭ + 6 % графита + 2 % волокна ВМН-4 (в)

Использование для наполнения частиц графита сферической формы, незначительно повышают теплопроводность полипропилена, в отличие от протяженных волокон. Как видно из данных представленных на рис. 1, при равных степенях наполнения полипропилена наибольшее повышение величины коэффициента теплопроводности достигнуто на образцах содержащих МУНТ и дискретные пековые волокна. Теплопроводность наполненного полипропилена изменяется практически линейно с ростом объемной доли МУНТ в композите, что показано на рис. 2, при этом с ростом температуры теплопроводность всех исследованных композитов снижается. Аналогичные зависимости получены для наполнения полипропилена различными марками углеродных волокон и графита.

Значения коэффициентов теплопроводности композитов ПП + волокна марок УКН-5000, ВМН-4, Toray T700 практически не отличается по достигнутым величинам от результатов полученных на порошках графита при равных степенях наполнения.

Влияние степени наполнения композитов на базе СВМПЭ на величину коэффициента теплопроводности представлено на рис. 3. Для варианта содержащего 6% графита + 2% волокна ВМН-4 достигнуто значение коэффициента теплопроводности 0,99 Вт/м · К.

Наполнение полимерных материалов углеродными волокнами и МУНТ наряду с значительным повышением их упруго-прочностных характеристик, позволяет в 2÷2,5 раза увеличить их теплопроводность в направлении перпендикулярном оси прессования, что позволяет использовать такие материалы в более нагруженных узлах трения.

АНИЗОТРОПНЫЙ РОСТ АЛМАЗОГРАФИТОВОГО КОМПОЗИТНОГО МАТЕРИАЛА В СВЧ ПЛАЗМЕ НИЗКОГО ДАВЛЕНИЯ

Суздальцев С.Ю.¹, Маркин А.В.², Нефедов Д.В.¹, Филимонов Ю.А.¹

¹ФГБУН Институт радиотехники и электроники им. В.А. Котельникова РАН,
Саратовский филиал, г. Саратов, Россия;

²ФГБОУ ВПО Саратовский государственный университет
им. Н.Г. Чернышевского, ОНИ наноструктур и биосистем, г. Саратов, Россия;
e-mail: suzdaltsevsy@rambler.ru

Углеродные материалы различных аллотропных модификаций и их композиты можно применять в качестве активных элементов устройств с уникальными электронными характеристиками [1]. Однако необходимость в уменьшении размеров составных элементов для микро и нанoeлектронных приборов и потребности в сокращении технологических операций при их изготовлении заставляет разработчиков не только применять углеродные материалы, но и искать способы формирования составных элементов без включения литографических процессов в технологическую цепочку. Поэтому, актуальной задачей является получение углеродных проводниковых или полупроводниковых элементов для микро- и нанoeлектронных приборов без использования литографии. Одним из путей селективного осаждения материала в заданных местах подложки является использование разности скоростей роста из-за влияния электрофизических неоднородностей уже содержащихся на поверхности [2]. Безусловно, привлекательно применять топологические неровности и/или участки разнородных материалов от уже изготовленных элементов электронных приборов. Целью представляемой работы является исследование влияния участков разнородных материалов с различающейся электропроводностью (элементов электронных приборов уже содержащихся на подложках) на селективное осаждение углеродного композита в СВЧ плазме с электронным циклотронным резонансом (ECR-CVD).

Формирование пленок при разложении углеродсодержащего вещества методом ECR-CVD происходит путем конденсации преимущественно ионизованных мономеров роста. Поэтому, к существенному ускорению роста углерода (рис. 1) [3] приводит усиление поступления мономеров при приложении потенциала к электропроводной поверхности подложки. В таком случае процессы на поверхности подложки, которая состоит из диэлектрического участка и электропроводного участка находящегося под потенциалом будут различаться и способствовать селективному осаждению углеродного материала. Рост углерода в таких условиях будет происходить в два этапа. На начальном этапе, из-за привлечения ионизованных мономеров роста, скорость осаждения на электропроводную часть подложки значительно превосходит скорость осаждения на диэлектрик. Это происходит лишь до момента появления на диэлектрике пусть очень тонкой, но электропроводной углеродной пленки, наличие которой уравнивает условия осаждения и приводит к переходу ко второму этапу – этапу равномерного роста по всей площади подложки.

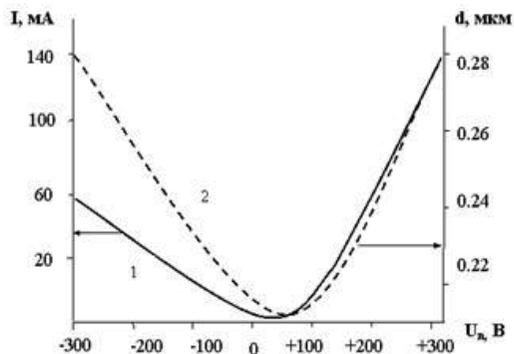


Рис. 1. Зависимости плотности тока I (1) и толщины d (2) углеродных пленок от величины ускоряющего потенциала на подложке после осаждения в течении 20 мин

В первой части проведенных нами экспериментальных исследований определяется толщина электропроводной углеродной пленки, приводящая к этапу равномерного роста по всей площади подложки. Исследовались пленки толщиной от 20 до 200 нм, полученные по существующей методике [4] на стеклянных подложках. Температура подложки во время осаждения составляла 350 °С и ограничивалась переходом стекла в термопластическое состояние. На рис. 2 представлен вид типичного спектра комбинационного рассеяние света (КРС) полученных пленок на котором присутствуют отклики 1150 см^{-2} ; 1330 см^{-2} и 1575 см^{-2} .

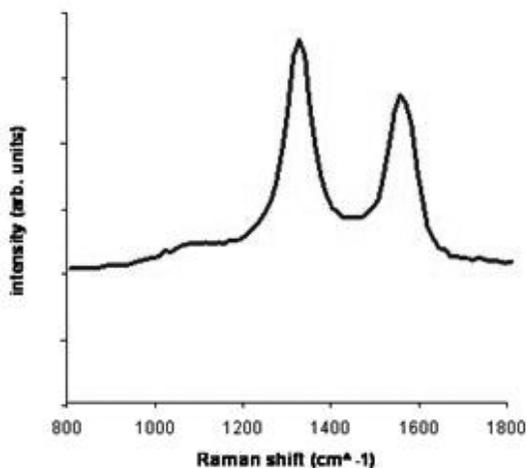


Рис. 2. Спектр комбинационного рассеяния света (КРС) композитной алмазографитовой пленки (лазер 473 нм, 35 мс)

Широкая линия на 1575 см^{-2} (пик G) показывает наличие графита и аморфизованного графита. Появление в спектре КРС углерода сигнала в районе 1150 см^{-2} , обычно [5] связывают с уменьшением дальнего порядка в алмазных кристаллитах до величины в несколько нанометров и/или наличии sp^2 гибридизации на поверхности кристаллитов. Широкая линия на частоте около 1330 см^{-2} (пик D), характерная для алмазного sp^3 типа связи, свидетельствует о значительном содержании углерода алмазного типа в полученных пленках. Это показывает на композитную алмазографитовую структуру полученного материала.

Для композитных (диспергированных) пленок характерно наличие отрицательного температурного коэффициента сопротивления (ТКС). После исследования электропроводности полученных пленок при изменении их температуры, нами обнаружено, что алмазографитовые пленки обладают таким свойством. В материалах обладающих отрицательным ТКС этот коэффициент обычно представляют в виде энергии активации проводимости. Рассчитанные по методике [6] энергии активации менялись в диапазоне $0,26\div 1,45\text{ эВ}$, в зависимости от толщины пленки, причем у пленок с толщиной менее 50 нм эти значения оказались существенно выше (рис. 3). Кроме того, такой рост энергии активации происходил одновременно со значительным ростом удельного сопротивления от $0,008$ до $66\text{ Ом}\cdot\text{м}$ (рис. 3). Известно, что для композитных пленок малых толщин, состоящих из электропроводных кластеров в диэлектрической матрице, при приближении к порогу перколяции, рост удельного сопротивления и энергии активации объясняются снижением вероятности проводимости по цепочке кластеров и резким возрастанием роли электропроводности через диэлектрическую матрицу [1]. Таким образом, довольно толстые алмазографитовые композитные углеродные пленки с толщиной $25\div 50\text{ нм}$ уже можно не рассматривать как сплошные, их электропроводность окажет несущественное влияние на осаждение при наличии вытягивающего потенциала.

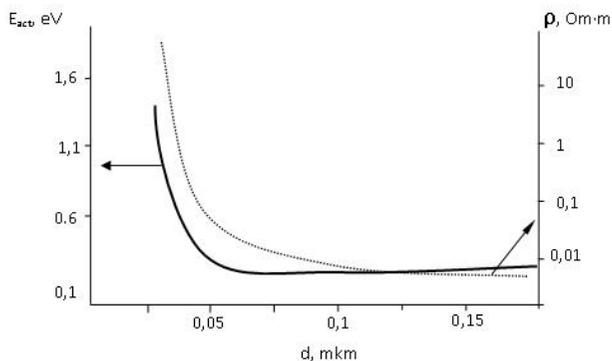


Рис. 3. Энергия активации проводимости (E_{act}), удельное сопротивление углеродного нанокompозита (ρ) осажденного на стеклянные подложки при различной толщине пленки

Полученный вывод позволяет перейти ко второй части работы - исследовать динамику роста углеродного композита на подложках с участками различающейся электропроводности. Используются показанные выше условия осаждения углеродного композита, приводящие к росту пленок с толщиной $20\div 40\text{ нм}$ на диэлектрической

подложке. В качестве подложек мы применили стеклянные пластины с нанесёнными термовакуумным методом полосками Ni толщиной ~50 нм. В процессе осаждения углеродных пленок, к электропроводному участку подложки прикладывался потенциал -5 В относительно стенок вакуумной камеры. Обнаружено, что с ростом толщины пленки смещается граница между электропроводным и диэлектрическим участком. Это произошло за счет прирастания углеродного материала к электропроводному участку вдоль диэлектрической поверхности подложки (рис. 4). Ускоренное образование пленки по границе с диэлектрическим участком показывает, что поступление мономеров роста не было изотропным. Вероятно, на границу электропроводного участка поступал более плотный поток мономеров роста из-за притяжения заряженных частиц не только из объема плазмы, но и уже адсорбированных на диэлектрический участок и мигрирующих по поверхности. Причем с ростом температуры подложки эффективность такого дополнительного поступления должна возрасти, поскольку с температурой подложки увеличивается и время миграции частиц по поверхности от момента их адсорбции до момента закрепления в виде конденсата.

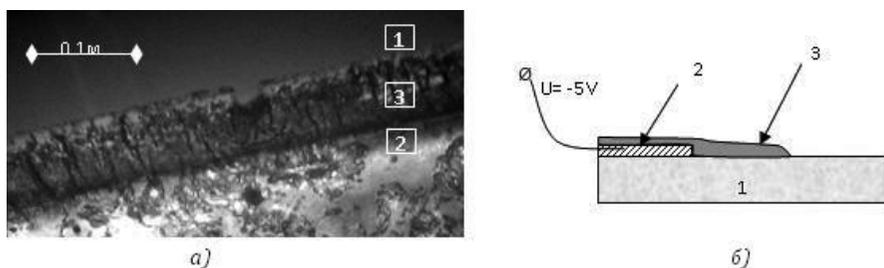


Рис. 4. Энергия активации проводимости (E_{act}), удельное сопротивление углеродного нанокompозита (ρ) осажденного на стеклянные подложки при различной толщине пленки

Показанные условия осаждения углерода могут быть использованы при разработке процессов ориентированного роста углеродных нанотрубок. Для формирования углеродных нанотрубок обычно требуется проводить CVD процессы при высоких температурах подложки (600÷900 °C), а в качестве катализаторов использовать металлы Ni, Fe, Cr и др. [7, 8]. На участках подложки без катализатора, в таких условиях, не только не происходит формирование углеродных нанотрубок, но и чрезвычайно замедляется конденсация иных форм углерода из-за почти полного исключения закрепления мономеров роста углерода. Столь высокие температуры подложки должны ещё сильнее проявить особенности показанного выше механизма конденсации углеродных композитных пленок, поскольку поступление мономеров роста со стороны диэлектрического участка поверхности, окажется ещё более значительным, и углеродный конденсат (нанотрубки) на границе диэлектрик (подложка)-проводник (катализатор) будет расти существенно быстрее. Если учесть, что при использовании плазменных методов, когда температура газовой фазы выше, чем температура подложки, формирование углеродных нанотрубок происходит между частицами катализатора и подложкой, так чтобы частица катализатора оставалась на вершине трубки [8]. Тогда, в условиях анизотропного поступления мономеров роста при использовании подложки с границей диэлектрик-проводник, будет происходить перемещение

частиц катализатора на верхушках каждой из трубок вдоль градиента концентрации мономеров роста т.е. преимущественно вдоль диэлектрического участка поверхности. Это обеспечит получение углеродных нанотрубок ориентированных параллельно подложке под ориентирующим влиянием её диэлектрической поверхности. Такой подход может лечь в основу альтернативного способа получения ориентированных углеродных нанотрубок в противовес активно разрабатываемым методам основанным на росте трубок в сильном электрическом поле [7] или в ламинарном потоке газа [9].

Таким образом, показано, что методом ECR-CVD возможно организовать условия для анизотропного роста пленки алмазографитового композита в заданных местах подложки. Для этого необходимо использовать подложки, поверхность которых состоит из диэлектрических и электропроводных участков. В процессе осаждения углерода, к электропроводному участку на подложке должен прикладываться электрический потенциал относительно стенок вакуумной камеры. Рост углеродного композита будет происходить по всей поверхности, но значительно быстрее он образуется вдоль границы электропроводного и диэлектрического участков. Такие условия, но при более высоких температурах подложки и с катализатором на её электропроводных участках, могут привести к росту углеродных нанотрубок ориентированных параллельно подложке под ориентирующим влиянием её диэлектрической поверхности.

ЛИТЕРАТУРА

1. **Золотухин И.В., Калинин Ю.Е., Ситников А.В.** // Природа. 2006. № 1. С. 11–19.
2. **Леденцов Н.Н., Устинов В.М., Шукин В.А. и др.** // Физика и техника полупроводников. 1998. Т. 32. № 4. С. 385–410.
3. **Гладкий А.Н., Суздальцев С.Ю., Яфаров Р.К.** // ЖТФ. 2000. Т. 70. Вып. 5. С. 133–135.
4. **Алехин А.А., Суздальцев С.Ю., Яфаров Р.К.** // Письма в ЖТФ. 2003. Т. 29. Вып. 15. С. 73.
5. **Filik J.** // Spectroscopyeurope. 2005. V. 17. № 5. P. 10–17.
6. **Усанов Д.А.** Исследование температурной зависимости электропроводности полупроводников. Саратов: Изд-во Сар. Ун-та. 2005.
7. **Englander O., Christensen D., Liwei Lin** // Applied Physic Letters. 2003. V. 82. № 26. P. 4797–4799.
8. **Wunderlich W.** // Diamond & Related Materials. 2007. № 16. P. 369–378.
9. **Kim H.K., Kim S., Kang J. et al.** // Nanotechnology. 2011. V. 22. P. 095303.

ВСПУХАНИЕ И АМОРФИЗАЦИЯ АЛМАЗА ПРИ ИОННОЙ ИМПЛАНТАЦИИ

Таль А.А.¹, Хмельницкий Р.А.¹, Дравин В.А.¹,

Латушко М.И.², Хомич А.А.²,

Хомич А.В.³, Трушин А.С.¹, Алексеев А.А.⁴, Терентьев С.А.⁴

¹ФГБУН Физический институт им. П.Н. Лебедева РАН, г. Москва, Россия;

²ФГБУН Институт общей физики им. А.М. Прохорова РАН,
г. Москва, Россия;

³ФГБУН Институт радиотехники и электроники им. В.А. Котельникова РАН,
Фрязинский филиал, г. Фрязино, Россия;

⁴ФГБНУ «Технологический институт сверхтвердых и новых углеродных
материалов», г. Троицк, Россия, e-mail: alyxthal@gmail.com

При высоком радиационном повреждении (РП) происходит аморфизация алмаза, при этом уменьшается плотность материала. При ионной имплантации в алмаз это приводит к выпиранию имплантированного слоя над поверхностью образца, возникновению большого механического напряжения и к изгибу пластинки образца. Цель работы: в области РП, приводящего к аморфизации алмаза, определить изменение плотности аморфизованного материала и механические напряжения в нём.

В тонкие, круглые алмазные пластинки сделана имплантация ионов He^+ с таким набором энергий (от 24 до 350 кэВ) и доз, чтобы создать в имплантированном слое однородное РП (схема образца на рис. 1). Изготовлено три пары образцов с суммарными дозами имплантации $2 \cdot 10^{15}$, $1 \cdot 10^{16}$ и $5 \cdot 10^{16} \text{ см}^{-2}$.

Основной метод исследования – измерение изгиба имплантированных алмазных пластинок (R) и выпирания (s) имплантированного слоя с помощью оптической интерференционной профилометрии. По изгибу пластинок рассчитано механическое напряжение в имплантированном слое. Механические напряжения независимо измерены методом комбинационного рассеяния. Исследовано оптическое поглощение имплантированного слоя.

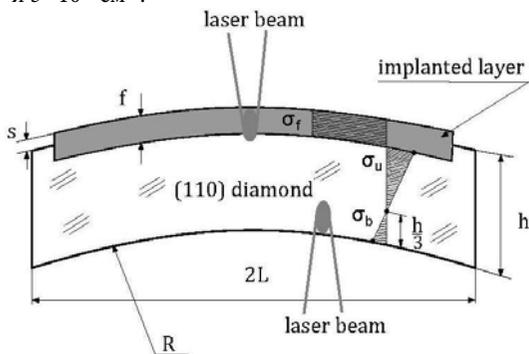


Рис. 1. Схематическое сечение образца, этора механических напряжений в нём и конфокальные конфигурации измерений комбинационного рассеяния с лицевой и оборотной стороны образца

В области РП, приводящего к аморфизации алмаза, наблюдается насыщение зависимостей свойств материала от дозы облучения: с ростом дозы облучения от

$1 \cdot 10^{16}$ до $5 \cdot 10^{16} \text{ см}^{-2}$ выпираание выросло в 2,5 раза, а механические напряжения всего в 1,2÷1,4 раза. Причина этого – уменьшение плотности и модуля упругости материала. При этом систематически в образцах с большим содержанием примеси азота РП оказывается больше.

В алмазе увеличение РП приводит к потемнению. В образцах с дозой имплантации $2 \cdot 10^{15} \text{ см}^{-2}$ оптическое поглощение определяется в основном вакансиями. В образцах с дозой $1 \cdot 10^{16} \text{ см}^{-2}$ в оптическое поглощение добавляется компонента (или компоненты), дающая бесструктурное поглощение, спадающее из УФ в ИК область, а вклад вакансий уменьшается в 2 раза. При переходе к образцам с дозой $5 \cdot 10^{16} \text{ см}^{-2}$ бесструктурная компонента поглощения немного

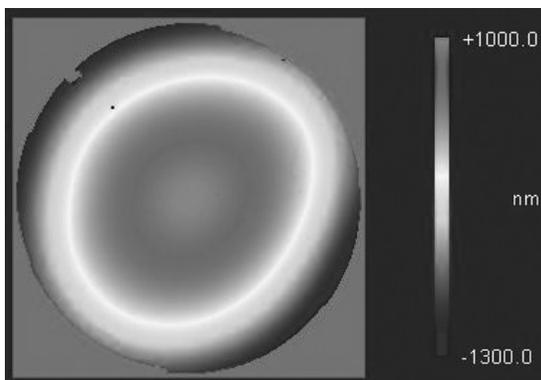


Рис. 2 (Вкладка: стр. VIII, рис. 39).
Топография поверхности образца после имплантации с суммарной дозой $1 \cdot 10^{16} \text{ см}^{-2}$

увеличивается, а поглощение на вакансиях уменьшается еще в 5 раз. В результате увеличение дозы имплантации в 5 раз приводит к просветлению материала в диапазоне длин волн больше 550 нм! Это говорит о том, что с ростом РП увеличивается количество областей аморфного материала, а доля кристаллического алмаза с вакансиями стремительно уменьшается. Результаты измерений и расчетов сведены в таблицу.

Таблица

Результаты измерений и расчетов

Образцы	Точность	DR398	DR399	DR400	DR403	DR401	DR402	
Концентрация азота, $\times 10^{17} \text{ см}^{-3}$	1	10	480	12	700	3,5	350	
Доза имплантации, $\times 10^{15} \text{ см}^{-2}$	3	2	2	10	10	50	50	
$\sigma_{\text{в}}$, ГПа	по изгибу	0,5	2,2	3,8	10,2	10,1	14,1	12,1
	по Раман	3	–	–	6	9	10	9
s , нм	2	5	5	21	21	54	56	
Оценка модуля Юнга имплантированного алмаза, ГПа	100	1050	1050	960	660	620	300	
Вспухание ($-\Delta\rho/\rho$), %	0,3	1,1	1,3	4,7	5,5	11,4	14,6	

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В исследованной в настоящей работе области РП алмаза с ростом дозы облучения наблюдаются эффекты насыщения РП, уменьшение роли точечных дефектов (вакансий), аморфизация материала, приводящая к уменьшению плотности и изменению механических свойств материала.

ЛЕГИРОВАНИЕ СИНТЕТИЧЕСКОГО МОНОКРИСТАЛЛА АЛМАЗА ИОННОЙ ИМПЛАНТАЦИЕЙ КИСЛОРОДА

**Тарелкин С.А., Буга С.Г., Бормашов В.С., Кириченко А.Н., Бланк В.Д.,
Мартюшов С.Ю., Зиненко В.И.**

ФГБНУ «Технологический институт сверхтвёрдых и новых углеродных материалов», г. Троицк, Россия;

ФГАОУ ВПО «Московский физико-технический институт» (ГУ),
г. Долгопрудный, Россия;

ФГБНУ Институт проблем технологии микроэлектроники и особо чистых материалов РАН, г. Черноголовка, Россия;
e-mail: sergey.tarelkin@gmail.com

В течение многих лет не ослабевает интерес к алмазу как к материалу для электроники. Легированные бором алмазы обладают низким электрическим сопротивлением и демонстрируют акцепторный тип проводимости с высокой подвижностью носителей заряда. Такие алмазы встречаются в природе и в настоящее время разработано несколько методов синтеза монокристаллических алмазов с контролируемым уровнем легирования бором.

Синтез алмазных кристаллов с донорным типом проводимости до сих пор не отработан. Возможные донорные примеси, такие как азот [1], фосфор [2] или сера [3] не позволяют получать материал с низким удельным сопротивлением. Кислород может формировать мелкий донорный уровень в алмазе [4]. Благодаря малому атомному радиусу кислорода, он меньше искажает кристаллическую структуру алмаза. Однако многие эксперименты показывают, что кислород имеет низкую растворимость в алмазе и, следовательно, легирование в процессе роста затруднено. Данную проблему позволяет решить метод ионной имплантации, применяемый для легирования различных полупроводниковых материалов.

Данная работа посвящена исследованию имплантации ионов кислорода в монокристаллы алмаза синтезированные в ФГБНУ ТИСНУМ при высоком давлении и температуре (НРНТ) [5]. В качестве материала для имплантации использовались монокристаллы алмаза типа IIa с низким содержанием естественной ростовой примеси азота. Качество кристаллов контролировалось с применением методов оптической спектроскопии (КРС и спектры поглощения), а также рентгеновской топографии. На рис. приведены изображения рентгеновской топографии и фотолюминесценции алмазной пластины.

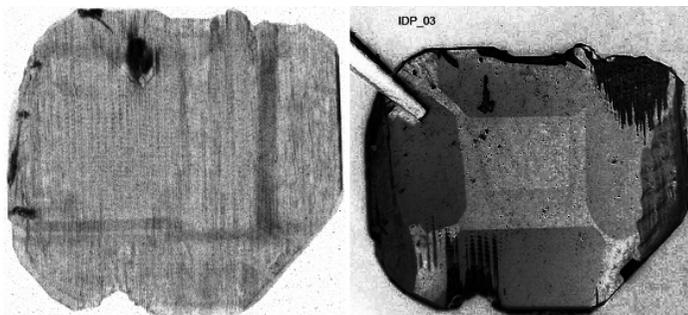


Рис. Изображения рентгеновской топографии (слева) и фотолюминесценции алмазной пластины (справа)

Пристальное внимание было уделено выбору и подготовке исходных алмазных подложек для имплантации. По изображениям рентгеновской топографии образцов были выбраны области кристаллов свободные от протяженных ростовых дефектов. Карты УФ-фотолюминесценции были использованы для выбора областей алмаза из одного ростового сектора с однородной минимальной концентрацией ростовой примеси азота.

Имплантация производилась с помощью промышленного ускорителя Extrion. Энергии ионов варьировались от 40 до 200 кэВ, дозы также изменялись в широком диапазоне от 10^{12} до 10^{16} 1/см².

Торможение иона в твердом теле происходит с образованием большого числа дефектов и дислокаций. Это неизбежно вызывает изменение электрических свойств полупроводника, не связанное с легированием. Чтобы разделить эти два процесса часть образцов была имплантирована ионами углерода (C⁺), с такими дозами и энергиями, чтобы создавать профиль повреждения материала, аналогичный случаю имплантации кислорода. Изменение свойств этих алмазов не могло быть связано с химическим легированием и, следовательно, давало отдельное представление о влиянии радиационного повреждения монокристалла при имплантации.

Свойства образцов после имплантации исследовались методами спектроскопии комбинационного рассеяния (КРС) и с помощью электрофизических измерений эффекта Холла.

После имплантации образцы подвергались ступенчатому нагреву в инертной атмосфере в диапазоне температур от 500 до 1600 °С для отжига точечных дефектов (вакансий и дислокаций). После каждого отжига монокристаллы проходили полный цикл аналитического контроля.

Полученные результаты позволят выработать оптимальную методику имплантации ионов кислорода в алмаз для получения полупроводникового материала с донорным типом проводимости.

ЛИТЕРАТУРА

1. **Farrer R.G.** // Solid State Commun. 1969. V. 7. № 9. P. 685–688.
2. **Suzuki M., Yoshida H., Sakuma N. et al.** // Appl. Phys. Lett. 2004. V. 84. № 13. P. 2349.
3. **Sakaguchi I., Mikka N.G., Yuko K. et al.** // Phys. Rev. B. 1999. V. 60. № 4. P. R2139–R2141.
4. **Prins J.F.** // Phys. Rev. B. 2000. V. 61. № 11. P. 7191–7194.
5. **Blank V.D., Kuznetsov M.S., Nosukhin S.A. et al.** // Diamond & Rel. Mat. 2007. V. 16. № 4–7. P. 800–804.

РАЗРАБОТКА КЛЕЕ-МЕХАНИЧЕСКИХ СПОСОБОВ СОЕДИНЕНИЯ ФРАГМЕНТОВ КОНСТРУКЦИЙ ИЗ УГЛЕРОД- УГЛЕРОДНЫХ КОМПОЗИЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ

Титова Н.В.

ОАО «НИИГрафит», г. Москва, Россия,

e-mail: tnataliv@mail.ru

Высокие механические свойства углерод-углеродных композиционных материалов (УУКМ) обеспечили их применение в составе ракетных и космических систем. Эффективность использования УУКМ в значительной степени определяется технологией изготовления из них готовых деталей, а также зависит от способов соединения таких деталей между собой.

Целью настоящей работы явилась разработка клее-механического способа соединения частей теплозащитного корпуса (ТЗК) из материалов КМ-ВМ-4Д и КМ-ВМ-2Д в конструкции тепловых блоков (ТБ), предназначенных для защиты радионуклидных источников тепла (РИТ) от внешних тепломеханических воздействий.

Одним из главных условий, является обеспечение работоспособности конструкции при температуре 450 °С в окислительных, агрессивных и инертных средах.

В качестве основного способа соединения выбрано клее-резьбовое. Для создания такого крепления были проведены исследования по влиянию на прочность соединения отечественных доступных в настоящее время неорганических компонент наполнителей клеевых составов: порошок кремния, порошок бора, диборид циркония. Полученные результаты показывают, что при равных предельных температурах обработки 670 °С, 1000 °С, 1200 °С уровни прочности клеевого шва практически равноценны. Лучшие результаты получены в порядке убывания: бор, диборид циркония и, наконец, кремний. Поэтому в базовый состав введён порошок бора.

Преимущества клея достигаются добавлением мелкодисперсного кокса, обеспечивающего улучшение спекаемости клеевой композиции с материалом соединяемых деталей и с другими компонентами клея.

Для выбора полимерных связующих были исследованы клеевые составы с различными видами смол: фенолформальдегидная титан кремнийорганическая, лак бакелитовый и связующее фенольное порошкообразное (пудльвербакилит). Было опробовано несколько типов резьбы: метрические M27 × 1,5; M27 × 2; M27 × 2,5; M27 × 3 и трубная Tr-12'.

Изучено влияние температуры термообработки 670÷700 °С, 1000 ± 15 °С и 1200 ± 15 °С на предел прочности клеевого состава. Установлено, что прочность сдвига клее-резьбовых соединений при 670 °С порядка 11 МПа. Лучшие результаты получены при температуре термообработки 1000 °С в диапазоне 18 МПа. При температуре 1200 °С в целом видно снижение прочности сдвига до 15 МПа.

ЁМКОСТНЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ ГРАФЕНОВЫХ ЭЛЕКТРОДОВ ДЛЯ ТВЁРДОТЕЛЬНЫХ ИОНИСТОРОВ

Торощина Н.В.¹, Кузнецов В.П.¹, Компан М.Е.², Кривченко В.А.³,
Качанова А.В.¹, Смирнов Г.О.¹

¹ОАО «НИИ «Гириконд», г. Санкт-Петербург, Россия;

²ФГБУН Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе,
г. Санкт-Петербург, Россия;

³НИИ ядерной физики им. Д.В. Скобельцына ФГБОУ ВПО
«МГУ им. М.В. Ломоносова», г. Москва, Россия;
e-mail: 291@giricond.ru

Углеродные материалы весьма разнообразны, обладают широким спектром свойств и находят самое разнообразное применение в науке и технике. Например, при создании электродов для конденсаторов с двойным электрическим слоем (суперконденсаторов, ионисторов), где требуется высокая химическая стойкость и удельная поверхность более 1000 м²/г, используют нанопористые углеродные порошки [1] или наноразмерные материалы, такие как углеродные нанотрубки или нановолокна.

Интерес к графену, как к электродному материалу для накопителей энергии, вызван аномально высокой для углеродных материалов электрической проводимостью и весьма высокой удельной поверхностью этого материала. Электрическая проводимость идеального графена [2] превышает проводимость меди, а предельная максимально возможная удельная поверхность для однослойного графенового листа [3] составляет 2630 м²/г. В работе [4] определена удельная ёмкость однослойного графена, равная 21 мкФ/см², что в принципе позволяет получить ёмкость более 550 Ф в 1 г электродного материала, при условии использования всей площади поверхности.

В настоящей работе изучены ёмкостные характеристики плёночных графеновых анодов в твёрдотельных ионисторах на основе ионного суперпроводника RbAg₄J₅.

Графеновые плёночные аноды были синтезированы [5, 6] на поверхности никелевых коллекторов стандартных секций ионисторов K58-12 (www.giricond.ru) плазмохимическим методом в среде метана и водорода. После синтеза поверхность пленок исследовалась методом сканирующей электронной микроскопии с использованием системы Carl Zeiss Supra 40. Структурные свойства пленок исследовались с помощью просвечивающего электронного микроскопа Jeol JEM-2100. Кроме этого, пленки исследовались методом микро-рамановской спектроскопии. Плёночные аноды состоят из нормально ориентированных к поверхности подложки углеродных микроребер. Средняя высота и ширина микроребер составляют 1 мкм и 0,5÷1 мкм, соответственно. Масса углерода на поверхности никелевых коллекторов составляла в среднем 0,0003 г. Данные просвечивающей электронной микроскопии показали, что микроребра имеют многослойную структуру, в среднем толщина микроребер составляет 6÷8 нм.

Рамановский спектр представлен тремя узкими, близкими по интенсивности линиями и несколькими слабыми спутниками. Наиболее узкая линия 1324 см⁻¹ имеет

полуширину (FWHM) 40 см^{-1} и несколько сдвинута в низкоэнергетическую сторону от известного положения D -линии, которую обычно приписывают углероду в sp^3 -гибридизации. G -линия, наблюдающаяся в графите, имеет заметную дублетную структуру. Максимум этой линии расположен на 1575 см^{-1} , полуширина этой компоненты составляет около 25 см^{-1} . Наиболее интересно наличие третьей интенсивной линии в области 2655 см^{-1} ; ее полуширина несколько выше – около 60 см^{-1} . Эта последняя линия обозначается в спектроскопии как $2D$ -линия. Именно ее наличие характеризует наличие графенов. В совокупности одновременное наличие D -, G -, и $2D$ -линий в спектре свидетельствуют, что углеродный материал анода представляет собой слабо ориентированную графенсодержащую массу, и наличие фрагментов графенов должно обеспечивать высокое значение удельной поверхности этого материала.

Измеренные величины дифференциальной удельной ёмкости плёночных графеновых анодов ($540 \div 550 \text{ Ф/г}$) близки к расчётным величинам.

ЛИТЕРАТУРА

1. **Gordeev S.K.** In: Nanostructured Carbon for Advanced Applications / Ed. by G. Benedek et al. Kluwer, Dordrecht. 2001. P. 71.
2. **Novoselov K.S., Geim A.K., Morozov S.V. et al.** // Nature. 2005. V. 438. № 7065. P. 197–200.
3. **Novoselov K.S., McCann E., Morozov S.V. et al.** // Nature Phys. 2006. V. 2. № 3. P. 177–180.
4. **Xia J., Chen F., Li J., Tao N.** // Nat. Nanotechnol. 2009. V. 4. № 8. P. 505–509.
5. **Dvorkin V.V., Dzbanovsky N.N., Krivchenko V.A. et al.** // J. of Nanoscience and Nanotechnol. 2011. V. 11. № 10. P. 8912–8916.
6. **Krivchenko V.A., Dvorkin V.V., Dzbanovsky N.N. et al.** // Carbon. 2012. V. 50. № 4. P. 1477–1487.

СТРУКТУРА И ФАЗОВЫЙ СОСТАВ ПОРОШКОВЫХ КОМПОЗИЦИЙ НА ОСНОВЕ ЖЕЛЕЗА, ЛЕГИРОВАННЫХ РАЗНЫМИ ФОРМАМИ УГЛЕРОДА

Торсунов М.Ф., Нилюгов В.О.

ФГБОУ ВПО «Пермский национальный исследовательский политехнический университет, кафедра порошкового материаловедения», г. Пермь, Россия,
e-mail: patent@pm.pstu.ac.ru

С открытием новых модификаций углерода (фуллерены, углеродные нанотрубки и т.д.), возрос интерес материаловедов к возможности создания материалов с более высоким уровнем свойств за счет введения в их состав новых форм углерода. Последние исследования в частности, показывают, что композиционные материалы на основе железа, содержащие фуллерены, обладают повышенными физико-механическими свойствами [1, 2].

С целью исследования влияния различных модификаций углерода на структуру и свойства материала, были получены порошковые композиции на основе железа с фуллереном C_{60} , углеродными нанотрубками, графитом и чугуном, с общим содержанием углерода 1,2 %. Образцы спекали при 1200 °С, в течение 2 ч в атмосфере азота.

Методом рентгеноструктурного анализа выявлено, что при спекании композиций происходит взаимодействие фуллерена, графита и чугуна с железной матрицей с образованием металлофуллерита с параметром кристаллической решетки 14,4 Å в образцах железо-чугун и железо-графит, а также металлофуллерита с параметром кристаллической решетки 12,3 Å в образцах железо-фуллерен [3]. О возникновении фазы металлофуллерита свидетельствует появление дифракционных линий 7,14 Å и 3,56 Å на дифрактограммах поверхности образцов железо-фуллерен (рис. 1). Наиболее интенсивно металлофуллерит образуется в композиции с фуллереном.

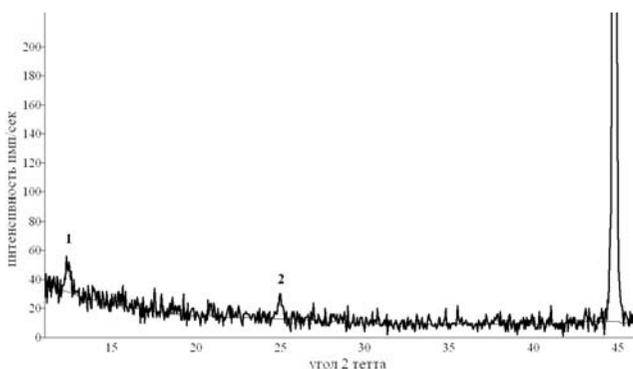


Рис. 1. Фрагмент дифрактограммы поверхности спеченной композиции Fe-1,2 % C_{60} . Дифракционные максимумы № 1 – 7,14 Å и № 2 – 3,56 Å принадлежат металлофуллериту.

Наименьшей плотностью обладают спеченные композиции железо-фуллерен и железо-углеродные нанотрубки (пористость 10,2 % и 15,3 % соответственно), что обусловлено наличием полостей в данных модификациях углерода. Пористость композиций железо-графит и железо-чугун не превышает 9,3 %.

Исследования показали, что наибольшей износостойкостью обладают образцы системы железо-чугун, а наименьшей – железо-углеродные нанотрубки (рис. 2). Таким образом износостойкость практически напрямую зависит от плотности композиций.

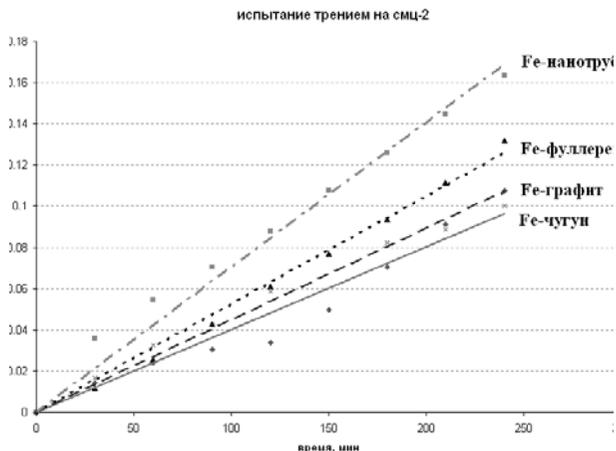


Рис. 2 (Вкладка: стр. VIII, рис. 40). Износостойкость образцов железа с различными модификациями углерода, спеченных при 1200 °С, в течение 2 ч в атмосфере азота

Следовательно, для увеличения физико-механических характеристик материала приоритетом является уменьшение его пористости. Прогнозируется, что последующее деформирование материала (интенсивная пластическая деформация, динамическое горячее прессование) позволит получить компактный порошковый материал на основе железа с включениями фуллеренсодержащих фаз [4].

ЛИТЕРАТУРА

1. Tchernogorova O.P., Bannykh O.A., Blinov V.M. et al. // Mat. Sci. Eng. 2001. V. A299. P. 136.
2. Черногорова О.П., Дроздова Е.И., Блинов В.М., Бульенков Н.А. // Российские нанотехнологии. 2008. Т. 3. № 5–6. С. 150.
3. Андиферов В.Н., Гревнов Л.М., Гилев В.Г., Дунюшкин А.Н. // Перспективные материалы. 1999. № 6. С. 5.
4. Андиферов В.Н., Гревнов Л.М., Торсунов М.Ф. // Mat. V Межд. научн.-практич. конф. Новочеркасск. 15 ноября 2011 г.

ТОНКАЯ СТРУКТУРА ПОЛИАКРИЛОНИТРИЛЬНЫХ И УГЛЕРОДНЫХ НИТЕЙ

Тюменцев В.А., Фазлитдинова А.Г., Чуриков В.В., Дождиков Д.В.

ФГБОУ ВПО «Челябинский государственный университет»,

г. Челябинск, Россия, e-mail: tyum@csu.ru

Конечная структура углеродного волокна определяет его физико-механические свойства и формируется на всех этапах получения, зависит как от состава и условий формирования полиакрилонитрильных (ПАН) нитей, так и от режимов последующих термомеханических обработок. Процесс формирования конечной структуры развивается в твердой фазе, сопровождается существенным изменением химического состава и объема, частичной рекристаллизацией и текстурированием материала. В результате в объеме исходного ПАН прекурсора формируется новая наноструктура углеродного волокна. Считается, что во многом структура углеродного волокна наследует таковую полиакрилонитрильной нити. Однако изучению тонкой структуры волокна – прекурсора на различных стадиях перехода в конечную структуру углеродного волокна уделяется недостаточное внимание. В данной работе методами рентгеноструктурного анализа и растровой электронной микроскопии рассмотрена тонкая структура, в том числе текстура исходных и термостабилизированных полиакрилонитрильных нитей и углеродных волокон, отличающихся технологией изготовления и режимами термомеханической обработки.

Структурные исследования волокон выполнены с помощью рентгеновского дифрактометра D8 ADVANCE (фильтрованное $\text{CuK}\alpha$ -излучение, программный пакет Diffrag Plus, анализ профилей дифракционных максимумов проводили используя Origin 8). По заданной программе были записаны профили дифракционного максимума 010 ПАН, формируемого областями когерентного рассеяния (ОКР), ориентированными относительно оси нити под углом $\varphi = 0^\circ, \pm 1^\circ, \pm 2^\circ, \pm 3^\circ, \pm 4^\circ, \pm 5^\circ$, а также максимума 002 ОКР углеродного волокна, ориентированными относительно его оси под углом φ от 0° до $\pm 10^\circ$. Для характеристики текстуры материала ПАН использовали величину $2Z$ – ширину (в градусах) на половине высоты зависимости интенсивности дифракционного максимума 010 (при значении $2\theta = 16,8^\circ$) от угла φ ориентировки ОКР относительно оси нити. Межплоскостное расстояние и средние размеры ОКР вычисляли по центру тяжести и интегральной ширине максимумов. Степень кристалличности рассчитывали основываясь на модели аморфно-кристаллической структуры волокон:

$$C = \frac{K}{(K + A)}, \quad (1)$$

где K, A – площади дифракционных максимумов кристаллической ($2\theta \sim 17^\circ$) и аморфной ($2\theta \sim 25,5^\circ$) фаз соответственно.

Растровую электронную микроскопию волокон выполнили с использованием прибора Jeol 7001F.

Асимметрия профиля характерного для кристаллической структуры полиакрилонитрила дифракционного максимума 010 может быть обусловлена

наложением максимумов ОКР, отличающихся размерами и межслоевым расстоянием. При его разложении на минимальное число максимумов, описываемых функцией Лоренца, оказалось что кристаллическая составляющая материала исходного ПАН волокна может быть представлена двумя видами областей когерентного рассеяния, средние размеры которых ОКР1 и ОКР2 порядка 13 и 1 нм соответственно (табл.). Наряду с интенсивным и характерным для структуры ПАН максимумом 010 на рентгенограмме наблюдается широкий дифракционный максимум при значении $2\theta \sim 25^\circ$, обусловленный рассеянием излучения наноразмерными ОКР2', среднее значение межплоскостного расстояния которых находится в пределах $3,34 \div 3,37 \text{ \AA}$.

