



ИЗВЕСТИЯ ВЫСШИХ УЧЕБНЫХ ЗАВЕДЕНИЙ

СЕРИЯ

ХИМИЯ И ХИМИЧЕСКАЯ ТЕХНОЛОГИЯ

60

ЛЕТ

RUSSIAN JOURNAL
of CHEMISTRY and
CHEMICAL TECHNOLOGY

(H)	
Li ³ ЛИТИЙ	Be ⁴ БЕРИЛЛИЙ
Na ¹¹ НАТРИЙ	Mg ¹² МАГНИЙ
K ¹⁹ КАЛИЙ	Ca ²⁰ КАЛЬЦИЙ
29 Cu МЕДЬ	30 Zn ЦИНК
Rb ³⁷ РУБИДИЙ	Sr ³⁸ СТРОНЦИЙ
47 Ag СЕРЕБРО	48 Cd КАДМИЙ
Cs ⁵⁵ ЦЕЗИЙ	Ba ⁵⁶ БАРИЙ
79 Au ЗОЛОТО	80 Hg РТУТЬ
Fr ⁸⁷ ФРАНЦИЙ	Ra ⁸⁸ РАДИЙ

ТОМ (Volume) 61
ВЫП. (Issue) 11

Иваново 2018

ИЗВЕСТИЯ ВЫСШИХ УЧЕБНЫХ ЗАВЕДЕНИЙ

Серия

**ХИМИЯ
И
ХИМИЧЕСКАЯ
ТЕХНОЛОГИЯ**

НАУЧНО-ТЕХНИЧЕСКИЙ ЖУРНАЛ
Основан в январе 1958 года. Выходит 12 раз в год.

RUSSIAN JOURNAL
of **CHEMISTRY** and
CHEMICAL TECHNOLOGY

Published by Ivanovo State University of Chemistry and Technology
Monthly scientific journal
Established in January 1958.

**Том (Volume) 61
Вып. (Issue) 11**

Иваново 2018

ISSN 0579-2991 (print)

ISSN 2500-3070 (online)

МЕЖДУНАРОДНАЯ РЕДАКЦИОННАЯ КОЛЛЕГИЯ

Главный редактор О.И. Койфман
 Зам. гл. редактора В.В. Рыбкин
 Зам. гл. редактора А.П. Самарский
 Зав. редакцией А.С. Манукян

Бурмистров В.А. (ИГХТУ, Иваново, Россия)	Arena G. (University of Catania, Italy)
Бутман М.Ф. (ИГХТУ, Иваново, Россия)	Baranski A. (CUT, Cracov, Poland)
Винокуров Е.Г. (РХТУ им. Д.И. Менделеева, Москва, Россия)	Berthiaux H. (Mines Albi-Carmaux, Albi, France)
Гиричев Г.В. (ИГХТУ, Иваново, Россия)	Bratychak M. (LPNU, Lviv, Ukraine)
Егоров М.П. (ИОХ им. Н.Д. Зелинского РАН, Москва, Россия)	Choukourov A. (Charles University, Prague, Czech Republic)
Еременко И.Л. (ИОНХ им. Н.С. Курнакова, Москва, Россия)	Coluccia S. (University of Turin, Italy)
Исляйкин М.К. (ИГХТУ, Иваново, Россия)	Danagulyan G. (RAU, Yerevan, Armenia)
Макаров С.В. (ИГХТУ, Иваново, Россия)	Giancola C. (University of Naples Federico II, Naples, Italy)
Мизонов В.Е. (ИГЭУ, Иваново, Россия)	Kwan-Ho Kwon (KU, Sejong, Republic of Korea)
Мовсумзаде Э.М. (УГНТУ, Уфа, Россия)	Kessler V. (SLU, Uppsala, Sweden)
Новаков И.А. (ВолгГТУ, Волгоград, Россия)	Matyjaszewski K. (CMU, Pittsburgh, USA)
Новоторцев В.М. (ИОНХ им. Н.С. Курнакова, Москва, Россия)	Piekarski H. (University of Lodz, Poland)
Синяшин О.Г. (ИОФХ им. А.Е. Арбузова, Казань, Россия)	Samsonia Sh. (TSU, Tbilisi, Georgia)
Сырбу С.А. (ИХР РАН, Иваново, Россия)	Shermolovich Y. (IOCh, Kiev, Ukraine)
Шапошников Г.П. (ИГХТУ, Иваново, Россия)	Torres T. (Universidad Autonoma de Madrid, Madrid, Spain)
Шарнин В.А. (ИГХТУ, Иваново, Россия)	Tsitsishvili V. (P. Melikishvili IPOC, Tbilisi, Georgia)
	Haaland A. (UiO, Oslo, Norway)
	Oberhammer H. (University of Tuebingen, Germany)
	Xia Dongsheng (WTU, Wuhan, Hubei province, China)

Учредитель - Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Ивановский государственный химико-технологический университет»

Адрес редакции (издателя): 153000, г. Иваново, пр. Шереметевский, 7, тел. +7(4932)32-73-07,
 e-mail: ivkkt@isuct.ru, <http://journals.isuct.ru>

Англ. перевод: В.В. Рыбкин
 Компьютерная верстка: А.С. Манукян
 Технический редактор В.В. Тюнина

Зарегистрирован Федеральной службой по надзору за соблюдением законодательства в сфере массовых коммуникаций и охране культурного наследия, Свидетельство о регистрации ПИ № ФС77-24169 от 20 апреля 2006 г.

Журнал включен в международные базы данных Scopus, Web of Science, Chemical Abstracts, EBSCO Publishing

Журнал издается при содействии Академии инженерных наук им. А.М. Прохорова

Подписано в печать 01.11.2018. Формат 60x84 1/8. Дата выхода в свет 14.11.2018.

Печать офсетная. Усл. печ. л. 17,6. Тираж 400 экз.

Типография: АО «Ивановский издательский дом». 153000, г. Иваново, ул. Степанова, 5.