Таблица

Среднее значение межплоскостного расстояния (d), размеров областей когерентного рассеяния (L), степени кристалличности (C) и параметра текстуры ПАН волокон

ПАН волокно, состав	Виды ОКР	Межплоскостное расстояние, d , \AA	Размеры ОКР L , нм	Количество компонент, %	Степень кристалличности, C , %	Параметр текстуры, Z , градус
1	ОКР1	5,282	11,8	58,0	75,7	3,75
	ОКР2	5,194	1,0	15,1		
	ОКР2'	3,411	1,1	26,9		
2	ОКР1	5,225	10,0	64,4	76,8	4,7
	ОКР2	5,225	1,5	9,3		
	ОКР2'	3,393	1,1	26,3		
3	ОКР1	5,297	12,7	62,9	83,0	4,8
	ОКР2	5,366	1,1	21,1		
	ОКР2'	3,413	1,5	16,0		
4	ОКР1	5,275	12,3	67,0	81,0	4,38
	ОКР2	5,350	1,3	11,5		
	ОКР2'	3,367	1,4	21,5		
5	ОКР1	5,297	14,4	54,4	79,0	4,35
	ОКР2	5,304	1,3	22,2		
	ОКР2'	3,337	1,3	23,4		
6	ОКР1	5,289	13,2	56,2	75,1	5,0
	ОКР2	5,235	0,9	26,5		
	ОКР2'	3,378	1,7	17,3		

Исследованные полиакрилонитрильные волокна (табл.) заметно отличаются средними значениями размеров ОКР1, текстурой, соотношением компонент и степенью кристалличности материала. Параметр $2Z$, равный значению телесного угла, в пределах которого относительно оси нити ориентированы $\sim 75\%$ областей когерентного рассеяния, находится в пределах $3,75 \div 5,0^\circ$, а значение L при $\varphi = 0^\circ$ от 10,0 до 14,4. Причем для всех волокон по мере увеличения угла ориентировки ОКР1 относительно оси нити φ от 0° до 5° средние размеры L уменьшаются практически линейно от $10 \div 15$ до $7 \div 11$ нм (рис. 1). Следует отметить, наибольшие средние размеры ОКР1 сформировались в материале волокон 5 и 6.

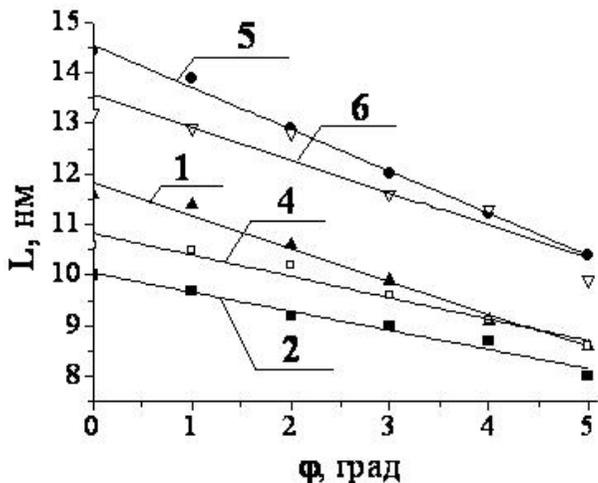


Рис. 1. Изменение средних размеров ОКР1 (L) полиакрилонитрильных волокон в зависимости от угла ориентировки относительно оси нити (φ)

Показано, что при определенных режимах низкотемпературной термомеханической обработки (термостабилизации) на начальной стадии (в течение первых 10÷20 мин) происходит существенное (на ~30 %) увеличение размеров ОКР1, ориентированных параллельно оси нити. При этом материал полиакрилонитрильной нити становится более текстурирован, параметр Z уменьшается на 12÷30 %. В процессе дальнейшей термостабилизации наблюдается диспергирование ОКР1, процесс сопровождается нарушением текстуры оставшейся части ПАН.

Рассмотрим результаты исследования тонкой структуры углеродных волокон, полученных при различных режимах термообработки. На рис. 2 приведены профили дифракционных максимумов 002, сформированные ОКР, ориентированными относительно оси нити под углом φ , равным 0÷9°. Интегральная ширина и асимметрия максимума 002 существенно зависят от условий термомеханической обработки и от угла φ ориентировки ОКР относительно оси нити. Размеры ОКР волокон L_{002} , полученных при температурах 2300÷2500 °С, находятся в пределах 2,5÷4,5 нм, причем L_{002} и d_{002} практически не зависят от угла φ ориентировки относительно оси нити. Так средняя величина L_{002} и межслоевое расстояние d_{002} углеродного волокна, полученного при 2500 °С, равны 4,6 и 0,3343 нм соответственно, рис. 3. Параметр текстуры материала этого волокна $Z = 7,4^\circ$.

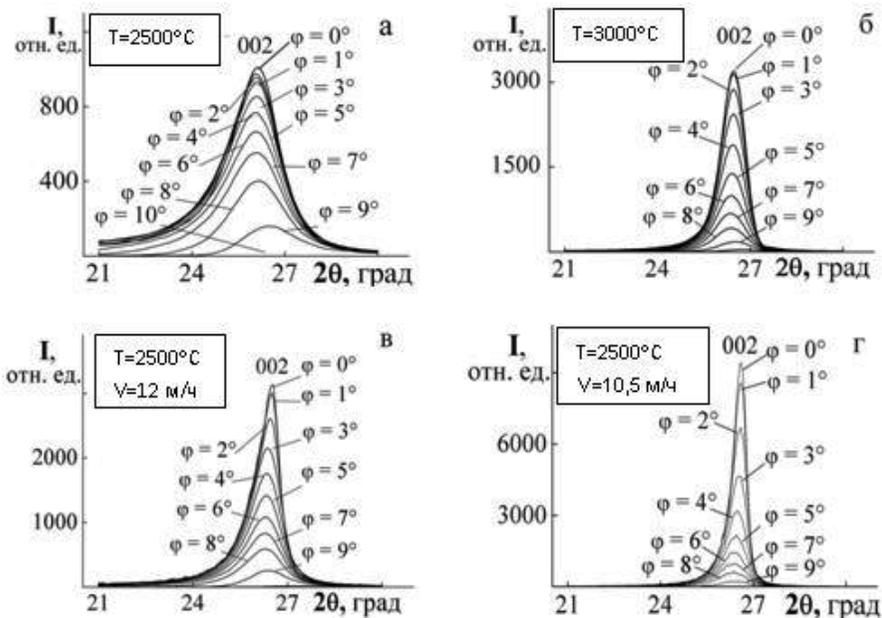


Рис. 2. Профили дифракционных максимумов 002, формируемых ОКР, ориентированными относительно оси углеродного волокна под углом φ от 0° до 10°

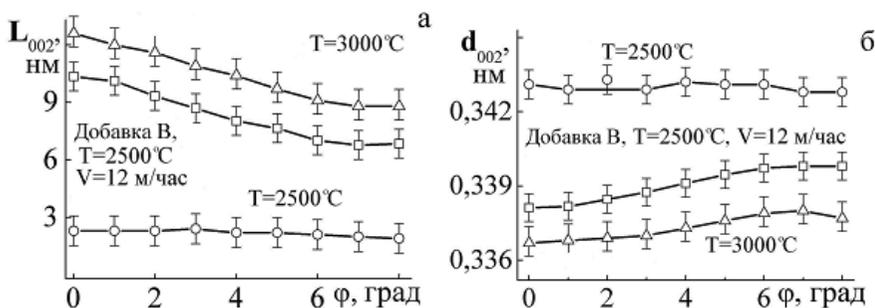


Рис. 3. Зависимость средних размеров L_{002} (а) и межплоскостного расстояния d_{002} (б) от угла ориентации φ ОКР относительно оси нити

Дополнительная термомеханическая обработка при $\sim 3000^\circ\text{C}$ существенно стимулирует направленную перекристаллизацию наноструктурированного углеродного материала. Среднее значение L_{002} ОКР, ориентированных параллельно оси нити, увеличивается в ~ 3 раза, до 12,5 нм. При этом, по мере увеличения угла ориентировки ОКР φ от 0° до 9° , наблюдается существенное, на $\sim 30\%$ уменьшение L_{002} , до 8,8 нм, в то же время межслоевое расстояние d_{002} увеличивается от 0,3367 до

0,3377 нм. После такой дополнительной термомеханической обработки параметр текстуры Z уменьшается почти в два раза, до $4,4^\circ$.

Добавка бора стимулирует структурные преобразования углеродного материала уже при сравнительно низких ($2500 \div 2650$ °С) температурах. Так средние размеры L_{002} ОКР волокон, полученных в присутствии бора при 2500 °С (скорость транспортирования жута 12 и $10,5$ м/ч) достигают $10,3$ и $19,7$ нм, а значение d_{002} равно $0,3381$ и $0,3355$ нм соответственно. При этом наблюдается существенная зависимость этих параметров от угла φ , рис. 3. Возрастает текстура материала, параметр Z уменьшается до $4,7$ и $3,5^\circ$ соответственно. При этом следует подчеркнуть, максимумы 002 асимметричные, что может быть обусловлено одновременным присутствием в волокне ОКР, заметно отличающихся по размерам и величине межслоевого расстояния.

Наиболее четко такая пространственная неоднородность материала наблюдается методом растровой электронной микроскопии на углеродных волокнах, полученных в присутствии добавки бора. Так на электронно-микроскопическом изображении углеродного волокна, прошедшего термомеханическую обработку при ~ 2500 °С, морфология сечения центральной и прилегающей к боковой поверхности областей филамента существенно отличаются. Периферийная (приповерхностная) часть углеродного волокна толщиной до 1 мкм имеет отчетливо выраженное пластинчатое строение (пакеты пластинок располагаются параллельно боковой поверхности нити). Размеры пластинок ~ 1 мкм в ширину, толщина пакета $0,1 \div 0,2$ мкм. По мере продвижения от поверхности к центру нити размеры таких пластинчатых образований постепенно уменьшаются до $\sim 0,05$ мкм. Наблюдаемый эффект обусловлен тем, что процесс рекристаллизации материала в периферийной области развивается более активно.

Таким образом, существенная полидисперсность наноструктурированного материала и зависимость межплоскостного расстояния от размеров ОКР обуславливают появление асимметрии наиболее интенсивного и характерного для структуры углеродных материалов дифракционного максимума 002 . Анализ таких профилей дифракционных максимумов позволяет оценить дисперсный (компонентный) состав наноструктурированного углеродного материала.

По литературным данным в углеродном материале может реализоваться ряд метастабильных состояний, которым соответствуют следующими значениями межслоевого расстояния: $d_{002}^1 = 0,336$, $d_{002}^2 = 0,340$, $d_{002}^3 = 0,3425$, $d_{002}^4 = 0,3440$ и $d_{002}^5 = 0,367$ нм. В связи с этим разделение экспериментально наблюдаемых асимметричных дифракционных максимумов проводили на минимальное число симметричных, соответствующих метастабильным состояниям из числа возможных пяти перечисленных выше (указывали значения d_{002} возможных компонент, программа рассчитывала и оптимизировала интенсивность, интегральную ширину и положение максимумов, что позволяло оценить количество материала, средние размеры и межплоскостное расстояние). Как показали вычисления, минимальное число таких выделенных симметричных максимумов, составляющих экспериментально наблюдаемый, как правило, оказывалось равным трем, рис. 4. При этом, как видно, компонентный состав ОКР материала зависит не только от условий термомеханической обработки углеродного волокна, но и от ориентировки ОКР относительно оси нити. Так при φ равном 0° в углеродном волокне, прошедшем обработку при 2500 °С, выявляются компоненты с $d_{002} = 0,34$ нм, $0,344$ нм и $0,363$ нм в количестве 26% , 47% и

27 % соответственно. После термообработки при ~ 3000 °С – 0,37 нм, 0,34 нм и 0,45 нм в количестве 27 %, 43 % и 30 %. В присутствии добавки бора (рис. 2г) компоненты с $d_{002} = 0,335$ нм, 0,338 нм и 0,34 нм в количестве 43 %, 25 % и 32 %. Средние размеры ОКР, имеющие значение $d_{002} = 0,335 \div 0,338$ нм, составляют $15 \div 20$ нм, $d_{002} = 0,34$ нм – порядка 7 нм и $d_{002} = 0,344$ нм – 3 нм. Наиболее дисперсная составляющая ($d_{002} \sim 0,36$ нм) имеет размеры $1 \div 2$ нм.

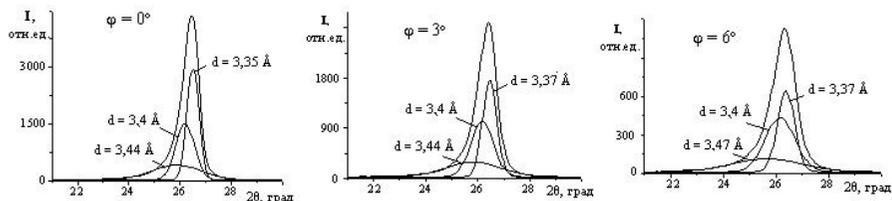


Рис. 4. Разделение профиля 002 углеродного волокна на составляющие компоненты. Термообработка при 2650 °С в присутствии небольшой добавки бора

Таким образом, данные о тонкой структуре полиакрилонитрильных нитей, изготовленных по существенно отличающимся технологиям, указывают на то, что закономерности формирования термостабилизированного и углеродного волокна на основе таких прекурсоров могут заметно отличаться. Гетерогенная структура углеродного волокна и выявленная зависимость компонентного состава материала от угла φ ориентировки ОКР относительно оси нити позволяют предположить, что процесс перехода углеродного материала в более равновесное состояние, по-видимому, развивается через ряд метастабильных состояний. Средние размеры ОКР энергетически наиболее предпочтительных компонент, существенно превышают таковые менее равновесных.

ВЛИЯНИЕ УСЛОВИЙ ТЕРМОБАРИЧЕСКОЙ ОБРАБОТКИ НАНОУГЛЕРОДА ПОД ВЫСОКИМ ДАВЛЕНИЕМ НА ОБРАЗОВАНИЕ И ТОНКУЮ СТРУКТУРУ СВЕРХТВЕРДОЙ ФАЗЫ

Урбанович В.С.¹, Куис Д.В.², Окатова Г.П.², Свидунович Н.А.²,
Ойченко В.М.³, Баран Л.В.⁴

¹ГО НПЦ НАН Беларуси по материаловедению, г. Минск, Беларусь;

²Белорусский государственный технологический университет,
г. Минск, Беларусь;

³ФГБУН Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе, РАН,
г. Санкт-Петербург, Россия;

⁴Белорусский государственный университет, г. Минск, Беларусь;
e-mail: urban@ifftp.bas-net.by

В течение нескольких последних лет авторами проведены работы в направлении поиска путей создания новых материалов на основе железа с использованием нанокремниевых компонентов [1]. Было показано, что в условиях спекания под высоким давлением (4÷5 ГПа), при температурах 950÷1200 °С в нанокремниевом композите на основе железа с добавками нанокремния образование сверхтвердой кремниевой фазы происходит не только из фуллеренов, но и из других, более дешевых нанодispersных кремниевых материалов – фуллеренсодержащей сажи, многостенных нанотрубок, фуллереновой черни. В результате было сделано предположение о ведущем влиянии на образование «сверхтвердой кремниевой фазы» в композитах Fe-Si дисперсности нанокремниевых компонентов и технологии спекания материала.

При исследовании полученных нанокремниевых композитов Fe-3÷10 масс. % Si на основе железа был установлен ряд характерных структурных особенностей и отличительных свойств сверхтвердой кремниевой фазы серого цвета.

Во-первых:

- все образцы содержат четыре модификации данной фазы:

1 – связующая серая фаза «основа», с микротвердостью до 78 ГПа, которая хорошо шлифуется и полируется;

2 – «камневидная» серая фаза со сглаженным рельефом и микротвердостью более 30 ГПа, без следов шлифования-полирования, отпечатки индентора почти не видны;

3 – серая фаза с рельефом «зигзаг», «волнистым» без следов шлифования-полирования с микротвердостью до 80÷89 ГПа, отпечатки индентора почти не видны;

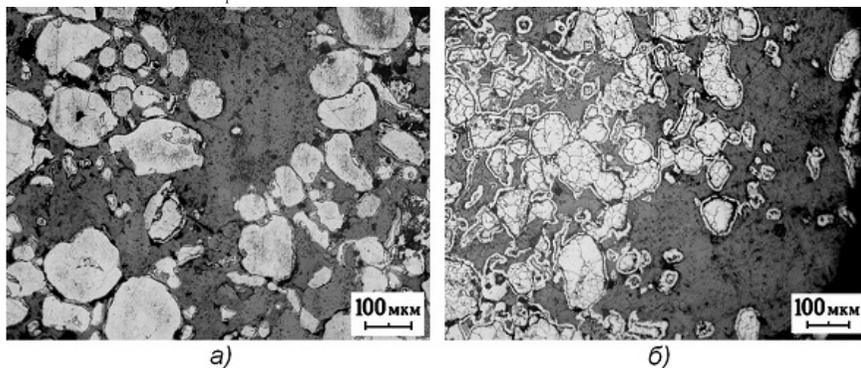
4 – «гладкая темно-серая фаза» с огранкой или округлая, с микротвердостью до 36÷64 ГПа, которая хорошо шлифуется и полируется;

- при измерении микротвердости кремниевой серой фазы имеется ряд трудностей: многие отпечатки индентора не обнаруживаются, слабо видны, имеют сколы и микротрещины; в других случаях вместо обычных прямоугольных отпечатков видны изображения «светящихся оптических крестов», либо тонко очерченных перекрестий «+» на месте диагоналей, что свидетельствует о высокой упругости материала. Контуров отпечатков нет, так как это следы восстановившихся отпечатков индентора – без рельефа, или с очень слабо выраженным рельефом, поэтому они и не видны. По размерам таких крестообразных изображений отпечатков часто и определялась величина микротвердости. На части замеров были получены очень высокие значения до 98 ГПа.

Такое поведение согласуется с данными [2] об абсолютной хрупкости материалов, которые в силу особенностей химической связи и сложности кристаллической структуры не претерпевают пластической деформации ни в какой форме даже при напряжениях, близких к теоретической прочности на отрыв. К материалам этой категории относятся вещества с прочной ковалентной связью: алмаз, бор, многие карбиды, кремний, германий и др.

Во-вторых:

- анализ микроструктуры всех образцов, спеченных с различными добавками нанодисперсного углерода и различных режимах, показал, что главной особенностью серой фазы «основа», выполняющей роль связующей, является плотное заполнение ею пространства между частицами железа, как если бы она находилась при спекании в жидком состоянии. Это иллюстрируется рис. 1, на котором представлена микроструктура образца композита Fe-10 масс. % С, спеченного из шихты с добавкой фуллереновой сажи (C_{fc}).



а) центральная часть образца;

б) край образца, царапает стекло, $\times 100$

Рис. 1. Морфология серой фазы «основа» в образце нанокompозита – 90 % Fe-10 % масс. C_{fc}

На основании анализа полученных результатов было сделано предположение, что в наших условиях консолидации нанокристаллического углерода под высоким давлением появление жидкой фазы может быть обусловлено смещением границ раздела графит-жидкость-пар-алмаз на фазовой диаграмме углерода в область более низких давлений и температур, поскольку известно, что при увеличении дисперсности кристаллитов происходит снижение температуры фазового превращения [3].

В результате полученных структурных данных и известных закономерностей нами была предложена идея создания нового композита C-Fe с преобладанием сверхтвердой углеродной фазы на основе наноуглерода и обратным соотношением компонентов железа и углерода.

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Для получения сверхтвердого композита на основе наноуглерода использовался высокоэнергетический метод консолидации порошковых материалов – спекание под

высоким давлением, позволяющий сохранить наноструктуру исходных компонентов и обеспечить высокую плотность.

В качестве исходных использовались нанопорошок экстрагированной фуллереновой сажи ($C_{эфс}$) и микропорошок карбонильного железа с размером частиц $5\div 100$ мкм в соотношении 90 масс. % $C_{эфс}$:10 масс. % Fe.

В качестве наноуглеродного компонента использовалась экстрагированная фуллереновая сажа ($C_{эфс}$) после практически исчерпывающей экстракции фуллеренов из продукта электродугового испарения графита (ФТИ им. А.Ф. Иоффе РАН). СЭМ-изображение и дифрактограмма нанопорошка, типичная для аморфного углерода с содержанием графита, представлены на рис. 2.

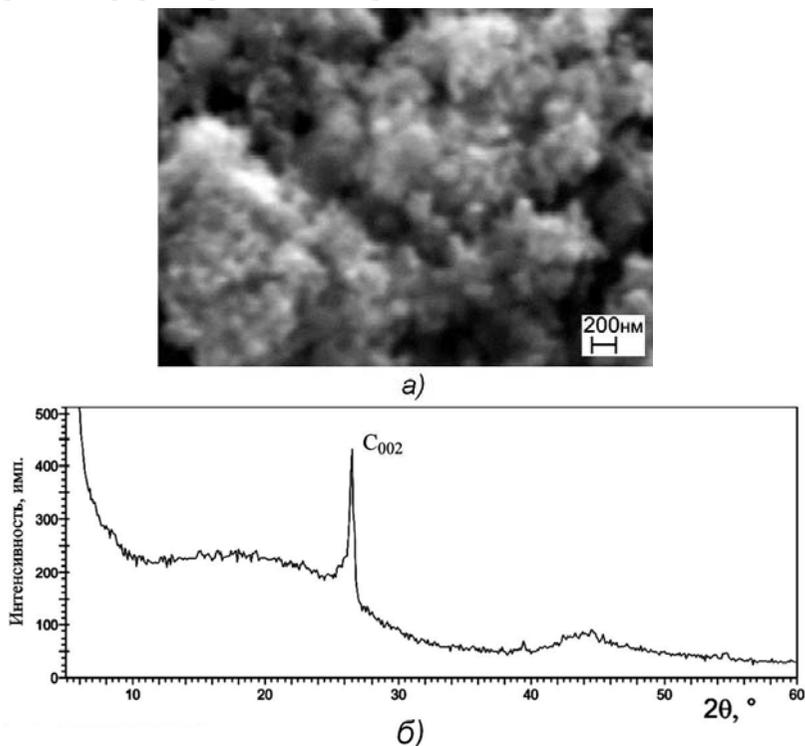


Рис. 2. СЭМ-изображение порошка экстрагированной фуллереновой сажи, $\times 60\,000$ (а) и дифрактограмма с общим размытием и пиком графита C_{002} (б)

Прессованные заготовки в виде дисков диаметром 11 мм и высотой 5 мм спекали при давлении 4 ГПа и температурах $1100\div 1500$ °С в устройстве высокого давления типа наковальни с углублениями со ступенчатой рабочей поверхностью [4]. Задание и контроль параметров процесса спекания производились с помощью контроллера спекания КС-5 [5].

Режимы спекания образцов нанокompозита, их плотность и максимальная микротвердость сверхтвердой углеродной фазы приведены в табл. 1.

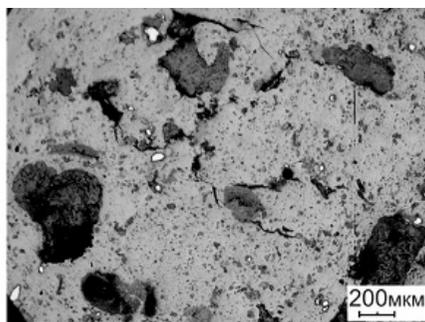
Режимы спекания нанокompозита
90 масс. % C_{эфс}-10 масс. % Fe, его плотность и максимальные
значения микротвердости сверхтвердой углеродной фазы

Номер образца	Температура спекания, °С/К	Время спекания, с	Плотность, г/см ³	Микротвердость (нагрузка), ГПа, вид рельефа серой фазы
Эфс-15	1200/1473	120	2,14	31,5 (1 Н), «зигзаг»
Эфс-16	1500/1773	120	2,18	81,1 (0,5 Н), «зигзаг»
Эфс-17	1500/1773	43	2,18	107 (5 Н), «зигзаг крапчатый»
Эфс-18	1500/1773	30	2,15	26,8 (0,25 Н) «зигзаг»

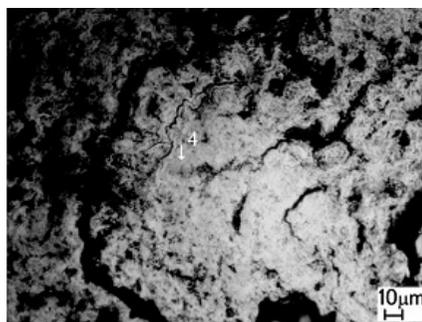
Полученные образцы нанокompозита исследовались методами световой (СМ) и сканирующей электронной микроскопии (СЭМ), рентгеновской дифракции, микроанализом рентгеновского спектра EDX, измерения микротвердости.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

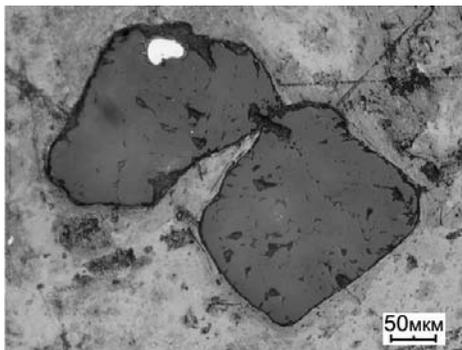
Анализ микроструктуры спеченных образцов нанокompозита С-10 % Fe по данным СМ показал, что она представляет собой сплошную сверхтвердую углеродную фазу серого цвета, содержащую ряд ее модификаций различных оттенков и морфологии (рис. 3а). При этом в спеченных образцах нанокompозита отсутствует зеренная структура, что характерно для аморфного состояния. Полученный высокотвердый углеродный нанокompозит является суперлегким – его удельный вес находится в пределах 2,14÷2,18 г/см³.



а)



б)



б)

а) общий вид, $\times 50$;

б) частица серой фазы с рельефом «зигзаг крапчатый», $H_c \sim 107$ ГПа, отпечаток вида + по стрелке 4, $\times 1000$;

в) частицы «гладкой темно-серой» фазы, $\times 200$

Рис. 3. Микроструктура образца из шихты состава 90 масс. % $C_{эфс}$ - 10 масс. % Fe

Микроструктура образцов нанокompозита C-10 % Fe состоит из серой фазы трех модификаций:

1 – серая фаза «основа» в подавляющем количестве (рис. 3а), находится при спекании в квазижидком состоянии, микротвердость до 21,6 ГПа;

2 – включения сверхтвердых частиц – рельефы «зигзаг» и «зигзаг крапчатый», без следов шлифования, полирования, с различной морфологией поверхности и микротвердостью до 107 ГПа (рис. 3б);

3 – «гладкая темно-серая» фаза с огранкой или округлая, с микротвердостью до 36 ГПа. Встречаются также выделения белого цвета (до $2 \div 3$ %) – это частицы на основе Fe с высокой для Fe микротвердостью – $9,2 \div 10,8$ ГПа.

Исследованием нанокompозита C-10 % Fe в СЭМ установлен ряд характерных структурных особенностей и отличительных свойств серой фазы:

- поверхность сверхтвердых частиц с рельефами «зигзаг», «крапчатый», «зигзаг крапчатый» оказалась составленной из сросшихся в разной степени «шаровидных» частиц разной морфологии и размеров (рис. 4б) в зависимости от температуры и времени спекания; при низком разрешении светового микроскопа такой рельеф и создает характерные «зигзаги» и «крапчатость» (рис. 4а);

- в публикации [6] приведены модели стеклоуглерода, состоящие из графитоподобных sp^2 -фрагментов и из фуллереноподобных sp^2 -фрагментов, которые очень похожи на вид поверхности с рельефом «зигзаг крапчатый» частиц серой фазы. Согласно одной из моделей стеклоуглерод имеет глобулярную структуру (рис. 4в). Термин «глобулярная» вполне характеризует структуру поверхности частиц, с рельефом, названным нами «зигзаг крапчатый» (рис. 4а), а при исследовании в сканирующем электронном микроскопе – «шаровидным» (рис. 4б), что и позволяет его заменить на термин «глобулярный»;

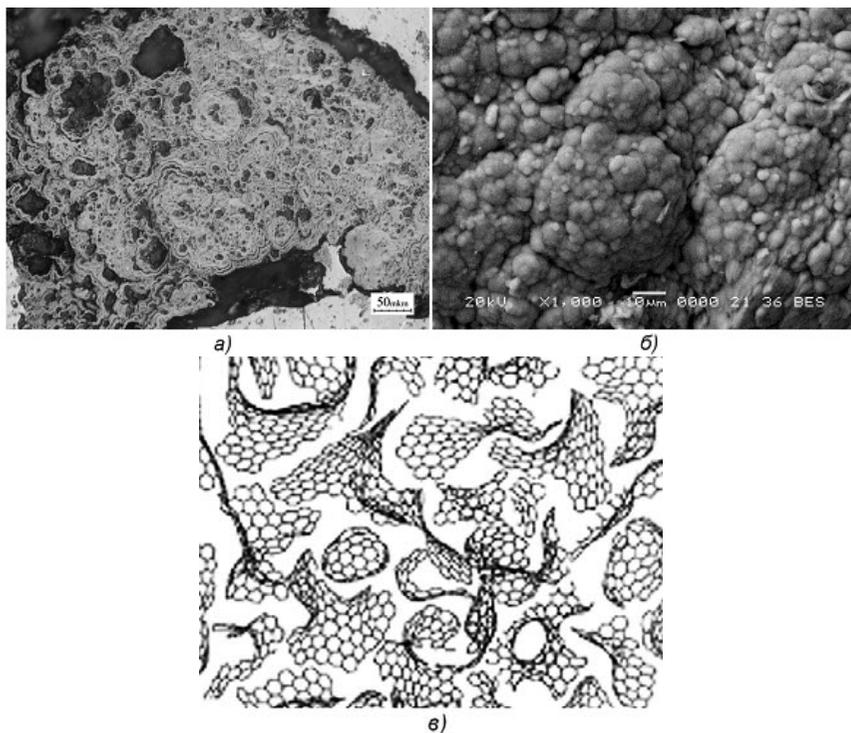
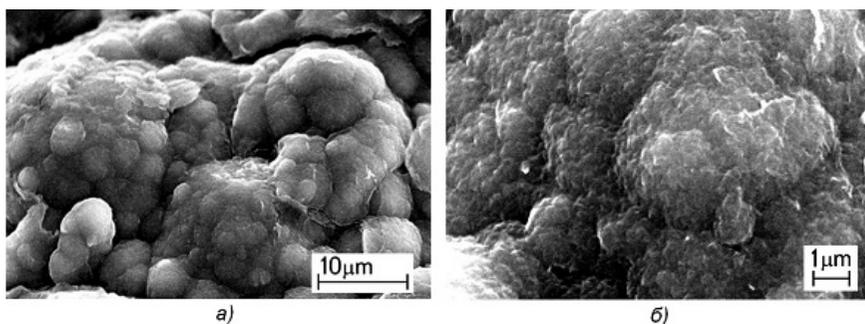


Рис. 4. Фрактограмма частицы серой фазы с рельефом «зигзаг, крапчатый» в световом (а) и сканирующем электронном (б) микроскопах образца Эфс-17. Модель стеклоглериода (в) [6]

- каждая из «глобул» (рис. 5а) с повышением разрешения оказывается в свою очередь состоящим из более мелких «глобул», спаянных между собой, с образованием прочной «малиновидной» структуры (рис. 5б); элементный микрорентгеноспектральный анализ показал, что сверхтвердые частицы с «глобулярным» рельефом состоят из углерода – С (рис. 5в);



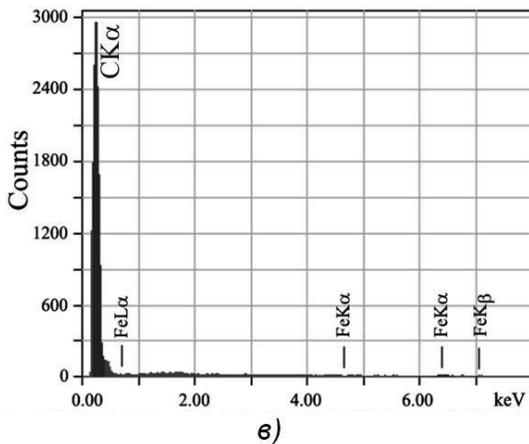
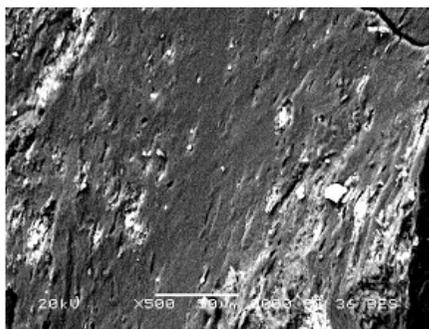


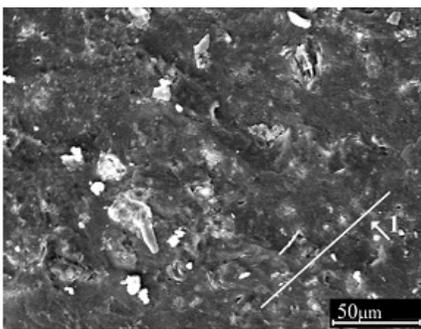
Рис. 5. Поверхность супертвердой частицы с «глобулярным» рельефом в изломе образца Эфс-18, $\times 5000$ (а); СЭМ, $\times 40000$ (б); результаты EDX анализа (в) с площади изображения (а)

- вид связующей серой фазы «основа» в изломе (СЭМ) почти гладкий (рис. 6а), характерный для стеклообразного полностью аморфного, не кристаллического углерода, дифракция рентгеновских лучей которого показывает только «аморфное гало» [7]; это согласуется также с тем, что поверхность разрушения аморфных материалов при растяжении гладкая [2];

- серая фаза «основа» – состоит из углерода с включениями Fe от 1,8 до 7÷10 масс. % (рис. 6в), что близко к заложенному в шихту количеству – 10 % Fe, распределено Fe достаточно равномерно в виде дисперсных частиц различного размера (рис. 6б);



а)



б)

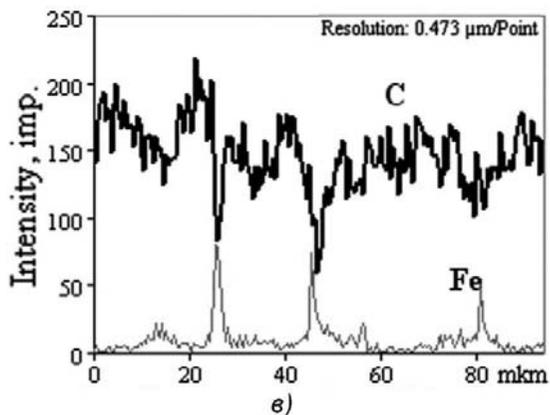
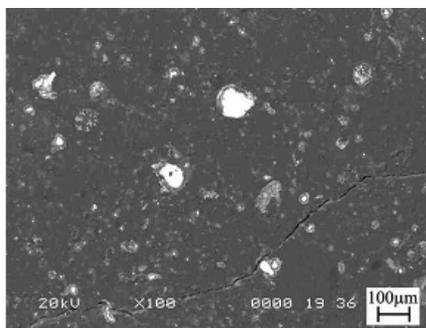
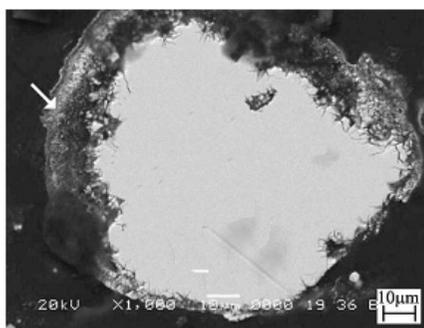


Рис. 6. Поверхность серой фазы «основа» (СЭМ) в изломах образцов Эфс-17, $\times 500$ (а); Эфс-18 (б), $\times 1000$ (б) и результаты EDX анализа (в) при сканировании по линии изображения (б) по стрелке 1

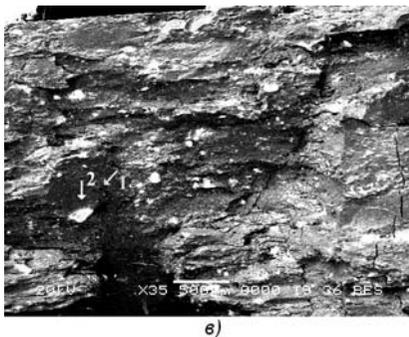
- анализ строения частиц белого цвета на основе Fe показывает, что частицы железного порошка являются катализаторами зарождения сверхтвёрдой фазы: это убедительно иллюстрируется их микроструктурой – серая фаза покрывает их (рис. 7а, б по стрелке), образуя твёрдый каркас; в продольном изломе обнаружено, что частицы Fe располагаются в центре больших частиц сверхтвёрдой фазы (рис. 7в, по стрелкам 1, 2).



а)



б)



в)

Рис. 7. Микроструктура серой фазы «основа» с включениями частиц на основе Fe образцов Эфс-18 (а, б) и Эфс-16 (в), СЭМ: а), б) поперечный микрошлиф; в) продольный излом, стрелкой 1 указана сверхтвердая углеродная фаза, внутри которой находится частица железа – стрелка 2

Анализ результатов рентгенодифрактометрического исследования нанокompозита С-10 % Fe с преобладанием наноуглеродной фазы показал следующее:

- как было нами ранее установлено [1] на дифрактограмме нанокompозита Fe-10 % С на основе железа в интервале углов $2\theta = 22\div 32^\circ$ имеется характерное «гало» (рис. 8а, кривая 4, по стрелке), которое является признаком наличия сверхупругих и твердых углеродных частиц [8]. В этом композите «гало» было небольшой интенсивности;

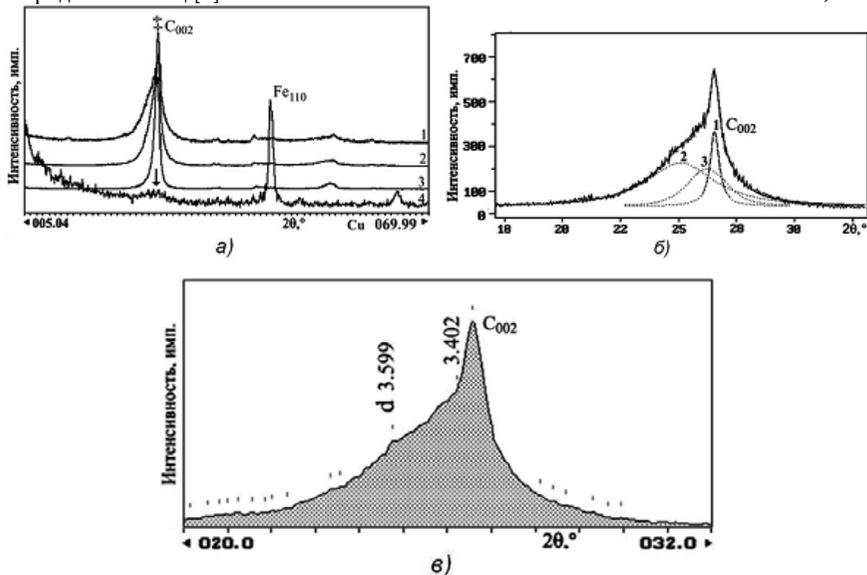


Рис. 8. Дифрактограммы нанокompозитов: а) совмещенное изображение для образцов Эфс-15–17 (спектры 1, 2, 3) нанокompозита С-10 % Fe, спектр образца Ф7 нанокompозита Fe-10 % С (спектр 4); б), в) дифрактограммы образца Эфс-15; б) разложением профиля на синглеты 1, 2, 3

- на дифрактограммах образцов нанокompозита C-10 % Fe на углеродной основе, состоящего на ~90 % из сверхтвердой углеродной серой фазы в интервале углов $2\theta \approx 18 \div 32^\circ$ имеются самые интенсивные размытые линии спектров сложного профиля с сильной асимметрией со стороны больших углов (рис. 8а, б); с ними по положению совпадает характерной для рентгеноаморфных, сверхупругих и твердых углеродных частиц «галло» нанокompозита Fe-10 % C (рис. 8а, спектр 4, по стрелке);

- разложение сложного дифракционного профиля нанокompозита C-10 % Fe на отдельные линии-синглеты показало, что в интервале углов $2\theta \approx 19 \div 31^\circ$ этот профиль содержит несколько наложенных рентгеновских линий с широкими, размытыми пиками – «аморфными галло» (рис. 8б, линии 2, 3); следовательно, структура наших углеродных образцов по этому критерию является рентгеноаморфной; широкие размытые пики (рис. 8) с центрами тяжести, располагающимися в интервале (рис. 8в), соответствующем межплоскостным расстояниям $d = 3,4 \div 3,6 \text{ \AA}$, указанным авторами [8] характерны для сверхупругих и твердых углеродных частиц;

- расчет параметров тонкой структуры, проведенный по положению и полуширине линий-синглетов образцов Эфс-15–18 с применением программы [8] показал, что размер кристаллитов практически углеродного нанокompозита находится в пределах $1,4 \div 16,3 \text{ нм}$;

- согласно [10, 11] фаза с размерами кристаллитов $1,3 \div 2,0 \text{ нм}$ является аморфной; такое строение имеет сверхтвердая серая фаза «основа» со стеклообразным рельефом (рис. 6а) в образцах Эфс-15, Эфс-17, Эфс-18. Некоторое исключение составляет образец Эфс-16, полученный при $T = 1500 \text{ }^\circ\text{C}$, 120 с – с меньшим размытием линий (рис. 8а, спектр 3) и размером кристаллитов 11,8; 2,6 и 6,8 нм, у него и микротвердость серой фазы «основа» соответственно пониженная, что, по-видимому, является следствием завышенного времени спекания;

- фаза с размером кристаллитов $2,5 \div 14,5 \text{ нм}$ является нанокристаллической, она представлена сверхтвердыми частицами с глобулярным рельефом в образцах Эфс-15–18 (рис. 5б);

- линия-синглет 1 (рис. 8б), приходится на основной пик (002) графита, идентифицируемого при фазовом анализе несколькими карточками картотеки JCPDS [12]; однако в микроструктуре образцов нанодисперсного композита $C_{\text{эфс}}-10 \text{ \% Fe}$ нет признаков присутствия графита, который наблюдался в модельных образцах с графитом, полученных в нашей работе [1];

- единственным признаком присутствия графитоподобного состояния, типа приведенных в [5] «наноцветов» (nano-flowers) – графитоподобных «чешуек», могут быть выявленные в образце Эфс-15 (СЭМ) отдельные частицы с очень похожим на структуру «наноцветов» состоянием.

Полученные результаты представляют интерес в связи с публикацией учеными из Геофизической Лаборатории Карнеги (США) о новой аллотропной форме супертвердого углерода – аморфном алмазе [13], имеющем потенциальное преимущество перед обычным алмазом – его твердость является изотропной – то есть одинаковой во всех направлениях. Твердость же обычного алмаза зависит от направления в кристаллической решетке.

ВЫВОДЫ

Методом термобарической обработки не содержащей фуллеренов экстрагированной фуллереновой сажи (после практически исчерпывающей экстракции фуллеренов) с добавлением 10 % железа под высоким давлением получен высокопрочный углеродный аморфно-нанокристаллический композит с дисперсностью нанокристаллитов $2,5 \div 14,5$ нм в аморфной матрице, с микротвердостью включений сверхтвердой фазы до 107 ГПа, фазы «основа» – до 21,6 ГПа и плотностью $2,14 \div 2,18$ г/см³.

ЛИТЕРАТУРА

1. **Окатова Г.П., Свидинович Н.А., Куис Д.В. и др.** // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 2010. Т. 53. Вып. 10. С. 90–99.
2. Разрушение. Т. 7. Разрушение неметаллов и композитных материалов. Ч. 1. Неорганические материалы (стекла, горные породы, композиты, керамика, лед): Пер с англ. / Под ред. Г. Либовиц. М.: Мир. 1976. С. 137–142.
3. **Морохов И.Д., Трусов Л.И., Лаповок В.Н.** Физические явления в ультрадисперсных средах. М.: Энергоатомиздат. 1984. 224 с.
4. **Мазуренко А.М., Урбанович В.С., Кучинский В.М.** // Вести АНБ. Сер. физ.-техн. наук. 1994. № 1. С. 42–45.
5. **Урбанович В.С., Шкатуло Г.Г.** // Порошковая металлургия. 2003. № 1/2. С. 21–27.
6. **Беленков Е.А., Ивановская В.В., Ивановский А.Л.** Гибридные наноалмазы и родственные углеродные материалы. Компьютерное моделирование. Научн. изд. УрО РАН. 2008. 165 с.
7. SPI Supplies® Brand Vitreous Carbon Products – Glassy Carbon [Электронный ресурс]. USA, West Chester (<http://www.2spi.com/catalog/mounts/vitreous.php>).
8. **Черногорова О.П., Дроздова Е.И., Блинов В.М., Бульенков Н.А.** // Российские нанотехнологии. 2008. Т. 3. № 5–6. С. 150–157.
9. **Протасова Н.А.** Рентгенодифрактометрическое исследование тонкой структуры монокристаллических лопаток из никелевых сплавов. Дис. ... к.т.н. Москва: ВИАМ. 1993.
10. **Гусев А.И.** // Успехи физических наук. 1998. Т. 168. № 1. С. 65–82.
11. **Григорянц А.И., Сафонов А.Н.** Методы поверхностной лазерной обработки. Кн. 3. М.: Высшая школа. 1987. 191 с.
12. International Center for Diffraction Data (ICDD). Powder Diffraction File PDF-2. Release 2002, sets 1–52 plus 65 plus 70–89 (База данных порошковой дифракции PDF-2 Международного центра дифракционных данных. Выпуск 2002 г., наборы данных 1–52, 65, 70–89; <http://www.icdd.com/translation/rus/overview.htm>).
13. Carnegie Institution for Science. News. New form of superhard carbon observed [Электронный ресурс]. USA, Washington. 11.10.2011 (<http://www.carnegiescience.edu>).