Подписка: ОАО Агентство «РОСПЕЧАТЬ» (подписной индекс 70381),
 Объединенный каталог «Пресса России» (подписной индекс 38912),
 ООО «Научная электронная библиотека» (www.e-library.ru).
 Цена договорная

INTERNATIONAL EDITORIAL BOARD

Editor-in-chief O.I. Koifman
Associate editor V.V. Rybkin
Associate editor A.P. Samarskiy
Managing editor A.S. Manukyan

- Burmistrov V.A. (*Ivanovo State University of Chemistry and Technology, Ivanovo, Russia*)
Butman M.F. (*Ivanovo State University of Chemistry and Technology, Ivanovo, Russia*)
Girichev G.V. (*Ivanovo State University of Chemistry and Technology, Ivanovo, Russia*)
Egorov M.P. (*N.D. Zelinsky Institute of Organic Chemistry RAS, Moscow, Russia*)
Eremenko I.L. (*Kurnakov Institute of General and Inorganic Chemistry RAS, Moscow, Russia*)
Islyaikin M.K. (*Ivanovo State University of Chemistry and Technology, Ivanovo, Russia*)
Makarov S.V. (*Ivanovo State University of Chemistry and Technology, Ivanovo, Russia*)
Mizonov V.E. (*Ivanovo State University of Chemistry and Technology, Ivanovo, Russia*)
Movsumzade E.M. (*Ufa State Petroleum Technological University, Ufa, Russia*)
Novakov I.A. (*Volgograd State Technical University, Volgograd, Russia*)
Novotortsev V.M. (*Kurnakov Institute of General and Inorganic Chemistry RAS, Moscow, Russia*)
Shaposhnikov G.P. (*Ivanovo State University of Chemistry and Technology, Ivanovo, Russia*)
Sharnin V.A. (*Ivanovo State University of Chemistry and Technology, Ivanovo, Russia*)
Sinyashin O.G. (*A.E. Arbutov Institute of Organic and Physical Chemistry Kazan Scientific Centre RAS, Kazan, Russia*)
Syrbu S.A. (*G.A. Krestov Institute of Solution Chemistry RAS, Ivanovo, Russia*)
Vinokurov E.G. (*D.Mendeleev University of Chemical Technology of Russia, Moscow, Russia*)
Arena G. (*University of Catania, Catania, Italy*)
Baranski A. (*Cracow University of Technology, Cracow, Poland*)
Berthiaux H. (*Mines Albi-Carmaux, Albi, France*)
Bratychak M. (*Lviv Polytechnic National University, Lviv, Ukraine*)
Choukourov A. (*Charles University, Prague, Czech Republic*)
Coluccia S. (*University of Turin, Turin, Italy*)
Danagulyan G. (*Russian - Armenian University, Yerevan, Armenia*)
Giancola C. (*University of Naples Federico II, Naples, Italy*)
Kwan-Ho Kwon (*Korea University, Sejong, Republic of Korea*)
Kessler V. (*Swedish University of Agricultural Sciences, Uppsala, Sweden*)
Matyjaszewski K. (*Carnegie Mellon University, Pittsburgh, USA*)
Piekarski H. (*University of Lodz, Poland*)
Samsonia Sh. (*I. Javakhishvili Tbilisi State University, Tbilisi, Georgia*)
Shermolvich Y. (*Institute of Organic Chemistry NAS of Ukraine, Kiev, Ukraine*)
Torres T. (*Universidad Autonoma de Madrid, Madrid, Spain*)
Tsitsishvili V. (*P. Melikishvili Institute of Physical and Organic Chemistry, Tbilisi, Georgia*)
Haaland A. (*University of Oslo, Oslo, Norway*)
Oberhammer H. (*University of Tuebingen, Germany*)
Xia Dongsheng (*Wuhan Textile University, Wuhan, Hubei province, China*)

Publisher: Ivanovo State University of Chemistry and Technology

Published 12 times per year

Editorial office address: Sheremetevskiy ave., 7, Ivanovo, 153000, Russia
Tel. +7(4932)32-73-07, e-mail: ivkkt@isuct.ru, <http://journals.isuct.ru>

Journal is registered by Federal Service on Supervision for Observance of the Laws in the Field of Mass Communications and Protection of Cultural Heritage. Certificate of registry - ПИ № ФС77-24169 from 20 of April 2006.

Journal is included in international database **Scopus**, **Web of Science**, **Chemical Abstracts**, and **EBSCO Publishing**

Journal is published at the assistance of A.M. Prokhorov Academy of Engineering Sciences

Full article versions are placed at www.e-library.ru and <http://journals.isuct.ru>

ИЗВЕСТИЯ ВЫСШИХ УЧЕБНЫХ ЗАВЕДЕНИЙ

Серия

**ХИМИЯ
И
ХИМИЧЕСКАЯ
ТЕХНОЛОГИЯ**

НАУЧНО-ТЕХНИЧЕСКИЙ ЖУРНАЛ
Основан в январе 1958 года. Выходит 12 раз в год.

RUSSIAN JOURNAL
of **CHEMISTRY** and
CHEMICAL TECHNOLOGY

Published by Ivanovo State University of Chemistry and Technology
Monthly scientific journal
Established in January 1958.

**Том (Volume) 61
Вып. (Issue) 11**

Иваново 2018

ISSN 0579-2991 (print)

ISSN 2500-3070 (online)

МЕЖДУНАРОДНАЯ РЕДАКЦИОННАЯ КОЛЛЕГИЯ

Главный редактор О.И. Койфман
 Зам. гл. редактора В.В. Рыбкин
 Зам. гл. редактора А.П. Самарский
 Зав. редакцией А.С. Манукян