КОМБИНИРОВАННЫЕ УГЛЕРОДНЫЕ НИТИ С ПРИМЕНЕНИЕМ ФУЛЛЕРЕНОВ И ДЛИННОМЕРНЫХ НАНОТРУБОК

**Урванов С.А.¹, Хасков М.А.¹, Альшевский Ю.Л.¹, Караева А.Р.¹,
Мордкович В.З.¹, Черненко Д.Н.², Черненко Н.М.², Бейлина Н.Ю.²**

¹ФГБНУ «Технологический институт сверхтвёрдых и новых углеродных
материалов», г. Троицк, Россия;

²ОАО «НИИГрафит», г. Москва, Россия,

e-mail: karaevaar@tisnum.ru

Известны различные технологические приемы для улучшения механических свойств углеродных волокон и композитов на их основе. Среди рассматриваемых в литературе приемов видное место занимает выращивание на поверхности углеродного волокна углеродных нанотрубок или нановолокон. Такая модификация поверхности приводит к изменению свойств, например, существенно улучшается межфазный контакт на границе матрица – волокно в композите [1], повышаются механические свойства получаемого волокна [2, 3], существенно возрастает гидрофобность волокна [4] и т.д. Однако, в зависимости от условий нанесения наноструктур на поверхность волокна, некоторые исследователи [4, 5] отмечают ухудшение его механических свойств. Например, значительное влияние оказывает температура газофазного осаждения, наличие на поверхности аппрета и др. Проведенный анализ литературных источников по улучшению механических свойств углеродных волокон и композитов на их основе показал перспективность получения комбинированных высокопрочных и высокомодульных углеродных нитей с применением фуллеренов и длинномерных углеродных нанотрубок.

Целью данной работы является исследование возможности и условий получения комбинированных углеродных нитей с применением фуллеренов и длинномерных углеродных нанотрубок и получение на их основе углеродных композиционных материалов с повышенными физико-механическими характеристиками.

В экспериментальных исследованиях использовали неаппретированные углеродные нити на основе ПАН-волокон различной марки: высокопрочное углеродное волокно РОВИЛЮН-5 и высокомодульное углеродное волокно УКН-5000. В таблице представлены характеристики углеродных волокон. На образцах этих углеродных волокон (УВ) была проведена серия экспериментальных работ по способам обработки их поверхности, по нанесению фуллеренов на их поверхность, по выращиванию углеродных нанотрубок на УВ.

Таблица

Характеристики образцов углеродных нитей

Характеристики образцов*	РОВИЛОН-5	УКН-5000
Диаметр, мкм	5,4	6,7
Прочность, МПа	5076,0	2691,5
Модуль упругости, ГПа	268,8	340,7
Удлинение на филаменте, %	1,91	0,8
Разрывная нагрузка на нить, кг	24	18,46
Удлинение нити, %	0,78	0,59
Плотность, г/см ³	1,74	1,69
Линейная плотность, текс	610,0	580,0
Содержание аппрета ПВС, %	нет	нет

Примечание: * Паспортные данные образцов.

Поверхность углеродных волокон предварительно обрабатывали либо путем паро-щелочной активации 15÷30-% раствором гидроксида калия с последующим отжигом, либо путем ионно-плазменной обработки в присутствии кислорода и меди. Наночастицы катализатора осаждали на поверхность углеродных волокон методом пропитки из спиртовых растворов солей уксусной кислоты или методом магнетронного напыления. В качестве активных наночастиц катализатора были выбраны металлы VIII группы таблицы Д.И. Менделеева – железо и кобальт.

На поверхность углеродных волокон наносили фуллерен с содержанием C₆₀ не менее 99,98 % масс., синтезированный в ИМХ РАН. Для равномерного распределения фуллеренов в объеме образца их предварительно растворяли в органическом растворителе, диспергировали ультразвуковой обработкой и наносили на углеродный образец. Нанесение фуллеренов осуществляли методом пропитки углеродного волокна раствором фуллеренов в органическом растворителе при температуре 0 °С без доступа воздуха. В качестве органического растворителя был выбран толуол, поскольку он хорошо растворяет C₆₀.

Углеродные нанотрубки выращивали методом CVD в горизонтальном реакторе проточного типа в интервале температур 600÷1150 °С на поверхности волокна, предварительно покрытого наночастицами катализатора в количестве от 1 до 10 масс. % в потоке водорода. В качестве прекурсора углерода использовали 0,5÷1,0 % раствор тиофена в углеродсодержащем неароматическом растворителе.

Проведенные эксперименты позволили выбрать условия обработки волокон, метод нанесения наночастиц катализатора и фуллеренов на УВ, условия фотополимеризации фуллеренов и синтеза углеродных нанотрубок, получить лабораторные образцы комбинированных углеродных наноструктур и исследовать их различными методами. В частности, морфологию и структурные характеристики полученных образцов исследовали с помощью электронной микроскопии – методом сканирующей электронной микроскопии (SEM). Испытания прочностных и упруго-деформированных свойств образцов проводили на универсальной машине Z010 Zwick/Roell в соответствии с ГОСТ 28008, длина рабочей части образца составляла 10 мм.

Методом сканирующей электронной микроскопии были проведены исследования как исходных, так и обработанных фуллеренами и нанотрубками образцов углеродных нитей. Исследование производили на приборе JEOL JSM-7600F с ускоряющим напряжением 15 кВ (разрешение до 1 нм), с термополевой эмиссией. Микрофотографии, полученные методом SEM, позволили судить о морфологии поверхности углеродных нитей, которая меняется в зависимости от условий обработки и синтеза, оценить толщину и длину синтезированных нанотрубок, плотность покрытия ими углеродной нити и т.п. На рис. 1 приведены результаты выращивания углеродных нанотрубок на углеродных волокнах.

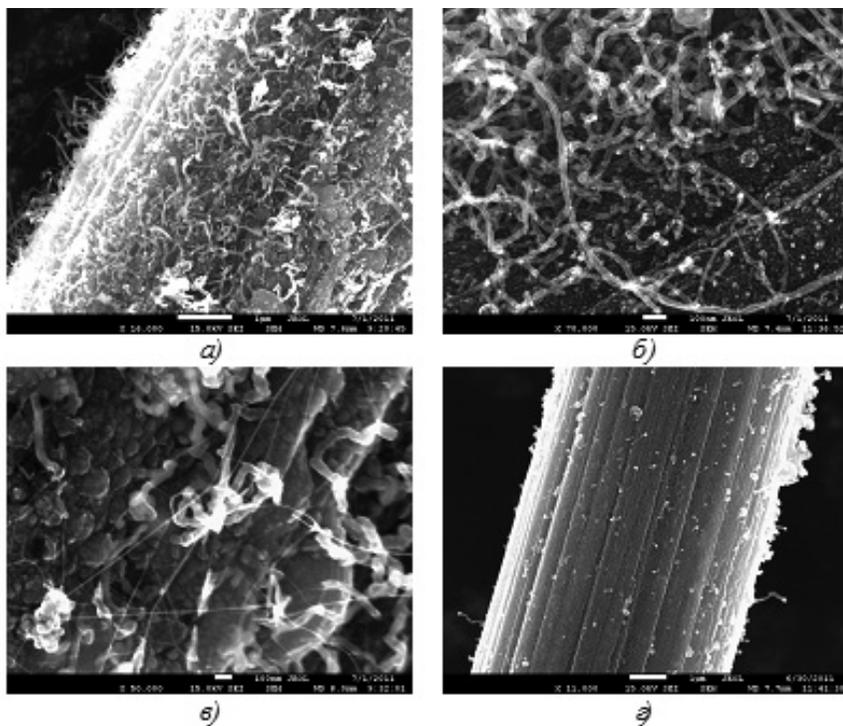


Рис. 1. Морфология углеродных нанотрубок, выращенных на углеродных волокнах в различных условиях:
 а)–в) катализатор Cu-Fe , 1000 °С; г) катализатор Fe (после пропитки), 650 °С

Для исследования влияния УНТ на армирующие свойства УВ были изготовлены образцы углепластика на основе углеродных комбинированных нитей. Композиционные материалы получали на основе эпоксидной смолы методом холодного отверждения. На рис. 2 показаны данные электронной микроскопии поверхности среза образца углепластика из комбинированных углеродных нитей с применением нанотрубок после разрушения.

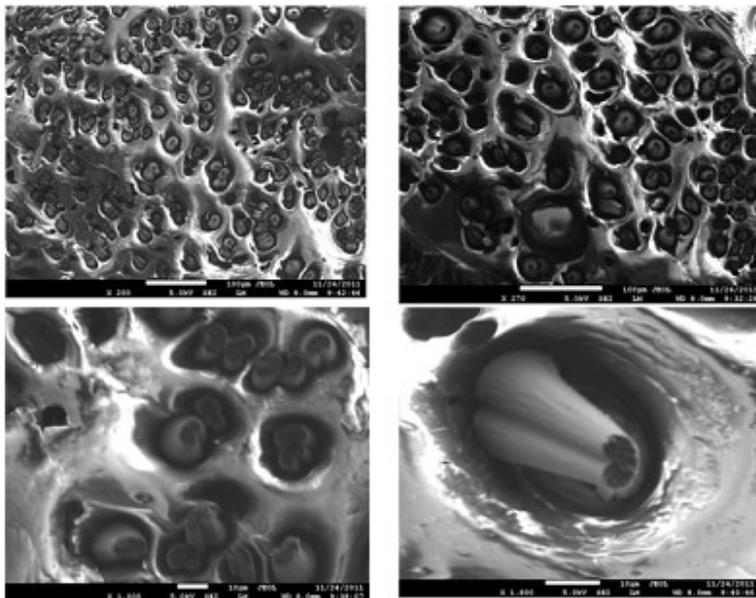


Рис. 2. Микрофотография SEM структуры поверхности среза образца углепластика из комбинированных углеродных нитей с применением нанотрубок после разрушения

При анализе данных о характере разрушения композита, было сделано предположение, что в углепластике с комбинированными нитями волокна рвутся во время или практически сразу после разрушения матрицы, при этом они не «выскальзывают» из матрицы, а вытягиваются на линии разрыва и рвутся. Концы нитей имеют форму, близкую к усеченному конусу. На основании этих данных и сравнении с углепластиковыми исходными нитями, для которых характерно «выскальзывание» из матрицы при разрушении, можно сделать вывод, что данный факт свидетельствует о повышении прочности адгезионной связи между матрицей и армирующим наполнителем для комбинированных нитей.

Анализ результатов испытаний образцов углеродных нитей комбинированных с фуллеренами показал повышение прочности на монофиламенте в сравнении с исходными волокнами в отдельных случаях до 40 %. Значение модуля упругости волокна остаётся неизменным. Прочность углепластика на основе углеродной нити РОВИЛОН-5, комбинированной с фуллеренами почти в два раза выше, чем для углепластика с исходным УВ.

Полученные комбинированные нити с углеродными наноструктурами имеют повышенные физико-механические характеристики в сравнении с исходными УВ, что позволит получать на их основе углепластики и углеродные композиционные материалы с улучшенными свойствами.

Работа проводилась при финансовой поддержке Министерства образования и науки Российской Федерации ГК № 16.513.11.3085 и ГК № 16.552.11.7014.

ЛИТЕРАТУРА

1. **Karab K.K., Rahamanb A., Agnihotria P., Sathiyamoorthyc D.** // Fullerenes, Nanotubes and Carbon Nanostructures. 2009. V. 17. P. 209–229.
2. **Naito K., Yang J.-M., Tanaka Y., Kagawa Y.** // Appl. Phys. Let. 2008. V. 92. P. 231912.
3. **Zhu S., Su C.-H., Lehoczky S.L., Muntele I.** // Diam. Rel. Mat. 2003. V. 12. P. 1825–1828.
4. **Qian H., Bismarck A., Greenhalgh E.S., Kalinka G., Shaffer M.S.P.** // Chem. Mater. 2008. V. 20. P. 1862–1869.
5. **Zhang Q., Liu J., Sager R., Dai L., Baur J.** // Composites Science and Technology. 2009. V. 69. P. 594–601.

ПОЛУЧЕНИЕ БЕСКАРКАСНЫХ ДЛИННЫХ ЗАМКНУТЫХ ЦИЛИНДРОВ, ОБРАЗОВАННЫХ ПРИ РОСТЕ ПЛЕНОК, СОСТОЯЩИХ ИЗ МНОГОСЛОЙНЫХ И ОДНОСЛОЙНЫХ УГЛЕРОДНЫХ НАНОТРУБОК

Урванов С.А., Бланк В.Д., Альшевский Ю.Л., Казённов Н.В., Батов Д.В.,
Кульницкий Б.А., Иванов Л.А.

ФГБНУ «Технологический институт сверхтвёрдых
и новых углеродных материалов», г. Троицк, Россия,
e-mail: sychusa@yandex.ru

Известные способы получения пленок на основе углеродных нанотрубок связаны с необходимостью наличия подложек либо каркасов. В настоящее время нет данных по бескаркасному выращиванию пленок криволинейной формы.

В данной работе методом каталитического химического осаждения из газовой фазы получены цилиндрические пленочные образования из переплетенных углеродных нанотрубок без использования каркаса.

Пленки выращивали в установке с вертикальным расположением реактора, в атмосфере водорода, с использованием трехкомпонентной смеси, состоящей из этанола, ферроцена и тиофена.

Морфология и структура пленок исследована методами сканирующей электронной и просвечивающей электронной микроскопией на приборах: JEOL JSM-7600F с ускоряющим напряжением 15 кВ (разрешение до 1 нм) и JEM-2010 с ускоряющим напряжением 200 кВ (разрешение по линиям 0,14 нм).

На рис. 1 приведена структура пленки, представляющая собой хаотичное переплетение длинномерных углеродных нанотрубок.

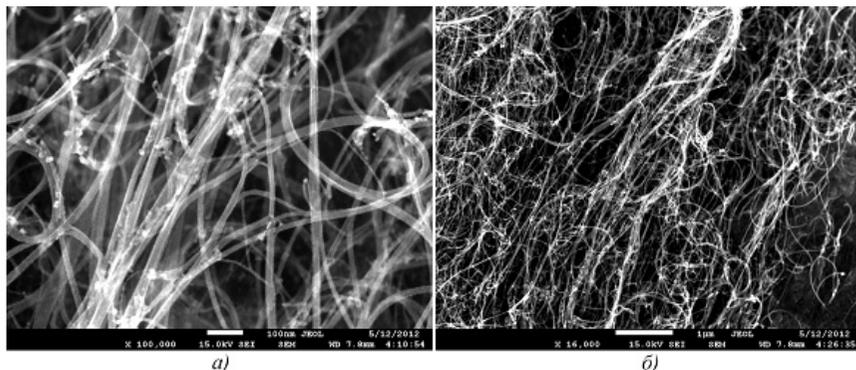
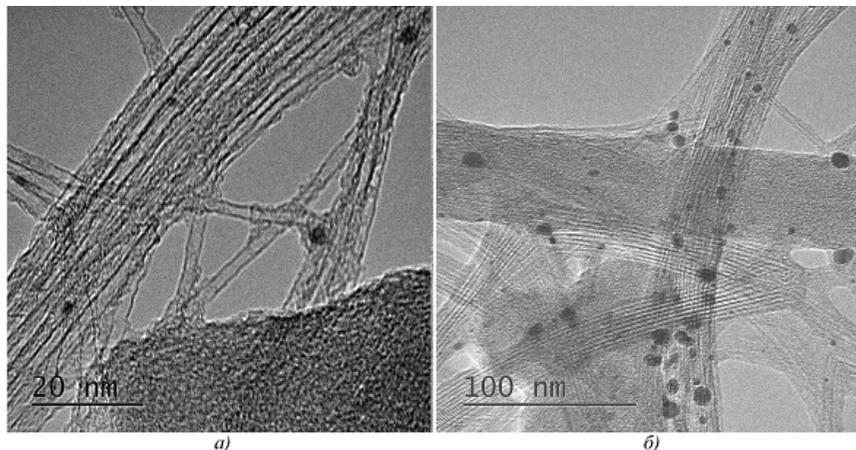


Рис. 1. Изображение пленки в сканирующем электронном микроскопе:
а) $\times 100\,000$;
б) $\times 16\,000$

На рис. 2 приведена электронная микрофотография пленки, состоящей из однослойных трубок, полученная при высоком разрешении.



*Рис. 2. Микроструктура пленки в просвечивающем микроскопе высокого разрешения:
а) $\times 100\ 000$;
б) $\times 20\ 000$*

Наблюдаемые в SEM углеродные нанотрубки большого диаметра вероятно представляют собой бандлы, состоящие из однослойных нанотрубок, что подтверждается результатами исследованиями в ТЕМ при высоком разрешении.

Работа проводилась при финансовой поддержке Министерства образования и науки Российской Федерации ГК № 16.552.11.7014.

ИССЛЕДОВАНИЕ ФРИКЦИОННЫХ УГЛЕРОД-УГЛЕРОДНЫХ МАТЕРИАЛОВ МЕТОДАМИ НАНОИНДЕНТИРОВАНИЯ И СКАНИРУЮЩЕЙ ЗОНДОВОЙ МИКРОСКОПИИ

Усеинов А.С.¹, Кравчук К.С.¹, Кенигфест А.М.², Кулаков В.В.², Малахо А.П.³

¹ФГБНУ «Технологический институт сверхтвердых
и новых углеродных материалов»,

г. Троицк, Россия;

²ОАО Авиацонная корпорация «Рубин», г. Балашиха, Россия;

³ФГБОУ ВПО «МГУ им. М.В. Ломоносова», химический факультет,

г. Москва, Россия;

e-mail: kskrav@gmail.com

Фрикционные композиционные углерод-углеродные материалы (ФКУМ) получили широкое распространение в авиационных тормозных системах благодаря высокой термостойкости, высокой механической прочности при статических и динамических нагрузках в широком диапазоне температур, высокому и стабильному в самых различных режимах эксплуатации коэффициенту трения; высокой износостойкости, малому удельному весу [1, 2].

За десятилетия, прошедшие с начала разработок и применения ФКУМ, опубликовано достаточно большое количество работ, посвященных исследованиям закономерностей трения и изнашивания ФКУМ, влияния на износостойкость различных факторов: природы, условий обработки армирующих углеродных волокон и матрицы, ориентации волокон относительно направления трения, термических и механических свойств материалов, параметров фрикционного нагружения и т.д. [3–7]. Тем не менее, отчетливых представлений о механизме трения и изнашивания ФКУМ не выработано.

Поскольку элементарные процессы трения и изнашивания локализуются, прежде всего, в зонах контакта между волокнами из двух трущихся тел или волокнами и матрицей, полезную информацию для анализа механизма, по-видимому, могли предоставить результаты изучения микромеханических свойств компонентов ФКУМ непосредственно в материале и микрорельефе поверхностей трения. Такие данные весьма ограничены [3–7] либо отсутствуют вообще.

Настоящая работа проведена с целью исследования микромеханических характеристик компонентов и микрорельефа ФКУМ на основе различных волокон и матриц и их сопоставления с фрикционными характеристиками. Объектами исследования послужили образцы материалов с матрицей из пекового кокса, содержащие высокомодульные графитированные или высокопрочные карбонизованные волокна, обозначенные, соответственно, ФКУМ-1 и ФКУМ-2, и материала на основе пироуглеродной матрицы и карбонизованных волокон (ФКУМ-3). Температура термообработки графитированных волокон составляла 2800 °С, карбонизованных – 1400 °С. На рис. 1 представлены микрофотографии карбонизованных и графитированных волокон, снятые в сканирующем электронном микроскопе. Оба

типа волокон существенно отличаются друг от друга, как по внешней форме, так и по внутренней структуре. Поперечное сечение карбонизованных волокон представляет собой хорошо выраженный круг (или эллипс при не совсем перпендикулярном к оси волокон сечению), в то время как поперечное сечение графитированных волокон имеют неправильную «звездчатую» форму с нечетко очерченными контурами. Кроме того, структура последних в результате высокой степени графитации состоит из выраженных графеновых слоев, по-видимому, слабо связанных друг с другом, тогда как структура карбонизованных волокон более однородна и монолитна.

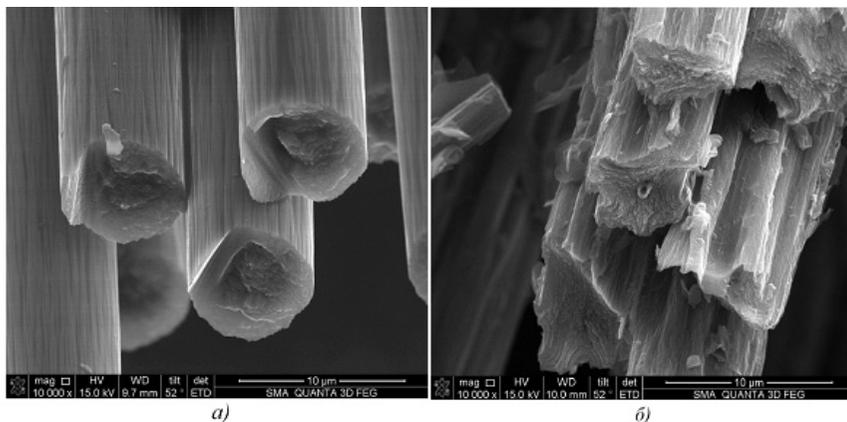


Рис. 1. Электронно-микроскопические изображения углеродных волокон: карбонизованных (а) и графитированных (б)

Материалы на основе пекового кокса получали путем смешения отрезков углеродных жгутов с порошком пека в воздушном потоке, прессования и карбонизации заготовок и трех циклов их уплотнения с помощью жидкофазной пропитки пеком и карбонизации при высоком гидростатическом давлении. Температура финишной термообработки материалов была равной 2800 °С. Материал ФКУМ-3 изготавливали с применением газозаполненного уплотнения (CVI), заготовок, полученных прошивкой слоев из карбонизованного углеродного войлока.

Ниже в табл. 1 приведены фрикционные характеристики исследованных материалов, определенные с использованием кольцевидных образцов наружным и внутренним диаметрами, соответственно, 75 и 53 мм и толщиной 14 мм на машине трения ИМ-58 при моменте инерции маховых масс 0,524 кгм², скорости вращения подвижного образца 5900 об./мин, и прижимном усилии 16 кН.

Таблица 1

Фрикционные характеристики исследованных материалов

Показатель	Материал		
	ФКУМ-1	ФКУМ-2	ФКУМ-3
Коэффициент трения	0,305	0,356	0,296
Линейный износ пары, мкм/торм.	1,3	7,0	1,8

Из приведенных в табл. 1 результатов фрикционных испытаний следует, что наиболее износостойким из исследованных является материал на основе пекового кокса, армированный графитированными волокнами. Замена в этой матрице графитированных волокон карбонизованными приводит к резкому – до 5 раз – росту износа. В то же время при использовании карбонизованных волокон для армирования пирроуглеродной матрицы он не очень сильно отличается от износа материала, содержащего пековую матрицу и графитированные волокна.

Разница в износостойкости связана с определенными различиями в структуре поверхностных слоев образцов, подвергнутых испытаниям на трение (рис. 2). Для структуры материала ФКУМ-1 характерна неоднородная сильно и незакономерно изменяющаяся по длине выходящих на рабочую поверхность отрезков волокон ширина сечения; видны участки волокон с разрушенными и частично вырванными фрагментами. Сечения карбонизованных волокон в материале ФКУМ-2 часто имеют треугольную форму, что связано с их изгибом относительно поверхности трения, возникающим в процессе изготовления материала. При этом волокна равномерно истерты по всему сечению и, в большинстве своем имеют ровный контур границ. Заметны следы вырывания участков волокон из матрицы по всей ширине их сечения. В материале ФКУМ-3 вид сечений волокон (также карбонизованных) подобен наблюдаемому для ФКУМ-2. Характер матрицы в последнем образце типичен для пирроуглерода с грубо-ламинарной структурой.

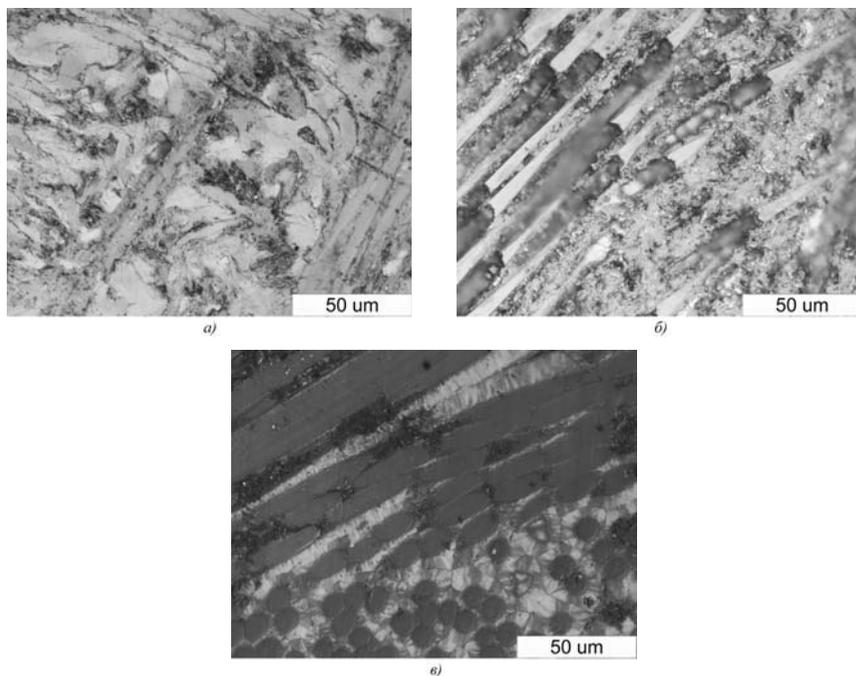


Рис. 2. Оптические микрофотографии поверхностей трения образцов материалов ФКУМ-1 (а), ФКУМ-2 (б) и ФКУМ-3 (в)

На рабочих поверхностях образцов с пековой матрицей ФКУМ-1 и ФКУМ-2 можно наблюдать фрикционные пленки, образующиеся в результате компактирования частиц износа под воздействием высоких локальных давлений и температур, возникающих при трении. Пленки на разных материалах различаются своей морфологией. Для материала ФКУМ-1 характерны более плотные и однородные пленки, тогда как на образце ФКУМ-2 они менее плотны и, по-видимому, состоят из сравнительно слабо связанных между собой частиц. На образце ФКУМ пленка образуется в значительно меньших количествах по сравнению с двумя другими образцами. Возможно, что эти различия связаны с разным происхождением частиц износа, преобладающих в составе пленок.

С целью качественной оценки распределения механических характеристик и относительной изнашиваемости компонентов материалов исследовали рельеф поверхности микрошлифов с помощью сканирующего нанотвердомера «НаноСкан-3D» [8–11] в режиме полуконтактной сканирующей зондовой микроскопии. Колебательный режим работы зонда позволяет получать кроме изображения рельефа дополнительную информацию о механической структуре поверхности исследуемых образцов. В процессе сканирования поверхности с поддержанием постоянного сдвига частоты колебаний одновременно с высотой рельефа записывается изменение амплитуды колебаний зонда. Получаемые изображения представляют собой карту распределения модуля упругости (Юнга) материала по поверхности и позволяют судить об однородности механических характеристик поверхности материала.

СЗМ изображения рельефа и карты механических неоднородностей поверхности образцов ФКУМ-1 и ФКУМ-2 приведены на рис. 3 и 4. На картах обоих материалов (рис. 3а и 4а) светлые участки, соответствующие более высокому значению модуля упругости, относятся к волокнам. Анализируя данные изображения, можно сделать вывод о сравнительно высокой степени однородности и монолитности карбонизованных волокон и о весьма неоднородной структуре графитированных волокон, которые как бы состоят из разрозненных фрагментов. Высокая степень неоднородности характеризует и матрицу в обоих материалах.

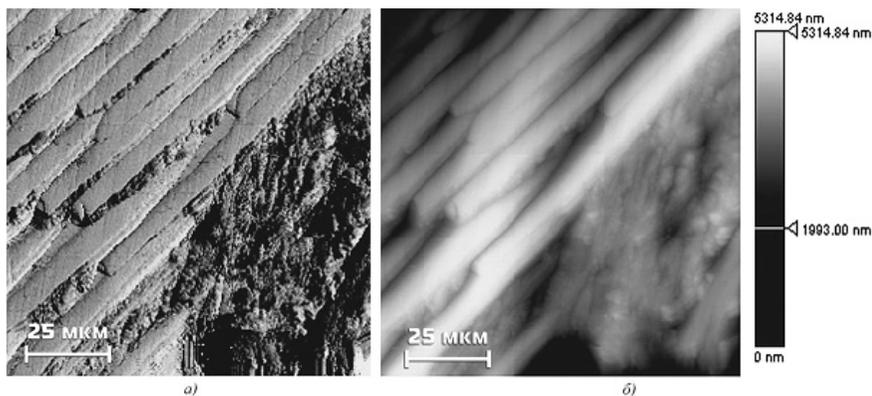


Рис. 3. Карта модуля упругости (а) и рельеф поверхности (б) микрошлифа образца ФКУМ-2

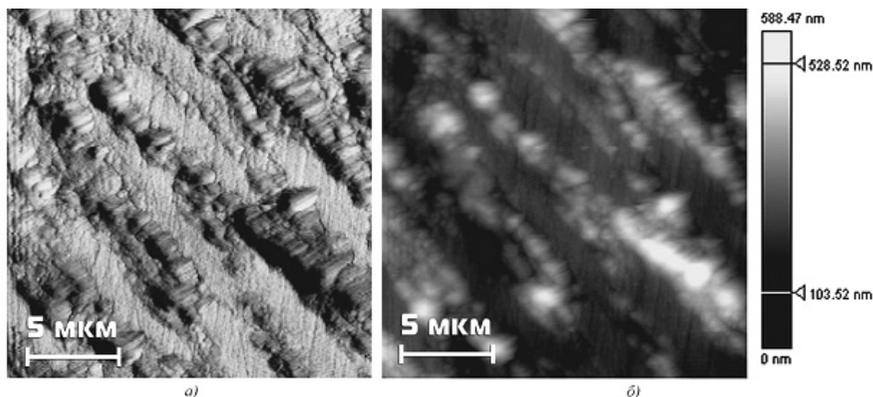


Рис. 4. Карта модуля упругости (а) и рельеф поверхности (б) микрошлифа образца ФКУМ-1

На изображениях рельефа более светлые зоны соответствуют возвышенным участкам поверхности. Характер рельефа для образцов ФКУМ-1 и ФКУМ-2 при этом имеет принципиальные различия (рис. 3б и 4б). В первом из них карбонизованные волокна возвышаются над матрицей и максимальный перепад высот, судя по помещенной рядом с изображением цветовой шкале, составляет около 5 мкм, во втором – графитированные волокна располагаются ниже уровня матрицы (максимальная глубина – около 0,5 мкм). Специфика характера рельефа обусловлена различной изнашиваемостью карбонизованных и графитированных волокон по отношению к матрице. Очевидно, что при трении карбонизованные волокна претерпевают значительно меньший износ по сравнению матрицей, тогда как графитированные волокна изнашиваются в большей степени, чем матрица. Это подтверждается 3D-изображениями, представленными на рис. 5. При этом изношенные поверхности карбонизованных волокон и пироуглеродной матрицы в образце материала ФКУМ-3 находятся приблизительно на одном уровне.

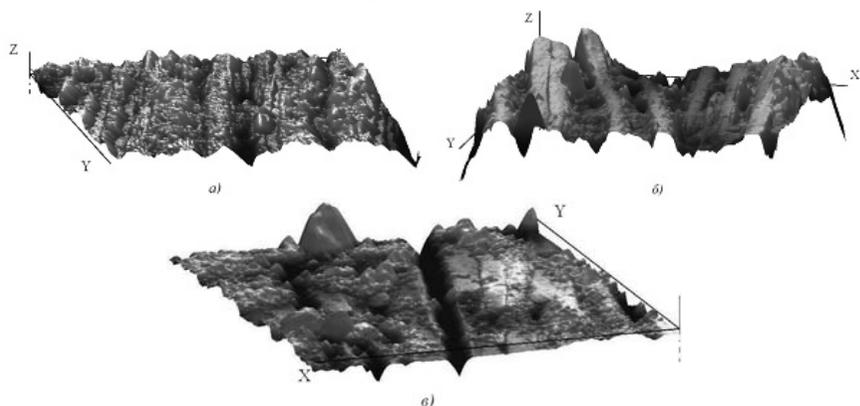


Рис. 5. 3D-изображения рельефа образцов после трения: а) ФКУМ-1; б) ФКУМ-2; в) ФКУМ-3

Результаты измерения механических свойств компонентов образцов материалов после испытаний на трение приведены в табл. 2. Наряду с значениями твердости и модуля упругости здесь приведена величина их отношения твердости к модулю упругости H/E , называемая также индексом пластичности материала, которая для ряда материалов хорошо коррелирует с износостойкостью.

Таблица 2

Результаты измерения механических свойств компонентов образцов после испытания на трение

Характеристика	ФКУМ-1	ФКУМ-2	ФКУМ-3
Твердость, ГПа:			
- волокно	1,6	2,3	5,5
- матрица	0,6	0,3	1,0
- пленка	1,4	0,6	1,0
Модуль упругости, ГПа:			
- волокно	16,4	14,7	70,0
- матрица	11,0	10,8	28,0
- пленка	9,1	15,4	28,0
Упругая деформация разрушения H/E :			
- волокно	0,097	0,156	0,079
- матрица	0,056	0,026	0,036
- пленка	0,151	0,038	0,036

Из данных, приведенных в табл. 2, следует, что величины модуля упругости волокон, измеренного при вдавливании индентора перпендикулярно оси волокон, в большинстве случаев на порядок ниже этих величин, измеренных при растяжении вдоль оси, (200÷400 ГПа) и значительно меньше различаются между собой для высокомодульных (при растяжении) графитированных и карбонизованных волокон. Кроме того, они не слишком сильно превышают величину модуля упругости пековой матрицы. Твердость волокон во всех случаях больше твердости матрицы. Вместе с тем сопоставление с данными табл. 1 позволяет сделать вывод, что износостойкость композита связана с соотношением твердостей волокон и матрицы: она тем выше, чем меньше это соотношение. Обращает на себя внимание и то обстоятельство, что твердость фрикционной пленки для материала ФКУМ-1 близка к твердости волокон, тогда как для двух других она ближе к твердости матрицы. Оно косвенно указывает на то, какие компоненты преобладают в составе пленки.

На основе приведенных выше результатов можно утверждать, что высокая износостойкость материала, армированного графитированными волокнами, обусловлена описанными выше особенностями их структуры и свойств. В процессе трения в точках контакта эти волокна, состоящие из сравнительно слабо связанных графеновых слоев, легко разрушаются, как под воздействием сжимающих нормальных к рабочей поверхности нагрузок, так и тангенциальных напряжений, возникающих при взаимном скольжении образцов. Их разрушение происходит путем отделения отдельных мелких фрагментов. Такие волокна не оказывают абразивного действия на матрицу, и величина износа определяется контактами матрица-матрица с близкой

по величине твердостью контактирующих участков. При отсутствии абразивного эффекта не происходит значительных разрушений, поверхностный слой сохраняет свою монолитность и износ минимален. В случае же применения для армирования пековой матрицы карбонизованных волокон, последние, обладающие существенно более высокой твердостью по отношению к матрице, разрушают и изнашивают ее, уменьшая ее способность удерживать волокна. В результате волокна вырываются из матрицы, что в конечном итоге приводит к повышенному износу.

Полученные результаты указывают на существенное влияние на износостойкость фрикционных углерод-углеродных материалов соотношение твердости армирующих волокон и матрицы. В дальнейшем предполагается продолжение работ в направлении уточнения взаимосвязей микромеханических характеристик компонентов углеродных композитов с фрикционными свойствами.

ЛИТЕРАТУРА

1. **Awasthi S., Wood J.L.** // *Ceram. Eng. Sci. Proc.* 1988. V. 9. P. 553–560.
2. **Крамаренко Е.И., Кулаков В.В., Кенигфест А.М. др.** // Углеродные тормоза с фрикционными углеродными дисками. Трение и износ. 2006. Т. 27. № 3. С. 290–298.
3. **Byrne C., Wang Z.** // *Carbon.* 2001. V. 39. № 12. P. 1789–1801.
4. **Gomesa J.R., Silva O.M., Silva C.M. et al.** // *Wear.* 2001. V. 249. № 3–4. P. 240–245.
5. **Hutton T.J., Johnson D., McEnaney B.** // *Wear.* 2001. V. 249. № 8. P. 647–655.
6. **Marx D.T., Riester L.** // *Carbon.* 1999. V. 37. № 11. P. 1679–1684.
7. **Ozcan S., Filip P.** // *Wear.* 2005. V. 259. № 1–6. P. 642–650.
8. **Useinov A., Gogolinskiy K., Reshetov V.** // *International Journal of Materials Research.* 2009. V. 2009. № 7. P. 968–972.
9. **Усеинов А., Гоголинский К.** // *Наноиндустрия.* 2010. № 5. С. 54.
10. **Гоголинский К.В., Решетов В.Н., Усеинов А.С.** // *Мир измерений.* 2010. № 8. С. 41–47.
11. **Усеинов А.С., Кравчук К.С., Русаков А.А.** // *Мир гальваники.* 2011. № 3(19). С. 51–55.

МУЛЬТИСЛОЙНЫЙ ФТОРИРОВАННЫЙ ГРАФЕН

Фёдоров В.Е.¹, Макотченко В.Г.¹, Грайфер Е.Д.¹,

Наумов Н.Г.¹, Боронин А.И.²,

Кибис Л.С.², Стоккус О.А.², Зайковский В.И.²

¹ФГБУН Институт неорганической химии

им. А.В. Николаева СО РАН, г. Новосибирск, Россия;

²ФГБУН Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН,

г. Новосибирск, Россия;

e-mail: fed@niic.nsc.ru

Фторирование помогает эффективно контролировать свойства самых различных углеродных материалов, включая графит, алмаз, углеродные волокна, мезофазные смолы, стеклоглерод, активные угли, сажи, расширенные графиты, фуллерены и нанотрубки. В последнее время активно ведутся работы по разработке фторированных аналогов графена с целью изменения его запрещенной зоны, и было предложено несколько интересных синтетических подходов. Обработка плазмой CF_4 применялась к графенам, полученным из оксида графита [1] и к механически отщепленным графенам [2] как и обработка плазмой SF_6 [3]. Была также показана эффективность фторирования XeF_2 , механически отщепленного или выращенного в газовой фазе графена [4]. Другой подход состоит в механическом расщеплении фторидов графита, но таким образом получены в основном мультислойные образцы [4, 5]. Vrana M. с соавторами также приготовили оксифториды графена отслаиванием интеркалированного графита [6]. Кроме того, техники жидкофазного расщепления, разработанные для нанотрубок и графена, были успешно адаптированы для расщепления промышленных фторидов графита. Например, Zbořil R. с соавторами описали диспергирование CF в высокополярном сульфолане [7], а Chang H. с соавторами применили ионную жидкость [8].

Однако наиболее перспективными являются методы прямого фторирования графенового материала. Нам представляется, что хорошей стратегией для получения больших количеств фторграфитовых пластин может стать фторирование углеродного материала, который существует в виде очень тонких листов. Хотя это не позволит получить 100 % монослойных графенов, будут получены несколько-слойные образцы, интересные и малоизученные объекты. Нами были разработаны методы получения высокорасщепленного графита [9], который отличается повышенной удельной поверхностью, хорошо развитой пористой структурой, низкой насыпной плотностью и малой толщиной вдоль оси с по сравнению с другими расширенными графитами. Этот материал состоит из очень тонких стопок графенов, содержащих не более 10 слоев, и даже моно- и 2-, 3-слойные графеновые структуры, т.е. его можно рассматривать как мультислойный графен (МСГ). Было показано, что при его ковалентной и нековалентной функционализации он практически полностью переходит в раствор с образованием графеновых дисперсий. Поэтому можно предполагать, что его фторированный аналог будет представлять собой высокорасщепленный фторид графита, другими словами, мультислойный фторграфен.

Нами были исследованы процессы взаимодействия мультислойного графена с газообразным трифторидом хлора при комнатной температуре и изучены свойства полученных продуктов – мультислойных фторидов графена. В данной работе исследуются процессы фторирования МСГ трифторидом хлора и свойства образующегося мультислойного графенового материала.

Схема синтеза мультислойного фторированного графена представлена на рис. 1.

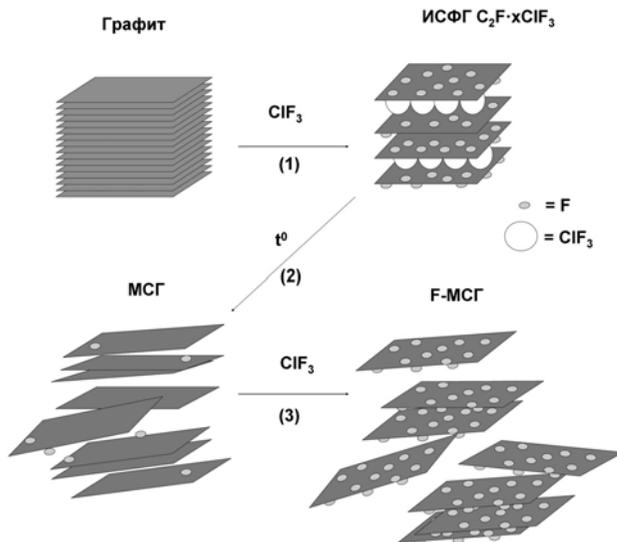


Рис. 1. Схема синтеза мультислойного фторида графена

Взаимодействие графита с трифторидом хлора ранее описывалось во многих работах нашей и других лабораторий, и считается, что фторирование графита сопровождается внедрением молекул ClF_3 в новообразующуюся фторграфитовую матрицу (шаг 1, рис. 1). Быстрое термическое разложение интеркалята фторграфита $\text{C}_2\text{F} \cdot x\text{R}$ (где R = трифторид хлора, ацетон, тетрахлорид углерода) представляет собой эффективный способ получения очень хорошо расщепленного графита – МСГ [9] (шаг 2, рис. 1). На последнем этапе, МСГ фторировали в парах ClF_3 с образованием продукта – фторированного мультислойного графена (F-МСГ). Процесс фторирования МСГ газообразным трифторидом хлора осуществлялся следующим образом: в тефлоновый реактор заливалось 10÷15 мл трифторида хлора, и реактор замораживался до температуры жидкого азота. Затем реактор вскрывался, и над жидким трифторидом хлора помещался тефлоновый бюкс с навеской МСГ. Синтез выдерживался 3÷4 месяца, после чего вскрывался. В результате образовывались продукты цветом от темно- до светло-коричневого в зависимости от продолжительности фторирования.

На рентгенограммах F-МСГ отсутствует фаза МСГ и присутствует только широкий пик в области около 14° ($d \sim 6,3 \text{ \AA}$), что близко к межслоевому расстоянию в C_2F_2 полученному из графита [10]. На ИК-спектрах не наблюдаются линии поглощения трифторида хлора (650 и 750 см^{-1}), а обнаруживаются только линии $\sim 1107 \div 1120 \text{ см}^{-1}$, 1225 см^{-1} и 1576 см^{-1} , характерные для полифториддиуглерода [10]. Данные элементного

анализа полученных продуктов приведены в таблице.

Таблица

Составы соединений, образующихся при фторировании мультислойного графена (МСГ), приготовленного из $C_2F \cdot xClF_3$, $C_2F \cdot x(CH_3)CO$ и $C_2F \cdot xCCl_4$, газообразным трифторидом хлора при 293 К

№	Реагенты	Время, мес.	Найдено, масс. %			Σ	Эмпирическая формула
			C	F	Cl		
1	МСГ/ $C_2F \cdot xClF_3 + ClF_3$	4	53,46	40,63	5,55	99,64	$C_2F_{0,96}Cl_{0,07}$
2	МСГ/ $C_2F \cdot x(CH_3)CO + ClF_3$	4	53,55	40,70	5,54	99,79	$C_2F_{0,96}Cl_{0,07}$
3	МСГ/ $C_2F \cdot xCCl_4 + ClF_3$	4	53,50	41,08	5,53	100,11	$C_2F_{0,97}Cl_{0,07}$
4	МСГ/ $C_2F \cdot xClF_3 + ClF_3$	2	55,70	40,13	4,11	99,94	$C_2F_{0,91}Cl_{0,05}$

Таким образом, данные РФА, ИК-спектроскопии и элементного анализа позволяют утверждать, что при взаимодействии МСГ с газообразным трифторидом хлора образуется мультислойный фторид графена идеализированного состава $(C_2F)_n$.

Снимки просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ) F-МСГ показывают скопанные прозрачные плоские структуры (рис. 2в, г) как и в нефторированном МСГ (рис. 2а, б). Напротив, опубликованные фотографии ПЭМ для массивных фторидов графита содержат темные толстые пластины [10]. Толщину листов можно оценить наблюдением их краев. Вид сбоку (рис. 2в, г) показывает присутствие нескольких слоистых структур, некоторые из которых имеют толщину всего в один или два графеновых слоя (рис. 3з). Таким образом, при фторировании МСГ толщина МСГ существенно не изменяется.

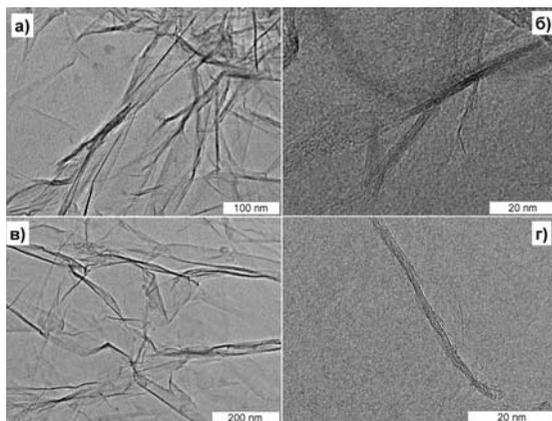


Рис. 2. Снимки ПЭМ для мультислойного графена до (а, б) и после (в, г) фторирования

Приведенные наблюдения позволяют также обосновать использование для определения элементного состава поверхностно-чувствительного метода рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (РФЭС), который анализирует только тонкий внешний поверхностный слой твердого материала. Поскольку F-МСГ состоит из очень тонких стопок, толщина которых сравнима с глубиной выхода регистрируемых фотоэлектронов (несколько нанометров), в данном случае данные метода РФЭС можно в некоторой мере обобщить на весь образец.

По данным РФЭС спектр углерода C1s образца F-МСГ, приготовленного фторированием в течение 4 месяцев (образец № 1, таблица) представлен двумя основными компонентами, соответствующими углероду, образующему связь со фтором ($E_{cb}(C1s) = 288,0$ эВ), и соседнему от него углероду (несвязанному со фтором, $E_{cb}(C1s) = 285,6$ эВ) (рис. 3, кривая 1). Соотношение данных компонент спектра примерно одинаково, что говорит о высокой степени фторирования образца.

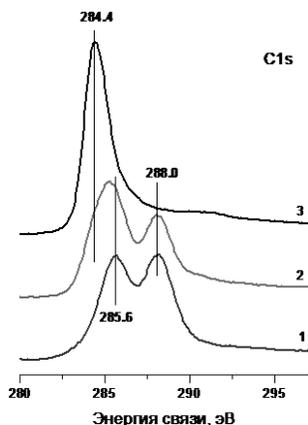


Рис. 3. РФЭ спектры углерода C1s для:
 F-МСГ (образец № 1, таблица) – кривая 1,
 F-МСГ (образец № 4, таблица) – кривая 2, МСГ – кривая 3

В случае образца, приготовленного фторированием в течение 2 месяцев (образец № 4, таблица), в спектре C1s (рис. 3, кривая 2) наблюдается присутствие дополнительной, третьей компоненты в спектрах с $E_{cb}(C1s) = 284,4$ эВ, характерной для sp^2 -гибридизованных, графитовых структур углерода. Количество углерода, не связанного с фтором для образца № 4 выше, чем в случае образца № 1, что позволяет предположить, что в данном случае не была достигнута максимальная степень фторирования МСГ. На рис. 3 (кривая 3) также для сопоставления приведен спектр МСГ. Данный образец содержит незначительное количество фтора, и основным состоянием углерода является sp^2 -гибридизованный, графитоподобный углерод ($E_{cb}(C1s) = 284,4$ эВ). Значение энергии связи линии фтора F1s всех изученных образцов постоянно и составляет $E_{cb}(F1s) = 686,8$ эВ. Следует отметить, что положения линий C1s и F1s соответствуют положениям линий для интеркалированных соединений полифториддиуглерода ($C_2F \cdot xR$) и полифториддиуглерода (C_2F), не содержащего интеркаланта [11].

На MAS ЯМР ^{13}C спектрах наблюдается 2 пика при 132 ppm от углерода и 82 ppm от углерода, связанного со фтором. Положения этих пиков близко к положению соответствующих пиков для интеркалированных соединений $\text{C}_2\text{F} \cdot x\text{R}$ и C_2F , не содержащего интеркаланта [11].

KР спектры продуктов как до, так и после фторирования (MCG и F-MCG) содержат G полосы, относящиеся к sp^2 -гибридизованным углеродным фрагментам, и D полосы, связанные с sp^3 дефектами, включая образовавшиеся связи C-F. Обе полосы ранее наблюдались для фторграфитов C_xF и для фторграфенов [8]. Полоса в области около 1600 см^{-1} широкая и асимметричная. Присутствие G пика подтверждает, что в ФБРГ остаются регионы с sp^2 -гибридизацией углеродных атомов.

По данным термогравиметрического анализа, F-MCG разлагается при температуре приблизительно $400\text{ }^\circ\text{C}$, что близко к температуре разложения полифториддиуглерода, не содержащего интеркалата.

Проведенные опыты по диспергированию F-MCG ультразвуком в органических растворителях показали, что он практически полностью переходит в дисперсию.

Таким образом, по своим свойствам (межслоевое расстояние, спектроскопические характеристики F-MCG, термические свойства) фторированный мультислойный графен близок к полифториддиуглероду (C_2F), но отличается от него повышенной реакционной способностью. Следует отметить, что фторирование MCG в отличие от фторирования природного графита не приводит к образованию интеркалированного соединения с трифторидом хлора, хотя сам процесс фторирования должен сопровождаться внедрением трифторида хлора с межслоевые пространства. Вероятно, существует критическое число слоев C_2F , при котором интеркалированное соединение не образуется.

Работа выполнена при финансовой поддержке Интеграционных проектов СО РАН № 71 и 75.

ЛИТЕРАТУРА

1. **Bon S.B., Valentini L., Verdejo R. et al.** // Chemistry of Materials. 2009. V. 21(14). P. 3433–3438.
2. **Hong X., Cheng S.-H., Herding C., Zhu J.** // Physical Review B. 2011. V. 83(8). P. 085410.
3. **Yang H., Chen M., Zhou H. et al.** // The Journal of Physical Chemistry C. 2011. V. 115(34). P. 16844–16848.
4. **Nair R.R., Ren W., Jalil R. et al.** // Small. 2010. V. 6(24). P. 2877–2884.
5. **Cheng S.-H., Zou K., Okino F. et al.** // Physical Review B. 2010. V. 81(20). P. 205435.
6. **Bruna M., Massessi B., Cassiogo C. et al.** // Journal of Materials Chemistry. 2011. V. 21(46). P. 18730–18737.
7. **Zbořil R., Karlický F., Bourlinos A.B. et al.** // Small. 2010. V. 6(24). P. 2885–2891.
8. **Chang H., Cheng J., Liu X. et al.** // Chemistry – A European Journal. 2011. V. 17(32). P. 8896–8903.
9. **Makotchenko V.G., Grayfer E.D., Nazarov A.S. et al.** // Carbon. 2011. V. 49(10). P. 3233–3241.
10. **Nazarov A.S., Makotchenko V.G., Fedorov V.E.** // Inorganic Materials. 2006. V. 42(11). P. 1260–1264.
11. **Макотченко В.Г., Назаров А.С.** // Журнал структурной химии. 2009. Т. 50(6). С. 1139–1146.

ВОЗМОЖНОСТИ ПРИМЕНЕНИЯ УГЛЕРОДНЫХ МАТЕРИАЛОВ ДЛЯ ЭНДОПРОТЕЗИРОВАНИЯ В ВЕТЕРИНАРНОЙ МЕДИЦИНЕ

Федотова О.Ю.¹, Татаринов В.Ф.², Золкин П.И.³

¹Клиника «Биоконтроль», г. Москва, Россия;

²ООО НПП «Пироуглерод», г. Пенза, Россия;

³ОАО «НИИГрафит», г. Москва, Россия;

e-mail: o.fedotova83@gmail.com

Эндопротезы из углеродных материалов могут найти широкое применение в ветеринарии. Для животных можно изготавливать имплантаты для глаз, имплантаты для позвоночника, эндопротезы суставов, пластины для остеосинтеза крупных костей. Одним из перспективных направлений является тотальное интраокулярное эндопротезирование глаза.

На травмы глазного яблока в структуре глазных патологий приходится около 50 % клинических случаев. Кусанные, колотые, режущие и огнестрельные раны часто сопровождаются нарушением целостности и герметичности фиброзной капсулы глазного яблока. При отсутствии первичной хирургической обработки рана инфицируется, возникает локальное воспаление пораженного глазного яблока. Раны с нарушением целостности глазного яблока часто ведут к субатрофии глазного яблока.

При сильной контузии глазного яблока развивается увеит (воспаление сосудистой оболочки), сопровождающийся развитием спаечных процессов, которые при без надлежащей терапии приводят к развитию глаукомы (рис. 1).



Рис. 1. Терминальная болящая глаукома после травмы

При отсутствии положительной динамики при проведении лечебных мероприятий иногда требуется удаление больного глаза.

Анофтальмический синдром – комплекс косметических дефектов (рис. 2), возникающих у больных после удаления глазного яблока с западением верхнего века в области верхней орбито-пальпебральной борозды, провисанием нижнего века,

наличием наружной спайки конъюнктивальной полости [1].



Рис. 2. Анофтальмический синдром (кошка, 2 года)

Для создания симметрии на лицевой части черепа и профилактики анофтальмического синдрома рекомендуется имплантация эндопротеза. Эндопротезы и имплантаты, изготовленные из небиологических материалов, работая в контакте с живым организмом, составляет биохимическую систему, неизбежно травмируя его. Морфологические исследования показали, что углеродные материалы ведут себя как химический элемент углерод, который проявляет совместимость с биологической тканью благодаря своей инертности.

В отделении офтальмотравматологии МНИИ ГБ им. Гельмгольца углеродный войлок используется в качестве имплантационного материала с 1996 г. [2]. Он легкий, хорошо моделируется во время операции, позволяет максимально восстановить утраченный объем орбитального содержимого у каждого пациента, дает возможность воссоздать анатомическое взаиморасположение структур орбиты.

При тотальном энупротезировании глазного яблока в ветеринарной медицине есть некоторые особенности:

В ветеринарной практике пациентам интраоперационно формируют опорно-двигательную культуру и эндопротезы имеют не дисковидную, а сферическую форму. На рис. 3 представлены Эндопротезы глазного яблока для собак и кошек из углеродного волокна.

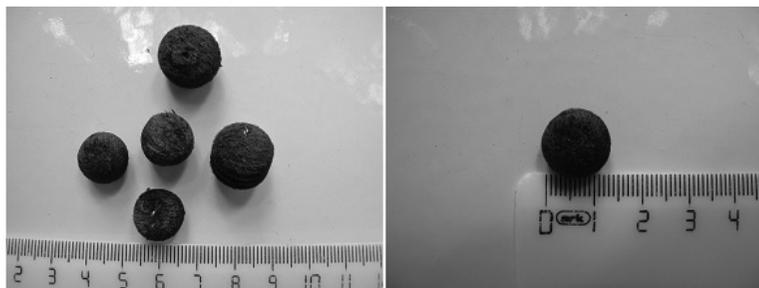




Рис. 3. Эндопротезы глазного яблока для собак и кошек из углеродного волокна

Диаметр протеза варьирует от 12 мм до 15÷17 мм в зависимости от вида животного. После имплантации эндопротеза не пользуются акриловым внешним протезом.

Для протезирования глаза используют силиконовые сферические имплантаты, что требует длительной иммуносупрессивной терапии после проведения операции [3].

К настоящему времени достоверно установлено, что углеродные материалы не имеют конкурентов по степени удовлетворения биохимических и физико-механических требований, предъявляемым к эндопротезам и имплантатам [4].

К этим требованиям относятся:

- отсутствие токсичности и канцерогенности;
- неизменность под воздействием биологических сред произвольной активности;
- отсутствие коррозионных явлений при контакте с живыми тканями;
- близость физико-механических свойств;
- отсутствие усталостных напряжений и, как следствие, долговечность эндопротеза;
- наличие у поверхности эндопротеза остеогенной активности;
- низкий износ в условиях трения и индифферентность продуктов износа, накапливающихся в лимфатических узлах;
- способность стимулировать рост тканей или регенерацию основной ткани;
- электропроводность, близкая к электропроводности живой ткани, без выделения ионов в окружающую среду;
- возможность получения поверхности практически любого класса чистоты и простого изготовления пористой структуры;
- безусловной и быстрой стерилизации любого вида.

Резюмируя все вышеизложенное, следует отметить что протезирование углеродных глазных эндопротезов имеет большое будущее в хирургической практике ветеринарных врачей-офтальмологов.

ЛИТЕРАТУРА

1. **Грачев Н.Н., Скринник А.В., Артемов А.В., Смалюк М.В.** // Офтальмол. журнал. 1989. № 4. С. 235–238.
2. **Filatova I., Kataev M., Vykov V.** // Abstr. book of 14th meeting of the ESOPRS. Utrecht, 1996. P. 43.
3. **Перепечаяев К.А., Черноуслова И.В.** // Вестник ветеринарной медицины. 2006. № 1. С. 11–16.
4. **Золкин П.И., Леонова Т.В., Юдина Т.В., Татаринев В.Ф.** // Конверсия в машиностроении. 2003. № 3. С. 100–104.

СТРУКТУРА И СВОЙСТВА НОВЫХ АЛЛОТРОПНЫХ ФОРМ УГЛЕРОДА

Филичева Ю.А., Квашнин А.Г., Сорокина Т.П., Сорокин П.Б.

ФГБНУ «Технологический институт сверхтвердых и новых углеродных материалов», г. Троицк, Россия,
e-mail: jflicheva@gmail.com

Углерод – уникальный химический элемент, существующий в различных аллотропных модификациях проявляющих разные химические и физические свойства. Такое широкое разнообразие фаз (графит, алмаз, карбин, нанотрубки, фуллерены и аморфный углерод и др.) объясняется способностью углерода к формированию sp -, sp^2 - и sp^3 -гибридизованных связей [1]. Изучение механизма превращения одной формы углерода в другую, поиск углеродных структур с уникальными электронными, механическими и упругими свойствами являются предметом исследования большого числа работ. Особый интерес уделяется поиску новых сверхтвердых материалов с высокими значениями твердости и объемного модуля, сопоставимыми с алмазом. Важную роль в такой исследовательской работе является теоретические предсказания новых форм углерода, позволяющие заранее предсказать их свойства, а также оценить внешние условия, при которых они могут быть получены.

Теоретическое исследование в данной работе проводилось в рамках теории функционала электронной плотности с использованием программного пакета Quantum ESPRESSO [2]. Также, расчеты были проведены методом классической молекулярной механики, с использованием межатомного потенциала Бреннера [3].

В работе были исследованы структуры, полученные ранее другими научными группами [4, 5], а также предложены новые аллотропные модификации углерода. Получены атомные параметры, определена симметрия, найдена зависимость изменения упругой энергии исследуемых структур от объема элементарной ячейки. Определены основные упругие характеристики материалов: жесткость (с помощью методики предложенной в работе [6]) и объемный модуль упругости. Найдены значения давлений фазовых переходов из графита в новые фазы углерода, получено, что все предложенные структуры могут быть получены при давлениях менее 50 ГПа.

Результаты расчетов показали хорошее согласие между методами теории функционала электронной плотности и молекулярной механики. Таким образом, используя молекулярную механику с эмпирическим межатомным потенциалом Бреннера имеющую значительно меньшие требования к компьютерным ресурсам, можно оценить давления фазового перехода между разными фазами углерода, их атомную структуру, а также их механические свойства.

Работа проводилась при финансовой поддержке Министерства образования и науки Российской Федерации ГК № 16.552.11.7014, ГК № 16.523.12.3003.

ЛИТЕРАТУРА

1. Miller E.D., Nesting D.C., Badding J.V. // Chem. Mater. 1997. V. 9. P. 18.
2. Giannozzi P., Baroni S., Bonini N. et al. // J. Phys.: Condens. Matter. 2009. V. 21. P. 395502.
3. Brenner D.W., Shenderova O.A., Harrison J.A. et al. // J. Phys.: Condens. Matter. 2002. V. 14. P. 783–802.
4. Fayos J. // J. Solid State Chem. 1999. V. 148. P. 278–285.
5. O’Keeffe M. // Nature. 1991. V. 352. P. 674.
6. Gao F., He J., Wu E. et al. // Phys. Rev. Lett. 2003. V. 91(1). P. 015502.

ПОЛУЧЕНИЕ ТЕРМОРАСШИРЕННЫХ ГРАФИТОВ С ПОВЫШЕННОЙ УДЕЛЬНОЙ ПОВЕРХНОСТЬЮ

Финаенов А.И., Медведева М.В., Забудьков С.Л., Кольченко А.С.

Энгельский технологический институт (филиал) ФГБОУ ВПО «Саратовский государственный технический университет им. Гагарина Ю.А.»,
г. Энгельс, Россия,
e-mail: carbon@techn.sstu.ru

Терморасширенный графит (ТРГ), представляющий собой пеноподобные углеродные структуры, традиционно получают быстрым нагревом гидролизованых соединений внедрения графита (ГСВГ). Последние, в основном, синтезируют окислением графита в концентрированной серной или азотной кислотах. Насыпная плотность ТРГ, полученного по химическому способу составляет $3 \cdot 10 \text{ г/дм}^3$, а удельная поверхность ($S_{уд}$) не превышает $20 \div 40 \text{ м}^2/\text{г}$.

В связи с успешным применением ТРГ в качестве сорбционного материала, особенно для извлечения органических и нефтесодержащих загрязнений из жидких фаз, увеличение $S_{уд}$ пенографита является актуальной задачей.

Образцы ТРГ получали обработкой ГСВГ в муфеле при $900 \text{ }^\circ\text{C}$ ($5 \div 10$ сек) и при СВЧ-излучении (3 кВт, 3 сек). Интеркалированные соединения графита синтезировали анодным окислением дисперсного углеродного материала в серной (93 %) и азотной (58%) кислотах, синтез проводили в управляемом режиме с поддержанием необходимого уровня потенциала графита (E_a) и сообщением различной удельной емкости ($Q_{уд}$). Для этих систем были выявлены следующие зависимости: степень заполнения графитовой матрицы интеркалатом определялась $Q_{уд}$; при E_a , превышающих потенциал выделения кислорода, образуются перекисленные СВГ. Степень терморасширения синтезированных образцов возрастала с увеличением $Q_{уд}$ и была несколько выше при перекислении интеркалированных соединений.

Результаты по определению $S_{уд}$ приведены на рис., из которого следует, что при значениях $d_{трГ} \leq 1$ удается получить ТРГ с поверхностью $150 \div 200 \text{ м}^2/\text{г}$. В обеих системах СВГ, обеспечивающие такую степень терморасширения, следует синтезировать при потенциалах перекисления с сообщением $Q_{уд} \geq 200 \div 300 \text{ мА} \cdot \text{ч/г}$.

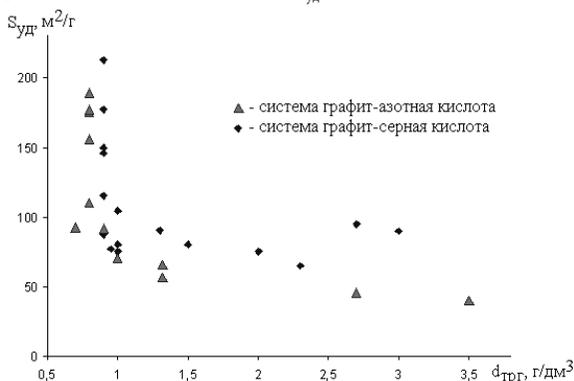


Рис. (Вкладка: стр. VIII, рис. 41). Зависимость удельной поверхности от насыпной плотности ТРГ, полученного на основе бисульфата и нитрата графита

ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ УГЛЕРОДНОЙ ПОВЕРХНОСТИ НА СИНТЕЗ ФЕНОЛФОРМАЛЬДЕГИДНОЙ СМОЛЫ

Фролов А.В., Дыскина Б.Ш.

ФГБОУ ВПО «Южно-Уральский государственный университет»
(национальный исследовательский университет), химический факультет,
г. Челябинск, Россия,
e-mail: azeotrop87@mail.ru

Возрастающие температурные пределы и термомеханические нагрузки, агрессивность сред предъявляет повышенные требования к деталям из углеродистых материалов (УГМ). Традиционная технология наполнения композиционных материалов с использованием синтетических связующих – сухое смешение, совместное измельчение, пропитка расплавом полимера, на сегодняшний день реализуют малую долю потенциальных возможностей материалов из УГМ. В отличие от традиционных технологий высокой эффективностью характеризуются альтернативные способы поликонденсационного наполнения, заключающиеся введении в реакционный объем углеродного наполнителя и синтеза полимерного связующего непосредственно на поверхности наполнителя [1]. Данная работа направлена на исследование кинетики синтеза фенолформальдегидной смолы новолачного типа на поверхности углеродного наполнителя.

В качестве объектов исследования выступали: графит электродный (ГЭ); графит электродный активированный (ГЭА) качественные характеристики представлены в табл. 1; новолачная фенолформальдегидная смола, синтезируемая в лабораторных условиях, для синтеза использовали фенол ГОСТ 23519-93, формальдегид ГОСТ 1625-89 – 40 %-ный водный раствор, кислота соляная ГОСТ 3118-77.

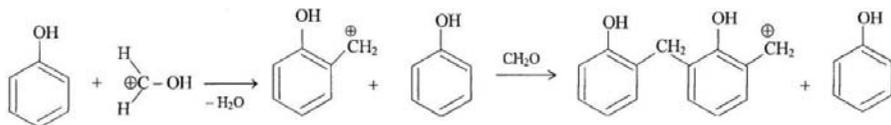
Таблица 1
Характеристика поверхности графитов и адсорбционная способность

Марка графита	Удельная поверхность, см ² /г	pH водной вытяжки	Кислые группы, г-экв/см ²	Карбонильные группы, г-экв/см ²	Содержание золы, %	Адсорбция фенола, г/см ²
ГЭ-1	10120	6,51	$1,25 \cdot 10^{-7}$	$1,97 \cdot 10^{-7}$	0,50	$2,1 \cdot 10^{-6}$
ГЭ-2	29936	6,53	$1,07 \cdot 10^{-7}$	$1,77 \cdot 10^{-7}$	0,52	$2,7 \cdot 10^{-6}$
ГЭА	29135	7,40	$9,5 \cdot 10^{-7}$	$20,0 \cdot 10^{-7}$	0,04	$7,3 \cdot 10^{-6}$

Реакция конденсации проводилась в трехголовой колбе, снабженной мешалкой, обратным холодильником и термометром. Раствор фенола (5 % масс.) и наполнитель нагревались до температуры 90 °С, соотношение объема наполнителя и жидкость 3:7. Точкой начала реакции считали введение реакционный объем 40 % раствора формальдегида и катализатора, мольное соотношение фенол и формальдегид 1,1:1. Концентрацию фенола определяли методом газовой хроматографии ГОСТ 11235-

75, концентрацию формальдегида определяли колориметрическим методом по образованию комплекса с фенолгидразином [2].

Кинетические исследования реакции конденсации фенола и формальдегида в кислой среде показывают, что она имеет первый порядок по каждому из реагентов и скорость ее прямо пропорциональна концентрации ионов водорода [3]. Химическая реакция образования новолаков описывается следующим уравнением реакции:



Формальдегид, являясь полярным соединением, легко вступает в реакцию с ионами водорода с образованием неустойчивых карбониевых ионов. Карбониевый ион реагирует с фенолом, образуящиеся фенолспирты в кислой среде легко переходят в карбониевый ион и быстро реагирует с молекулой фенола по механизму электрофильного замещения. При этом стадия образования фенолспиртов и дегидратация протекает гораздо медленнее, чем дальнейшее их превращение в диоксидиметилметаны (табл. 2).

Таблица 2
Относительная скорость и энергия активации [3]

Реакции	Относительная скорость	Энергия активации, кДж/моль	Растворимость в воде, г/100 см ³
фенол → о-метилфенол	1	93,5	2,5
фенол → п-метилфенол	1,2	76,9	1,9
о-метилфенол → о, п-диоксидифенилметан	24	77,9	не растворим
п-метилфенол → п, п-диоксидифенилметан	56	72,5	не растворим

Наличие функциональных групп различной природы на поверхности графита придает ей ионообменные свойства, что позволяет гипотетически использовать графит в качестве гетерогенного катализатора в органическом синтезе. Однако присутствие углеродного наполнителя в системе замедляет процесс синтеза. С ростом количества функциональных групп на ед. поверхности отчетливо прослеживается замедление расхода формальдегида и в особенности фенола на начальном этапе (рис.). Общеизвестным фактом является то, что с ростом количества функциональных групп на ед. поверхности адсорбционные свойства углеродного материала возрастают. Данный эффект можно объяснить активной сорбцией углеродной поверхностью фенолспиртов и жесткой структурной их фиксации, что снижает вероятность эффективного взаимодействия карбониевого иона с образованием диоксидифенилметанов и переноса процесса синтеза на поверхность графита.

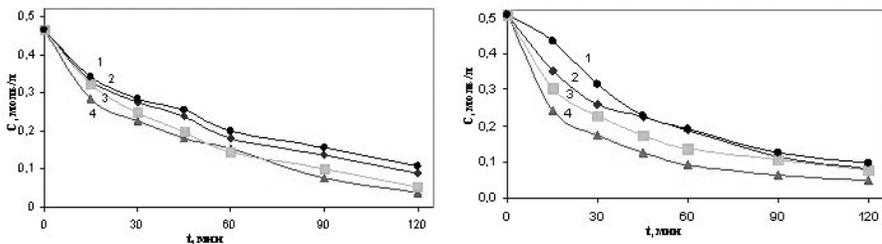


Рис. Изменение концентрации формальдегида (1) и фенола (2): 1 – ГЭА; 2 – ГЭ-2; 3 – ГЭ-1; 4 – без наполнителя

С ростом размера цепочки фенолформальдегидного олигомера растворимость в воде его снижается (табл. 2) это приводит к осаждению олигомеров на границе раздела фаз и блокированию активных центров углеродной поверхности в результате чего образование диоксифенилметанов перемещается с поверхности в реакционный объем и углеродная поверхность оказывает меньшее влияние на кинетику синтеза фенолформальдегидной смолы.

ЛИТЕРАТУРА

1. **Сущенко Н.В.** Технология и свойства полимеров и композитов функционального назначения на основе фенолформальдегидной и полиамидной матрицы. Дис. ... к.т.н. Саратов: Саратовский государственный технический университет. 2009. 137 с.
2. **Калинина Л.С., Моторина М.А., Никитина Н.И., Хачапуридзе Н.А.** Анализ конденсационных полимеров. М.: Химия. 1984. 296 с.
3. **Кремлева Т.А.** Гетерогенная конденсация фенола и формальдегида. Дис. ... к.х.н. Тюмень: Тюменский государственный университет. 2002. 113 с.

КВАНТОВО-ХИМИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ ПЕРФТОРАЛКИЛЬНЫХ ПРОИЗВОДНЫХ ОДНОСТЕННЫХ УГЛЕРОДНЫХ НАНОТРУБОК

Хаврель П.А., Иоффе И.Н., Скокан Е.В., Чернухина А.А.
ФГБОУ ВПО «МГУ им. М.В. Ломоносова», химический факультет,
г. Москва, Россия;
e-mail: khavrel@thermo.chem.msu.ru

Функционализация углеродных нанотрубок (УНТ) вызывает большой интерес у химического сообщества, так как позволяет варьировать их электронные, химические, оптические и механические свойства. Среди химических производных УНТ перспективными и в то же время малоизученными являются УНТ, модифицированные перфторалкильными группами. Известно, что перфторалкильные производные во многом схожих с УНТ фуллеренов обладают высокой термической стабильностью и химической инертностью, что важно для практических приложений. Это позволяет надеяться на возможность экспериментального получения перфторалкильных производных УНТ.

В данной работе методами квантовой химии исследуются трифторметильные и диформетиленовые производные одностенных УНТ. Наиболее подходящим методом квантово-химического расчета больших систем с точки зрения соотношения цена/качество в настоящее время является метод функционала плотности. Нами использована реализация этого метода в программных пакетах PRIRODA [1] (обменно-корреляционный функционал PBE [2]), трехэкспонентный базис для элементов второго периода) и Siesta [3, 4].

В большинстве теоретических работ, направленных на изучение свойств производных УНТ, отсутствует обоснование стабильности тех или иных распределений химических групп на углеродном каркасе. Поэтому первой задачей, решавшейся в данной работе, явился поиск наиболее термодинамически устойчивых мотивов расположения CF_3 - и CF_2 -групп на каркасе УНТ. В качестве модельных систем нами были рассмотрены ряд одностенных УНТ семейств (n, n) , также называемых УНТ типа «кресло». Для определения наиболее энергетически выгодных расположений аддендов на каркасе УНТ была проведена оптимизация геометрии ряда изомерных структур с периодическими граничными условиями, что потребовало предварительного определения размера суперячейки как наименьшего фрагмента УНТ при условии, что присоединенная к нему группа не «испытывает влияния» со стороны других групп. На основании полученных в результате оптимизации геометрии величин были оценены энергии присоединения трифторметильных (CF_3) и диформетиленовых (CF_2) групп к каждому из рассмотренных семейств УНТ, и выяснены общие закономерности их изменения по мере увеличения диаметра УНТ и при варьировании расположения аддендов на поверхности углеродного каркаса. При рассмотрении CF_2 -производных УНТ (n, n) , где $n > 5$ наблюдалась конформационная зависимость CF_2 -фрагмента от его ориентации относительно оси УНТ подобная описанной в статье [5].

Квантово-химические расчеты были отчасти проведены на суперкомпьютерах СКИФ МГУ «Чебышёв» и «Ломоносов». Работа выполнена при поддержке Гранта Президента РФ «МК-2011» и РФФИ (грант № 12-03-00615).

ЛИТЕРАТУРА

1. Laikov D.N. // Chem. Phys. Lett. 1997. V. 281. № 1–3. P. 151–156.
2. Perdew J.P., Burke K., Ernzerhof M. // Phys. Rev. Lett. 1996. V. 77. № 18. P. 3865–3868.
3. <http://www.icmab.es/dmmis/leem/siesta/>.
4. Soler J.M., Artacho E., Gale J.D. et al. // Jour. Phys.: Condens. Matter. 2002. V. 14. № 11. P. 2745–2780.
5. Avdoshenko S.M., Ioffe I.N., Sidorov L.N. // ACS Nano. 2010. V. 4. № 10. P. 6260–6266.

РЕОЛОГИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА КАМЕННОУГОЛЬНЫХ ПЕКОВ, МОДИФИЦИРОВАННЫХ УГЛЕРОДНЫМИ НАНОТРУБКАМИ

Хакимов Р.Р., Бербено В.П., Толмачева Т.В.

ФГБУН Институт углехимии и химического материаловедения СО РАН,
г. Кемерово, Россия,
e-mail: khrr@mail.ru

Исследовали влияние добавки углеродных нанотрубок (УНТ) на вязкость низкотемпературных, среднетемпературных и высокотемпературных каменноугольных пеков. Модификация пека УНТ уменьшает условную энергию активации вязкого течения пека, не повышает вязкость, не уменьшает температурный диапазон вязко-текучего состояния связующего, что делает их пригодными для улучшения характеристик каменноугольных пеков-связующих в углерод-углеродных композитах.

Наночастицы, в том числе углеродные нанотрубки, имеют огромный потенциал для улучшения свойства композитов. При допировании ими связующих композитов улучшаются физико-механические характеристики, электро- и теплопроводность, термическая стабильность изделий [1–6].

Наночастицы имеют склонность к образованию агломератов, которые могут уменьшить прочность композита. Значительное межмолекулярное взаимодействия затрудняет разделение нанотрубок на отдельные частицы во время смешивания со связующим. Неполное диспергирование и распределение в матрице углеродных наночастиц сопровождается снижением прочности композитов. П.М. Аяан (P.M. Aayan, 1994) сообщал о полимерных композитах с углеродными нанотрубками. Каменноугольный пек также армировали углеродными нанотрубками [7].

Цель работы – анализ изменения вязкости каменноугольного пека-связующего углерод-углеродных композитов при допировании его углеродными нанотрубками.

Допировали пек углеродными нанотрубками «Таунит М».

Каменноугольный пек представляет собой смесь широкого спектра ароматических углеводородов, содержащих незначительную часть линейных алифатических боковых цепочек [8].

Пек при нагревании выше температуры размягчения (T_p) ведет себя как термопластичной материал, который размягчается и течет. Вязкость, текучесть расплава определяют формование и вытяжку пекового волокна [9, 10], а также способность пропитывать армирующие наполнители в композиционных материалах. Характеристики пеков представлены в табл. 1.

Таблица 1

Характеристики каменноугольных пеков

Пек	Температура размягчения, °С	α_1 -фракция, %	Выход летучих веществ, %	Коксовый остаток, %
ПС-1	66	0,1	63,63	50,22
ПС-1М	69	0,2	62,70	51,46
ПС-2-1	133	0,8	49,73	64,10
ПС-2М-1	137	1,4	–	62,46
ПС-3	197	2,0	39,72	70,71
ПС-3М	200	4,4	–	71,63

Влияние допирования пека Таунитом изучали по температурным зависимостям вязкости низкотемпературных каменноугольных пеков – чистых и модифицированных нанотрубками. Пек связующее получали из каменноугольного пека путём растворения исходного пека в поглотительном масле с последующим отделением твёрдых частиц фугованием и фильтрацией. Лёгкие фракции пека и растворитель отгоняли в вакуумном тонкоплёночном испарителе. Завершение процесса отгонки контролировали по значению T_p микрообразцов пека, отобранных из тонкоплёночного испарителя.

Реологические свойства пеков изучали вискозиметром «РЕОТЕСТ-2» на конусо-пластинчатом измерительном устройстве. Элементный состав определяли по данным энергодисперсионной спектрометрической системы (EDS) JED 2300 – приставки к сканирующему электронному микроскопу JEOL JSM 6390 LA. Температуру размягчения определяли с использованием метода «Кольцо-стержень» по ГОСТ 9950-83.

Каменноугольный пек может находиться в различных структурно-реологических состояниях в зависимости от температуры. На рис. 1 видно, как изменяется динамическая вязкость различных каменноугольных пеков при увеличении температуры.

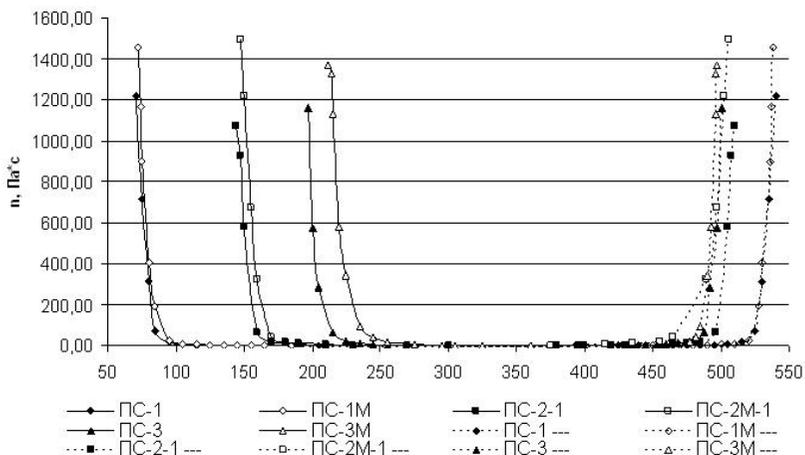


Рис. 1. Динамическая вязкость различных каменноугольных пеков в зависимости температуры

Во всех случаях снижение вязкости обусловлено размягчением пека. В процессе перехода пеков из исходного стеклообразного состояния в жидко-текучее, при увеличении температуры, происходят структурные изменения, связанные с ослаблением межмолекулярных связей надмолекулярных структур. Увеличение вязкости при температуре выше 440÷520 °С обусловлено процессами термополиконденсации с увеличением средней молекулярной массы, в том числе с образованием мезофазы.

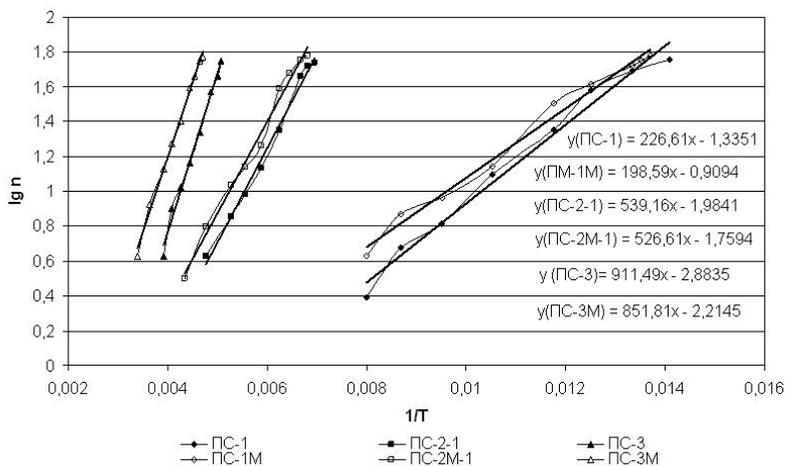


Рис. 2. Зависимость логарифма вязкости пеков от обратной температуры на начальном участке

Как видно из рис. 2, зависимость логарифма вязкости от обратной температуры линейна. Расчётные значения эффективной энергии активации вязкого течения для каждого исследуемого пека приведены в табл. 2.

Таблица 2

Энергии активации вязкого течения на начальном участке (E_a)

Пек	Температура размягчения, °С	E_a , кДж/моль
ПС-1	66	49,73
ПС-1М	69	43,58
ПС-2-1	133	118,32
ПС-2М-1	137	115,57
ПС-3	193	200,04
ПС-3М	200	186,94

Энергия активации вязкого течения у модифицированных пеков ниже, чем у немодифицированных, несмотря на то, что их температура размягчения несколько выше. Это объясняется изменением условной вязкого течения связующего при повышении температуры в связи с участием в нем образующихся структурных составляющих пека и углеродных нанотрубок.

ВЫВОДЫ

Использование углеродных нанотрубок в качестве модифицирующего материала уменьшает условную энергию активации вязкого течения пека, не повышает вязкость, не уменьшает температурный диапазон вязко-текучего состояния связующего, что делает их пригодными для улучшения характеристик каменноугольных пеков-связующих в углерод-углеродных композитах.

ЛИТЕРАТУРА

1. **Hepburn C.** Polyurethane Elastomer. London: Applied Science Publishers. 1982.
2. **Calvert P.** // Nature. 1999. V. 399. P. 210.
3. **Shaffer M.S.P., Windle A.H.** // Adv. Mater. 1999. V. 11. P. 937.
4. **Xia H., Wang Q., Qiu G.** // Chem. Mater. 2003. V. 15. P. 3879.
5. **Kashiwagi T., Grulke E., Hilding J. et al.** // Macromol. Rapid Commun. 2002. V. 23. P. 761.
6. **Qin S.H., Oin D.Q., Ford W.T. et al.** // J. Am. Chem. Soc. 2004. V. 126. P. 170.
7. **Andrews R., Jacques D., Rao M. et al.** // Applied Physics Letters. 2003. V. 75(9). P. 1329–1331.
8. **Lewis I.C.** // Journal de Chimie Physique. 1984. 81:751.
9. **Привалов В.Е., Степаненко М.А.** Каменноугольный пек. М.: Металлургия. 1981. 210 с.
10. **Fitzer E., Manocha L.M.** Carbon reinforcements and carbon/carbon composites. Berlin, Heidelberg, New York: Springer-Verlag. 1998. P. 29.

СИНТЕЗ И ИССЛЕДОВАНИЕ ЭЛЕКТРОННОЙ СТРУКТУРЫ НАНОКОМПОЗИТОВ НА ОСНОВЕ ОДНОСТЕННЫХ УГЛЕРОДНЫХ НАНОТРУБОК, ЗАПОЛНЕННЫХ ГАЛОГЕНИДАМИ НИКЕЛЯ

Харламова М.В.¹, Елисеев А.А.¹, Яшина Л.В.^{2,3}, Лукашин А.В.¹,

Третьяков Ю.Д.¹

¹ФГБОУ ВПО «МГУ им. М.В. Ломоносова», факультет наук о материалах,
г. Москва, Россия;

²ФГБОУ ВПО «МГУ им. М.В. Ломоносова», химический факультет,
г. Москва, Россия;

³ОАО «Гиредмет», г. Москва, Россия;
e-mail: mv.kharlamova@gmail.com

Одностенные углеродные нанотрубки (ОСНТ) являются сегодня примером одних из наиболее интересных и перспективных наноматериалов, привлекающих огромный интерес исследователей во всем мире благодаря уникальным структурным и электрическим свойствам (высокий фактор анизотропии, электрическая проводимость), зависящим от диаметра и хиральности нанотрубок, в сочетании с их необычным механическим поведением (высокое значение предела прочности на разрыв) [1].

Особые свойства углеродных нанотрубок определяются не только их необычной тубулярной структурой, но и практически полным отсутствием структурных дефектов [2]. Многообразие возможных векторов свертки графитового листа, возможность варьирования диаметра, а также создания как одностенных, так и многостенных нанотрубок и структур типа «свиток» определяют все разнообразие электронных конфигураций углеродных нанотрубок и широкие возможности дизайна их электронных свойств. Уникальная структура и свойства ОСНТ делают перспективным их возможное применение в качестве элементов наноэлектроники (логических элементов, устройств памяти, передачи данных, эмиттеров), наноэлектромеханических систем (НЭМС), армирующего наполнителя нанокompозитов (для упрочнения материалов и повышения твердости полимеров), зондов сканирующей зондовой микроскопии и т.д.

Электронные свойства бездефектных ОСНТ очень чувствительны к их геометрической структуре и полностью определяются вектором хиральности нанотрубки. В зависимости от структуры углеродные нанотрубки могут проявлять как металлический, так и полупроводниковый характер проводимости [3]. Однако сильная зависимость функциональных свойств от диаметра и вектора свертки нанотрубки является не только достоинством, но и серьезным недостатком углеродных наноструктур: несмотря на то, что одностенные нанотрубки были открыты 15 лет назад, эффективных методов получения или выделения ОСНТ, обладающих заданной хиральностью и электронными свойствами, в настоящий момент практически не существует. В связи с этим, особый интерес представляет поиск методов

направленного изменения электронных свойств одностенных углеродных нанотрубок без необходимости их разделения по хиральности [4].