Бурмистров В.А. (ИГХТУ, Иваново, Россия)	Arena G. (University of Catania, Italy)
Бутман М.Ф. (ИГХТУ, Иваново, Россия)	Baranski A. (CUT, Cracov, Poland)
Винокуров Е.Г. (РХТУ им. Д.И. Менделеева, Москва, Россия)	Berthiaux H. (Mines Albi-Carmaux, Albi, France)
Гиричев Г.В. (ИГХТУ, Иваново, Россия)	Bratychak M. (LPNU, Lviv, Ukraine)
Егоров М.П. (ИОХ им. Н.Д. Зелинского РАН, Москва, Россия)	Choukourov A. (Charles University, Prague, Czech Republic)
Еременко И.Л. (ИОНХ им. Н.С. Курнакова, Москва, Россия)	Coluccia S. (University of Turin, Italy)
Исляйкин М.К. (ИГХТУ, Иваново, Россия)	Danagulyan G. (RAU, Yerevan, Armenia)
Макаров С.В. (ИГХТУ, Иваново, Россия)	Giancola C. (University of Naples Federico II, Naples, Italy)
Мизонов В.Е. (ИГЭУ, Иваново, Россия)	Kwan-Ho Kwon (KU, Sejong, Republic of Korea)
Мовсумзаде Э.М. (УГНТУ, Уфа, Россия)	Kessler V. (SLU, Uppsala, Sweden)
Новаков И.А. (ВолгГТУ, Волгоград, Россия)	Matyjaszewski K. (CMU, Pittsburgh, USA)
<u>Новоторцев В.М.</u> (ИОНХ им. Н.С. Курнакова, Москва, Россия)	Piekarski H. (University of Lodz, Poland)
Синяшин О.Г. (ИОФХ им. А.Е. Арбузова, Казань, Россия)	Samsonia Sh. (TSU, Tbilisi, Georgia)
Сырбу С.А. (ИХР РАН, Иваново, Россия)	Shermolovich Y. (IOCh, Kiev, Ukraine)
Шапошников Г.П. (ИГХТУ, Иваново, Россия)	Torres T. (Universidad Autonoma de Madrid, Madrid, Spain)
Шарнин В.А. (ИГХТУ, Иваново, Россия)	Tsitsishvili V. (P. Melikishvili IPOC, Tbilisi, Georgia)
	Haaland A. (UiO, Oslo, Norway)
	Oberhammer H. (University of Tuebingen, Germany)
	Xia Dongsheng (WTU, Wuhan, Hubei province, China)

Учредитель - Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Ивановский государственный химико-технологический университет»

Адрес редакции (издателя): 153000, г. Иваново, пр. Шереметевский, 7, тел. +7(4932)32-73-07,
 e-mail: ivkkt@isuct.ru, <http://journals.isuct.ru>

Англ. перевод: В.В. Рыбкин
 Компьютерная верстка: А.С. Манукян
 Технический редактор В.В. Тюнина

Зарегистрирован Федеральной службой по надзору за соблюдением законодательства в сфере массовых коммуникаций и охране культурного наследия, Свидетельство о регистрации ПИ № ФС77-24169 от 20 апреля 2006 г.

Журнал включен в международные базы данных Scopus, Web of Science, Chemical Abstracts, EBSCO Publishing

Журнал издается при содействии Академии инженерных наук им. А.М. Прохорова

Подписано в печать 01.11.2018. Формат 60x84 1/8. Дата выхода в свет 14.11.2018.

Печать офсетная. Усл. печ. л. 17,6. Тираж 400 экз.

Типография: АО «Ивановский издательский дом». 153000, г. Иваново, ул. Степанова, 5.

Подписка: ОАО Агентство «РОСПЕЧАТЬ» (подписной индекс 70381),
 Объединенный каталог «Пресса России» (подписной индекс 38912),
 ООО «Научная электронная библиотека» (www.e-library.ru).
 Цена договорная

INTERNATIONAL EDITORIAL BOARD

Editor-in-chief O.I. Koifman
Associate editor V.V. Rybkin
Associate editor A.P. Samarskiy
Managing editor A.S. Manukyan

- Burmistrov V.A. (*Ivanovo State University of Chemistry and Technology, Ivanovo, Russia*)
Butman M.F. (*Ivanovo State University of Chemistry and Technology, Ivanovo, Russia*)
Girichev G.V. (*Ivanovo State University of Chemistry and Technology, Ivanovo, Russia*)
Egorov M.P. (*N.D. Zelinsky Institute of Organic Chemistry RAS, Moscow, Russia*)
Eremenko I.L. (*Kurnakov Institute of General and Inorganic Chemistry RAS, Moscow, Russia*)
Islyaikin M.K. (*Ivanovo State University of Chemistry and Technology, Ivanovo, Russia*)
Makarov S.V. (*Ivanovo State University of Chemistry and Technology, Ivanovo, Russia*)
Mizonov V.E. (*Ivanovo State University of Chemistry and Technology, Ivanovo, Russia*)
Movsumzade E.M. (*Ufa State Petroleum Technological University, Ufa, Russia*)
Novakov I.A. (*Volgograd State Technical University, Volgograd, Russia*)
Novotortsev V.M. (*Kurnakov Institute of General and Inorganic Chemistry RAS, Moscow, Russia*)
Shaposhnikov G.P. (*Ivanovo State University of Chemistry and Technology, Ivanovo, Russia*)
Sharnin V.A. (*Ivanovo State University of Chemistry and Technology, Ivanovo, Russia*)
Sinyashin O.G. (*A.E. Arbutov Institute of Organic and Physical Chemistry Kazan Scientific Centre RAS, Kazan, Russia*)
Syrbu S.A. (*G.A. Krestov Institute of Solution Chemistry RAS, Ivanovo, Russia*)
Vinokurov E.G. (*D.Mendeleev University of Chemical Technology of Russia, Moscow, Russia*)
- Arena G. (*University of Catania, Catania, Italy*)
Baranski A. (*Cracow University of Technology, Cracow, Poland*)
Berthiaux H. (*Mines Albi-Carmaux, Albi, France*)
Bratychak M. (*Lviv Polytechnic National University, Lviv, Ukraine*)
Choukourov A. (*Charles University, Prague, Czech Republic*)
Coluccia S. (*University of Turin, Turin, Italy*)
Danagulyan G. (*Russian - Armenian University, Yerevan, Armenia*)
Giancola C. (*University of Naples Federico II, Naples, Italy*)
Kwan-Ho Kwon (*Korea University, Sejong, Republic of Korea*)
Kessler V. (*Swedish University of Agricultural Sciences, Uppsala, Sweden*)
Matyjaszewski K. (*Carnegie Mellon University, Pittsburgh, USA*)
Piekarski H. (*University of Lodz, Poland*)
Samsonia Sh. (*I. Javakhishvili Tbilisi State University, Tbilisi, Georgia*)
Shermolvich Y. (*Institute of Organic Chemistry NAS of Ukraine, Kiev, Ukraine*)
Torres T. (*Universidad Autonoma de Madrid, Madrid, Spain*)
Tsitsishvili V. (*P. Melikishvili Institute of Physical and Organic Chemistry, Tbilisi, Georgia*)
Haaland A. (*University of Oslo, Oslo, Norway*)
Oberhammer H. (*University of Tuebingen, Germany*)
Xia Dongsheng (*Wuhan Textile University, Wuhan, Hubei province, China*)

Publisher: Ivanovo State University of Chemistry and Technology

Published 12 times per year

Editorial office address: Sheremetevskiy ave., 7, Ivanovo, 153000, Russia
Tel. +7(4932)32-73-07, e-mail: ivkkt@isuct.ru, <http://journals.isuct.ru>

Journal is registered by Federal Service on Supervision for Observance of the Laws in the Field of Mass Communications and Protection of Cultural Heritage. Certificate of registry - ПИ № ФС77-24169 from 20 of April 2006.