ОСНТ обладают четко выраженной атомной структурой, сверхмалым диаметром и максимальным среди всех известных наноструктур параметром анизотропии, что делает их привлекательными для использования в качестве темплата для формирования одномерных нанокристаллов во внутренних каналах нанотрубок. Химический дизайн ОСНТ путем их заполнения подходящими проводящими, оптическими или магнитными материалами позволяет создать новый класс наноструктур на основе нанотрубок, перспективных в качестве активных элементов электронных устройств и цепей. Так, например, внедрение донора электронов (с уровнем Ферми, расположенным в зоне проводимости ОСНТ) в каналы металлических нанотрубок может привести к увеличению электронной плотности на стенках трубок, что проявится в улучшении проводимости нити композита; тогда как внедрение акцептора электронов (с уровнем Ферми ниже уровня Ферми ОСНТ) может вызвать переход системы в полупроводниковое состояние [3, 4]. При этом электронные свойства полученных композитов будут определяться обобщенной электронной плотностью ОСНТ и связанной с ней электронной плотностью на одномерном кристалле. Таким образом, описанный подход, основанный на эффекте переноса заряда при введении в каналы одностенных нанотрубок электрон-донорных или акцепторных соединений, позволяет управлять электронной структурой ОСНТ и создавать, в случае частичного заполнения каналов, электронные переходы внутри единичной нанотрубки.

В настоящее время для получения нанокомпозитов на основе одностенных углеродных нанотрубок существует несколько подходов, основанных на заполнении нанотрубок в процессе роста или внедрении из газовой или жидкой фазы после синтеза ОСНТ. Наиболее перспективным методом модификации нанотрубок является заполнение их внутренних каналов расплавами выбранных соединений с последующим медленным охлаждением для лучшей кристаллизации наночастиц в каналах ОСНТ [5]. Описанный метод был использован для получения в каналах нанотрубок наночастиц различных галогенидов [6–9], простых веществ (S, Se, Te, I₂, Cs, Re, Bi, Pt, Au, Ru, Fe, Ag), оксидов (Re_xO_y , V_2O_5 , Sb_2O_3 , CrO_3 , PbO , UO_2 , ZrO_2 , MoO_2 , NiO , CdO , La_2O_3), гидроксидов (KOH, CsOH) и халькогенидов (SnSe , HgTe , $\text{CdBr}_{2-x}\text{Te}_x$) [10–15]. Однако в большинстве этих работ основное внимание уделялось исследованию структуры полученных нанокомпозитов, тогда как электронные свойства интеркалированных нанотрубок оказались практически не изучены. В то же время, именно эти характеристики являются определяющими для практического применения наноматериалов на основе одностенных углеродных нанотрубок.

В связи с этим, целью данной работы является направленная модификация электронной структуры ОСНТ путем заполнения их внутренних каналов галогенидами никеля и исследование влияния химической природы внедряемых соединений на электронную структуру одностенных углеродных нанотрубок.

Одностенные углеродные нанотрубки были синтезированы методом каталитического электродугового синтеза. Для синтеза нанокомпозитов навеску (0,025 г) открытых одностенных углеродных нанотрубок перетгирали в агатовой ступке с навеской соответствующего галогенида никеля в молярном соотношении 1:1. Ввиду гигроскопичности соли, эту стадию эксперимента проводили в сухом боксе. Полученную смесь вакуумировали при 10^{-4} мбар в течение 4 ч и отплавляли в

кварцевую ампулу. Образец нагревали со скоростью 1 °С/мин до температуры, на 100 °С превышающей точку плавления соли (1001 °С для NiCl₂ и 963 °С для NiBr₂), и выдерживали в течение 10 ч. Затем систему медленно охлаждали со скоростью 0,1 °С/мин до комнатной температуры.

Исследование поверхности и пористости ОСНТ и композитов NiX₂@ОСНТ осуществляли методом капиллярной конденсации азота на анализаторе поверхности NOVA 4200E (QuantaChrome, США) при 77 К (рабочий газ – N₂). Исследование элементного состава образцов проводили с помощью энергодисперсионного рентгеновского анализатора Energy+ (Oxford Instruments, Англия), установленном на растровом электронном микроскопе Supra 50VP (Leo, Германия). Изучение микроструктуры образцов NiHal₂@ОСНТ (Hal=Cl, Br, I) проводили на просвечивающем электронном микроскопе высокого разрешения JEOL 2100 при ускоряющем напряжении 200 кВ. Исследование образцов методом спектроскопии комбинационного рассеяния осуществляли на рамановском микроскопе Renishaw InVia с использованием лазеров с длинами волн 514 нм (Ar, 20 мВт), 633 нм (HeNe, 17 мВт) и 785 нм (NIR, 300 мВт) с помощью ND (neutral density) фильтров с варьируемой мощностью в интервале 0,00005÷100 %. Оптические спектры пропускания регистрировали на спектрометре Lambda 950 (Perkin Elmer) в диапазоне длин волн от 200 до 2500 нм. Шаг сканирования составлял 3 нм, ширина щели – 0,1÷4 нм. Образцы для измерения оптических спектров готовили путем суспензирования в 1,2-дихлорэтаноле с помощью ультразвуковой обработки в течение 10 мин. Рентгеновские фотоэлектронные спектры получали с использованием монохроматического Al K α -излучения на спектрометре Axis Ultra (Kratos) при энергии пропускания анализатора 5 эВ с энергетическим разрешением не хуже 0,38 эВ. Образцы для съемки помещали на свежеччищенную поверхность металлического индия. Размер анализируемой области составлял 300 × 700 мкм. Калибровка шкалы энергии, проведенная предварительно, отвечала следующим значениям энергии пиков стандартов (очищенные ионным распылением поверхности металлов) Au 4f_{5/2} – 83,96 эВ, Cu 2p_{3/2} – 932,62 эВ, Ag – 368,21 эВ с точностью $\pm 0,03$ эВ. Трансмиссионная функция анализатора была калибрована по стандартной методике. Спектры обрабатывались сверткой функций Гаусса и Лоренца с одновременной оптимизацией параметров фона. Асимметрия описывалась при помощи DS-функции.

Исследование композитов NiHal₂@ОСНТ (Hal=Cl, Br) методом капиллярной конденсации азота при 77 К выявило уменьшение удельной площади поверхности по сравнению с незаполненными ОСНТ до величин $7 \div 12 \pm 1$ м²/г. Данные измерений для образцов NiCl₂@ОСНТ и NiBr₂@ОСНТ представлены на рис. 1. В распределении пор по размерам в этом композите наблюдается некоторое уменьшение размеров пустот между ОСНТ в пучке до $\sim 0,80 \pm 0,05$ нм по сравнению с незаполненными ОСНТ, в то же время наблюдается значительное уширение пика, соответствующего дефектам упаковки пучков, а основной вклад в общую площадь поверхности композитов вносят поры с диаметром 1,5÷12 нм. Следует отметить, что в распределении пор по размерам заметно уменьшается вклад, соответствующий сорбции молекул N₂ во внутренние каналы ОСНТ. Полученные результаты свидетельствуют о заполнении, по крайней мере, концов нанотрубок частицами вводимой соли.

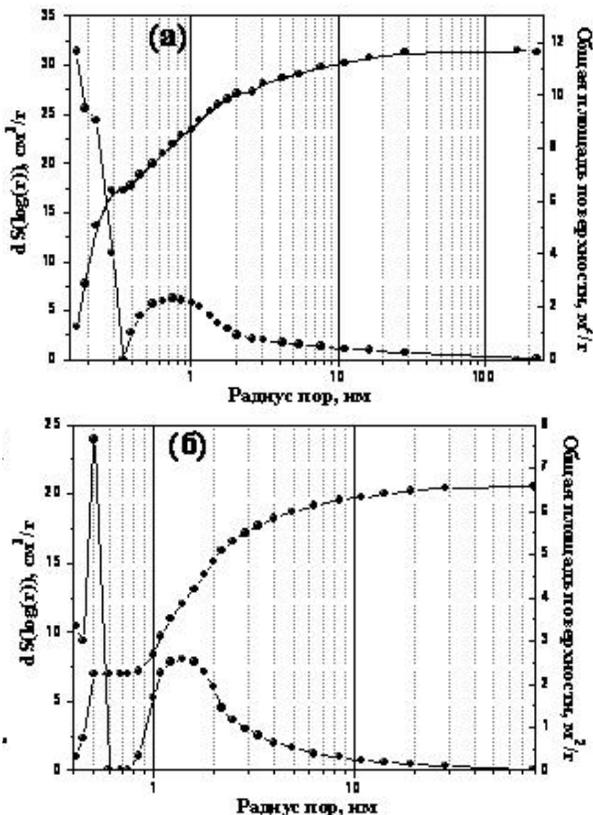


Рис. 1. Распределение пор по размеру, рассчитанное методом ВЖН, и удельная площадь поверхности для нанокompозитов $\text{NiCl}_2@\text{OCHT}$ (а) и $\text{NiBr}_2@\text{OCHT}$ (б)

Данные химического анализа композитов $\text{NiHal}_2@\text{OCHT}$ (рис. 2) методом рентгеноспектрального микроанализа, свидетельствуют о присутствии в каждом из образцов стехиометрических количеств никеля и галогена – атомные отношения Ni:Hal составляют 1,1:1,9 ($\pm 0,1$) для образца $\text{NiCl}_2@\text{OCHT}$ и 1,0:2,0 ($\pm 0,1$) – для композита $\text{NiBr}_2@\text{OCHT}$. Эти результаты доказывают, что галогениды никеля не претерпевают значительных химических превращений в процессе внедрения в каналы одностенных нанотрубок. Наличие в спектрах композитов дополнительного пика Y связано с присутствием в образце следовых количеств катализатора.

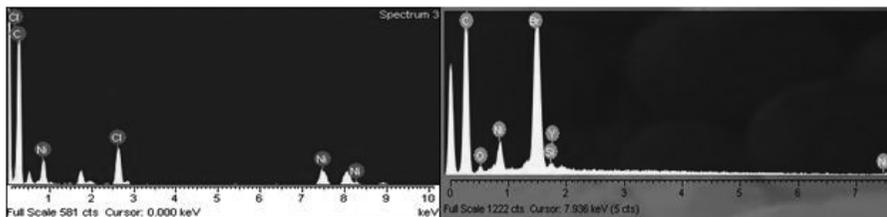


Рис. 2. Данные локального рентгеноспектрального микроанализа композитов $\text{NiHal}_2@\text{ОСНТ}$

Для исследования степени заполнения каналов ОСНТ использовали просвечивающую электронную микроскопию высокого разрешения. Данные этих исследований для композитов $\text{NiHal}_2@\text{ОСНТ}$ представлены на рис. 3. Во всех композитах каналы нанотрубок заполнены, причем внутри каналов наблюдается формирование 1D кристаллов с упорядоченной структурой. Для нанокompозита $\text{NiBr}_2@\text{ОСНТ}$ мотив изображения формируется тремя колонками элементов контраста с расстоянием между ними $0,25 \div 0,26$ нм и периодичностью вдоль оси нанотрубки $0,33$ нм, что практически соответствует параметру решетки объемного бромида никеля, совпадая с величиной $d_{101} = 0,318$ нм (пр. гр. $R\bar{3}m$, $a = 0,372$ нм, $c = 1,834$ нм).

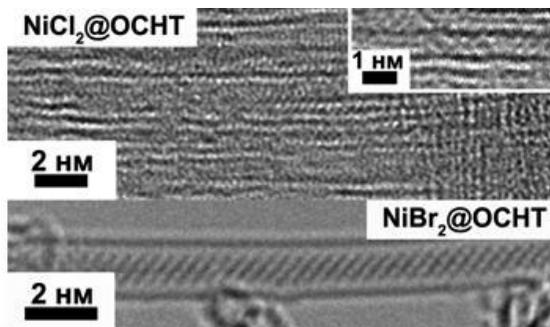


Рис. 3. Микрофотографии ПЭМ высокого разрешения нанокompозитов $\text{NiCl}_2@\text{ОСНТ}$ и $\text{NiBr}_2@\text{ОСНТ}$

Исследование композитов $\text{NiHal}_2@\text{ОСНТ}$ методом спектроскопии оптического поглощения (рис. 4) позволило выявить значительные изменения в электронной структуре нанотрубок после заполнения их каналов. Во-первых, происходит погасание оптических переходов между первыми сингулярностями Ван-Хова полупроводниковых ОСНТ (S1 на рис. 4). Такое поведение системы может быть связано с переносом электронов между нанотрубкой и нанокристаллом с освобождением или, напротив, заполнением первых сингулярностей Ван-Хова электронной плотностью, что наблюдалось ранее в работе [16]. Во-вторых, в композитах происходит сильный сдвиг всех пиков по сравнению с ОСНТ в низкоэнергетическую область (на $0,15 \div 0,25$ эВ), что соответствует сужению энергетических зазоров между сингулярностями Ван-Хова в нанотрубках после их заполнения.

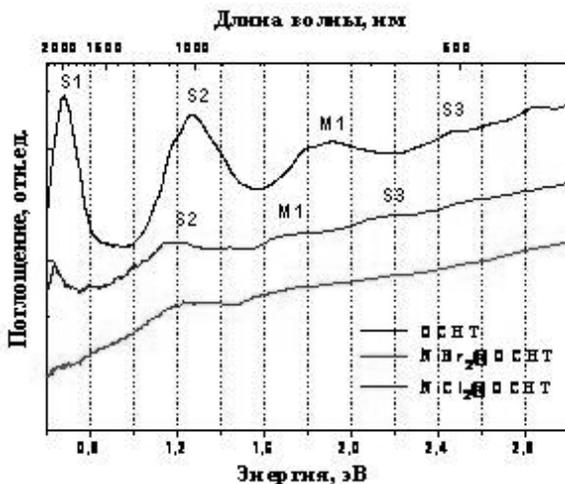
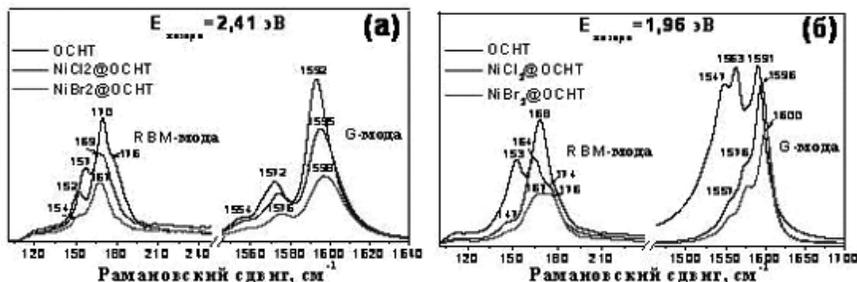


Рис. 4 (Вкладка: стр. VIII, рис. 42). Данные спектроскопии оптического поглощения для ОСНТ и нанокompозитов NiHal_2 ($\text{Hal}=\text{Cl}, \text{Br}$)

На рис. 5 представлены характеристические RBM- и G-области спектров комбинационного рассеяния ОСНТ и композитов $\text{NiHal}_2@\text{OCHT}$, измеренные с помощью лазеров с энергией 2,41 эВ (рис. 5а), 1,96 эВ (рис. 5б) и 1,58 эВ (рис. 5в). Изменения в RBM-области рамановских спектров композитов $\text{NiHal}_2@\text{OCHT}$, по-видимому, связаны с изменением силы связи С-С. Одновременно с изменениями в RBM-модах, в G-области спектров КР композитов $\text{NiHal}_2@\text{OCHT}$ происходит значительный сдвиг G-полос (G^+ и G^-) на $5\div 9 \text{ см}^{-1}$ в высокочастотную область по сравнению с незаполненными ОСНТ (рис. 5, табл. 1), что может быть объяснено переносом электронов со стенок ОСНТ на нанокристаллы галогенидов никеля и изменением электронной структуры нанотрубок в композитах $\text{NiHal}_2@\text{OCHT}$.



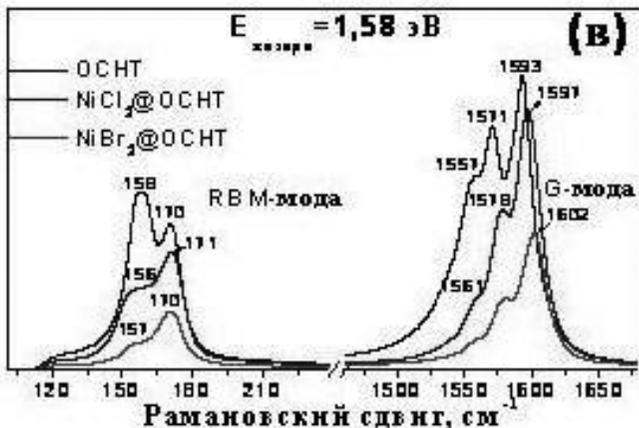


Рис. 5 (Вкладка: стр. VIII, рис. 43). Спектры КР для ОСНТ и композитов $NiHal_2@OSCHT$, измеренные при энергиях лазера 2,41 эВ (а), 1,96 эВ (б) и 1,58 эВ (в)

Таблица

Положение RBM- и G-полос в спектрах КР для ОСНТ и композитов $NiHal_2@OSCHT$, полученных при возбуждении лазерами с энергиями 1,58÷2,41 эВ

Образец	$E_{\text{лазера}}, \text{эВ}$	RBM-область, см^{-1}			G-область, см^{-1}		
					$G^-_{\text{металлич.}}$	$G^-_{\text{л/п}}$	G^+
ОСНТ	2,41	157	170	176	1554	1572	1592
$NiCl_2@OSCHT$		162 (+5)	169 (-1)	178 (+2)	1558 (+4)	1574 (+2)	1595 (+3)
$NiBr_2@OSCHT$		158 (+1)	168 (-2)	–	1561 (+7)	1576 (+4)	1598 (+6)
ОСНТ	1,96	153	168	–	1547	1563	1591
$NiCl_2@OSCHT$		150 (-3)	166 (-2)	174	1557 (+10)	1576 (+13)	1596 (+5)
$NiBr_2@OSCHT$		150 (-3)	167 (-1)	176	1561 (+14)	1578 (+15)	1600 (+9)
ОСНТ	1,58	158	170	–	1557	1571	1593
$NiCl_2@OSCHT$		156 (-2)	171 (+1)	–	1561 (+4)	1578 (+7)	1597 (+4)
$NiBr_2@OSCHT$		157 (-1)	170	–	1563 (+6)	1580 (+9)	1602 (+9)

Примечание: В скобках указаны величины сдвигов характеристических мод в спектрах $NiHal_2@OSCHT$ по сравнению с незаполненными ОСНТ, погрешность измерений $\pm 0,5 \text{ см}^{-1}$.

Данные исследований методом рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии исходных ОСНТ и нанокompозитов $NiHal_2@OSCHT$ представлены на рис. 6. $Si1s$ спектры нанокompозитов $NiHal_2@OSCHT$ могут быть описаны с использованием нескольких компонент. Компонента I, максимум которой соответствует энергии связи 284,5 эВ, относится к незаполненным нанотрубкам. Компонента II (для $NiCl_2@OSCHT$ и $NiBr_2@OSCHT$ расположена при 283,92 и 284,21 эВ, соответственно) и III (для $NiCl_2@OSCHT$ и $NiBr_2@OSCHT$ находится при 285,50 и 285,63 эВ, соответственно) относятся к нанокompозитам $NiHal_2@OSCHT$. Возникновение компоненты II, вероятно, связано с изменением работы выхода электронов ОСНТ и соответствующим сдвигом всех пиков, относящихся к нанокompозитам, в сторону меньших энергий связи. Третья компонента, вероятно, соответствует локальным

взаимодействиям углеродных атомов с атомами внедренного нанокристалла.

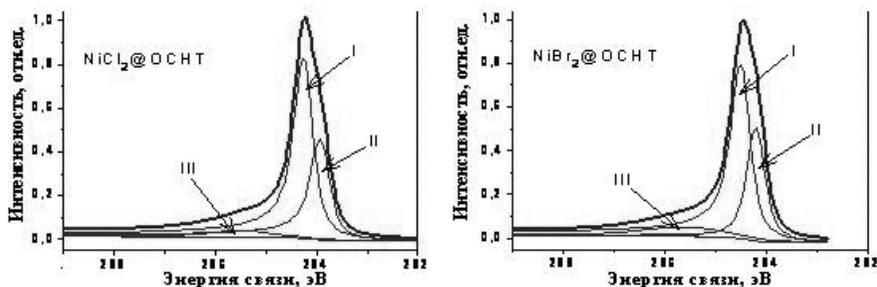


Рис. 6. $C1s$ РФЭ – спектры композитов $NiCl_2@OСНТ$ и $NiBr_2@OСНТ$, полученные при энергии квантов 485 эВ

Таким образом, в данной работе были синтезированы нанокompозиты $NiHal_2@OСНТ$ и была исследована электронная структура одностенных углеродных нанотрубок после их заполнения. Установлено, что в композитах происходит перенос электронной плотности со стенок нанотрубок на внедренные нанокристаллы, то есть галогениды никеля являются акцепторами электронов.

ЛИТЕРАТУРА

1. Iijima S. // Nature. 1991. V. 354. № 6348. P. 56–58.
2. Dresselhaus M.S., Dresselhaus G., Saito R. // Carbon. 1995. V. 33. № 7. P. 883–891.
3. Sloan J., Kirkland A.I., Hutchison J.L., Green M.L.H. // Chemical Communications. 2002. № 13. P. 1319–1332.
4. Monthieux M., Flahaut E., Cleuziou J.P. // Journal of Materials Research. 2006. V. 21. № 11. P. 2774–2793.
5. Sloan J., Wright D.M., Woo H.G. et al. // Chemical Communications. 1999. № 8. P. 699–700.
6. Friedrichs S., Falke U., Green M.L.H. // Chemphyschem. 2005. V. 6. № 2. P. 300–305.
7. Kirkland A.I., Meyer M.R., Sloan J., Hutchison J.L. // Microscopy and Microanalysis. 2005. V. 11. № 5. P. 401–409.
8. Sloan J., Friedrichs S., Meyer R.R. et al. // Inorganica Chimica Acta. 2002. V. 330. P. 1–12.
9. Xu C.G., Sloan J., Brown G. et al. // Chemical Communications. 2000. № 24. P. 2427–2428.
10. Brown G., Bailey S.R., Novotny M. et al. // Applied Physics A-Materials Science & Processing. 2003. V. 76. № 4. P. 457–462.
11. Carter R., Sloan J., Kirkland A.I. et al. // Physical Review Letters. 2006. V. 96. № 21. P. 215501.
12. Fan X., Dickey E.C., Eklund P.C. et al. // Physical Review Letters. 2000. V. 84. № 20. P. 4621–4624.
13. Hulman M., Kuzmany H., Costa P.M.F.J. et al. // Applied Physics Letters. 2004. V. 85. № 11. P. 2068–2070.
14. Thamavaranakup N., Hoppe H.A., Ruiz-Gonzalez L. et al. // Chemical Communications. 2004. № 15. P. 1686–1687.
15. Dujardin E., Ebbesen T.W., Krishnan A., Treacy M.M.J. // Advanced Materials. 1998. V. 10. № 17. P. 1472–1475.
16. Sauvajol J.-L., Bendiaba N., Anglaret E. et al. // C. R. Physique. 2003. V. 4. P. 1035–1045.

ПЕРСПЕКТИВЫ ПОЛУЧЕНИЯ ВОЛОКОН НА ОСНОВЕ УГЛЕРОДНЫХ НАНОТРУБОК

Хасков М.А., Караева А.Р., Мордкович В.З.

ФГБНУ «Технологический институт сверхтвёрдых
и новых углеродных материалов», г. Троицк, Россия;

ООО «ИНФРА Технологии», г. Москва, Россия,

e-mail: khaskovma@tisnum.ru

Возможность получения волокон на основе углеродных нанотрубок (УНТ) привлекает всё большее внимание вследствие целого ряда уникальных свойств, которыми обладают индивидуальные УНТ. Высокие прочность на разрыв (до 63 ГПа для многостенных УНТ) [1] и электропроводность ($\sim 2 \cdot 10^7$ см/м) [2] УНТ позволяют предположить о возможности создания материалов нового поколения, например, сверхлёгких проводников и сверхпрочных материалов. Однако, несмотря на свойства, присущие одной УНТ, материалы, получаемые в настоящее время на их основе, не реализуют и 10 % того потенциала, что заложен в характеристиках индивидуальной УНТ. Это стимулирует постоянные поисковые работы в области получения волокнистых материалов на основе углеродных нанотрубок. В литературе описано несколько подходов для получения волокон на основе УНТ, которые включают в себя «мокрое» формование из раствора жидких кристаллов [3] или полимера [4], метод электрофореза [5], вытягивание волокна из упорядоченных УНТ, выращенных на подложке (из так называемого «леса») [6] и т.д. Одним из интересных и, возможно, перспективных подходов получения волокнистых материалов из УНТ является метод их скручивания непосредственно в зоне синтеза из аэрогеля нанотрубок в реакционном газе, т.е. «эластичного дыма» [7]. Такой подход позволяет избежать некоторых промежуточных стадий, таких как растворение УНТ, формование, подготовка подложки и т.д.

Для создания волокон на основе углеродных нанотрубок, способных заменить существующие на данный момент электропроводящие материалы, возможно, необходимо уметь целенаправленно получать нанотрубки с преимущественно металлической проводимостью. Если брать за основу получения волокон из нанотрубок методы мокрого формования [3, 4], электрофореза [5] или намотки из «мокрого» хлопкообразного осадка [8], то металлические нанотрубки можно отделить после их синтеза перед получением волокон методами ультрацентрифугирования, хроматографии или электрофорезом [9]. Если за основу получения волокон брать метод скручивания с подложки, на которой выращен «лес» нанотрубок [6], то преимущественно металлические нанотрубки можно получать, варьируя состав катализатора [9] или кристаллографические плоскости активной поверхности катализатора [10]. В данной работе в качестве метода получения волокон на основе нанотрубок был выбран модифицированный нами метод получения волокон непосредственно в зоне синтеза из так называемого «эластичного дыма», состоящего из нанотрубок, который был первоначально предложен группой под руководством профессора Виндла (Windle) из Кембриджа [7].

Одним из описанных в литературе способов возможного изменения хиральности

нанотрубок, а, следовательно, и их электрической проводимости, основан на использовании добавок различных инертных газов в процессе синтеза [11]. Несмотря на то, что данный метод управления получением нанотрубок с заданными электрофизическими свойствами использовался для синтеза нанотрубок на подложке, в данной работе была предпринята попытка варьировать электропроводящие свойства волокон на основе нанотрубок используя идею этого метода, то есть добавляя в реакционную смесь заданное количество инертного газа различной природы (аргона или гелия). Из литературы также известно, что соотношение C/H_2 существенно влияет на продукты газофазного синтеза углеродных нанотрубок. Варьируя соотношение C/H_2 можно изменить средний диаметр нанотрубок, их распределение по диаметру, структуру [11] и даже электронные свойства [12]. В этой связи в данной работе также были проведены дополнительные эксперименты с различным соотношением C/H_2 .

В качестве прекурсора получения нанотрубок методом газового осаждения в данной работе использовался этиловый спирт. В качестве катализатора роста нанотрубок было выбрано железо в виде ферроцена с концентрацией $1,0 \pm 0,1$ масс. %. Сера в виде тиофена с концентрацией $0,5 \pm 0,05$ масс. % использовалась в качестве активаторов роста нанотрубок. Синтез осуществляли при температуре 1150 ± 2 °С и постоянной скоростью газового потока равного 400 ± 20 мл/мин. В ходе синтеза в реакторе образовывалось низкоплотное ватообразное углеродное отложение (рис. 1а), однако при этом непосредственно в процессе синтеза удавалось вытягивать низкоплотный волокнистый депозит (рис. 1б).

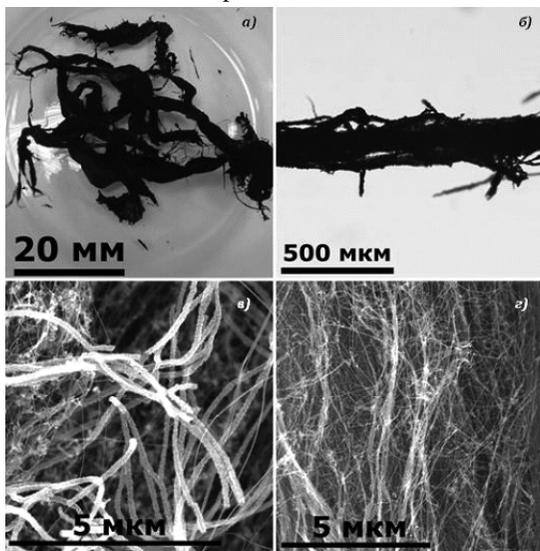


Рис. 1. Внешний вид низкоплотного ватообразного углеродного отложения (а), микрофотография низкоплотного волокнистого отложения, полученная с использованием оптического микроскопа (б), микрофотография низкоплотного ватообразного углеродного отложения, полученная с помощью сканирующего электронного микроскопа (в) и микрофотография низкоплотного волокнистого депозита, полученная с помощью сканирующего электронного микроскопа (г)

Согласно данным сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) в состав низкоплотного ватообразного отложения помимо трубчатых углеродных нанотрубок с внешним диаметром от 5 до 200 нм и аморфного углерода, входят углеродные структуры с большим аспектным соотношением, напоминающие пластинчатые нанотрубки (типа «колода карт») или бамбукообразные нанотрубки (типа «рыбья кость») (рис. 1в). Низкоплотный волокнистый депозит образован преимущественно трубчатыми углеродными нанотрубками с внешним диаметром от 5 до 100 нм с высоким аспектным соотношением (рис. 1г) и аморфным углеродом.

Для определения содержания остаточного катализатора в образце [13], и дифференциации различных форм углерода, присутствующих в образце [14], в работе использовали метод термического анализа в окислительной атмосфере. На рис. 2 представлены данные термического анализа в окислительной атмосфере низкоплотного ватообразного углеродного отложения и низкоплотного волокнистого отложения.

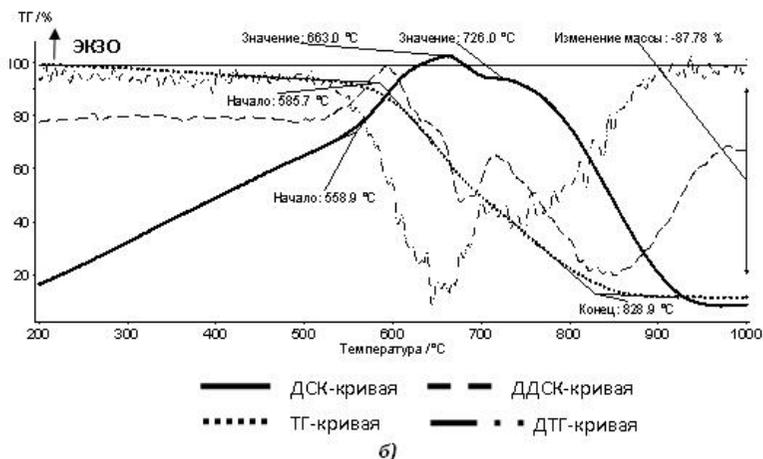
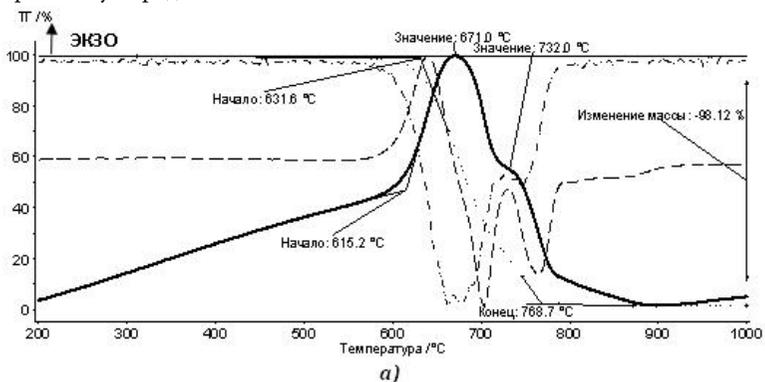


Рис. 2. Данные термического анализа в окислительной атмосфере низкоплотного ватообразного углеродного отложения (а) и низкоплотного волокнистого отложения (б)

Методом термического анализа в окислительной атмосфере было показано, что в ватообразном отложении находится меньше железа (1,3 масс. % в пересчёте на металлическое железо), чем в низкоплотном волокнистом депозите (8,5 масс. % в пересчёте на металлическое железо). Более того установлено, что ватообразное отложение сгорает в более узком интервале температур (позже начинается сгорать – $T_{\text{ONSET}} \sim 632$ °С и раньше сгорает $T_{\text{END}} \sim 769$ °С) по сравнению с низкоплотным волокнистым депозитом ($T_{\text{ONSET}} \sim 588$ °С и $T_{\text{END}} \sim 829$ °С). Можно предположить, что смещение начала реакции углерода с кислородом смещается в область более низких температур при наличии повышенного содержания железа, как это наблюдается в случае одностенных нанотрубок [15], однако в литературе также имеются данные, что железо не катализирует более раннего окисления многостенных нанотрубок кислородом воздуха [16]. Различная термоустойчивость образцов, а также наличие на кривых ДСК и ДТГ суперпозиции по крайней мере двух пиков, позволяют сделать вывод о наличии в образце по крайней мере двух углеродных фаз с различной термоустойчивостью, и, следовательно, структурой и строением [14]. Исходя из литературных данных, аморфный углерод начинает сгорать при более низких температурах, чем углеродные нанотрубки [17], можно предположить, что низкотемпературный эффект ($T_{\text{MAX}} = 660 \div 670$ °С) на кривых ДСК и пик на кривой ДТГ обусловлены сгоранием аморфного углерода, тогда как эффект при более высоких температурах ($T_{\text{MAX}} = 725 \div 735$ °С) на кривых ДСК и ДТГ сопровождают сгорание углеродных нанотрубок. На основании вышесказанного и из величин парциальных площадей, полученных при разложении суперпозиций пиков на ДТГ-кривых с помощью программы NETZSCH PEAK SEPARATION, можно предположить, что в ватообразном отложении содержится ~90 % аморфного углерода и ~10 % нанотрубок, тогда как в волокнистом депозите содержится свыше 50 % нанотрубок.

Условия и результаты синтеза при частичной замене водорода инертными газами различной природы и соотношения C/H_2 представлены в табл. 1.

Таблица 1

Условия и результаты синтеза при различных соотношениях
(H_2 /Инертный газ) и (C/H_2)

№ серии экспериментов	Поток газов и реагентов				Суммарный выход по углероду, %
	H_2 , мл/мин	Ar, мл/мин	He, мл/мин	C_2H_5OH , мл/мин	
1	400 ± 10	–	–	$0,0012 \pm 0,0002$	4 ± 1
2	134 ± 10	236 ± 10	–	$0,0012 \pm 0,0002$	15 ± 1
3	236 ± 10	134 ± 10	–	$0,0012 \pm 0,0002$	4 ± 1
4	134 ± 10	–	236 ± 10	$0,0012 \pm 0,0002$	11 ± 1
5	236 ± 10	–	134 ± 10	$0,0012 \pm 0,0002$	8 ± 1
6	400 ± 10	–	–	$0,0006 \pm 0,0001$	$1,5 \pm 0,5$
7	400 ± 10	–	–	$0,0024 \pm 0,0003$	$3,5 \pm 0,2$

Как видно из табл. 1, частичная замена водорода инертным газом в процессе синтеза приводит к повышению суммарного выхода по углероду (учитывающего массу ватообразного отложения и волокнистого депозита).

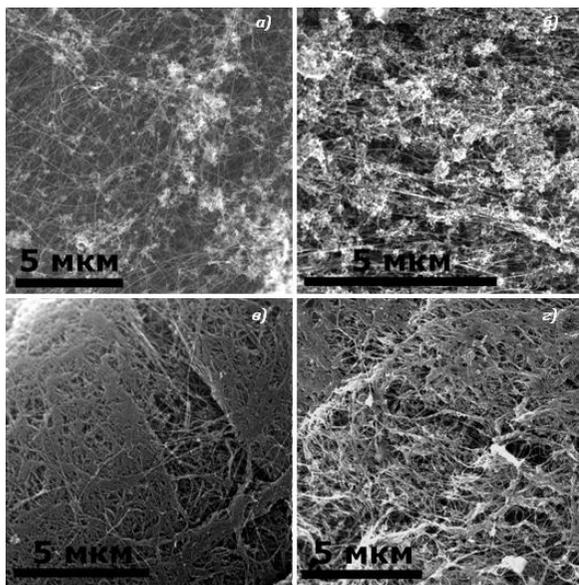


Рис. 3. Изображения, полученные с помощью сканирующего электронного микроскопа для образцов:

а) серии 2 ($2/3\text{He} + 1/3\text{H}_2$),
 б) серии 4 ($2/3\text{Ar} + 1/3\text{H}_2$),
 в) серии 6 ($C/H_2 = 0,035$),
 з) серии 7 ($C/H_2 = 0,135$)

Данные электронной микроскопии (рис. 3) позволяют предположить, что использование добавок инертного газа приводит к образованию преимущественного пространственно обособленных нанотрубок (особенно в случае гелия) покрытых частицами, вероятно, аморфного углерода и катализатора. В случае использования чистого водорода образуется более плотная структура, где трубки и аморфный углерод образуют целостную систему с меньшей, как можно предположить из СЭМ-изображений, пористостью.

Для измерения электропроводности получаемых волокнистых депозитов был использован 4-х зондовый метод на постоянном токе. Для определения прочностных характеристик образцов волокнистого депозита исследовались разрывы волокон при определённых нагрузках. Результаты измерений представлены в табл. 2.

Таблица 2

Измеренные характеристики образцов волокнистого депозита

№ серии экспериментов	Диаметр волокна, d, мкм	Объёмная плотность волокна, ρ , г/см ³	Линейная плотность волокна, D, текс	Прочность на разрыв волокна, σ , МПа	Прочность на разрыв, приведённая к плотности волокна, TS, Н/текс	Удельное сопротивление волокна, $\frac{\rho}{\rho}, \Omega \cdot \text{м}$	Удельное сопротивление волокна, приведённое к плотности волокна, $\frac{\rho}{\rho}, \Omega \cdot \text{кг/м}^2$
1	160 ± 40	0,28 ± 0,11	5,3 ± 1,6	11 ± 5	0,04 ± 0,01	$(5 \pm 3) \cdot 10^{-5}$	$(1,2 \pm 0,4) \cdot 10^{-8}$
2	143 ± 50	0,17 ± 0,07	2,6 ± 0,8	6 ± 2	0,02 ± 0,01	$(3 \pm 1) \cdot 10^{-4}$	$(6 \pm 3) \cdot 10^{-8}$
3	158 ± 55	0,22 ± 0,07	3,9 ± 1,3	15 ± 8	0,07 ± 0,02	$(6 \pm 3) \cdot 10^{-5}$	$(1,2 \pm 0,4) \cdot 10^{-8}$
4	207 ± 40	0,31 ± 0,06	10,5 ± 4,0	5 ± 1	0,01 ± 0,01	$(2 \pm 1) \cdot 10^{-4}$	$(6 \pm 3) \cdot 10^{-8}$
5	66 ± 4	0,51 ± 0,03	1,8 ± 0,2	20 ± 2	0,04 ± 0,01	$(9 \pm 2) \cdot 10^{-5}$	$(5 \pm 3) \cdot 10^{-8}$
6	105 ± 30	0,55 ± 0,15	4,7 ± 1,5	27 ± 15	0,05 ± 0,01	$(4 \pm 2) \cdot 10^{-5}$	$(2 \pm 1) \cdot 10^{-8}$
7	134 ± 15	0,50 ± 0,04	7,1 ± 1,5	8 ± 4	0,02 ± 0,01	$(1,5 \pm 1) \cdot 10^{-4}$	$(7 \pm 3) \cdot 10^{-8}$

Анализ прочностных и электрофизических свойств волокнистого депозита позволил проследить тенденцию изменения прочности на разрыв и электросопротивления волокон при частичной замене водорода на инертный газ различной природы и соотношения C/H₂ при газофазном синтезе.

В табл. 3 для сравнения приведены значения плотностей, удельного электросопротивления, электросопротивления, приведённого к плотности материала некоторых используемых в промышленности форм углерода [18], а также получаемых разрабатываемой методикой волокон на основе углеродных нанотрубок.

Таблица 3

Плотность, удельное электросопротивление, электросопротивление, приведённое к плотности материала некоторых форм углерода [18] и полученных волокон

Тип углерода	Диапазон плотности, г/см ³	Диапазон удельного электросопротивления, Ω · м	Диапазон электросопротивления, приведённой к плотности материала, Ω · кг/м ²
Электродный графит	1,5÷1,65	$8,5 \cdot 10^{-6} \div 1,25 \cdot 10^{-5}$	$1,3 \cdot 10^{-8} \div 2,1 \cdot 10^{-8}$
Реакторный графит	1,55÷1,7	$1,6 \cdot 10^{-5} \div 2,5 \cdot 10^{-5}$	$2,5 \cdot 10^{-8} \div 4,2 \cdot 10^{-8}$
Пирографит*	1,8÷2,22	$2 \cdot 10^{-6} \div 1 \cdot 10^{-5}$	$3,6 \cdot 10^{-9} \div 2,2 \cdot 10^{-8}$
Волокна, полученные в данной работе	0,12÷0,69	$4 \cdot 10^{-5} \div 3 \cdot 10^{-4}$	$1 \cdot 10^{-8} \div 7 \cdot 10^{-8}$

Примечание: Параллельно базальным плоскостям.

Можно отметить, что значения электросопротивления, приведённого к плотности материала, полученных волокон находится на уровне значений таких промышленно выпускаемых форм углерода как реакторный и электродный графит [18], более того значения электросопротивления могут быть такими же, как и у близкого к идеальной структуре пиролитического графита (вдоль базальных плоскостей). Стоит, однако, отметить, что это значения электросопротивления, приведённые к плотности материала, и они показывают, что если увеличить плотность получаемых волокон, то потенциально возможно получить легковесные проводники электрического тока, возможно, способные конкурировать с известными на сегодняшний момент представителями данного класса. Плотность получаемых волокон можно попробовать увеличить непосредственно в процессе синтеза, например, парами ацетона, как это предлагается в работе [19] или отжигом при высоких температурах для проведения процессов графитации [20].

Авторы работы выражают благодарность сотрудникам ТИСНУМа проводившим измерения по тематике данной работы, в частности Львовой Н.А. за проведение измерений на оптическом микроскопе, Кириченко А.Н. за проведение измерений на КР-спектрометре, Иванову Л.А. и Кульницкому Б.А. за электронно-микроскопические исследования.

ЛИТЕРАТУРА

1. Yu M.-F., Lourie O., Dyer M.J. et al. // *Science*. 2000. V. 287. № 5453. P. 637.
2. Ebbesen T.W., Lezes H.J., Hiura H. et al. // *Nature*. 1996. V. 382. P. 54.
3. Ericson L.M., Fan H., Peng H. et al. // *Science*. 2004. V. 305. № 5689. P. 1447.
4. Vigolo B., Pénicaud A., Coulon C. et al. // *Science*. 2000. V. 290. № 5495. P. 1331.
5. Ma J., Tang J., Cheng Q. et al. // *Sci. Technol. Adv. Mater.* 2010. V. 11. № 6. P. 065005.
6. Zhang M., Atkinson K.R., Baughman R.H. et al. // *Science*. 2004. V. 306. № 5700. P. 1358.
7. Li Y.-L., Kinloch I.A., Windle A.H. et al. // *Science*. 2004. V. 304. № 5668. P. 276.
8. Ci L., Punbusayakul N., Wei J. et al. // *Adv. Mater.* 2007. V. 19. P. 1719.
9. Chiang W.-H., Sankaran R.M. // *Nature Materials*. 2009. V. 8. № 11. P. 882.
10. Zhu H., Suenaga K., Wei J. et al. // *Journal of Crystal Growth*. 2008. V. 310. № 24. P. 5473.
11. Behr M.J., Gaulding E.A., Mkhoyan K.A., Aydil E.S. et al. // *Journal of Applied Physics*. 2010. V. 108. P. 053303.
12. Reynolds C., Duong B., Seraphin S. et al. // *Journal of Undergraduate Research in Physics*. 2010. V. 23.
13. Behabtu N., Green M.J., Pasquali M. // *Nano Today*. 2008. V. 3. № 5–6. P. 24.
14. Cebulak S., Smieja-Król B., Duber S. et al. // *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*. 2004. V. 77. № 1. P. 201.
15. Wu C., Xu J., Li J. et al. // *Physica E: Low-dimensional Systems and Nanostructures*. 2009. V. 41. № 8. P. 1591.
16. Bom D., Andrews R., Jacques D. et al. // *Nano Letters*. 2002. V. 2. № 6. P. 615.
17. Scaccia S., Carewska M., Prosini P.P. // *Thermochimica Acta*. 2005. V. 435. № 2. P. 209.
18. Мелешко А.И., Половников С.П. Углерод, углеродные волокна, углеродные композиты. М.: Сайнс-Пресс. 2007. 192 с.
19. Stano K.L., Koziol K., Pick M. et al. // *Int. J. Mater. Form.* 2008. V.1. № 2. P. 59.
20. Шулепов С.В. Физика углеграфитовых материалов. М.: Металлургия. 1972. 166 с.

ФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА И ТЕРМИЧЕСКАЯ УСТОЙЧИВОСТЬ ВОЛОКНИСТОГО ДЕПОЗИТА НА ОСНОВЕ УГЛЕРОДНЫХ НАНОТРУБОК

Хасков М.А.^{1,2}, Кульницкий Б.А.¹, Иванов Л.А.¹, Пережогин И.А.¹,

Денисов В.Н.¹, Кириченко А.Н.¹, Мордкович В.З.^{1,2}

¹ФГБНУ «Технологический институт сверхтвёрдых и новых углеродных материалов», г. Троицк, Россия;

²ООО «ИНФРА Технологии», г. Москва, Россия,

e-mail: khaskovma@tisnum.ru

На протяжении последних 50-ти лет волокна на основе жёсткоцепных полимеров зачастую являются незаменимыми в аэрокосмической и военной отраслях, а также в промышленности, где необходимо использование легковесных и механически прочных материалов. Углеродные нанотрубки, имеющие схожую с жёсткоцепными полимерами геометрию и обладающие при этом превосходными механическими, электрическими и теплофизическими свойствами [1], в перспективе могут заменить многие жёсткоцепные полимеры, при этом существенно улучшая их эксплуатационные характеристики и, возможно, понижая себестоимость изделий. В этой связи получение и изучение свойств волокон на основе углеродных нанотрубок является важной и необходимой задачей, как для вышеуказанных применений, так и для углеродной отрасли в целом.

В работе были получены образцы волокнистого депозита на основе углеродных нанотрубок методом газофазного осаждения с использованием в качестве углеродного прекурсора этилового спирта, катализатора – ферроцена (до 1 масс. %) и активатора роста – тиофена (до 0,5 масс. %). Синтез проводился при 1150 °С в токе водорода при варьируемом соотношении H_2/C , а также при разбавлении газа-носителя аргоном или гелием в определённых соотношениях.

Продукты изучались методами электронной микроскопии (просвечивающей и сканирующей), спектроскопии комбинационного рассеяния (КР), а также комплексным методом термического анализа (ТА), включающим дифференциальную сканирующую калориметрию, термогравиметрию и хроматографический анализ выделяющихся газов (АВГ).

Согласно данным электронной микроскопии получаемый волокнистый депозит на основе нанотрубок состоит преимущественно из двух- и многостенных углеродных нанотрубок с включениями аморфного углерода. Интересно, что также в образце присутствуют в небольших количествах зародышевые пакеты из двухслойных углеродных нанотрубок (рис.), аналогичные наблюдавшимся в литературе в схожих экспериментальных условиях [2].

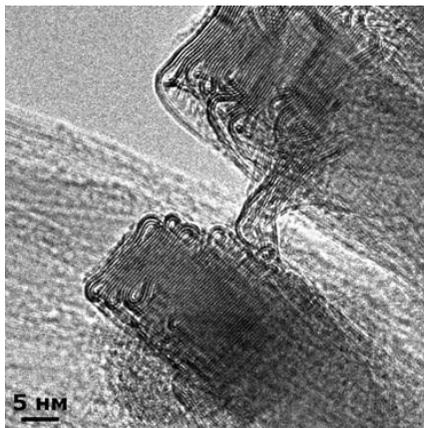


Рис. Электронно-микроскопическое изображение зародышевых пакетов двухслойных нанотрубок, наблюдаемые в волокнистом депозите

Методом КР-спектроскопии показано, что при разбавлении водорода инертным газом увеличивается дефектность получаемого продукта, о чём свидетельствует увеличение соотношения интенсивностей D- и G-мод на КР-спектрах образцов (табл. 1). Такой же эффект наблюдается и при уменьшении соотношения H_2/C , тогда как при повышении данного соотношения дефектность образца существенно уменьшается. Также отмечено, что при разбавлении водорода инертным газом G-мода на КР-спектре смещается в область более низких волновых чисел, что может свидетельствовать о повышении степени графитации образца [3]. На основании положений колебаний, находящихся в диапазоне «дыхательных мод» углеродных нанотрубок ($100 \div 200 \text{ см}^{-1}$) [4], можно предположить, что разбавление инертным газом или уменьшение соотношения H_2/C приводит к получению нанотрубок с большим внутренним диаметром, чем в случае использования чистого водорода или повышенного соотношения H_2/C .

Таблица 1

Условия синтеза и данные КР-спектроскопии образцов волокнистого депозита

№	H_2 , мл/мин	Ar, мл/мин	He, мл/мин	C_2H_5OH , мл/мин	$\nu(RBM^*)$, $см^{-1}$	$\nu(D)$, $см^{-1}$	$\nu(G)$, $см^{-1}$	D/G**
1	400	—	—	0,0012	120 ± 1	1351 ± 0	1579 ± 1	$0,48 \pm 0,12$
2	134	—	266	0,0012	111 ± 1	1347 ± 1	1578 ± 1	$0,63 \pm 0,23$
3	266	—	134	0,0012	99 ± 1 117 ± 1	1348 ± 1	1576 ± 1	$0,36 \pm 0,03$
4	134	266	—	0,0012	113 ± 1	1347 ± 0	1576 ± 1	$0,61 \pm 0,21$
5	266	134	—	0,0012	114 ± 1	1348 ± 0	1576 ± 0	$0,75 \pm 0,05$
6	400	—	—	0,0006	116 ± 1 131 ± 1	1348 ± 1	1576 ± 0	$0,21 \pm 0,04$
7	400	—	—	0,0024	115 ± 1	1348 ± 0	1577 ± 1	$0,58 \pm 0,15$

Примечания: * Дыхательная мода (radial breathing mode), ** отношение интенсивностей D- и G-мод.

Методом ТА в окислительной атмосфере показано, что повышенное соотношение H_2/C приводит к более термически устойчивому волокнистому депозиту, тогда как разбавление газа-носителя аргоном или гелием или понижение соотношения H_2/C снижает термоустойчивость.

Согласно данным ТА с АВГ (табл. 2) в состав волокнистого депозита помимо углерода входит остаточный катализатор, а также водород, который, вероятно, образует концевые С-Н связи, разлагающиеся при нагревании с выделением как предельных, так и непредельных углеводородов. Кроме волокнистого депозита в реакторе также образуется войлокообразный депозит, характеризующийся низким содержанием остаточного катализатора (1÷2 масс. %) и пониженным содержанием водорода, о чём свидетельствует более низкие количества углеводородов, выделяемых при нагревании образца (табл. 2).

Таблица 2

Данные ТА и АВГ образцов волокнистого и войлокообразного депозитов

Образец	Содержание Fe, масс. %	C_2H_4 , мкл/мг С	CH_4 , мкл/мг С	C_2H_6	C_2H_2
1-ВолДеп*	13,9 ± 0,1	32 ± 3	84 ± 8	есть	нет
2-ВолДеп*	7,9 ± 0,1	33 ± 3	26 ± 3	нет	нет
4-ВолДеп*	9,2 ± 0,1	22 ± 2	68 ± 7	есть	есть
2-ВойлДеп**	1,6 ± 0,1	9 ± 1	8 ± 1	нет	нет
4-ВойлДеп**	2,3 ± 0,1	15 ± 2	15 ± 2	нет	нет

Примечания: * Волокнистый депозит, ** войлокообразный депозит.

Работа проводилась при частичной финансовой поддержке Министерства образования и науки Российской Федерации ГК № 16.552.11.7014.

ЛИТЕРАТУРА

1. Behabtu N., Green M.J., Pasquali M. // Nano Today. 2008. V. 3. № 5–6. P. 24.
2. Stano K.L., Koziol K., Pick M. et al. // Int. J. Mater. Form. 2008. V.1. № 2. P. 59.
3. Zobir S.A.M., Bakar S.A., Abdullah S. et al. // J. Nanomat. 2012. V. 2012. ID 451473. P. 1–6. Doi:10.1155/2012/451473 (<http://www.hindawi.com/journals/jnm/2012/451473/>).
4. Ando Y., Zhao X., Shimoyama H. // Carbon. 2001. V. 39. № 4. P. 569–574.

МЕХАНИЗМ ПОВЕРХНОСТНОЙ ГРАФИТИЗАЦИИ АЛМАЗА

Хмельницкий Р.А., Гиппиус А.А.

ФГБУН Физический институт им. П.Н. Лебедева РАН,

г. Москва, Россия,

e-mail: roma@lebedev.ru

Работа посвящена микрофизике явления поверхностной графитизации алмаза. Алмаз является очень устойчивой метастабильной фазой углерода. При низких давлениях быстрая спонтанная трансформация алмаза в графит происходит при температурах выше 4000 К из-за высокого энергетического барьера между алмазной (sp^3) и графитовой (sp^2) фазами. Однако, на практике графитизация поверхности алмаза наблюдается при температурах ниже 2000 К. Первые работы на эту тему опубликованы в 1924 г. [1, 2]. В них описано образование неровного, механически и химически стойкого, чёрного графитового слоя на поверхности природных кристаллов октаэдрической формы при нагреве в вакууме в диапазоне температур 1500÷1800 °С. Подмечено, что графитизация начинается в отдельных точках на поверхности кристалла, а затем распространяется вдоль поверхности и вглубь, формируя фигуры графитизации, декорирующие преимущественно неровности рельефа поверхности. Были измерены кинетические константы процесса графитизации.

Вблизи фазового перехода I рода возможность существования неравновесной (метастабильной) фазы связана с трудностями формирования зародышей стабильной фазы из-за вклада поверхностной свободной энергии. В объеме алмаза дополнительным сдерживающим фактором формирования зародышей графитовой фазы является давление. Так как удельный объем графита в 1,55 раза больше, чем у алмаза, то зародыш графитовой фазы в объеме алмаза должен испытывать со стороны окружающего алмазного материала всестороннее сжатие давлением около 10 ГПа. Это давление соответствует области стабильности алмаза на фазовой диаграмме. Вот почему графитизация алмаза никогда не наблюдается в объеме совершенного кристалла алмаза.

Авторы работы [3] считают маловероятным прямой переход алмаза в графит, указывают на важную роль поверхностных химических реакций и обосновывают двухстадийный механизм, в котором атомы углерода сначала отрываются со своих мест на поверхности алмаза и формируют разупорядоченные агрегаты, которые затем трансформируются в графитовые микрокристаллы. Главную роль играет взаимодействие поверхностных атомов с молекулами остаточных газов в вакуумной печи, особенно с кислородом. Травление алмаза кислородом (горение) оказалось сложным процессом – оно происходит через промежуточную стадию каталитической графитизации поверхности алмаза [4]. При температурах ниже 900 °С темп горения превышает темп графитизации. В результате алмаз в процессе горения остается белым. При температурах выше 900 °С темп графитизации становится выше темпа горения и в динамике этих процессов алмаз оказывается покрыт тонким графитизированным слоем в результате поверхностной химической реакции с участием молекул угарного и углекислого газа [5].

В процессе исследования механизмов формирования и развития фигур

графитизации на алмазе – макроскопической стадии графитизации, ответственной за наиболее интенсивный по массе переход алмазной фазы в графитовую возникли вопросы о причинах неоднородности и анизотропности этого явления:

1. Почему фигуры графитизации возникают в отдельных местах поверхности?

2. Как развиваются фигуры графитизации и чем определяется их форма?

Исследованы полированные и естественные грани природных и синтетических кристаллов (001), (113), (225), (112), (223), (111), (332), (221), (552), (331), (110), (203), (102), (205), (103). Изучены формы фигур графитизации при небольшом отклонении от кристаллографической грани. Исследовался широкий спектр образцов: с разным содержанием азота, sp^2 углерода, блочные, с включениями и без, а также пары, вырезанные из одного кристалла. Отжиг образцов производился при температурах до 1750 °С в графитовой печи в вакууме при давлении остаточных газов от $6 \cdot 10^{-3}$ до $4 \cdot 10^{-5}$ Па.

Эксперименты показывают, что при температуре вакуумного отжига выше 1600 °С, на поверхности алмаза появляются макроскопические области интенсивной графитизации – фигуры графитизации. На полированной поверхности алмаза они имеют форму, определяемую симметрией алмазной решетки. Так на грани {111} они имеют вид трехлопастных пропеллеров или треугольников, а на грани {110} – бабочек (рис. 1). На других гранях наблюдаются фигуры графитизации в форме сосулков (грань {311}), крыльев (грань {552}), клиньев (грань {522}), летучих мышей (грань {520}) и пр. С ростом температуры и времени отжига размеры и количество фигур графитизации растут. Размеры отдельных фигур могут достигать 100 мкм. Развитие процесса приводит к полному покрытию поверхности алмаза черным, неровным слоем графита.

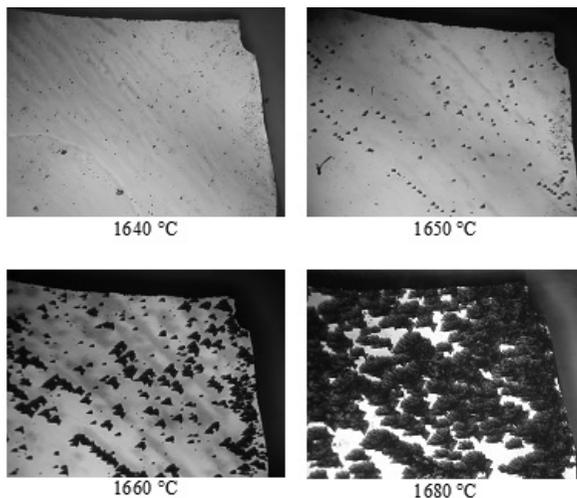


Рис. 1. Последовательные стадии графитизации алмаза. Полированная пластинка (110) из природного кристалла. Отжиг при температурах, указанных под снимками. Химическое травление графитового материала в промежутках между отжигами не применялось. Фигуры графитизации имеют форму бабочек. Фотографии сделаны на просвет. Размер каждого кадра 2,67×2 мм

Изучение фигур графитизации показывает, что каждая из них начинается из одной точки и развивается, как дендритная структура, образованная совокупностью узких и длинных «язычков», ориентированных по определенным кристаллографическим направлениям. Каждый участок фигуры может выступать в качестве вторичного источника графитизации. Из-за этого, например, графитовые пропеллеры на грани {111} часто имеют вид черных снежинок, но с осью симметрии 3-го порядка. Обнаружена разная термическая устойчивость кристаллических граней. Можно расположить их в последовательность {211}, {110}, {111}, {100}. Однако, наблюдается разброс результатов графитизации даже на двух сторонах одной пластинки! Материал фигур графитизации образован sp^2 углеродом. Об этом говорят его механические, оптические и химические свойства. Исследование разных образцов показало, что на графитизацию не влияют примеси, дефекты. Радиационные дефекты также не сказываются на процессе поверхностной графитизации. Даже близость к поверхности графитизированного слоя, созданного ионной имплантацией с высокой дозой, не влияет на формирование фигур графитизации. Неверна также базирующаяся на аналогии с ямками травления на поверхности кристаллов Ge и Si гипотеза о роли дислокаций. Оказалось, что обработка перед отжигом части поверхности алмазных образцов потоком ионов H^+ или Ar^+ с энергией 1,5 кэВ защищает поверхность от графитизации во всем исследованном температурном интервале.

Закономерности образования и развития фигур графитизации удалось выявить благодаря использованию сканирующей электронной микроскопии (СЭМ). На рис. 2 представлена стадия развития фигур, соответствующая вовлечению в графитизацию приповерхностных слоев алмаза.

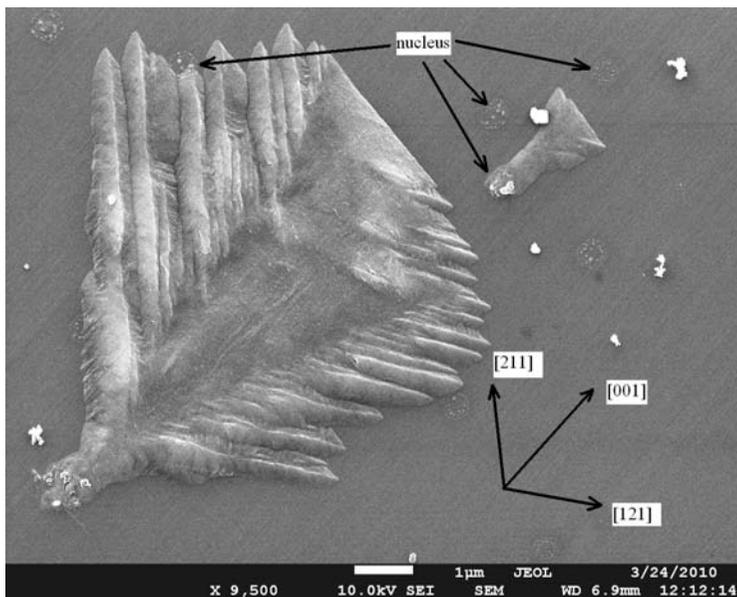


Рис. 2. Изображение СЭМ поверхности пластинки алмаза (110) после отжига при 1650 °С

Формирование фигуры графитизации начинается с образования гнезда размером $100\div 500$ нм, поле которого покрыто зародышами графита (возможно, кристаллами) размерами $10\div 100$ нм. Эти зародыши дают начало роста длинных языков, развивающихся в поверхностных слоях алмаза по кристаллографическим направлениям $\langle 211 \rangle$ и формирующих макроскопическую фигуру графитизации дендритной формы. Большинство зародышевых гнёзд на рис. 2 еще не дали начала развития фигур графитизации, но два гнезда с крупными зародышами послужили началом фигур графитизации разной степени развития. Отдельный участок на краю фигуры графитизации может выступать в качестве вторичного источника графитизации и дать начало новому языку графитизации. Образец, изображение которого представлено на рис. 2, отполирован неточно в плоскости (110) – плоскость образца отклоняется в направлении $(00\bar{1})$ на несколько градусов. Это приводит к асимметричному развитию фигур графитизации. Если смотреть в плоскости образца, то графитизация распространяется языками по направлениям $[\bar{1}\bar{1}2]$ и $[\bar{1}12]$.

В любом случае фигура графитизации начинает развиваться из гнезда, только если в гнезде имеется, хотя бы один, сравнительно крупный зародыш размером более 40 нм. Вообще зародыши не имеют кристаллической формы, поэтому пока нет оснований называть их кристаллами. Но откуда берется зародышевое гнездо? Наблюдения на образцах, отполированных в разных кристаллографических плоскостях, показывают, что зародышевые гнёзда могут иметь разную форму и размеры, например, бывают гнезда вытянутой и даже почти прямоугольной формы. Количество и размеры графитовых зародышей в гнезде тоже могут быть разными. Обычно зародышевое гнездо выглядит, как плотная куча бесформенных булыжников (зародышей).

Для того чтобы на гладкой поверхности алмаза сформировалось зародышевое гнездо, где количество sp^2 углерода повышено, должна происходить диффузия материала по поверхности образца. Как она происходит? Ответ на вопрос дает рис. 3. При вакуумном отжиге выше 1600 °С графитовый слой на поверхности стягивается в зародыши графита размерами $5\div 10$ нм, концентрирующиеся на неровностях шлифовки и полировки поверхности алмаза. Образец отжигался специально под небольшим наклоном, так что проекция вектора силы тяжести на плоскость образца была направлена из нижнего правого в верхний левый угол.

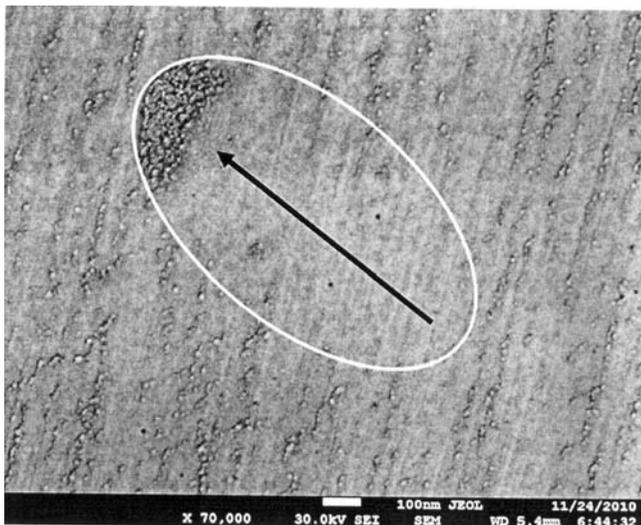


Рис. 3. Изображение СЭМ поверхности алмазной пластинки (110), отожженной с небольшим наклоном при 1660 °С. Стрелкой показано направление проекции силы тяжести при отжиге

На рис. 3 видно, что в одном месте зародыши графита сгруппировались в плотное скопление. Область, откуда зародыши переместились в скопление, оголилась. Таких мест на поверхности образца великое множество и все они образовались, наподобие снежной лавины в горах, при смещении большого количества зародышей по направлению силы тяжести. Этот выразительный факт говорит о том, что зародыши графита в процессе отжига легко перемещаются по поверхности алмаза. Диффузия неалмазного углерода по поверхности образца происходит именно на уровне перемещения зародышей графита размерами $5 \div 10$ нм! В результате этого перемещения зародыши могут образовывать скопления, которые, очевидно, менее подвижны. Эта стадия графитизации очень чувствительна к рельефу поверхности, ее наклону и даже к направлению следов полировки, что объясняет разброс результатов отжига от образца к образцу.

Больше всего усилий потребовало решение вопроса, чем определяется форма фигур графитизации, а ответ оказался простым. С самого начала было ясно, что имеются какие-то «слабые» кристаллические плоскости или направления в алмазе, которые преимущественно вовлекаются в процесс графитизации, так как фигуры графитизации имеют форму, определяемую симметрией алмаза. Сильная зависимость формы фигур от кристаллической ориентации поверхности указывает на то, что для развития графитизации вектора «слабых» направлений или «слабые» плоскости должны лежать вблизи плоскости поверхности. Используя стереографические проекции, мы сделали анализ фигур графитизации на пятнадцати разных кристаллографических гранях, а также анализ асимметрии фигур при отклонении поверхности образца от кристаллографической плоскости. Этот анализ однозначно показал, что «слабой» в отношении графитизации является алмазная плоскость $\{211\}$ и только она! В графит

трансформируются алмазные плоскости {211}. Степень развития фигуры графитизации и ее форма определяется тем, насколько близка поверхность алмаза в месте развития фигуры графитизации к кристаллографической плоскости типа {211}, к одной или к нескольким.

Этот главный вывод объясняет, почему алмазная грань {211} графитизируется при самых низких температурах и графитизация на ней развивается в виде бесформенных пятен. На рис. 4 представлена начальная стадия графитизации поверхности алмаза, отполированной в кристаллографической плоскости {211} с точностью $0,2^\circ$. Рис. 4а показывает развитие графитизации от зародышевого гнезда. Видны тонкие графитовые слои (листочки), образовавшиеся в результате трансформации поверхностных алмазных слоев. На рис. 4 видно, что в местах контакта графитовых слоев с алмазом в графитизацию вовлекаются тонкие поверхностные слои алмаза. Сформировавшиеся графитовые слои в некоторых местах отрываются от кристалла алмаза, изгибаются и иногда даже заворачиваются.

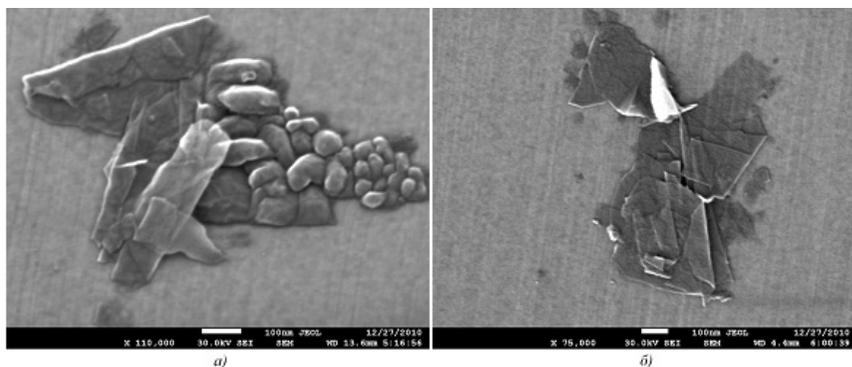


Рис. 4. Изображение СЭМ двух участков поверхности алмазной грани (112) после отжига при 1600°C

Возникает вопрос, почему графитизация происходит только по граням {211} алмаза? По нашему мнению, ответ простой: плотность атомов в кристаллографической грани алмаза {211} ($38,6 \text{ нм}^{-2}$) очень близка к плотности атомов в плоскости графита {0001} ($38,3 \text{ нм}^{-2}$), а при температуре 1900 К совпадают с точностью 0,1 %. Можно высказать весьма обоснованное предположение, что фактором, ограничивающим распространение графитизации вглубь кристалла, является давление, даже тогда, когда графитизация происходит по плоскостям вблизи поверхности алмаза. Если плотность атомов в алмазной грани отличается от плотности атомов в образующейся графитовой плоскости {0001}, то в процессе трансформации вдоль плоскости возникают механические напряжения сжатия или растяжения, которые стабилизируют алмазную решетку. Это происходит даже тогда, когда трансформирующаяся плоскость лежит вблизи поверхности алмаза, а значит стабилизирующее давление перпендикулярно плоскости мало.

Имеет значение также и количество ближайших плоскостей {211}, которые могут графитизироваться. Так, к грани алмаза (110) ближайшие плоскости (211), (121), (121), (211) отклоняются на угол 30° и их четыре. А к грани алмаза (111) ближайшие плоскости (211), (112), (121) отклоняются на угол 19,5°, но их три. В результате при прочих равных условиях неоднородная и анизотропная графитизация на гранях {110} развивается интенсивнее, чем на гранях {111}. Во всяком случае, размеры фигур графитизации на гранях {110} больше.

ВЫВОДЫ

Неоднородная и анизотропная поверхностная графитизация алмаза проходит в несколько стадий:

1. Образование графитизированного слоя на поверхности алмаза при нагреве выше 900 °С из-за взаимодействия с молекулами кислорода и, возможно, других веществ;

2. Формирование на поверхности алмаза зародышей графита размерами 5÷10 нм;

3. Перемещение зародышей графита по поверхности алмаза и формирование зародышевого гнезда с повышенной плотностью укрупненных зародышей размерами 10÷100 нм;

4. Развитие по плоскостям алмаза {211} графитизации от укрупненных зародышей, формирование фигуры графитизации. При этом образуются графитовые слои по плоскостям {0001}, которые имеют такую же поверхностную плотность, как и алмазная плоскость {211}. Определяющим развитие фигур графитизации фактором является давление со стороны окружающего алмаза.

Важный вопрос – как уменьшить угрозу спонтанной поверхностной графитизации при нагреве алмаза? Можно предложить следующие практические рекомендации:

- защитить поверхность алмаза карбидообразующим металлом; если это невозможно, тогда можно применить следующие меры:

- обработать алмаз в водородной плазме,

- нагревать алмаз в как можно более глубоком вакууме,

- стараться огранить алмаз хорошо полированными гранями,

- использовать, по возможности, огранку гранями {100} или гранями, далеко отстоящими от граней {211}.

Остаются нерешенные вопросы:

- Физико-химия горения и графитизации на поверхности алмаза.

- Как образуются зародыши графита размерами 5÷10 нм на поверхности алмаза?

- Как сливаются графитовые зародыши в укрупненные зародыши?

- Являются ли укрупненные зародыши кристаллами?

- Механизм графитизации алмаза в контакте с графитовым укрупненным зародышем.

ЛИТЕРАТУРА

1. **Friedel G., Ribaud G.** // Bull. Soc. Franc. Miner. 1924. V. 47. P. 94–117.
2. **Lebeau P., Picon M.** // C.R. Acad. Sci. 1924. V. 179. P. 1059.
3. **Davies G., Evans T.** // Proc. R. Soc. Lond. A. 1972. V. 328. P. 413–427.
4. **Evans T.** // Academic Press. London. 1979. P. 403–423.
5. **Evans T., Sauter D.H.** // Philos. Mag. 1961. V. 6. P. 429–440.

НОВЫЕ РАДИАЦИОННЫЕ ДЕФЕКТЫ В CVD АЛМАЗАХ

Хомич А.А.^{1,2}, **Власов И.И.**¹, **Ральченко В.Г.**¹, **Хомич А.В.**²,
Хмельницкий Р.А.³, **Карькин А.Е.**⁴, **Заведеев Е.В.**¹, **Конов В.И.**¹

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

²ФГБУН Институт радиотехники и электроники им. В.А. Котельникова РАН,
Фрязинский филиал, г. Фрязино, Россия;

³ФГБУН Физический институт им. П.Н. Лебедева РАН, г. Москва, Россия

⁴Институт физики металлов УрО РАН, г. Екатеринбург, Россия
e-mail: antares-610@yandex.ru

Ряд центров окраски в алмазе обладают высокими яркостью, квантовой эффективностью и стабильностью при комнатной температуре, короткими излучательными временами жизни и узкими линиями, что открывают перспективы для создания алмазных однофотонных эмиттеров для квантовых оптических исследований, обработки информации, криптографии и наноразмерной магнитометрии [1–2]. Ионная имплантация и высокотемпературный отжиг – стандартная процедура для формирования в алмазе центров окраски в широком спектральном диапазоне.

Методами фото- и катодолюминесценции, комбинационного рассеяния света, оптического поглощения и интерференционной микроскопии исследованы трансформации структуры, происходящие в осажденных из газовой фазы (CVD) и природных алмазах в результате их имплантации ионами дейтерия с энергиями 350 кэВ и дозами от 2 до $12 \cdot 10^{16} \text{ см}^{-2}$, облучения быстрыми нейтронами [3] с флюенсами до $2 \cdot 10^{20} \text{ см}^{-2}$ и последующего отжига в графитовой печи в вакууме при температурах T_a до 1700 °С. Спектры фотолюминесценции и КРС измерялись при комнатной температуре на спектрометре LABRAM HR при возбуждении аргоновым лазером (длина волны 488 нм, диаметр лазерного пятна на образце около 1 мкм). Одновременно с измерением ФЛ наблюдалось и изображение исследуемого участка образца, что позволяло контролировать область возбуждения.

Имплантация ионов дейтерия и последующий отжиг приводит как к усилению известных из литературы [4] полос (H3 с бесфононной линией (ZPL) на ~504 нм и (SiV) – ZPL на ~737 нм) и появлению новых полос [5], наиболее яркие из них – группа полос в области 560÷650 нм, полоса с максимумом вблизи 729 нм и структурной полоса в области 765÷800 нм (рис. 1 и 3). При этом полосы на 575 и 638 нм (ZPL для центров (NV)⁰ и (NV)⁻, соответственно) проявлялись только в участках, на которых сплошной заглубленный графитизированный слой [6] отсутствовал.

Установлено, что ранее не наблюдавшаяся в спектрах ФЛ алмаза полоса вблизи 580 нм является бесфононной линией, а особенности вблизи 597; 605,5 и 616 нм – её фонными повторениями (рис. 1, вставка), положение которых соответствует особенностям фонной плотности состояний в алмазе – TA(K), LA(L) и LO(L) соответственно [4]. Эта же полоса была обнаружена в спектрах ФЛ CVD алмазов, облученных быстрыми нейтронами с флюенсом $2 \cdot 10^{20} \text{ см}^{-2}$ и отожженных при температурах выше 1300 °С (рис. 2), а также в спектрах ФЛ CVD алмазов, имплантированных ионами водорода [7].

В спектрах ФЛ природных алмазов, имплантированных $[H^+]$, наряду с наблюдавшимися ранее в имплантированных алмазах центрами НЗ, и полосами ZPL на 536, 546, 563 нм [4] и 580 нм [5], наблюдалось несколько узких полос ФЛ (рис. 4), интенсивность которых существенно варьировалась по области имплантации.

Из анализа совместных измерений ФЛ и интерференционной микроскопии (картирование величины вспухания графитизированного слоя по области имплантации) показано, что неоднородность распределение люминесцирующих центров вдоль поверхности алмазов, имплантированных изотопами водорода и отожженных при $T_{отж} > 1400^\circ C$ (рис. 1, 3 и 4), имеет ту же природу, что и характерные для таких образцов островковая графитизация и блистеринг [6–8].

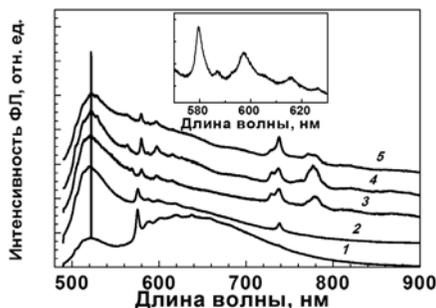


Рис. 1. Фотолюминесценция участков CVD алмаза (ростовая сторона), отожженного в вакууме при $T_{отж} = 1610^\circ C$ в течение 1 ч: 1 – неимплантированный; 2÷5 – доза ионов дейтерия $1,0 \cdot 10^{17} \text{ см}^{-2}$. На вставке – спектр ФЛ центра 580 нм

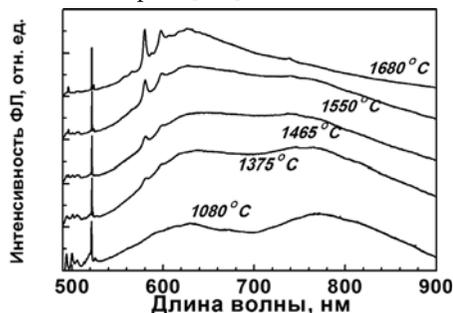


Рис. 2. Влияние отжига при температурах от 1080 до 1680 °С на спектры ФЛ CVD алмаза, облученного нейтронами с $\Phi = 2 \cdot 10^{20} \text{ см}^{-2}$. Спектры нормированы по интенсивности алмазного пика КРС (~522 нм) и последовательно смещены по оси ординат

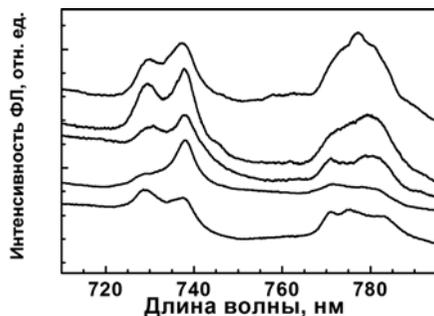


Рис. 3. Варьирование амплитуды и формы спектров ФЛ CVD алмаза (ростовая сторона) в пределах области имплантации ионов дейтерия, отжиг при $T_{отж} = 1610^\circ C$. Полоса на 737 нм – ZPL центров (SiV). Для наглядности спектры взаимно смещены по оси ординат

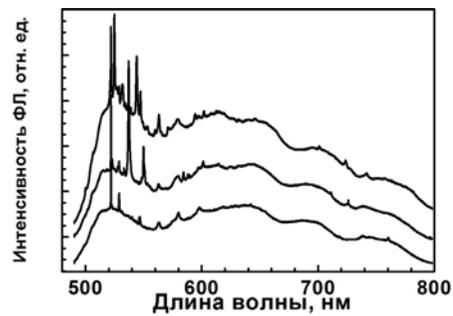


Рис. 4. Спектры ФЛ природного IaB алмаза, имплантированного ионами водорода, доза $1,2 \cdot 10^{17} \text{ см}^{-2}$, $T_{отж} = 1650^\circ C$. Интерференция спектров ФЛ обусловлена формированием графитизированного слоя в области максимального повреждения (~1,8 мкм)

Таким образом, продемонстрировано, что имплантация изотопов водорода с последующим высокотемпературным отжигом является эффективным методом инженерии дефектов в природных и CVD алмазах.

Работа выполнена при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований, гранты №№ 11-03-01247, 10-02-00825, 11-02-01432 и 12-02-91191.

ЛИТЕРАТУРА

1. Aharonovich I., Castelletto S., Simpson D.A. et al. // Rep. Prog. Phys. 2011. V. 74. № 7. P. 076501.
2. Naydenov B., Kolesov R., Batalov A. et al. // Appl. Phys. Lett. 2009. V. 95. № 18. P. 181109.
3. Karkin A.E., Voronin V.I., Berger I.F. et al. // Phys. Rev. B. 2008. V. 78. № 3. P. 033204.
4. Zaitsev A.M. Optical properties of diamond: a data handbook. Berlin: Springer. 2001. 502 p.
5. Хомич А.В., Хмельницкий Р.А., Поклонский Н.А. и др. // ЖПС. 2012. Т. 79 (*в печати*).
6. Gippius A.A., Khmelnskiy R.A., Dravin V.A., Khomich A.V. // Diam. Relat. Mater. 2003. V. 12. № 3–7. P. 538.
7. Хомич А.В., Поклонский Н.А., Лапчук Н.М. и др. // ЖПС. 2007. Т. 74. № 4. С. 485.
8. Khmelnskiy R.A., Zavedeev E.V., Khomich A.V. et al. // Vacuum. 2005. V. 78. P. 273.

НЕЙТРОНОДИФРАКЦИОННОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ КАЧЕСТВА АЛМАЗОВ РАЗНЫХ ТИПОВ

**Чернова А.П.¹, Пташкин Н.С.¹, Сарин В.А.¹, Захарко О.², Главатский И.³,
Гоффманн Й.-У.³, Винс В.Г.⁴**

¹ФГБОУ ВПО Московский государственный технический университет
радиотехники, электроники и автоматики, г. Москва, Россия;

²Институт Пауля Шеррера, Центр нейтронных исследований (PSI),
г. Филлиген, Швейцария;

³Берлинский центр нейтронных исследований (BENSC),
г. Берлин, Германия;

⁴Инновационная группа «Vins.Diam»,
г. Новосибирск, Россия;
e-mail: sarin@mirea.ru

Основная задача настоящего исследования заключалась в получении и интерпретации экспериментальных данных по диффузному рассеянию нейтронов от монокристаллов алмазов, легированных разным количеством титана.

Алмазы находят применение в экспериментальной физике как детекторы ядерных излучений, как дозиметры поглощенной дозы. Детекторы на основе природных алмазов также используются для определения и контроля основных параметров физических процессов в экспериментах на термоядерных реакторах [1]. Однако применение детекторов на основе природных алмазов ограничено небольшим количеством существующих в природе очень чистых алмазов типа IIa (с низким содержанием азота). Возможность замены природных алмазов аналогичными синтетическими алмазами для радиационных детекторов исследуется [2]. Однако возникают проблемы с появлением в синтетических алмазах ловушек для электронов, обусловленных различными точечными и протяженными азотными дефектами, примесями и металлическими включениями от катализаторов, радиационными дефектами. Радиационно-индуцированные дефекты наблюдались в синтетических алмазах, выращенных методом НРНТ в системе металл–углерод с титаном в качестве геттера азота [3].

Для более детального анализа дефектной структуры алмазов, выращенных с разным количеством титана, был использован метод дифракции и диффузного рассеяния тепловых нейтронов. Девять кристаллов в двух группах Ib и IIa с низким и высоким содержанием титана, без видимых включений и размерами 3÷5 мм были отобраны. На рис. 1 представлен образец алмаза V-01 из группы образцов типа IIa. Использование нейтронов было принципиальным вследствие больших размеров синтетических монокристаллов и большому контрасту в рассеивающей способности между ядрами углерода и ядрами азота и титана по сравнению с рентгеновской дифракцией.

0,24

V-01



Рис. 1. Образец V-01 из группы Па

В литературе нет пока данных по использованию методов дифракции нейтронов на монокристаллах для исследования структуры алмазов. В тоже время исследование структуры алмазов рентгеновскими дифракционными методами имеет почти вековую историю. В частности, важные шаги были сделаны при исследовании дефектной структуры алмазов двух типов методом диффузного рассеяния рентгеновских лучей [4]. Суммарная картина распределения диффузного рентгеновского рассеяния в виде шипов возле основных дифракционных пиков в обратном пространстве алмаза представлена на рис. 2 [4].

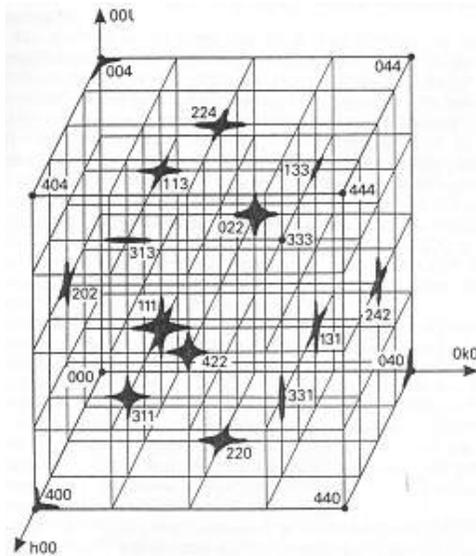


Рис. 2. Обратная решетка монокристалла алмаза

В нашем нейтронодифракционном исследовании заранее было трудно предсказать при каких концентрациях титана эффект диффузного рассеяния окажется заметен. Поэтому были взяты три образца: образец V-01 из группы Па с большой концентрацией титана (рис. 3), V-06 с промежуточной концентрацией титана (рис. 4) и V-10 из группы образцов без титана (рис. 5), но облученных в ядерном реакторе и отожженных.

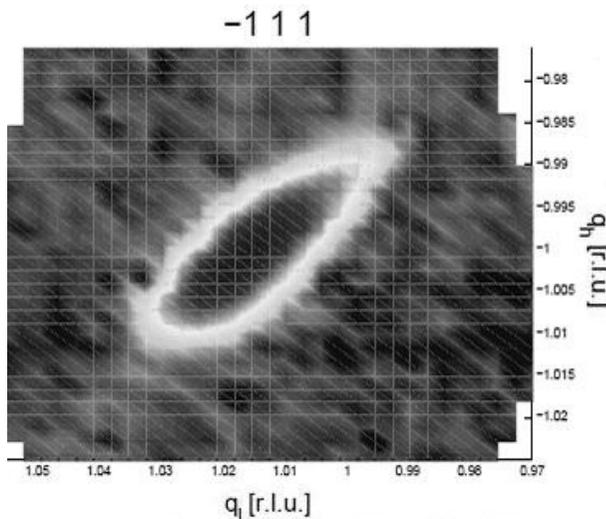


Рис. 3. Диффузное рассеяние от образца V-01

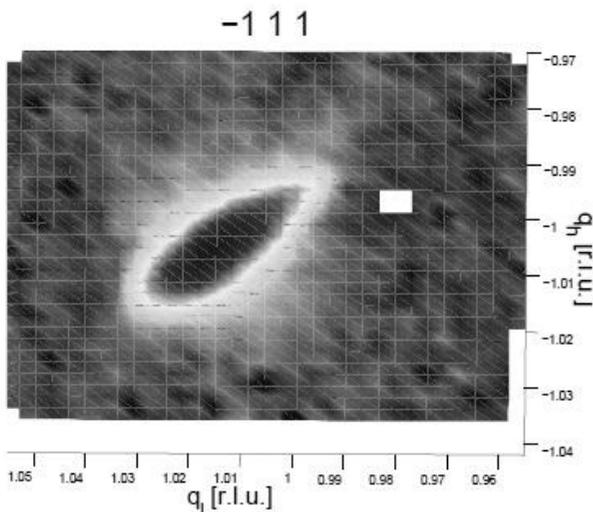


Рис. 4. Диффузное рассеяние от образца V-06

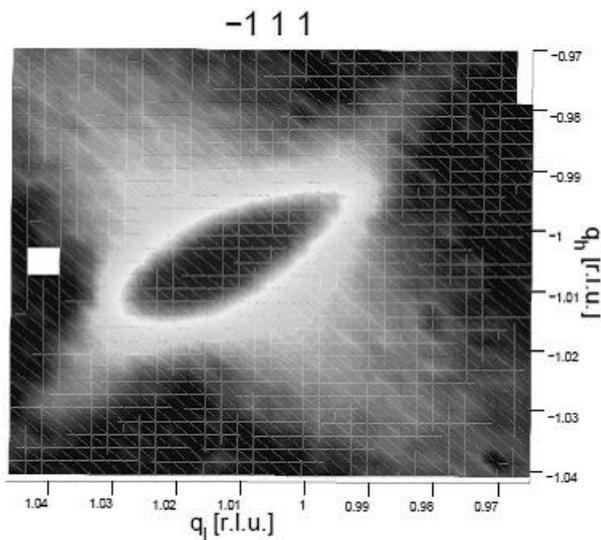


Рис. 5. Диффузное рассеяние от образца V-10

Эксперименты выполнялись на четырехкружном нейтронном дифрактометре для исследования монокристаллов Trics в SINQ, нейтронном центре PSI (Швейцария) и на установке для исследования монокристаллов методом плоского конуса E2 в BENSC (Германия).