Journal is included in international database **Scopus**, **Web of Science**, **Chemical Abstracts**, and **EBSCO Publishing**

Journal is published at the assistance of A.M. Prokhorov Academy of Engineering Sciences

Full article versions are placed at www.e-library.ru and <http://journals.isuct.ru>

DOI: 10.6060/ivkkt.20186111.13y

УДК: 621.762:536.75

СИНТЕЗ КОМПОЗИТОВ НА ОСНОВЕ МОДИФИЦИРОВАННЫХ КРЕМНИЕМ ДЕТОНАЦИОННЫХ НАНОАЛМАЗОВ

В.Т. Сеньют, П.А. Витязь, И.В. Валькович, А.М. Парницкий, В.А. Ржецкий

Владимир Тадеушевич Сеньют*, Петр Александрович Витязь, Игорь Владимирович Валькович,
Александр Михайлович Парницкий, Владимир Анатольевич Ржецкий

Объединенный институт машиностроения НАН Беларуси, ул Академическая, 12, Минск, Республика
Беларусь, 220072

E-mail: vsenyut@tut.by*, vitiaz@presidium.bas-net.by, valigvl@rambler.ru

Разработаны научные подходы формирования композиционных материалов типа «наноалмаз–наноструктурный SiC». Показано, что в результате вакуумной термообработки происходит графитизация наноалмазов и формирование на их поверхности наноструктурного графитоподобного покрытия. При этом уменьшение массы порошка наноалмазов после вакуумного отжига достигает 20 – 30 мас. % за счет удаления кислородсодержащих поверхностных функциональных групп, физически и химически адсорбированной воды. В соответствии с разработанной технологией химико-термическое модифицирование наноалмазов кремнием проводили путем их отжига в восстановительной атмосфере в диапазоне температур 873–1273 К в присутствии галогенидов кремния. На основе модифицированных углеродом и кремнием наноалмазов в условиях вакуумного отжига получен композиционный наноструктурный порошок наноалмаз – SiC с размером частиц от 0,1 до 5 мкм. В результате термобарического спекания модифицированного порошка в диапазоне давлений 1,0 – 2,5 ГПа на его основе формируется компактный алмазный композиционный материал, состоящий из поликристаллических алмазных зерен размером 0,2 – 0,5 мкм. При этом размер алмазных субзерен составляет 50 – 100 нм, а между крупными поликристаллическими зернами отмечается присутствие наноалмазов размером 10 – 20 нм. В результате размола синтезированных компактов получен поликристаллический алмазный микропорошок с размером частиц до 50 мкм, характеризуемый субмикро- и нанокристаллической структурой. Вследствие иерархической структуры у спеченных частиц (частица–зерно–субзерно–наноалмазный кристаллит), порошки на основе полученного материала перспективны в технологиях финишной обработки хрупких неметаллических материалов.

Ключевые слова: наноалмазы, сверхтвердые материалы, карбид кремния, модифицирование, вакуумная термообработка, высокие давления и температуры

SYNTHESIS OF COMPOSITES BASED ON SILICON-MODIFIED DETONATION NANODIAMONDS

V.T. Senyut, P.A. Vityaz, I.V. Val'kovich, A.M. Parnitsky, V.A. Rzhetsky

Vladimir T. Senyut*, Petr A. Vityaz, Igor V. Val'kovich, Alexander M. Parnitsky, Vladimir A. Rzhetskiy
Joint Institute of Mechanical Engineering of the National Academy of Sciences of Belarus, Akademicheskaya st., 12, Minsk, 220072, Belarus
E-mail: vsenyut@tut.by*, vitiaz@presidium.bas-net.by, valigvl@rambler.ru

Scientific approaches to the formation of composite materials such as «nanodiamond-nanostructured SiC» have been developed. It is shown that, as a result of vacuum heat treatment, nanodiamonds are graphitized and nanostructured graphite-like coating forms on their surface. In this case, the reduction in the mass of the nanodiamond powder after vacuum annealing reaches 20 – 30 wt. % by removing oxygen-containing surface functional groups, physically and chemically adsorbed water. In accordance with the developed technology chemical-thermal modifying of nanodiamonds by silicon is carried out by annealing in a reducing atmosphere in the temperature range of 873–1273 K in the presence of silicon halides. On the basis of carbon and silicon modified nanodiamonds under vacuum annealing conditions a composite nanostructured powder of nanodiamond-SiC with particles of size from 0.1 to 5 μm is obtained. As a result of thermobaric sintering of the modified powder in the pressure range of 1.0 – 2.5 GPa, a compact diamond composite material consisting of polycrystalline diamond grains of 0.2 – 0.5 μm in size is formed. The size of diamond subgrains is 50 – 100 nm, and the presence of nanodiamonds measuring 10 – 20 nm is noted between large polycrystalline grains. As a result of grinding of the synthesized compacts, a polycrystalline diamond micropowder with particles of size up to 50 μm, characterized by submicron- and nanocrystalline structure is obtained. Due to the hierarchical structure of the sintered particles (particle-grain-subgrain-nanodiamond crystallite), powders based on the obtained material are promising in finishing technologies for brittle nonmetallic materials.