В результате этих первых экспериментов было показано, что большие синтетические монокристаллы алмазов могут быть успешно исследованы методами нейтронографии. В частности, было установлено, что с повышением содержания титана диффузное рассеяние нейтронов уменьшается, что свидетельствует об уменьшении концентрации азотных дефектов. Таким образом, проведенное исследование показывает перспективность применения нейтронографии для качественного отнесения синтетических алмазов к разным типам по содержанию азотных дефектов.

ЛИТЕРАТУРА

1. Красильников А.В. Природные алмазы России / Под ред. В.Б. Кваскова. М.: Полярон. 1997. С. 131–146.
2. Kaneko J., Ikeda Y., Nishitani T., Katagiri M. // Rev. Sci. Instrum. 1999. V. 70. № 1. P. 1100–1103.
3. Vins V.G. // Diamond and Related materials. 2005. V. 14. P. 364–368.
4. Lonsdale K., Milledge H.J. Physical Properties of Diamond. Part II / Ed. R. Berman. Oxford: Clarendon Press. 1965. P. 12–64.

КАТАЛИТИЧЕСКИЙ СИНТЕЗ УГЛЕРОДНЫХ НАНОТРУБОК И МЕТОД ИХ ВВЕДЕНИЯ В АЛЮМОСИЛИКАТНУЮ МАТРИЦУ

Чесноков В.В., Чичкань А.С., Пармон В.Н.

ФГБУН Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН,

г. Новосибирск, Россия,

e-mail: chesn@catalysis.ru

Благодаря высокой тепло- и электропроводности, значительной химической стабильности и уникальной механической прочности углеродные нанотрубки (УНТ) представляют большой научный и практический интерес. Одним из перспективных направлений материаловедения является создание углеродно-керамических композитов на основе оксидов металлов и углеродных нанотрубок [1–4]. Такие композиты могут быть использованы в электрокатализе, а также для создания конструкционных материалов с целью повышения их прочности, тепло- и электропроводности и износостойкости [5]. Например, армирование нанотрубками поликристаллического оксида алюминия позволяет заметно увеличить трещиностойкость таких композитов [6], повысить их твердость [7] и износостойкость [8], а также десятикратно увеличить электропроводность [9, 10]. Поэтому создание технологии получения углеродных нанотрубок актуальная задача. Анализ известных методов получения углеродных нанотрубок показал, что каталитические методы более эффективны, чем электродуговой или лазерный методы. Поэтому одной из целей настоящей работы является разработка технологических основ производства углеродных нанотрубок на базе каталитического метода. В этой связи были проведены исследования по созданию высокопроцентного железосодержащего катализатора и каталитической установки для синтеза углеродных нанотрубок.

Проведенные исследования по созданию катализатора для получения углеродных нанотрубок показали, что перспективной каталитической системой является MoO_3 - Fe_2O_3 - Al_2O_3 система. Модифицирование алюможелезного катализатора оксидом молибдена приводит к существенному изменению его каталитических свойств в реакции образования углеродных нанотрубок. Выход углеродных нанотрубок, образующихся на MoO_3 - Fe_2O_3 - Al_2O_3 катализаторе, проходит через максимум при увеличении содержания молибдена в алюможелезном катализаторе. Увеличение выхода углеродных нанотрубок при добавлении небольших количеств (до 6,5 масс. %) оксида молибдена связано со стабилизацией высокодисперсных металлических частиц, образующихся при восстановлении оксидов, за счет образования Fe-Mo сплава. При дальнейшем увеличении содержания молибдена выход углеродных нанотрубок падает, так как Fe-Mo сплав сильно обогащается молибденом, который не активен в рассматриваемом процессе. Состав 6,5 % MoO_3 -55 % Fe_2O_3 - Al_2O_3 катализатора является оптимальным. Разработанный 6,5 % MoO_3 -55 % Fe_2O_3 - Al_2O_3 катализатор позволяет получать 100 г углеродных нанотрубок с 1 г катализатора из бутадиена-1,3, разбавленного водородом в мольном соотношении C_4H_6 : $\text{H}_2 = 1:20$. Оптимальными температурами для получения углеродных нанотрубок на MoO_3 - Fe_2O_3 - Al_2O_3 катализаторе являются 700–725 °С. В рамках создания технологии получения углеродных нанотрубок разработана пилотная установка с вращающимся реактором. Установка для получения углеродных нанотрубок

представлена на рис. 1. Реактор в виде трубки располагается в горизонтальной печи. Вращение реактора осуществляется приводом. Система подачи катализатора представляет собой цилиндрический вращающийся объем с устройствами для захвата и перемещения катализатора.

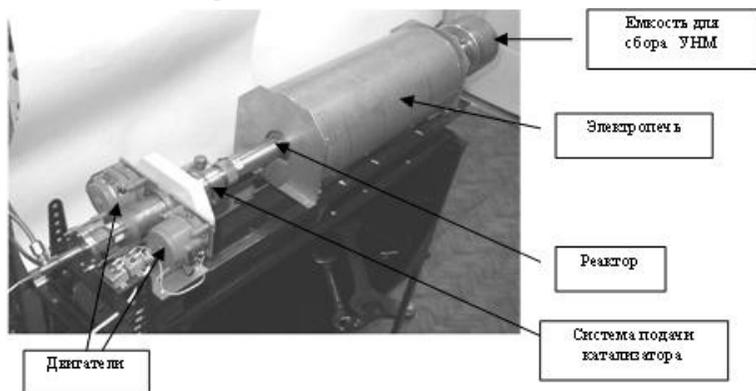


Рис. 1. Установка с вращающимся реактором для получения углеродных нанотрубок

Перед началом синтеза реактор нагревают в потоке инертного газа (аргона) до требуемой температуры реакции. После нагрева реактора до заданной температуры, через систему подачи катализатора загружают катализатор и включают вращение реактора. Из системы подачи катализатор поступает в корпус реактора и, благодаря вращению и особенностям конструкции установки (возможно расположение реактора под углом к горизонтали), движется поступательно по всей длине реактора, проходя высокотемпературную зону реакции. Время прохождения катализатором высокотемпературной зоны зависит от скорости вращения реактора. В высокотемпературной зоне реактора проходит реакция каталитического образования УНТ. Гранулы УНТ, пересыпаясь по реактору, попадают в емкость для их сбора.

На установке непрерывного действия была наработана укрупненная партия УНТ, морфология которых представлена на рис. 2.

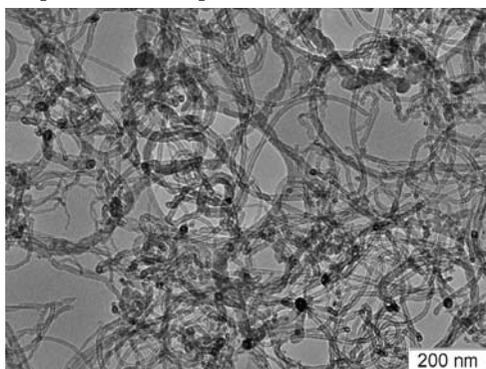


Рис. 2. Электронно-микроскопическая фотография УНТ

Анализ полученных нами углеродных нанотрубок с помощью электронной микроскопии позволил оценить их средние геометрические размеры. Распределение УНТ по диаметрам представлено на рис. 3. Внешний диаметр трубок колебался в пределах $7 \div 26$ нм, предпочтительно $8 \div 12$ нм. Длина УНТ достигала 10^4 нм. Содержание углеродных трубок, с указанными характеристиками, в их общей массе составляла около 95 %.

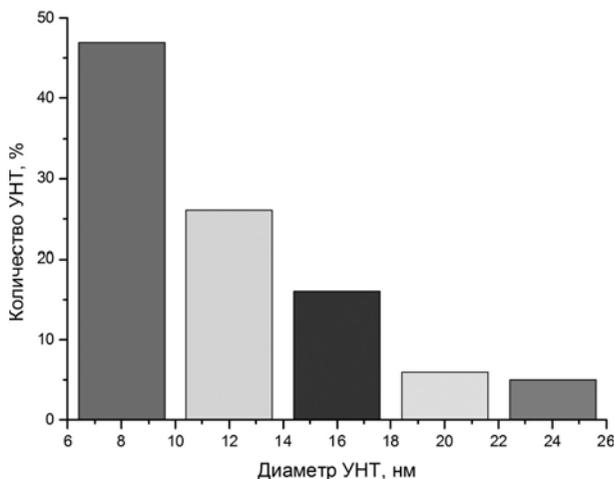


Рис. 3. Распределение УНТ по диаметрам

Существенной проблемой при создании «УНТ-оксид металла» композиционных материалов является отсутствие достаточно прочного взаимодействия между поверхностью трубки и оксидной матрицей. Для решения этой проблемы нам удалось разработать новый метод нанесения тонкой ($1 \div 2$ нм) пленки оксида кремния на поверхность УНТ. Нанесение пленки оксида кремния позволило не только защитить углеродные наноматериалы по отношению к окислению, но значительно улучшить взаимодействие между углеродными нанотрубками и керамической матрицей. В качестве предшественника SiO_2 был использован олигометилгидридсилоксан (ОМГС). Особенностью строения и состава олигоорганигидридсилоксанов является наличие в молекулах олигомеров реакционноспособных по отношению к различным функциональным группам поверхностей твердых тел связей Si-H. Такие связи, взаимодействуя с функциональными группами поверхности, образуют на ней тонкую пленку силоксана.

Для создания кислотных центров на поверхности УНТ и удаления остатков катализаторов роста углеродных нанотрубок образцы обрабатывали в смеси кислот. Вначале проводили синтез «УНТ- SiO_2 » композита. Нанесение олигометилгидридсилоксана проводили из спиртового раствора. Раствор выпаривали при нагревании на электрической плитке с магнитной мешалкой. Полученный ОМГС-УНТ композит сушили при температуре 150 °С в течение часа. Затем ОМГС-УНТ образцы нагревали в проточном кварцевом реакторе с весами Мак-Бена в потоке аргона до температуры 720 °С и прокачивали при этой температуре в течение часа. Использование реактора с весами Мак-Бена позволяло контролировать изменение

веса во время нагрева и прокаливания. Чувствительность измерения массы – $1 \cdot 10^{-4}$ г. Основная потеря веса происходила при нагревании в интервале температур $350 \div 600$ °С. После прокалики при температуре 720 °С содержание оксида кремния в УНТ-SiO₂ композите составляло примерно 15 масс. %.

Полученный «УНТ-SiO₂» композит был использован для создания керамических фильтрующих материалов и мембран. Помимо, регулирования пористой структуры использование углеродных нанотрубок позволило повысить прочность получаемых материалов и исключить растрескивание керамических образцов. В данной работе в качестве связующего использовался гиббсит после термохимической активации и гидратации. Термообработка гиббсита в условиях, далеких от термодинамического равновесия, позволяет осуществить «неполное» разложение, «остановив» его закалкой на стадии разрушения кристаллической структуры гидроксида, когда структура устойчивого «низкотемпературного» оксида ещё не сформирована. Терморазложение происходит за несколько секунд. При резком подъеме температуры, когда скорость нагрева ведут со скоростью несколько сотен градусов в секунду, исходный тригидроксид алюминия может трансформироваться в метастабильное состояние с сильно разупорядоченной структурой – так называемый продукт ТХА.

Технология изготовления фильтрующих материалов и мембран состоит в следующем. Продукт ТХА пластифицируют с помощью водного раствора азотной кислоты, а затем смешивается с предварительно приготовленной смесью сухих компонентов (рис. 4). Масса тщательно перемешивается, а излишки влаги выпариваются до полусухого состояния. После этого керамическая масса прессуется в пресс-форме под давлением 100 МПа.



Рис. 4. Схема приготовления керамических образцов (таблеток)

Образцы, спрессованные в виде таблеток диаметром 30 мм, в процессе термообработки выдерживали в течение 60 мин в области интенсивного удаления физически связанной воды при температуре 150 °С. После этого спрессованные таблетки подвергали выдержке при температуре 350 °С в течение часа для перевода

гидроксида алюминия (байерита) в оксид алюминия. На завершающей стадии термообработки образцы прокаливали на воздухе при температуре 1200 °С для удаления выгорающих добавок и упрочнения материала. При температуре 1200 °С углеродные нанотрубки трубки выгорают, а γ - Al_2O_3 превращается в α - Al_2O_3 . Часть оксида алюминия взаимодействует с оксидом кремния с образованием фазы муллита.

На рис. 5 представлены кинетические кривые по проницаемости чистой воды через синтезированные таблетки. В системе Al_2O_3 -УНТ- SiO_2 варьировалось содержание «УНТ- SiO_2 » композита. Проницаемость измерялась в специально изготовленном аппарате с помощью традиционного статического метода. В емкость заливали 1200 мл воды, которая образовывала столб высотой 300 мм, т.е. давление водяного столба составляло 0,03 атм. Аппарат позволял также проводить фильтрацию под более высоким давлением. С этой целью жидкость поддавливали газом под заданным давлением. Количество прошедшей через мембрану воды замерялось калиброванным цилиндром. Из рис. 5 видно, что с увеличением количества введенного «УНТ- SiO_2 » композита в образец проницаемость резко увеличивается. Так, если проницаемость таблетки изготовленной из Al_2O_3 без использования «УНТ- SiO_2 » композита равна нулю, то введение 31 % УНТ- SiO_2 композита в образец увеличивает проницаемость мембраны до 100 мл в час.

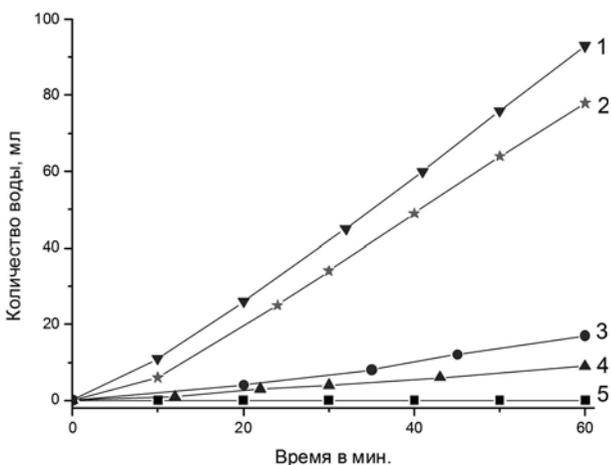


Рис. 5. Кинетические кривые по проницаемости чистой воды через пористые керамические таблетки.

Количество введенного «УНТ- SiO_2 » композита в гидроксид алюминия при изготовлении мембраны: 1 – 31 %; 2 – 24 %; 3 – 17 %; 4 – 10 %; 5 – 0

На рис. 6 представлены графики распределение пор по размерам в зависимости от количества введенного «УНТ- SiO_2 » композита в гидроксид алюминия.

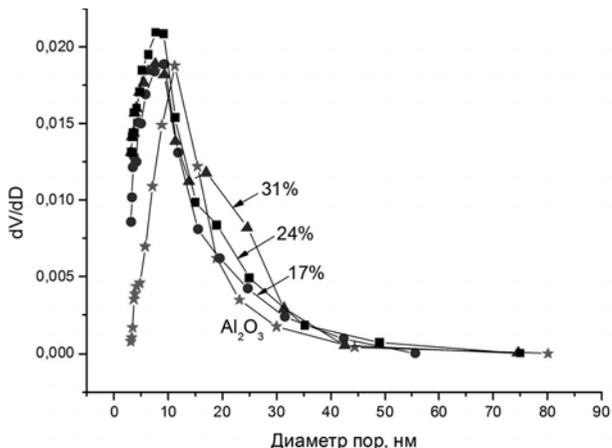


Рис. 6. Распределение пор по размерам для образцов с различным содержанием (УНТ-SiO₂) композита. Температура прокаливания – 1100 °C в течение 1 ч

Из рис. 6 видно, что введение (УНТ-SiO₂) композита в гидроксид алюминия приводит к появлению в образующемся оксиде алюминия дополнительных пор диаметром 15÷35 нм.

Разработанные керамические фильтры были протестированы в очистке воды от сажевых (100÷150 нм) частиц и разделении раствора водно-органической эмульсии (размер коллоидных частиц 5÷25 нм). Показано, что мембраны на основе (УНТ-SiO₂)-Al₂O₃ композита способны вести процессы как микрофильтрации, так и ультрафильтрации.

Таким образом, варьируя температуру спекания и количество вводимых УНТ (или другого углеродного наноматериала), можно управлять размером пор, уровнем пористости и прочностными свойствами.

Авторы выражают благодарность РФФИ за финансовую поддержку по гранту № 11-08-12104-офи-м-2011.

ЛИТЕРАТУРА

1. Елецкий А.В. // Успехи физ. наук. 2009. Т. 179. С. 225–242.
2. Lee J., Mahendra Sh., Alvarez P.J.J. // ACS Nano. 2010. V. 4. P. 3580–3590.
3. Благовещенский Ю.В. // Композиты и наноструктуры. 2010. № 1. С. 30–39.
4. Singh V., Diaz R., Balani K. et al. // Acta Materialia. 2009. V. 57. № 2. P. 335–344.
5. Xiang C., Pan Y., Liu X. et al. // Appl. Phys. Lett. 2005. V. 87. № 12. P. 123103.
6. Ahmad I., Cao H., Chen H. et al. // Journal of the European Ceramic Society. 2010. V. 30. № 4. P. 865–873.
7. Cha S.I., Kim K.T., Lee K.H. et al. // Scripta Materialia. 2005. V. 53. № 7. P. 793–797.
8. Keshri A.K., Huang J., Singh V. et al. // Carbon. 2010. V. 48. № 2. P. 431–442.
9. Zhan G-D., Kuntz J.D., Garay J.E., Mukherjee A.K. // Appl. Phys. Lett. 2003. V. 83. P. 1228–1230.
10. Fan Y., Wang L., Li J. et al. // Carbon. 2010. V. 48. P. 1743–1749.

ПРИМЕНЕНИЕ УГЛЕРОДНЫХ НАНОТРУБОК В ТЕХНОЛОГИИ СОЗДАНИЯ КЕРАМИЧЕСКИХ ФИЛЬТРОВ: СПОСОБ ПОЛУЧЕНИЯ И ИССЛЕДОВАНИЕ СВОЙСТВ МАТЕРИАЛА

Чичкань А.С., Чесноков В.В., Пармон В.Н.

ФГБУН Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН, г. Новосибирск,
Россия,
e-mail: AlexCsh@yandex.ru

Углеродные нанотрубки (УНТ) представляют для многих исследователей огромный интерес благодаря своим уникальным свойствам. Высокие тепло- и электропроводность, химическая стабильность и механическая прочность углеродных нанотрубок (УНТ) открывают широкий спектр их применения уже в ближайшем будущем.

Мембранные технологии в настоящее время приобретают всё более широкое распространение в процессах очистки природных и сточных вод. Принцип мембранных технологий состоит в пропускании потока исходной воды через полупроницаемую мембрану. Мембрана представляет собой пористый материал, через который проходят только частицы с размером меньше размера пор мембраны. Мембранные процессы классифицируются по размеру задерживаемых частиц, т.е. по размеру пор мембраны. Различают четыре типа мембран и, соответственно, мембранных процессов: микрофильтрация (размер пор $0,1 \div 1,0$ мкм), ультрафильтрация (размер пор $0,02 \div 0,03$ мкм), нанофильтрация (размер пор около $0,001$ мкм) и обратный осмос. При переходе от микрофильтрации к обратному осмосу размер пор мембраны уменьшается (от $0,1 \div 1,0$ мкм до $0,001$ мкм) и, следовательно, уменьшается размер задерживаемых частиц, т.е. возрастает селективность. Введение в керамическую матрицу УНТ, имеющих диаметр нанотрубок $10 \div 15$ нм, позволяет ожидать, что после выгорания углерода мы получим керамический фильтр (мембрану) способный проводить процесс ультрафильтрации. Ультрафильтрационная мембрана задерживает коллоидные частицы, бактерии, вирусы и высокомолекулярные органические соединения с молекулярной массой более $100\ 000$ Дальтон.

Цель работы – исследование возможности применения углеродных нанотрубок в технологии создания керамических фильтров. Для достижения поставленной цели были необходимо было выполнить следующие задачи:

- Синтезировать оксидные керамические фильтры с использованием в качестве исходных компонентов оксида кремния и гидроксидов алюминия.
- Использовать в качестве выгорающих добавок углеродных нанотрубок (УНТ) для получения сквозных пор в керамических фильтрах.
- Исследовать фильтрационные и прочностные свойства полученных образцов.

Серьезной проблемой являлось внесение углеродных нанотрубок в композиционный материал, решить которую удалось благодаря созданию композита УНТ-SiO₂. В дальнейшем композит УНТ-SiO₂ использовали для изготовления керамических фильтров. Синтез УНТ-SiO₂ композита осуществляли по следующей разработанной методике: нанесение олигометилгидридсилоксана проводили из спиртового раствора. Раствор нагревали на электрической плитке с магнитной мешалкой до начала выпаривания. Полученный ОМГС-УНТ композит сушили при температуре 150 °С в течение часа. Затем ОМГС-УНТ образцы нагревали в проточном кварцевом реакторе с весами Мак-Бена в потоке аргона до температуры 720 °С и прокаливали при этой температуре в течение часа. Использование реактора с весами Мак-Бена позволяло контролировать изменение веса во время нагрева и прокаливания.

Чувствительность измерения массы – $1 \cdot 10^{-4}$ г. Основная потеря веса происходила при нагревании в интервале температур $350 \div 600$ °С. После прокалики при температуре 720 °С содержание оксида кремния в УНТ-SiO₂ композите составляло примерно 15 масс. %.

В данной работе при создании керамических фильтров в качестве связующего компонента использовали гипбсит после термохимической активации и гидратации, так называемый продукт ТХА. Использование УНТ-SiO₂ композита позволило регулировать пористую структуру, повысить прочность и исключить растрескивание получаемых керамических образцов. При изготовлении фильтров сначала продукт ТХА пластифицировали с помощью водного раствора азотной кислоты, а затем смешивали с предварительно подготовленной смесью сухих компонентов. Полученную массу тщательно перемешивали, а излишки влаги выпаривали до полусухого состояния. После этого керамическую массу прессовали в пресс-форме под давлением 100 МПа. На рис. представлена фотография получаемых образцов керамических фильтров. Диаметр образца $d = 30$ мм.

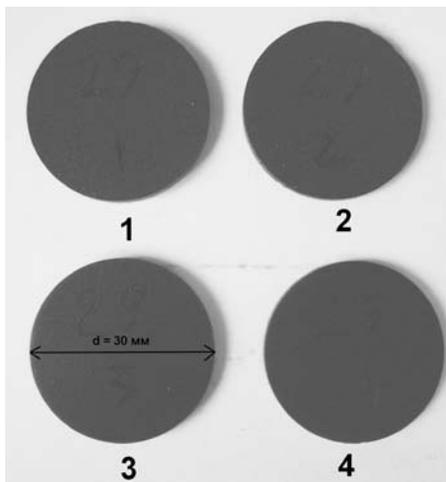


Рис. Фотография образцов керамических фильтров

В работе было исследовано влияние различные добавки на свойства керамических фильтров. В качестве добавок были исследованы аэрогель, лантан, магний и церий. Испытания образцов на сжатие, показало, что прочность образцов располагается в следующем ряду: керамический фильтр + аэрогель = до 31 МПа; керамический фильтр + магний = до 33 МПа; керамический фильтр + лантан = до 38 МПа; керамический фильтр + церий = до 45 МПа в зависимости количества добавляемого компонента.

В ходе данной работы была отработана технология получения керамических фильтров на основе оксида алюминия с применением углеродных нанотрубок и исследованы свойства полученных керамических фильтров. Показана возможность регулирования пористой структуры за счет введения в керамическую матрицу углеродных нанотрубок в виде композита УНТ-SiO₂ и варьирование прочностных свойств за счет введения различных добавок.

Авторы выражают благодарность РФФИ за финансовую поддержку по гранту № 11-08-12104-офи-м-2011.

ИССЛЕДОВАНИЕ СТРУКТУРЫ И СВОЙСТВ КОМПОЗИЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ СВМПЭ, АРМИРОВАННЫХ УГЛЕРОДНЫМИ ВОЛОКНАМИ

Чуков Д.И., Степашкин А.А., Чердынцев В.В., Калошкин С.Д.

ФГОУ ВПО «Национальный исследовательский технологический университет «МИСиС», г. Москва, Россия,
e-mail: dil_chukov@yahoo.com

Полимерные композиционные материалы (ПКМ) армированные волокнами и тканями, являются одним из наиболее динамично развивающихся классов материалов, потребность в которых увеличивается с каждым годом. Благодаря малому удельному весу, возможности в широких пределах регулировать физико-механические, теплофизические, трибологические и другие характеристики они успешно конкурируют с традиционно используемыми металлическими материалами, позволяя создавать конструкции с высокой весовой эффективностью.

Сверхвысокомолекулярный полиэтилен (СВМПЭ) относится к классу перспективных полимерных материалов, который нашел применение в различных областях науки и техники. Он обладает низким коэффициентом трения, высокой износоустойчивостью и химической стойкостью, но недостаточно высокими механическими свойствами, улучшение которых можно добиться армированием СВМПЭ дисперсными и волокнистыми наполнителями.

Целью настоящего исследования явилось изучение влияния наполнения сверхвысокомолекулярного полиэтилена, частицами естественного графита и дисперсным, хаотично ориентированным, углеродным волокном на физико-механические, теплофизические и трибологические характеристики получаемого композита.

В качестве матричного материала нами использовался СВМПЭ марки GUR 4120 производства Ticona (Германия) молекулярной массой $(3+6) \cdot 10^6$ г/моль. В качестве наполнителей использован естественный графит марки ГЛ-1, высокомолекулярные углеродные волокна марки ВМН-4 и высокопрочные углеродные волокна марки УКН 5000.

Массовая доля углеродных волокон в композите изменялась от 0 до 14 масс. %, графита от 0 до 24 масс. % Монолитные образцы композиционного материала для проведения дальнейших исследований изготавливались методом термопрессования. Проведены физико-механические испытания композиционных материалов при растяжении и сжатии, теплофизические и трибологические испытания.

Результаты исследований композитов с различной степенью наполнения показали, что с увеличением степени наполнения углеродным волокном происходит заметное улучшение характеристик материала, так например, коэффициент трения композита содержащего 14 масс. % волокна на 65 % ниже, чем у исходного СВМПЭ, модуль Юнга значительно возрастает, со значения 0,7 ГПа для чистого СВМПЭ до 1,5 ГПа для композита, содержащего 10 масс. % углеродного волокна, теплопроводность композитов увеличивается в два раза.

Причиной отсутствия заметного упрочняющего эффекта при армировании волокнами является недостаточно сильное взаимодействие матрицы с волокном связанное с химически инертной природой как СВМПЭ, так и углеродных волокон. Электронно-микроскопические исследования структуры композитов показали, что под воздействием нагрузки в первую очередь происходит разрушение границы раздела и матрица не в состоянии в полной мере передавать всю прикладываемую на композит нагрузку обладающим более высокими прочностными характеристиками волокнам. Дальнейшие исследования будут направлены на улучшение адгезионного взаимодействия между углеродными волокнами и полимерной матрицей.

ВЛИЯНИЕ МЕТОДОВ МОДИФИКАЦИИ ПОВЕРХНОСТИ НА СТРУКТУРУ И СВОЙСТВА УГЛЕРОДНЫХ ВОЛОКОН

Чуков Д.И., Степашкин А.А., Чердынцев В.В., Каложкин С.Д.

ФГОУ ВПО «Национальный исследовательский технологический

университет «МИСиС», г. Москва, Россия,

e-mail: dil_chukov@yahoo.com

В настоящее время углеродные волокна являются одними из самых широко используемых материалов при создании армированных пластиков. Известно, что физико-механические свойства композитов определяются не только природой и содержанием компонентов, но и адгезией между волокном и матрицей. Углеродные волокна обычно не могут обеспечить достаточно сильное взаимодействие с матрицей из-за их гладкой поверхности и химической инертности. Поэтому для достижения композитом высоких прочностных характеристик, важным практическим вопросом, требующим решения, является обеспечение хорошего адгезионного взаимодействия между волокнами и полимером.

Целью данного исследования явилось увеличение адгезии на границе раздела углеродное волокно – сверхвысокомолекулярный полиэтилен (СВМПЭ) с использованием двух, наиболее просто реализуемых с технологической точки зрения, методов модификации поверхности – термического и химического окисления и определение их влияния на структуру и свойства углеродных волокон и получаемых композитов. В качестве объектов исследования были выбраны углеродные волокна отечественного производства: высокопрочные, марки УКН-5000 и высокомодульные, марки ВМН-4. Химическое модифицирование поверхности волокна проводили в азотной кислоте концентрацией 68,3 % с выдержкой от 1 до 72 ч при температуре 25 °С. Термическое окисление проводили кислородом воздуха при температурах от 100 до 600 °С, со временами выдержки от 10 до 60 мин в воздушной атмосфере. Изучение структуры поверхности волокон проводилось методом сканирующей электронной микроскопии. Определение физико-механических характеристик исходных и модифицированных углеродных волокон проводили на разрывной машине Zwick Z020.

Установлено, что у волокон УКН-5000 при термическом окислении формируется более развитая поверхность с образованием кратеров, чем при обработке азотной кислотой, при которой происходит лишь вытравливание аморфного углерода по границам фибрилл. В то время как у волокон марки ВМН-4 даже после выдержки при 600 °С в течении 60 мин изменения в структуре незначительны.

Для определения влияния модификации поверхности углеродных волокон на прочностные характеристики были проведены испытания нитей на разрыв. Прочность на разрыв волокон марки ВМН-4 слабо убывает с увеличением температуры термоокисления, а после выдержки в азотной кислоте остается практически неизменным (рис.). Менее совершенная структура волокна УКН-5000 легче подвергается окислению, что подтверждается значительным падением прочности. Окисление происходит на большую глубину, что приводит к снижению прочности при разрыве со значения 590 МПа до 370 МПа (рис. а). Заметный скачок прочности

волокон в области температур $150\div 200$ °С можно связать с наличием жестких частиц аппрета на исходном волокне, что приводит к существенному снижению наблюдаемой на исходном волокне прочности вызванной значительной неравномерностью его нагружения в условиях затрудненного скольжения пучков волокон относительно друг друга. Полное или частичное удаление аппрета в этом случае приводит к более полной реализации волокон прочностных характеристик.

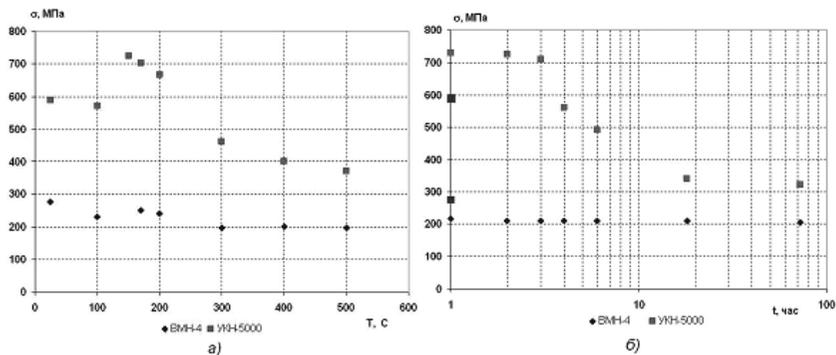


Рис. Влияние температуры термоокисления (а) и времени выдержки в азотной кислоте (б) на прочность при разрыве углеродных волокон

В случае модификации поверхности волокна УНН-5000 азотной кислотой (рис. б), аппрет играет роль защитного покрытия, что приводит к незначительному снижению прочности волокна в течение первых 3 ч окисления, после удаления с поверхности волокна аппрета скорость окисления значительно возрастает, что приводит к снижению прочности до 400 МПа.

Оценка эффективности использованных методов модификации поверхности проводилась по изменению механических характеристик композиционного материала сверхвысокомолекулярный полиэтилен (СВМПЭ) – углеродное волокно. Модуль упругости чистого, ненаполненного СВМПЭ составляет 750 МПа, для композита содержащего 8 % волокна углеродного волокна без предварительной поверхностной обработки модуль возрастает до 1230 МПа. Обработка волокна азотной кислотой позволяет увеличить модуль до 2750 МПа, а обработка на воздухе при 500 °С, 10 мин до 3730 МПа.

ПРОВОДЯЩАЯ КОРУНД-УГЛЕРОДНАЯ КЕРАМИКА, СОДЕРЖАЩАЯ УГЛЕРОДНЫЕ НАПОЛНИТЕЛИ РАЗНЫХ ТИПОВ

**Шаронов И.А.¹, Разяпов Э.Р.¹, Самойлов В.М.¹, Фаломейкин Ю.А.²,
Бучнев Л.М.¹, Породзинский И.А.¹, Николаева А.С.¹, Данилов Е.А.¹**

¹ОАО «НИИГрафит», г. Москва, Россия;

²ФГУП «Всероссийский институт авиационных материалов»,

г. Москва, Россия;

e-mail: iljasharonov@yandex.ru

ВВЕДЕНИЕ

В последнее время развиваются новые направления использования перспективных керамических материалов. Следует отметить такие направления, как высокотемпературные сверхпроводники, биокерамика, активно используемая в медицине, конструкционная керамика, которая используется в машиностроении, в авиа- и ракетостроении, а также керамика с заданными электрофизическими свойствами [1].

Одним из продуктов, изготавливаемых из подобных материалов, являются дисковые керамические резисторы. Они могут быть использованы в самых ответственных процессах, таких как: передача и преобразование электроэнергии, мощные и импульсные источники тока, промышленные приводы, приводы электротранспорта, системы радиорелейной связи. Производство дисковых резисторов налажено компанией HVR International (Великобритания) [2]. Основным достоинством линейных неиндуктивных резисторов является достижение максимальной величины напряжения и энергии на единицу объема элемента при отсутствии индуктивности. Именно поэтому керамические резисторы являются предпочтительной альтернативой другим типам резисторов [3].

Цель работы – исследование электропроводности корунд-углеродных образцов линейных резисторов и анализ полученных данных. Диапазон процентного содержания наполнителей от 0,4 до 20 % по объему.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В работе были произведены исследования большого количества образцов на основе корунда с различными углеродными наполнителями, такими как естественный графит, сажа, искусственный графит, углеродные волокна, многослойные углеродные нанотрубки (далее МУНТ) и графеновая суспензия.

Установка, с помощью которой проводились измерения электропроводности образцов состоит из измерительной ячейки – приспособления, в котором установлен образец, нажимного устройства с зондами и дополнительного оборудования помогающего провести измерения и отображающего данные измерений [4].

Особенностью данной установки является специальный шарнирный держатель образцов. Он применен для улучшения контактов и компенсации неточности

изготовления образцов. Подвод тока осуществляется через металлические сетки, под которые помещены резиновые вставки, подпружинивающие эти сетки. Потенциальные зонды вводятся через отверстия в центре сетки [4]. Погрешность измерений составляет порядка 1 % [4].

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ ИЗМЕРЕНИЙ

На рис. 1 представлены зависимости удельного электросопротивления образцов от процентного содержания различных наполнителей. Полученные зависимости имеют вид, характерный для перколяционной проводимости в системе «проводник–изолятор» [5]. Для каждого наполнителя, при достижении определённой пороговой концентрации удельное электросопротивление начинает резко падать, после чего падение электросопротивления вновь замедляется. Начало резкого падения проводимости соответствует формированию перколяционного кластера. При дальнейшем повышении концентрации наполнителей удельное электросопротивление изменяется незначительно.

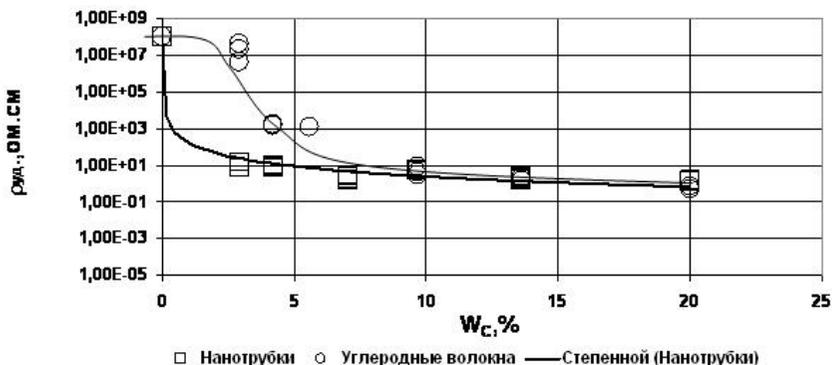


Рис. 1. Зависимости удельного электросопротивления образцов от процентного содержания в них наполнителей (углеродные волокна, МУНТ)

В зависимости от типа наполнителя наблюдали различные значения порогов протекания. Например, видно, что у образцов с углеродными наполнителями на основе графеновой суспензии и МУНТ (рис. 1, 3) порог протекания начинается уже с десятых долей процента содержания данного наполнителя (0,1 % и менее 0,01 % соответственно). Это объясняется тем, что данные типы наполнителей имеют минимальный размер частиц и высокий коэффициент анизотропии (отношение длины L частицы к её диаметру D) [7, 8]. Напротив, (рис. 2) удельное электросопротивление образцов, содержащих искусственный графит РБМК и сажу (рис. 2), начинает резко падать только при концентрации в несколько процентов (3 % и 5 % соответственно). Это заметно и у образцов, содержащих углеродные волокна и естественный графита (рис. 1, 3) (3 % и 4 % соответственно). Причина более высоких порогов протекания кроется в большем размере частиц наполнителей. Хорошо известно, что чем меньше размер частиц, тем большее количество контактов у каждой частицы, причем рост количества контактов, при уменьшении размера частицы происходит по экспоненте [7, 8].

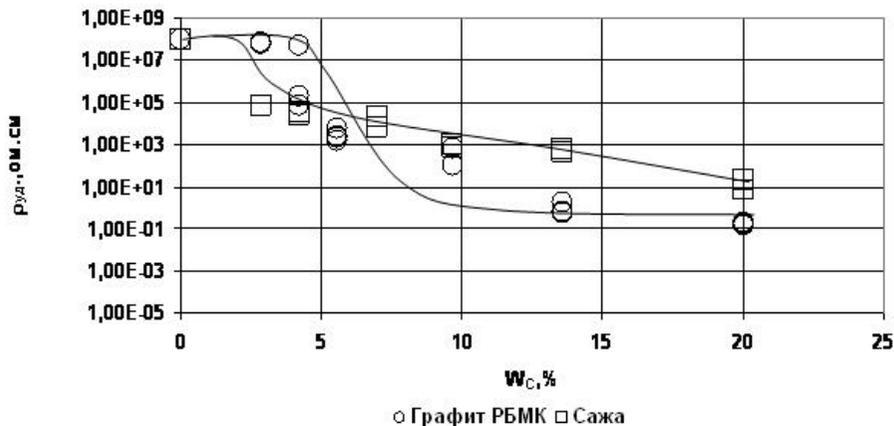


Рис. 2. Зависимости удельного электросопротивления образцов от процентного содержания в них наполнителей (графит РБМК, сажа)

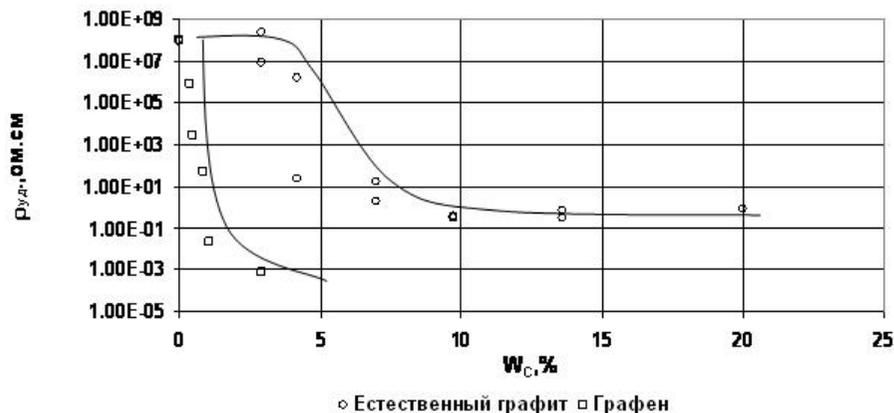


Рис. 3. Зависимости удельного электросопротивления образцов от процентного содержания в них наполнителей (естественный графит, графен)

ВЫВОДЫ

В зависимости от концентрации и типа углеродного наполнителя удельная проводимость экспериментальных образцов меняется от 10^{-8} до $10^2 \text{ Ом}^{-1} \text{ см}^{-1}$.

Рост удельной проводимости в зависимости от концентрации и типа углеродного наполнителя происходит по перколяционному механизму.

Минимальные пороги перколяции имеют графен и МУНТ, как имеющие минимальные размеры порядка $10 \div 100 \text{ нм}$ при максимальном коэффициенте анизотропии частиц L/D .

Полученные данные указывают на возможность получения линейных керамических корунд-углеродных резисторов с широким диапазоном сопротивлений ($0,1 \div 30000 \text{ Ом} \cdot \text{см}$)

ЛИТЕРАТУРА

1. Новые материалы / Под науч. ред. Ю.С. Карабасова. М.: МИСИС. 2002. 736 с.
2. HVR International Ltd (<http://www.hvrint.com/>).
3. **Балкевич В.Л.** Техническая керамика: Учебное пособие для ВТУЗов. 2-е изд., перераб. и доп. М.: Стройиздат. 1984. 256 с., ил.
4. Методика определения удельного электросопротивления углеродных материалов при температуре (293–303) К. МИ 00200851-2010, утв. ФГУП «НИИГрафит» 11.11.2010 г.
5. **Kirkpatrick S.** // Rev. Mod. Phys. 1973. V. 45. № 4. P. 574–588.
6. **Шкловский Б.И., Эфрос А.Л.** // УФН. 1975. Т. 117. Вып. 3. С. 401–435.
7. **Тарасевич Ю.Ю.** Перколяция: теория, приложения, алгоритмы. 2002. 112 с.
8. **Barton Carter R.L.** Development and modeling of electrically conductive resins for fuel cell bipolar plate applications. A dissertation for the degree of doctor of philosophy. Michigan Technological University. 2008.

МОНОКРИСТАЛЛИЧЕСКИЙ ЛОНСДЕЙЛИТ (ГЕКСАГОНАЛЬНЫЙ АЛМАЗ) И ВОЗМОЖНЫЙ МЕХАНИЗМ ЕГО ФОРМИРОВАНИЯ

Шумилова Т.Г.¹, Исаенко С.И.¹, Майер Е.²

¹ФГБУН Институт геологии Коми НЦ УрО РАН, г. Сыктывкар, Россия;

²Центр электронной микроскопии Ахенского университета, г. Ахен, Германия;

e-mail: shumilova@geo.komisc.ru, mayer@gfe.rwth-aachen.de

Гексагональный алмаз (лонсдейлит), был открыт во второй половине 60-х годов прошлого века. Несмотря на уже довольно длительную историю его открытия он остается одной из наиболее проблемных углеродных фаз – до сих пор у многих возникают сомнения о возможности существования лонсдейлита как собственной фазы, поскольку он встречается только в тесном сростании с алмазом кубической модификации. До последнего времени не удавалось ни синтезировать, ни найти в природе обособленные частицы или кристаллы лонсдейлита.

В последние годы в литературе появились публикации, в которых приводятся расчеты твердости лонсдейлита в разных направлениях. Китайские и американские ученые смоделировали процесс микровдавливании, аналогично процессу определения микротвердости материала с использованием индентора, и показали, что теоретически в одном из направлений его твердость ощутимо превышает твердость алмаза – до 58 %, в то время как в других направлениях она все-таки остается ниже твердости алмаза [1]. Несмотря на существенную анизотропию прочностных характеристик лонсдейлита, проведенные расчеты демонстрируют определенный потенциал гексагонального алмаза в качестве перспективной фазы для создания сверхтвердых материалов, в частности в виде композитной составляющей с кубическим алмазом. С этой точки зрения особый интерес, вероятно, могут представлять когерентные структуры кубической и гексагональной модификаций алмаза.

В природе гексагональный алмаз ранее был известен только в связи с импактными структурами, в которых его образование связано с твердофазной трансформацией графита при ультравысоких давлениях. В лабораторных условиях синтез лонсдейлита был осуществлен не только путем твердофазной трансформации графита при сверхвысоких статических и стрессовых давлениях, но и путем поликонденсации из газовой фазы при низком давлении. Таким образом, имеющиеся данные позволяют свидетельствовать о полигенности гексагонального алмаза. В то же время, технологически пока не удавалось получить блоки лонсдейлита размером более 5 нм, что, прежде всего, связано с неравновесными условиями его получения.

Принципиально новые возможности могут быть связаны с открытием нового природного генетического типа лонсдейлита, связанного с флюидогенными процессами при относительно невысоких давлениях [2]. Среди углеродной минерализации уникального по масштабам и содержаниям алмазов Кумдыкольского месторождения (Северный Казахстан) нами обнаружен монокристаллический лонсдейлит в виде индивидуальных частиц, двух- и трехфазных сростаний с кубическим алмазом и графитом (рис. 1).

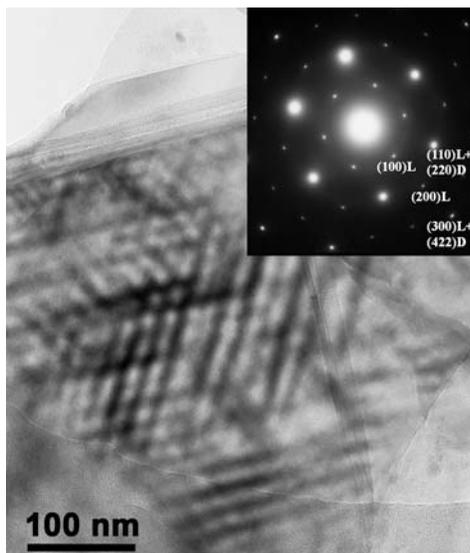


Рис. 1. Данные просвечивающей электронной микроскопии, Fei Tecnai F20, 200 кВ – снимки в режиме светлого поля и соответствующая картина электронной дифракции когерентного срастания гексагонального и кубического алмазов

Идентификация лонсдейлита и изучение особенностей сопутствующих углеродных фаз были проведены с применением комплекса методов, включающего просвечивающую электронную микроскопию, в том числе атомного разрешения, рентгеновский энергодисперсионный анализ, электронную дифракцию, спектроскопию потерь энергии электронов, высокоразрешающую спектроскопию комбинационного рассеяния света. Изначально исследования производились на просвечивающих электронных микроскопах JEOL JEM 2000 FX II, Fei Tecnai F20, Fei Titan 80-300 STEM, далее те же самые препараты были проанализированы с помощью высокоразрешающего рамановского спектрометра LabRam HR800 (Horiba Jobin Yvon).

Для наиболее достоверной экспресс-диагностики лонсдейлита в помощь спектроскопии комбинационного рассеяния света нами разработана методика, основанная на различии термических свойств кубического и гексагонального алмазов, которое проявляется при термостимулированном лазерном нагреве, подробно описанного в работе [3]. С помощью данной методики нам впервые удалось экспериментально получить рамановские спектры лонсдейлита с разрешенными между собой A_{1g} и E_{1g} модами и отдельные полосы E_{1g} лонсдейлита и T_{2g} кубического алмаза в срастаниях. Ширина рамановских полос лонсдейлита на полувысоте в исследованных образцах не превышала $5 \div 6 \text{ см}^{-1}$, что в совокупности с данными просвечивающей электронной микроскопии подтверждает высокую степень кристалличности описываемого нами лонсдейлита в Кумдыкольском месторождении.

На рис. 2 представлено изображение лонсдейлита в проходящем неполяризованном свете в препарате для просвечивающей электронной микроскопии.

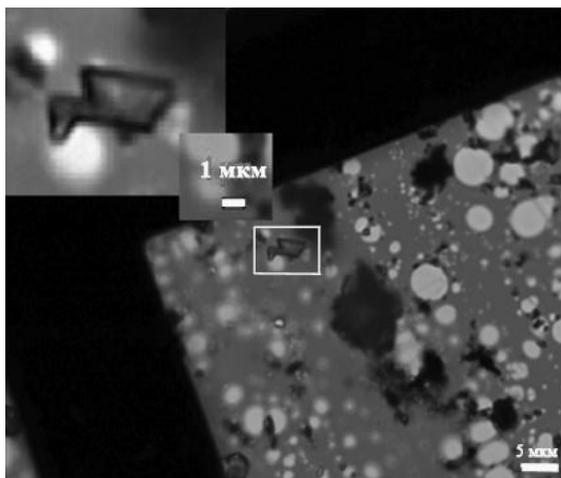


Рис. 2. Изображение лонсдейлита в проходящем неполяризованном свете в препарате для просвечивающей электронной микроскопии

На данный момент существует несколько различных точек зрения о происхождении алмазов Кумдыкольского месторождения, среди которых различаются две принципиально разные и наиболее развитые позиции – формирование при ультравысоких давлениях в условиях субдукции и флюидогенное образование при относительно низком давлении. Первая гипотеза не подтверждается типоморфными особенностями углеродной минерализации и, по нашему мнению, наиболее вероятным является флюидогенное формирование. По теоретическим расчетам термодинамические условия формирования флюидогенной углеродной минерализации Кумдыкольского месторождения лежат в пределах порядка 0,9 ГПа и температуры порядка 600–800 °С. Согласно полученным комплексным данным просвечивающей электронной микроскопии и спектроскопии потерь энергии электронов мы предполагаем, что формирование лонсдейлита происходило в неравновесных окислительно-восстановительных условиях системы, в которой решающую роль играла периодичность окисления и восстановления углерода в процессе кристаллизации. Термодинамические условия формирования лонсдейлита, по всей видимости, находятся в пределах порядка 0,9 ГПа и 600±800 °С.

Работа выполнена при финансовой поддержке Фонда содействия отечественной науке.

ЛИТЕРАТУРА

1. Pan Z., Sun H., Zhang Y., Chen C. // Physical Review Letters. 2009. V. 102. № 5. P. 055503(4).
2. Шумилова Т.Г., Майер Е., Исаенко С.И. // Доклады Академии наук. 2011. Т. 441. № 2. С. 236–239.
3. Исаенко С.И., Шумилова Т.Г. // Вестник Института геологии Коми НЦ УрО РАН. 2011. № 9. С. 29–33.

ИССЛЕДОВАНИЕ ВОЗМОЖНОСТИ ОКИСЛЕНИЯ ИСКУССТВЕННОГО ГРАФИТА АГ-1500

Юдина Т.Ф.¹, Щенников Д.В.¹, Ершова Т.В.¹, Бейлина Н.Ю.²

¹ФГБОУ ВПО «Ивановский государственный химико-технологический университет», г. Иваново, Россия;

²ОАО «НИИГрафит», г. Москва, Россия;

e-mail: yudina@isuct.ru

Процессы окисления и терморасширения слоистых графитов исследованы к настоящему моменту достаточно широко. Области применения окисленных графитов (ОГ) и терморасширенных графитов (ТРГ) постоянно расширяются. Модифицированные ОГ и ТРГ используют при создании композиционных материалов различного назначения. Интерес в этой области исследования могут представлять процессы окисления графитированных коксов.

Нефтяной, пековый и каменноугольный коксы отличаются от материалов с высокой степенью упорядоченности тем, что они легко образуют межслоевые соединения со щелочными металлами (K, Rb, Cs, Li), труднее взаимодействуют с хлоридами переходных металлов и практически не образуют МСС с галоидидами. По-видимому, дефекты в структуре графитирующихся веществ являются акцепторами электронов, способствуют снижению уровня Ферми, что благоприятствует образованию МСС с донорами электронов и препятствуют этому процессу с акцепторами электронов. Для достижения наиболее полного образования МСС в графитирующихся коксах необходима специальная термообработка, при которой возникает наибольшее число дефектов. Как правило, образованию МСС предшествует индукционный период накопления напряжений между связями углеродных слоев, а также изменения поверхностной плотности зарядов [1].

Нами исследован процесс окисления графитированного материала марки АГ-1500, приготовленного из непрокаленного кокса из сланцевой смолы. Окисление проводили известным химическим способом [2] в окисляющей композиции, содержащей серную кислоту, азотсодержащий окислитель и азотсодержащий восстановитель.

Проводили измерение потенциалов электродов, изготовленных из АГ-1500, обработанного различными способами (рис.).

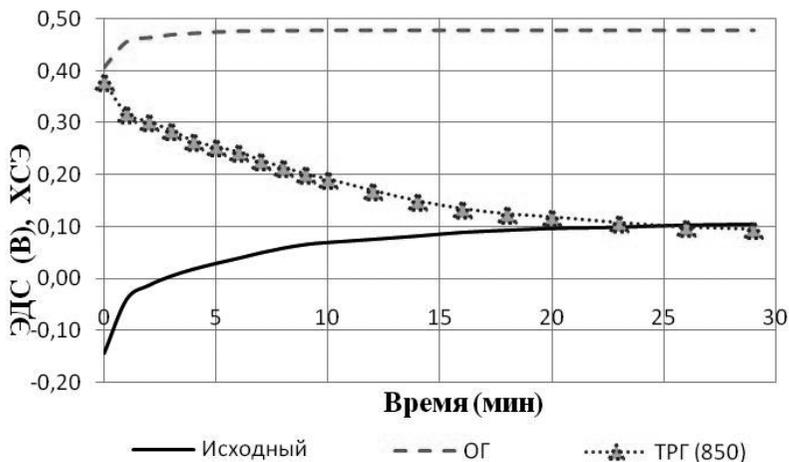


Рис. Изменение потенциалов электродов из АГ-1500(КС) в 5 %-ном растворе NaCl

Потенциал ОГ положительнее потенциала исходного графита, что служит подтверждением химических изменений на поверхности графита. Потенциал электрода, полученного из термообработанного при 850 °С окисленного материала, стремится в область электроотрицательных значений, приближаясь к потенциалу исходного графита (рис.). Оценить структурные изменения в графите после окисления и терморасширения можно по изменению значений насыпной плотности порошков (табл. 1).

Таблица 1
Значения насыпной плотности АГ-1500 при различных условиях обработки

Вид графита	Насыпная плотность, г/дм ³
Исходный АГ-1500	587
Окисленный АГ-1500	2103
АГ-1500, термообработанный при 850 °С	3923
АГ-1500, термообработанный при 500 °С	717
АГ-1500, термообработанный при 400 °С	558
АГ-1500, термообработанный при 250 °С	610

Значительное увеличение насыпной плотности графита после окисления свидетельствует об эффективности обработки. Однако, при последующем термоударе в течение 1 мин при 850 °С происходит не терморасширение АГ-1500, а его выгорание, вследствие которого насыпная плотность порошка еще более увеличивается.

Снижение температуры термообработки приводит к уменьшению насыпной плотности, минимальное значение которой наблюдается для графита, обработанного при температуре 400 °С.

Полученные данные находятся в корреляции с результатами электрохимических исследований: ток коррозии максимален для пары «окисленный АГ-1500 – ламельная лента, за счет того, что поверхность окисленного графита содержит активные группы, усиливающие растворение железного электрода. В образце окисленного графита может также содержаться некоторое количество серной кислоты, не удалившейся при последующей отмывке. Остатки кислоты удаляются при термообработке, приводя к снижению коррозионной активности графитового электрода. Ток коррозии несколько снижается.

Токи коррозии были пересчитаны в массовый и глубинный показатели коррозии (табл. 2).

Таблица 2

Показатели коррозии для пары электродов «АГ-1500 –
ламельная лента»

Вид графита	I , mA/cm^2	K_m , $\text{г}/\text{M}^2 \cdot \text{ч}$	K_h , $\text{мм}/\text{год}$
Исходный АГ-1500	6	0,006	0,007
ОГ АГ-1500	10	0,010	0,012
ТРГ АГ-1500	8	0,008	0,009

Таким образом, выбраны условия химической обработки искусственного графита, позволяющие изменить состав ионоактивных групп на его поверхности. Образование соединений внедрения не происходит и термообработка не приводит к образованию терморасширенного продукта.

ЛИТЕРАТУРА

1. Fischer J.E. // Comments Solid State Physics. 1978. V. 8. P. 153–160.
2. Ершова Т.В., Скурихин А.А., Юдина Т.Ф. // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 2008. Т. 51. Вып. 10. С. 87–89.

ХИМИЧЕСКОЕ НИКЕЛИРОВАНИЕ СИНТЕТИЧЕСКИХ АЛМАЗОВ

Юдина Т.Ф.¹, Строгая Г.М.¹, Ершова Т.В.¹, Бейлина Н.Ю.²

¹ФГБОУ ВПО «Ивановский государственный химико-технологический

университет», г. Иваново, Россия;

²ОАО «НИИГрафит», г. Москва, Россия;

e-mail: yudina@isuct.ru

Один из путей создания композиционных материалов – покрытие частиц порошка металлической оболочкой. Это позволяет повысить сыпучесть несфероидных частиц, получать равномерное распределение металлической составляющей в покрытии напылением порошка на изделие и пр. Кроме того, промышленно выпускаемые синтетические алмазы являются достаточно несовершенными кристаллическими образованиями с большим количеством трещин, раковин, пор и других дефектов. Металлическая оболочка на поверхности дефектов их как бы «залечивает», существенно увеличивает прочность алмаза. В результате металлизация зерна сверхтвердых материалов, таких как синтетические алмазы, увеличивает работоспособность изготавливаемого из них инструмента.

Данная работа посвящена исследованию процесса и разработке технологии химического никелирования синтетических алмазов без использования для подготовки их поверхности растворов солей олова и палладия, что преимущественно используется для придания поверхности неметаллическим материалам каталитических свойств.

Никелированию подвергали алмазы различной дисперсности марок AC5C 63/50, AC5C 100/80, AC5C 160/125. Никелирование проводили при 20±60 °С в концентрированном по солям никеля щелочном растворе, содержащем в качестве восстановителя гипофосфит натрия. В ходе процесса контролировали полноту выделения никеля из раствора на поверхности алмаза за одну операцию, а также оценивали кинетику окисления восстановителя волюмометрическим методом. Морфологию поверхности исходного и металлизированного порошка изучали с помощью электронного микроскопа.

Использовали несколько вариантов дополнительной подготовки поверхности алмазов перед никелированием. Исследовано влияние различных режимов как обработки алмазов низкотемпературной плазмой низкого давления, так и травления алмазов в растворах щелочей, в кислых и щелочных растворах сильных окислителей на ход процесса никелирования и качество Ni-P покрытия. Выяснено, что поверхность алмазов после обработки растворами, а также плазмой становится более развитой, появляются микроуглубления, особенно это проявляется после травления в 50 % растворе едкого натра. В дальнейшем было выяснено, что дополнительная предварительная обработка, за счет заполнения пор никелем, способствует увеличению прочности сцепления покрытия с алмазом.

Обнаружено, что дополнительная обработка (при одинаковой активации) сказывается на скорости никелирования. По сравнению с алмазами, не прошедшими такую обработку, после травления в растворе щелочи и в одном из хромовокислых

растворов скорость процесса возрастает, а после обработки плазмой – уменьшается, что проявляется с самого начала восстановления металла. Интересно отметить, что и качество Ni-P покрытия после травления в растворе щелочи и в хромовокислом растворе получается лучше, чем, после травления в растворах с перманганатом натрия и после обработки в плазме.

Активацию поверхности алмазов перед никелированием проводили по разработанному нами способу в растворах, не содержащих соли олова и палладия.

Выяснен ряд особенностей двухстадийной активации, в том числе необходимость определенной пропорции объемов растворов «первичной» и «вторичной» активации.

Изучено влияние температуры раствора никелирования на скорость восстановления металла. Определена зона оптимальных температур. Максимальное ускорение процесса наблюдается в области 35÷40 °С, дальнейшее увеличение температуры не столь значительно сказывается на скорости никелирования. При температуре более 45 °С осаждается более темный никель с большим количеством мелких сфероидов.

Исследовано влияние добавки, принадлежащей к группе нафталинсульфонатов, на кинетику окисления гипофосфита в процессе никелирования и скорость восстановления никеля.

Установлено, что введение добавки в раствор способствует уменьшению внутренних напряжений никеля, причем при ее содержании в растворе никелирования 3,5÷8 г/л напряжения растяжения изменяются на напряжения сжатия. Покрытия, полученные из раствора с добавкой, более светлые, гладкие, на поверхности никеля меньше сфероидов.

Выяснено значительное влияние (причем специфическое) дисперсности алмазов как на скорости восстановления металла и окисления гипофосфита, так и на качество никелированного порошка.

ВЛИЯНИЕ МНОГОСТЕННЫХ УГЛЕРОДНЫХ НАНОТРУБОК НА ФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ПОЛИЭТИЛЕНОВЫХ ПЛЕНОК

Якемсева М.В., Усольцева Н.В.

НИИ наноматериалов ФГБОУ ВПО «Ивановский государственный университет», г. Иваново, Россия,
e-mail: m_yakemseva@yahoo.com

Создание новых высокоэффективных композитов с улучшенными эксплуатационными свойствами и внедрение технологий их получения – залог успешного развития полимерной промышленности в настоящее время. Мы полагаем, что полимерные материалы, армированные многостенными углеродными нанотрубками (МУНТ), обладающими привлекательными физическими характеристиками [1–3], конкурентоспособны и могут повысить надежность изготавливаемых материалов. Целью работы стало изучение влияния диспергированных МУНТ на технологические и эксплуатационные свойства полиэтилена высокого давления.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Полиэтилен высокого давления марки 10803-020 (ГОСТ 16337-77), используемый в качестве полимерной матрицы, был произведен ОАО «Казаньоргсинтез» полимеризацией этилена при высоком давлении в трубчатых реакторах и реакторах с перемешивающим устройством с применением инициаторов радикального типа. В качестве активного сенсibilизатора использовался углеродный материал «Таунит-М» («Нанотехцентр», Тамбов, Россия), представляющий собой многостенные углеродные нанотрубки (МУНТ), полученные путем газового химического осаждения в процессе каталитического пиролиза углеводородов.

Композиции из полиэтилена и МУНТ были приготовлены путем вальцевания до получения однородного по структуре и цвету полотна, из которого затем прессовали пластины для физико-механических испытаний при $t = 150$ °С и давлении 10 МПа в течение 4 мин с последующим охлаждением в прессе. Полученные образцы толщиной $0,4 \pm 0,02$ мм подвергались светотепловому старению в рабочей камере при температуре 50 ± 5 °С согласно ГОСТ 8979-75. Затем материалы помещали под ртутно-кварцевый облучатель ДРТ-400 на 24, 48, 72 и 100 ч. Исходные и состаренные полимерные пленки были испытаны согласно ГОСТ 14236-81 на такие физико-механические показатели как, прочность при разрыве (МПа) и относительное удлинение при разрыве (%). Определение механической стойкости материала к истиранию проводили на приборе ИКИ-М согласно ГОСТ 8975-75, используя шлифовальную тканевую шкурку (ГОСТ 5009-82) и груз массой 0,5 кг при числе оборотов за время проведения испытания равном 1000. Зависимость показателя электрического удельного поверхностного сопротивления, характеризующего способность материала к рассеянию электростатических зарядов, для специально подготовленных полимерных образцов определяли на приборе системы ВНИИПХВ марки ИЭСТП-1 согласно ГОСТ 19616-74.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Данные по физико-механическим характеристикам пленок с МУНТ обобщены в табл. 1. В случае, когда концентрация углеродного наполнителя выше 0,005 вес. % наблюдается некоторое ухудшение показателей, что может быть связано либо с наличием посторонних включений, способствующих образованию концентрационных напряжений по которым происходит разрушение образца; либо с агломерацией МУНТ. Установлено, что 0,005 вес. % МУНТ является оптимальным концентрационным значением, обеспечивающим как повышение прочности при разрыве нанокompозита, так и увеличение относительного удлинения образцов после старения.

Таблица 1

Физико-механические показатели исходных и подвергнутых старению
полиэтиленовых образцов

№	Содержание МУНТ, вес. %	0 часов		24 часа		48 часов		72 часа		100 часов	
		σ , МПа	ϵ , %								
0	0	12,07	460	8,89	330	8,57	120	10,4	60	9,26	60
1	0,003	12,73	460	10,0	440	9,32	200	10,83	60	9,7	110
2	0,005	12,59	450	12,0	460	10,32	430	10,33	60	9,52	170
3	0,007	10,52	450	10,0	440	8,78	70	9,09	70	8,4	40
4	0,01	11,43	450	8,08	300	9,6	70	8,36	150	10,0	130

Определение истираемости нанокompозита представляет также большой интерес с точки зрения изучения прочностных свойств полиэтилена. По величине истираемости материала оценивают его износостойкость. В результате исследований было определено отношение потери массы образца к работе трения, затраченной на истирание образца шлифовальной шкуркой при заданном давлении, равномерно распределенном по площади контакта (табл. 2).

Таблица 2

Значения истираемости и удельного поверхностного электрического
сопротивления полиэтиленовых композитов

Содержание МУНТ, вес. %	Потеря массы, г	Показание динамометра, кг·с	Работа трения, кВт·ч	Истираемость, г/Вт·ч	Значение ρ_s , Ом
0	0,02	90	0,0909	209,0209	$0,7 \cdot 10^{14}$
0,003	0,02	92	0,09292	204,477	$1,9 \cdot 10^{13}$
0,005	0,018	90	0,0909	188,1188	$1,3 \cdot 10^{13}$
0,007	0,01	85	0,08585	110,6581	$1,3 \cdot 10^{13}$
0,01	0,01	95	0,09595	99,0099	$1,3 \cdot 10^{13}$
0,02	0,01	100	0,101	94,05941	$1,1 \cdot 10^{13}$

Установлено, что введение уже 0,01 вес. % МУНТ приводит к снижению истирания в 2 раза, а значит к увеличению износостойкости нанокompозита по сравнению с покрытием из чистого полимера. При этом снижается коэффициент трения покрытия,

что свидетельствует о повышении механической стойкости материала, что немало важно, когда речь идет о внутреннем покрытии, к примеру, для внутрипромысловых трубопроводов.

Исследование электропроводности нанокомпозитов (табл. 2) показало, что введение уже 0,003 вес. % МУНТ приводит к снижению удельного поверхностного электрического сопротивления полиэтиленовых пленок на один порядок и соответственно к увеличению проводимости нанокомпозита. Материалы, имеющие пониженное удельное сопротивление, а значит обладающие антистатическими свойствами, могут использоваться там, где недопустимо накопление статического электричества, которое повышает опасность выхода из строя технологического оборудования.

Авторы выражают благодарность ФГУП «ИвНИИПИК» за помощь в проведении исследований и предоставление технологического оборудования.

ЛИТЕРАТУРА

1. **Saito R., Dresselhaus G., Dresselhaus M.S.** Physical Properties of Carbon Nanotubes. London: Imperial College Press. 1998. 259 p.
2. **Park S.H., Bandaru P.R.** // Polymer. 2010. V. 51. № 22. P. 5071–5077.
3. **Sahoo N.G., Rana S., Cho J.W. et. al.** // Progress in Polymer Science. 2010. V. 35. № 7. P. 837–867.

ГАЗОПРОНИЦАЕМОСТЬ КОМПОЗИЦИОННОГО МАТЕРИАЛА НА ОСНОВЕ УГЛЕРОДНОЙ ТКАНИ, ПОЛУЧЕННОГО ПО ТЕХНОЛОГИИ ИЗОСТАТИЧЕСКОЙ КАРБОНИЗАЦИИ

Ярцев Д.В.

ОАО «НИИГрафит», г. Москва, Россия,

e-mail: dmitriy-yartsev@yandex.ru

Пористость и связанная с ней проницаемость являются важной характеристикой конструкционных углеродных материалов, в том числе и углерод-углеродных композиционных материалов (УУКМ) на основе армирующих волокнистых наполнителей.

Проницаемость зависит от пористой структуры материала и определяется наличием и размером пор и микротрещин, соединенных между собой и сообщающихся с поверхностью (канальных пор). По этим порам происходит массоперенос вещества (фильтрация, диффузия) в пористом теле. Наличие развитой пористости является характерной особенностью всех углеродных материалов. Объем пор составляет от 2÷3 % для материалов с плотностью, приближающейся к теоретической (пирографит), до 90÷95 % для пористых материалов. Значительная часть открытой пористости в углеродных материалах канальная, что обуславливает их проницаемость [1, 2].

В настоящей работе проведено исследование проницаемости УУКМ двумерного армирования (2D-УУКМ) на основе углеродной ткани (текстильная структура – полотно) из комплексной нити ВМН-4 (армирующий волокнистый наполнитель) и кокса каменноугольного пека (углеродная матрица). Особенностью этого материала является его получение по технологии изостатической карбонизации углерод-углеродной основы. Определены графические зависимости среднего значения коэффициента газопроницаемости (по воздуху) от величины открытой пористости материала и от температуры.

Установлено, что открытая пористость в материале сконцентрирована в относительно небольшом диапазоне ~6,5÷9,5 %. Это, с учетом разброса по плотности (1,81÷1,88 г/см³), говорит о достаточной однородности материала и отсутствии строгой зависимости между открытой пористостью и плотностью, направленной на снижение величины открытой пористости с увеличением плотности материала. Однако общая тенденция такого рода всё же сохраняется.

Исследование показало, что по сравнению с графитами различных марок [1], как крупно- (ГМЗ), так и мелкозернистыми (АРВ-1 (МГ-1), ЭЭГ) 2D-УУКМ обладает на один – два порядка более низким коэффициентом газопроницаемости – (1,13÷1,97) · 10⁻² см²/с, сравнимым с коэффициентами газопроницаемости антифрикционного материала АГ-1500 (0,03÷0,1 см²/с) и УУКМ «Граурис» после 90 ч уплотнения пироуглеродом [3] ((2,21 ± 1,31) · 10⁻² см²/с).

Зависимость среднего коэффициента газопроницаемости от величины открытой пористости материала показана на рис. 1.

Коэффициент газопроницаемости резко возрастает с величины открытой пористости 8,3 %. Отмечено, что с этой же величины начинается диапазон значений открытой пористости (8,25÷9,25 %), имеющий наибольшую частоту появления.

Коэффициент газопроницаемости в диапазоне температур 20÷1000 °С рассчитывали для значения открытой пористости 8,3 %, ($K_{20} = 1,43 \text{ см}^2/\text{с}$) по известной формуле, учитывающей вязкости фильтрующего газа при комнатной температуре и температуре опыта:

$$K_t = K_{20} \cdot \left(\frac{\eta_{20}}{\eta_t} \right), \quad (1)$$

где K_t и K_{20} – коэффициенты газопроницаемости при температуре опыта и комнатной температуре соответственно;

η_{20} и η_t – вязкости газа при комнатной температуре и температуре опыта соответственно.

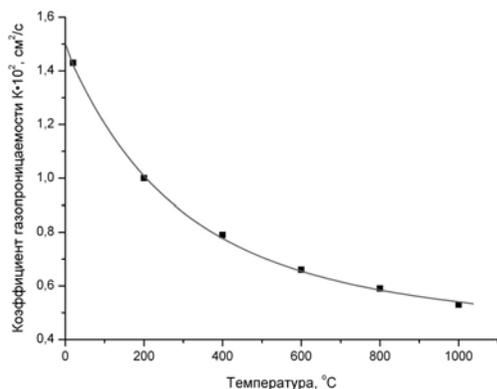


Рис. 2. Зависимость проницаемости 2D-УУКМ от температуры

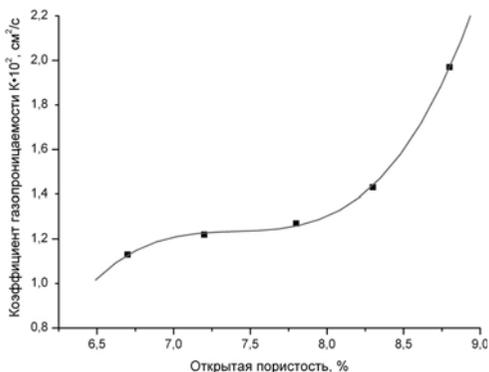


Рис. 1. Зависимость проницаемости 2D-УУКМ от величины открытой пористости

Проницаемость 2D-УУКМ, как и других углеродных материалов, уменьшается с ростом температуры (рис. 2), что, видимо связано не только с ростом величины вязкости газа (воздух) при высоких температурах, но и с влиянием изменения пористой структуры при нагреве. Для температуры 1000 °С коэффициент газопроницаемости составляет $0,5 \cdot 10^{-2} \text{ см}^2/\text{с}$ (снижение в 2,7 раза по сравнению с проницаемостью при комнатной температуре).

ЛИТЕРАТУРА

1. **Островский В.С., Бутылева Н.П.** // Конструкционные материалы на основе графита. 1967. № 3. С. 197–203.
2. Свойства конструкционных материалов на основе углерода. Справочник. Под ред. В.П. Соседова. М.: Металлургия. 1975. 336 с.
3. **Бутырин Г.М., Колесников С.А.** // Новые промышленные технологии. 2011. № 6. С. 42–49.

АВТОРСКИЙ УКАЗАТЕЛЬ

Абрамова Н.В.	143	Бервено А.В.	55
Аверина Н.Ю.	441	Бервено В.П.	55, 539
Аксененков В.В.	165, 184, 336	Бланк В.Д.	29, 31, 62, 67, 89, 134, 165, 184, 250, 336, 371, 438, 487, 516
Аксенова В.В.	313	Бланк Т.Л.	59
Алейников А.Ю.	118	Бобенко Н.Г.	65
Александрова Л.И.	458	Богданов А.В.	215, 395
Алексеев А.А.	485	Богуславский Л.З.	401
Алексеев С.Г.	38	Бондаренко Г.В.	433
Альшевский Ю.Л.	511, 516	Бормашов В.С.	29, 67, 134, 487
Ананьина О.Ю.	286	Боронин А.И.	525
Андрейков Е.И.	24	Ботев А.А.	84
Аникеева И.В.	269	Братков И.В.	74
Аносова И.В.	157	Бригаднова Н.С.	76
Анохин Е.М.	443	Брюховецкая Л.В.	55
Антонов А.А.	53	Бубненко И.А.	78, 80, 82, 466
Ануфриенко В.Ф.	39	Буга С.Г.	67, 134, 184, 336, 487
Артемьянов А.П.	193	Буйлов Л.Л.	84
Артюх А.А.	25	Буранова Ю.С.	89
Асеев А.К.	250	Бучнев Л.М.	586
Аскарлов Р.Т.	27	Ваганов В.Е.	91, 127, 165, 176, 291, 340, 358
Ахметов А.Н.	29	Валитов М.И.	395
Баграмов Р.Х.	31, 165	Вальцифер В.А.	298
Базалий Г.А.	34	Васенин Н.Т.	39
Бальков Д.В.	55	Винс В.Г.	571
Бамборин М.Ю.	36	Витязь П.А.	97, 103, 254
Баран Л.В.	500	Власов И.И.	568
Барбин Н.М.	38	Войт А.В.	191, 193
Баринов Н.Н.	191, 193	Волков А.П.	134, 420
Барнаков Ч.Н.	39	Воропаев С.А.	208
Баскаков С.А.	443	Высикайло Ф.И.	109
Батов Д.В.	516	Галимов Э.М.	208
Башарин А.Ю.	44	Галкина М.Е.	118, 366
Башарин И.А.	151	Гаргин В.Г.	458
Баюков О.А.	244	Гареев А.Р.	120
Безуглов А.М.	275	Герасимов В.Ф.	122, 180
Бейлина Н.Ю.	50, 74, 176, 511, 593, 596	Гиппиус А.А.	561
Белецкий А.Г.	53	Главатский И.	571
Беляев Л.В.	127		
Беляева Т.Н.	144		

Гоголинский К.В.	127, 268	Елютин А.В.	279, 463, 464
Голованов А.В.	67, 134	Ермилов А.Г.	339
Головина Е.И.	289	Ермилов А.С.	445
Голубев А.А.	62	Ермолаев А.А.	279, 280
Голубев Е.А.	136	Ерошкин П.А.	175
Голубков В.В.	138	Ершова Т.В.	74, 176, 593, 596
Горбачёв В.А.	62	Ехменина И.В.	178
Гордеев Г.И.	139	Жмуриков Е.И.	179
Горский С.Ю.	157	Журавлев В.В.	122, 180, 294
Горшенков М.В.	475	Забудьков С.Л.	182, 297, 534
Гоффманн Й.-У.	571	Заведеев Е.В.	568
Грайфер Е.Д.	525	Зайковский В.И.	525
Григорьева И.Г.	53	Зайцев А.К.	280
Губенко Л.А.	354	Зайцева И.Н.	319
Губин С.П.	142	Закревская Л.В.	358
Гусев С.А.	326	Замешин А.А.	184
Давыдов Р.И.	76	Захарко О.	571
Давыдов С.Ю.	143	Захаров В.Д.	91, 340
Данилов Е.А.	586	Звонарев Е.В.	97
Демин В.А.	25	Зелинская Г.М.	401
Денисов В.Н.	184, 250, 281, 292, 401, 558	Земскова Л.А.	191, 193
Денисов С.А.	456	Зиатдинов А.М.	195, 308, 422
Дерибас А.А.	62	Зиненко В.И.	487
Джатиева Р.Д.	144	Золкин П.И.	530
Дзичковский О.А.	224	Зорин Ф.И.	202
Диковинкина Ю.А.	24	Иванов Л.А.	516, 558
Дмитриев А.В.	147, 151	Иванова Т.А.	204
Дождиков Д.В.	494	Ивашевская С.Н.	208
Домрачев Г.А.	326	Извольский И.М.	143
Дравин В.А.	485	Изделиева И.А.	215, 222
Дробыш А.А.	360	Ильиных И.Н.	477
Дубицкий Г.А.	31, 62	Ильницкая Г.Д.	34, 319
Дудаков В.Б.	180, 322	Ильющенко А.Ф.	97, 224, 360
Дыскина Б.Ш.	535	Ионов С.Г.	235, 242
Дьяков В.А.	215, 222	Иоффе И.Н.	538
Дьячкова Т.П.	157	Исаенко С.И.	590
Евдокимов И.А.	165	Исмагилов З.Р.	39
Евтухова Т.Е.	172	Каверин Б.С.	326
Егоров В.А.	326	Казённов Н.В.	516
Егорушкин В.Е.	65	Калашник А.В.	242
Елисеев А.А.	543	Калошкин С.Д.	475, 583, 584
		Караева А.Р.	511, 551

Карькин А.Е.	568	Кривченко В.А.	490
Касаткин Э.В.	76	Крюков А.Ю.	143
Качанова А.В.	490	Кряжев Ю.Г.	269
Кашкина Л.В.	244	Кузнецов В.Л.	477
Квашнин А.Г.	246, 533	Кузнецов В.П.	490
Квашнин Г.М.	139	Кузнецов Д.В.	477
Кенигфест А.М.	518	Кузнецов М.С.	67, 139, 292
Керженцев М.А.	39	Куис Д.В.	500
Кетков С.Ю.	326	Кулаков В.В.	518
Кибис Л.С.	525	Кулик Н.В.	208
Кириченко А.Н.	165, 184, 250, 336, 401, 487, 558	Кульницкий Б.А.	89, 250, 438, 516, 558
Кирьян И.М.	401	Кунгурцев М.С.	118, 366
Кисельков Д.М.	298	Кураков Ю.И.	275, 277, 289
Клевицкий Б.Г.	352	Кускова Н.И.	257, 401
Клюев Ю.А.	322	Кучина И.Ю.	362
Ковалева М.Г.	366	Ладыанов В.И.	313
Ковалевский В.В.	304	Лаптев А.И.	279, 280, 464
Колесников С.А.	387	Лагушко М.И.	485
Колмаков А.Г.	103, 254	Лемеш И.Г.	281
Колпаков А.Я.	118, 366	Ли Зин Эн	342
Кольченко А.С.	534	Ломакин Р.Л.	184, 336
Комаров А.И.	257	Ломакин С.М.	91
Комарова В.И.	257	Лопатина Т.И.	326
Коморный А.А.	224	Лошак М.Г.	458
Компан М.Е.	490	Лукашин А.В.	543
Кондрашенкова Л.А.	80	Лысенко И.Ю.	44
Кондрашов С.В.	264, 291	Льу Шон Тунг	284
Кондрашова И.А.	82, 466	Львова Н.А.	286
Конов В.И.	568	Маврин Б.Н.	204
Коновалов Н.П.	289	Мазов И.А.	477
Копалина О.Ю.	291	Майер Е.	590
Корепанов В.И.	433	Макотченко В.Г.	525
Корженевский А.П.	224	Максимиычев А.В.	443
Костиков В.И.	322	Малахо А.П.	518
Котосонов А.С.	80, 265	Маликов И.Н.	275, 277, 289
Кочаков В.Д.	127	Малинина Ю.А.	82
Кошелев Ю.И.	78, 80, 82, 466	Малютин Г.В.	352
Кошкарлов А.А.	268	Мансурова И.А.	264, 291
Кравчук К.С.	31, 127, 518	Мантузов А.В.	76
Красникова О.В.	24	Маркин А.В.	480
Кремлев К.В.	326	Мартыненко В.М.	443
		Мартюшов С.Ю.	281, 292, 487

Маруневич М.В.	193	Паращук Д.Ю.	215, 222, 395
Маслов А.Л.	294	Пармон В.Н.	575, 581
Матейшина Ю.Г.	39	Пахомов И.В.	31
Маунг П.М.	222	Пеньков И.А.	352
Медведев В.В.	184	Первова М.Г.	441
Медведева М.В.	182, 297, 534	Пережогин И.А.	89, 250, 438, 558
Мележик А.В.	157	Перельман В.Е.	354
Мельникова Н.В.	65	Перфилов С.А.	89, 165, 184
Мерзлякова М.А.	313	Петраковская Э.А.	244
Миронов В.Ф.	395	Петров И.В.	224
Мокроусов А.А.	182, 297	Петрунин С.Ю.	358
Мордкович В.З.	511, 551, 558	Петюшик Е.Е.	97, 172, 360
Москалев И.В.	298	Пивоваров Г.И.	165
Мостовой Г.Е.	466	Полушин Н.И.	80, 279, 294, 339, 362, 463, 464
Мошников И.А.	304	Поляков Е.В.	31, 89, 438
Мухгалин В.В.	313	Поляков С.Н.	281, 292
Налетов А.М.	322	Пономарев А.В.	65
Наумов Н.Г.	525	Поплавский А.И.	118, 366
Нгун Хью Ван	138, 143, 284	Попов М.Ю.	184, 336, 371
Нефедов Д.В.	480	Попова В.А.	378
Нечаев Ю.С.	306	Попова Н.А.	378, 382
Николаева А.С.	586	Породзинский И.А.	428, 586
Николенко Ю.М.	308	Потапова Г.Ф.	76
Никонова Р.М.	313	Потапова Е.Н.	138
Нилогов В.О.	492	Прохоров О.А.	360
Новиков Н.В.	319	Проценко А.К.	352, 387
Новиков Н.Д.	127	Пташкин Н.С.	571
Новопашин С.А.	451	Пятов А.Л.	391
Ножкина А.В.	280, 322	Разяпов Э.Р.	586
Нуждин А.А.	250	Раков Э.Г.	138, 143, 284
Объедков А.М.	326	Ральченко В.Г.	568
Овсянников Д.А.	336	Редькин А.Н.	433
Озерова Л.А.	27	Решетняк В.В.	91, 165
Ойченко В.М.	500	Романенков В.Е.	172
Окатова Г.П.	500	Романко Л.А.	34
Олейник Н.А.	34, 319	Романова И.П.	215, 395
Олонцев В.Ф.	445	Романько В.А.	175
Орехов Т.В.	78, 82	Рудь А.Д.	401
Орлов В.Ю.	91	Рыжова Н.Б.	59
Островец А.П.	339	Сабанов В.Х.	409
Пак Мун	342	Савватимский А.И.	411
Пак Д.Ю.	340		

Садовой В.Ю.	420	Стебелева О.П.	244
Саенко Н.С.	422	Степарева Н.Н.	80, 294, 362, 464
Сазонова Е.А.	445	Степашкин А.А.	475, 477, 583, 584
Самаров А.В.	39	Стонкус О.А.	525
Самойлов В.М.	428, 586	Стрельников В.Н.	298
Самофалов В.С.	277	Строгая Г.М.	176, 596
Сарин В.А.	571	Суджанская И.В.	366
Саркисян М.А.	208	Суздальцев С.Ю.	480
Свидуневич Н.А.	500	Табачкова Н.Ю.	294
Седловец Д.М.	433	Таль А.А.	485
Сеит-Аблаева С.К.	39	Тарелкин С.А.	67, 134, 336, 487
Селисская Н.В.	80	Татаринов В.Ф.	530
Семёнов А.Н.	438	Татьянин Е.В.	165, 184, 336
Семенов Н.М.	326	Тесchio L.	179
Сенють В.Т.	103, 254	Теличко А.В.	139
Серебряная Н.Р.	31, 62	Терентьев Д.И.	38
Сидоров О.Ф.	441	Терентьев С.А.	29, 67, 420, 485
Синицына О.В.	53	Титова Н.В.	489
Синяшин О.Г.	215, 395	Ткач В.Н.	458
Скокан Е.В.	443, 538	Ткачев А.Г.	144, 157
Скорюпин Е.С.	445	Толмачева Т.В.	539
Скрылева Е.А.	184	Торощина Н.В.	490
Сладкова Т.А.	448	Торсунов М.Ф.	492
Смирнов Г.В.	224	Третьяков Ю.Д.	543
Смирнов Г.О.	490	Трощев С.Ю.	29
Смирнов Н.Н.	74	Троянов С.И.	443
Смовж Д.В.	451	Труханов В.А.	222
Соколина Г.А.	456	Трушин А.С.	485
Соколов А.Н.	458	Тумашевич А.А.	208
Соколов В.И.	143	Тюменцев В.А.	494
Солдатов А.И.	27	Уваров Н.Ф.	39
Соловьев В.В.	391	Улихин А.С.	39
Солодовниченко В.С.	269	Урбанович В.С.	500
Сорокин Б.П.	139	Урванов С.А.	511, 516
Сорокин Е.Н.	463	Усеинов А.С.	268, 518
Сорокин М.Н.	279, 464	Усольцева Н.В.	598
Сорокин О.Ю.	78, 80, 466	Фазлитдинова А.Г.	494
Сорокин П.Б.	246, 533	Фаломейкин Ю.А.	586
Сорокина Т.П.	246, 533	Фёдоров В.Е.	525
Сошников А.И.	268	Федотова О.Ю.	530
Спицын Б.В.	44, 468	Филимонов Ю.А.	480
Станкус С.В.	179	Филичева Ю.А.	533

Финаенов А.И.	182, 297, 534	Чичкань А.С.	575, 581
Фомин С.В.	291	Чуков Д.И.	475, 583, 584
Фомкин А.А.	468	Чуриков В.В.	494
Фролов А.В.	535	Чурсова Л.В.	264
Хабаров И.А.	122	Шайхутдтнова Г.Р.	395
Хаврель П.А.	538	Шапранов В.В.	340
Хакимов Р.Р.	539	Шаронов И.А.	586
Харламова М.В.	543	Шевченко Н.В.	62
Хасков М.А.	511, 551, 558	Шека Е.Ф.	378, 382
Хейфец М.Л.	103, 254	Шешин Е.П.	175, 178
Хмельницкий Р.А.	485, 561, 568	Шульга Ю.М.	76, 443
Хомич А.А.	485, 568	Шульженко А.А.	458
Хомич А.В.	485, 568	Шумилова Т.Г.	590
Цивадзе А.Ю.	468	Щенников Д.В.	593
Чеблакова Е.Г.	80, 82, 466	Юдина Т.Ф.	74, 176, 593, 596
Чердынцев В.В.	475, 477, 583, 584	Юсупова Г.Г.	395
Черненко Д.Н.	511	Якемсева М.В.	598
Черненко Н.М.	511	Яминский И.В.	53
Чернобай А.П.	122	Янушевич О.О.	208
Чернова А.П.	571	Ярцев Д.В.	601
Чернозатонский Л.А.	25, 246	Яхваров Д.Г.	395
Чернухина А.А.	538	Яцук О.С.	179
Чесноков В.В.	575, 581	Яшина Л.В.	543