Key words: nanodiamonds, superhard materials, silicon carbide, modification, vacuum heat treatment, high pressure and temperatures

Для цитирования:

Сенють В.Т., Витязь П.А., Валькович И.В., Парницкий А.М., Ржецкий В.А. Синтез композитов на основе модифицированных кремнием детонационных наноалмазов. *Изв. вузов. Химия и хим. технология*. 2018. Т. 61. Вып. 11. С. 4–9

For citation:

Senyut V.T., Vityaz P.A., Val'kovich I.V., Parnitsky A.M., Rzhetsky V.A. Synthesis of composites based on silicon-modified detonation nanodiamonds. *Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol.* 2018. V. 61. N 11. P. 4–9

ВВЕДЕНИЕ

Наноалмазы (НА) отличаются уникальным сочетанием присущих алмазу высокой твердости и износостойкости с чрезвычайно высокой поверхностной активностью и структурообразующими качествами, характерными для ультрадисперсной среды. Детонационные НА являются мощным структурообразующим элементом при получении различных композиционных материалов (полимерных композитов, покрытий различного вида и назначения), основой для селективных адсорбентов и катализаторов и др. [1–3]. Отличительная черта НА детонационного синтеза от других алмазов заключается в их способности адсорбировать различные функциональные группы,

состав которых можно регулировать путем соответствующей химической или химико-термической обработки [4–6]. В отличие от крупнокристаллических алмазов, которые используются, в основном, при изготовлении абразивного или лезвийного инструмента [7], НА могут найти широкое применение при получении наноструктурных сверхтвердых композиционных материалов с повышенной трещиностойкостью, используемых в т.ч. в технологиях инженерии поверхности для финишной обработки различных материалов.

Однако применение традиционных способов прессования и спекания НА, в т.ч. в условиях высоких давлений и температур при получении наноструктурных композиционных и поликристаллических материалов оказалось малоэффек-

тивным, что обусловлено повышенным содержанием адсорбированных НА функциональных групп и примесей, а также спецификой структурного состояния исходных порошков НА [5, 8, 9].

Для эффективного спекания НА и получения на их основе наноструктурной керамики необходимо осуществлять целенаправленное модифицирование порошков НА, которое заключается в удалении с их поверхности кислородсодержащих групп и введении в реакционную шихту элементов, активирующих процесс спекания [10-11].

Известно, что добавки кремния в реакционную шихту на основе алмазных порошков приводят к образованию карбида кремния в системе углерод-кремний при термобарической обработке и способствуют спеканию алмазных материалов при более низких давлениях [12, 13].

Цель работы – синтез композиционных материалов на основе НА после их вакуумного отжига, модифицирования кремнием и спекания, изучение структуры полученных композиционных наноматериалов.

Исходные материалы и методики исследований

В качестве исходных материалов использовали очищенный от примесей и неалмазных форм углерода порошок наноалмазов детонационного синтеза производства НП ЗАО «Синта» (г. Минск) с размером частиц 4-10 нм и удельной поверхностью $S_{уд}$ 350 м²/г.

Модифицирование НА проводили путем их отжига в условиях вакуума и в восстановительной атмосфере. Методом химико-термической обработки проводили модифицирование порошков наноалмазов кремнием, который применяют в качестве активной добавки при получении композиционных материалов на основе алмаза [7, 14]. Термобарическую обработку НА осуществляли в аппарате высокого давления типа «наковальня с лункой» в диапазоне давлений 1,0-2,5 ГПа, в условиях, соответствующих области термодинамической стабильности как графита, так и алмаза.

Исследование структуры наноалмазных порошков проводили на аттестованном сканирующем электронном микроскопе (СЭМ) высокого разрешения «Mira» фирмы «Tescan» (Чехия) с разрешающей способностью 1,7 нм (при 30 кВ) и 2,0 нм (при 20 кВ). Просвечивающая электронная микроскопия (ПЭМ) проводилась с помощью электронного микроскопа ЭМ-125 с ускоряющим напряжением в диапазоне 20 – 150 кВ.

Внешний вид порошков исследовали на оптическом микроскопе «Микро-200» (ПО «Планар», г. Минск) при увеличениях в диапазоне х 50–1000. Рентгеновские исследования порошков выполнены на дифрактометре фирмы «Bruker» D8 ADVANCE в CuK_{α} -монохроматизированном из-

лучении в автоматическом режиме съемки. На атомно-силовом микроскопе (АСМ) NT-206 (ОДО «МикроТестМашины», Беларусь) в контактном режиме исследовали морфологию поверхности и излома полученных образцов.

Измерения микротвердости по Виккерсу спеченных компактов проводили на микротвердомере "Micromet-II" фирмы «Buehler» (Швейцария) при нагрузке 200 г. Измельчение спеченных образцов материала осуществляли в планетарной мельнице АГО-2 (Россия).

Модифицирование наноалмазов.

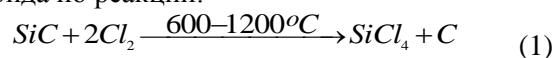
Вакуумная термообработка наноалмазов

Один из методов изменения фазового состава поверхности НА заключается в их вакуумной термообработке, в результате которой происходит графитизация НА и формирование на их поверхности наноструктурного графитоподобного покрытия [15-18]. В результате отжига порошка НА в вакууме при давлении 10^{-2} мм рт.ст. при температуре 1173 К цвет НА изменяется с зеленоватого на черный, что свидетельствует о появлении графита, регистрируемого методом рентгеноструктурного анализа. О графитизации алмаза в данных условиях отжига может свидетельствовать также снижение плотности прессовок из порошка НА с 1,4 до 1,2 г/см³. Параметр решетки НА после отжига остается без изменения ($a = 0,3562$ нм). По данным ПЭМ порошок состоит из беспористых агрегатов НА размером около 100 нм. В процессе отжига с поверхности частиц порошка удаляются функциональные группы, адсорбированная и хемосорбированная вода, а также кислород, стимулирующий процесс графитизации алмаза. Уменьшение массы порошка после отжига достигает 20 – 30 мас. % за счет удаления кислородсодержащих поверхностных функциональных групп, физически и химически адсорбированной воды.

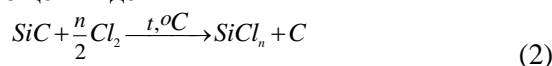
Химико-термическое модифицирование наноалмазов

В проводимых исследованиях осуществляли химико-термическое модифицирование НА кремнием путем их отжига в восстановительной атмосфере в диапазоне температур 873-1273 К в присутствии галогенидов кремния [19].

Для модифицирования порошков НА кремнием в контейнер помещали насыщающий источник – высокодисперсный карбид кремния. В результате реакции хлорирования обеспечивается частичное или полное удаление кремния из состава карбида по реакции:



или в общем виде



Далее, в результате разложения нестабильных хлоридов кремния $SiCl_n$ происходит выделение кремния и его адсорбция на поверхности частиц алмаза.

На рис. 1 представлены ПЭМ изображения порошка НА после модифицирования кремнием и вакуумного отжига. По данным полуколичественного фазового анализа содержание кремния на порошке НА после модифицирования составило 5-7%.

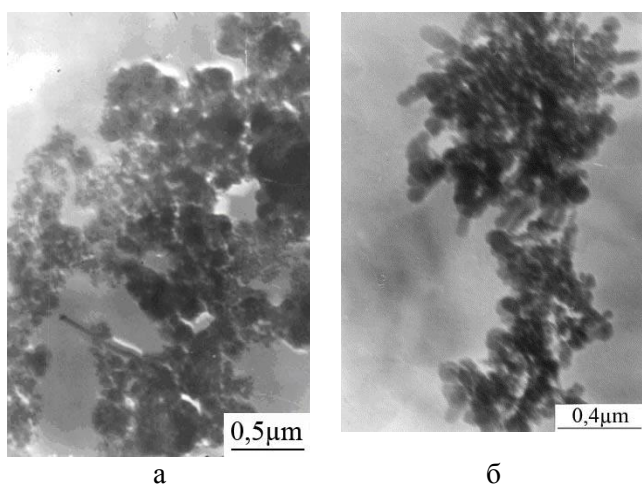


Рис. 1. ПЭМ изображения наноалмазов после модифицирования кремнием (а) и вакуумной термообработки (б)
Fig. 1. TEM images of nanodiamonds after modifying with silicon (a) and vacuum heat treatment (б)

В результате повторного спекания в вакууме модифицированного кремнием порошка НА были получены агрегаты частиц наноалмазов различной морфологии, обладающие абразивной способностью (рис. 1, б). Размер полученных агрегатов частиц находится в пределах от 0,1 до 5 мкм. Кроме алмаза, в полученном порошке отмечается наличие карбида кремния ($\alpha-SiC$), который образуется в процессе взаимодействия кремния и углерода в условиях вакуумного отжига.

Термобарическое спекание

После вакуумного отжига на модифицированных кремнием нанопорошках алмазов формируется покрытие из наноструктурного карбида кремния ($\alpha-SiC$), которое способствует защите алмазных частиц от графитизации [20]. Последующее спекание композиционного наноструктурного порошка алмаз – SiC проводили в аппарате высокого давления с матрицами из быстрорежущей стали Р6М5 в диапазоне давлений 1,0-2,5 ГПа.

Структура излома композиционного материала из наноалмазов после вакуумного отжига, модифицирования кремнием и спекания под давлением показана на рис. 2 а.

Поверхность материала не имеет видимых пор и несплошностей, гладкая «заплавшая» по-

верхность излома образца свидетельствует о высокодисперсной структуре спеченного композита. Размер регистрируемых с помощью АСМ поликристаллических алмазных зерен находится в основном в пределах 0,5 мкм, а размер субзерен составляет 50-100 нм. Между крупными поликристаллическими зернами можно отметить также присутствие скоплений зерен размером 10-20 нм.

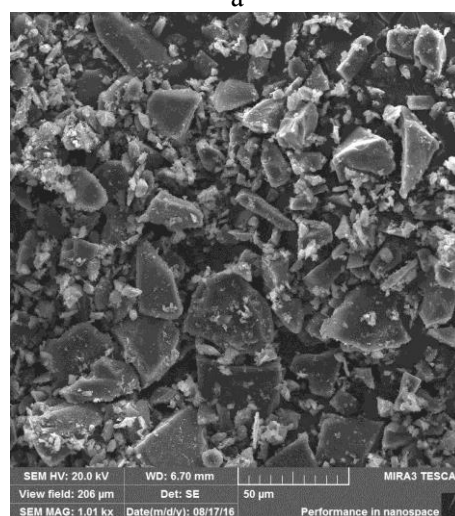
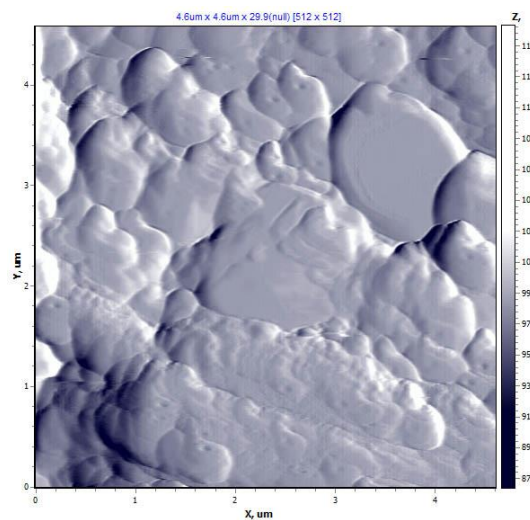


Рис. 2. Структура полученного поликристаллического алмазного материала после химико-термического модифицирования кремнием, вакуумного отжига и спекания под давлением (а); внешний общий вид продуктов размола спеченного материала

Fig. 2. The structure of the resulting polycrystalline diamond material after chemical-thermal modification by silicon, vacuum annealing and pressure sintering (a); external general view of the grinding products of the sintered material

В алмазной матрице наблюдаются как отдельные зерна карбида кремния SiC размером до 1 мкм с хорошо сформированными границами, так и прослойки SiC , расположенные между зернами алмаза. На поверхности излома материала

присутствуют следы пластической деформации зерен – пачки плоскостей скольжения и дефекты упаковок.

Также в аналогичных условиях спекали под давлением немодифицированный порошок НА, в который добавляли 25 мас. % порошка кремния с размером частиц менее 1 мкм. В этом случае спеченный материал характеризуется гетерогенной структурой. На поверхности шлифа наблюдаются области, обогащенные кремнием в виде прожилок и включений размером 10-100 мкм, находящихся в матрице из спеченных НА.

Измерения микротвердости спеченных при одних и тех же параметрах спекания под давлением образцов на основе наноалмазов с добавками кремния и наноалмазов, модифицированных кремнием, показали, что в последнем случае микротвердость материала выше в 2-2,5 раза и достигает значений 20-25 ГПа.

Повышение микротвердости материала на основе модифицированных наноалмазов связано с более полным протеканием реакции образования SiC, наличие которого на поверхности наноалмазов препятствует их графитизации, а также благодаря более совершенной и гомогенной структуре синтезированного материала.

Далее полученный в виде компактов материал механически измельчали до состояния порошка в планетарной мельнице. В результате размола компактов получен композиционный порошок наноалмаз – SiC, характеризующийся наличием в нем частиц двух морфологических типов различной дисперсности (рис. 2 б). В основном продукты размола представлены достаточно крупными (5-50 мкм) частицами осколочного типа. Другой тип частиц – агрегаты неправильной формы, размер которых в основном находится в пределах от 0,2 до 1 мкм. Благодаря наличию

иерархической структуры у спеченных частиц обоих типов (частица – зерно – субзерно – наноалмазный кристаллит), порошки на основе полученного материала перспективны в технологиях финишной и суперфинишной обработки хрупких неметаллических материалов для оптики, микроэлектроники, лазерной техники.

ВЫВОДЫ

Разработан процесс комплексного модифицирования НА, заключающийся в их термовакуумной обработке и химико-термическом модифицировании, которое включает отжиг в восстановительной атмосфере в присутствии галогенидов кремния. В результате повторного вакуумного спекания модифицированного кремнием порошка НА на его основе получены агрегаты частиц НА различной морфологии размером от 0,1 до 5 мкм, содержащих карбид кремния (α -SiC) и обладающих абразивной способностью.

Спекание модифицированных кремнием порошков НА в диапазоне давлений 1,0-2,5 ГПа позволяет получить компактный материал на основе НА с субмикро- и нанокристаллической структурой, содержащий SiC в виде зерен и межзеренных прослоек, равномерно распределенных в алмазной матрице. Микротвердость полученного материала в 2-2,5 раза выше микротвердости материала на основе смеси немодифицированных НА и субмикроро порошка кремния, спеченного при одинаковых давлениях и температурах.

На основе синтезированных компактов получен алмазный порошок с нанокристаллической структурой, содержащий частицы осколочного типа размером до 50 мкм и частицы в виде агрегатов неправильной формы размером до 1 мкм.

Статья издана при финансовой поддержке РФФИ, проект № 18-03-20012.

ЛИТЕРАТУРА

1. Долматов В.Ю. Ультрадисперсные алмазы детонационного синтеза. Получение, свойства, применение. СПб.: СПбГПУ. 2003. 344 с.
2. Витязь П.А., Жорник В.И., Кукареко В.А., Комаров А.И., Сеньют В.Т. Модифицирование материалов и покрытий наноразмерными алмазосодержащими добавками. Минск: Беларус. наука. 2011. 522 с.
3. Долматов В.Ю. Детонационные наноалмазы. Получение, свойства, применение. СПб.: НПО «Профессионал». 2011. 536 с.
4. Витязь П.А., Жорник В.И., Ильющенко А.Ф., Сеньют В.Т., Комаров А.И., Корженевский А.П., Ивахник А.В. Наноалмазы детонационного синтеза: получение и применение. Минск: Беларус. наука. 2013. 381 с.
5. Даниленко В.В. Синтез и спекание алмазов взрывом. М.: Энергоатомиздат. 2003. 272 с.
6. Kulakova I.I. Chemistry of nanodiamond surface. *Phys. Solid State*. 2004. V. 46. N 4. P. 621-628. DOI: 10.1134/1.1711440.

REFERENCES

1. Dolmatov V.Yu. Ultradispersed diamonds of detonation synthesis. Production, properties, and application. SPb.: St. Petersburg State University. 2003. 344 p. (in Russian).
2. Vityaz P.A., Zhornik V.I., Kukareko V.A., Komarov A.I., Senyut V.T. Modification of materials and coatings by nanosized diamond-containing additives. Minsk: Belarus. nauka. 2011. 522 p. (in Russian).
3. Dolmatov V.Yu. Detonation nanodiamonds. Production, properties, applications. SPb.: NPO Professional. 2011. 536 p. (in Russian).
4. Vityaz P.A., Zhornik V.I., Il'yushchenko A. F., Senyut V.T., Komarov A.I., Korzhenevsky A.P., Ivakhnik A.V. Nanodiamonds of detonation synthesis: preparation and application. Minsk: Belarus. nauka. 2013. 381 p. (in Russian).
5. Danilenko V.V. Explosure synthesis and sintering of diamonds. M.: Energoatomizdat. 2003. 272 p. (in Russian).
6. Kulakova I.I. Chemistry of nanodiamond surface. *Phys. Solid State*. 2004. V. 46. N 4. P. 621-628. DOI: 10.1134/1.1711440.

7. **Богатырева Г.П., Гриценко Э.И., Гурвич Р.А.** Инструменты из сверхтвердых материалов. М.: Машиностроение. 2005. 555 с.
8. **Vitiaz P.A., Senyut V.T.** Compaction of nanodiamonds produced under detonation conditions and properties of composite and polycrystalline materials made on their basis. *Phys. Solid State*. 2004. V. 46. N 4. P.764-766. DOI: 10.1134/1.17114.
9. **Бочечка А.А.** Особенности строения нанодисперсных алмазных порошков и их консолидации при воздействии высоких давлений и температур (обзор). *Сверхтверд. мат-лы*. 2003. № 5. С. 3-10.
10. **Витязь П.А., Сенють В.Т., Маркова Л.В., Гамзелева Т.В., Хейфец М.Л.** Структурные особенности углеродных композитов на основе спеченных модифицированных наноалмазов. *Изв. вузов. Химия и хим. технология*. 2015. Т. 58. Вып. 7. С. 40-44.
11. **Назарчук С.Н., Бочечка А.А., Гаврилова В.С., Романко Л.А., Белявина Н.Н., Александрова Л.И., Ткач В.Н., Кузьменко Е.Ф., Заболотный С.Д.** Поликристаллический композиционный материал алмазкарбид вольфрама. *Сверхтверд. мат-лы*. 2011. № 1. С. 3-17. DOI: 10.3103/S1063457611010011.
12. **Шульженко А.А., Воронин Г.А., Осипов А.С.** Патент РФ № 1729086. 1995.
13. **Сенють В.Т., Жорник В.И., Парницкий А.М., Валькович И.В.** Изучение структуры поликристаллов на основе алмазных микропорошков после модифицирования карбидообразующими элементами. *Изв. вузов. Химия и хим. технология*. 2016. Т. 59. Вып. 8. С. 60-63.
14. **Витязь П.А., Грицук В.Д., Сенють В.Т.** Синтез и применение сверхтвердых материалов. Минск: Беларус. наука. 2005. 359 с.
15. **Vul A.Ya.** Characterization and physical properties of UNCD particles. Ultrananocrystalline diamond: synthesis, properties and applications. Ed. by O. Shenderova. William Andrew Publishing. 2006. 600 p. DOI: 10.1016/B978-081551524-1.50014-7.
16. **Витязь П.А., Сенють В.Т., Хейфец М.Л., Колмаков А.Г., Клименко С.А.** Синтез алмазных наноструктурных материалов на основе наноалмазов. *Докл. НАН Беларуси*. 2012. Т. 56. № 6. С. 87-91.
17. **Витязь П.А., Хейфец М.Л., Сенють В.Т., Колмаков А.Г.** Синтез поликристаллических алмазных материалов на основе детонационных наноалмазов. *Изв. вузов. Химия и хим. технология*. 2013. Т. 56. Вып. 7. С. 105-108.
18. **Даниленко В.В.** Оценка влияния на термостойкость детонационных алмазов размера частиц и степени их связности. *Сверхтверд. мат-лы*. 2009. № 4. С. 11-20.
19. **Сенють В.Т.** Влияние модифицирования наноалмазов на структурные характеристики спеченных на их основе в условиях высоких давлений и температур сверхтвердых композитов. *Вестн. ПГУ. Сер. В. Пром-ть. Прикладн. науки. Машиновед. и машиностр.* 2014. № 3. С. 43-52.
20. **Ковалевский В.Н., Гордеев С.К., Корчагина С.Б., Фомихина И.В., Жук А.Е.** Структурообразование карбидокремниевой матрицы в композиции алмаз – карбид кремния. *Огнеупоры и технич. керамика*. 2005. № 5. С. 8-14.
7. **Bogatyreva G.P., Gritsenko Eh.I., Gurvich R.A.** Tools from superhard materials. M.: Mashinostroenie. 2005. 555 p. (in Russian).
8. **Vitiaz P.A., Senyut V.T.** Compaction of nanodiamonds produced under detonation conditions and properties of composite and polycrystalline materials made on their basis. *Phys. Solid State*. 2004. V. 46. N 4. P. 764-766. DOI: 10.1134/1.17114.
9. **Bochekha A.A.** Peculiarities of structure of nanodispersed diamond powders and their consolidation under effect of high pressures and temperatures (a review). *Supertverdye Mater*. 2003. N 5. P. 3-10 (in Russian).
10. **Vityaz P.A., Senyut V.T., Markova L.V., Gamzeleva T.V., Heiyfets M.L.** Structure peculiarities of carbon nanocomposites on basis of sintered modified nanodiamonds. *Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol*. 2015. V. 58. N 7. P. 40-44 (in Russian).
11. **Nazarchuk S.N., Bochekha A.A., GavriloVA V.S., Romanko L.A., Belyavina N.N., Alexandrova L.I., Tkach V.N., Kuz'menko E.F., Zabolotny S.D.** Polycrystalline composite material diamond - tungsten carbide. *Supertverdye Mater*. 2001. N 1. P. 3-17 (in Russian). DOI: 10.3103/S1063457611010011.
12. **Shul'zhenko A.A., Voronin G.A., Osipov A.S.** RF Patent N 1729086. 1995. (in Russian).
13. **Senyut V.T., Zhornik V.I., Parnitsky A.M., Val'kovich I.V.** Studying of polycrystals structure based on diamond micropowders after modifying by carbide-forming elements. *Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol*. 2016. V. 59. N 8. P. 60-63 (in Russian).
14. **Vityaz P. A., Gritsuk V.D., Senyut' V.T.** Synthesis and application of superhard materials. Minsk: Belarus. nauka. 2005. 359 p. (in Russian).
15. **Vul A.Ya.** Characterization and physical properties of UNCD particles. Ultrananocrystalline diamond: synthesis, properties and applications. Ed. by O. Shenderova. William Andrew Publishing. 2006. 600 p. DOI: 10.1016/B978-081551524-1.50014-7.
16. **Vityaz P.A., Senyut V.T., Kheifetz M.L., Kolmakov A.G., Klimenko S.A.** Synthesis of diamond nanostructured materials on the basis of nanodiamonds. *Dokl. NAN Belarus*. 2012. V. 56. N 6. P. 87-91 (in Russian).
17. **Vityaz P.A., Kheifetz M.L., Senyut V.T., Kolmakov A.G.** Synthesis of polycrystalline diamond materials on basis of detonation nanodiamonds. *Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol*. 2013. V. 56. N 7. P. 105-108 (in Russian).
18. **Danilenko V.V.** Assessment of the effect of the particle size and the degree of particle connectivity on the thermostability of detonation diamonds. *Supertverdye Mater*. 2009. N 4. P. 11-20 (in Russian).
19. **Senyut' V.T.** The effect of nanodiamond modification on the structural characteristics of superhard composites sintered on their basis under high pressure and temperature conditions. *Vestn. PGU. Ser. V. Prom-t'. Priklad. Nauki. Mashinoved. i Mashinostr.* 2014. N 3. P. 43-52 (in Russian).
20. **Kovalevsky V.N., Gordeev S.K., Korchagina S.B., Fomikhina I.V., Zhuk A.E.** Structurization of a silicon carbide matrix in a diamond-silicon carbide composition. *Ogneupory i Tekhnich. Keramika*. 2005. N 5. P. 8-14 (in Russian).

Поступила в редакцию 15.06.2018
Принята к опубликованию 08.10.2018

Received 15.06.2018
Accepted 08.10.2018

**ВЛИЯНИЕ УСЛОВИЙ ВЫТЯЖКИ И ГАЗОВОЙ СРЕДЫ ПРИ ГРАФИТАЦИИ
НА КРИСТАЛЛИЧЕСКУЮ СТРУКТУРУ И СВОЙСТВА ВЫСОКОМОДУЛЬНЫХ УГЛЕРОДНЫХ
ВОЛОКОН НА ОСНОВЕ ПОЛИАКРИЛОНИТРИЛА**

Д.Б. Вербец, В.М. Самойлов, Л.М. Бучнев, А.В. Находнова, И.А. Бубненко, Н.Н. Степарева

Дмитрий Борисович Вербец*

Отдел разработки углеродных тканей и УУКМ, АО «НИИГрафит», ул. Электродная, 2, Москва, Российская Федерация, 111524

E-mail: room20907@rambler.ru*

Владимир Маркович Самойлов, Анастасия Васильевна Находнова*

Отдел инновационного развития и перспективных разработок, АО «НИИГрафит», ул. Электродная, 2, Москва, Российская Федерация, 111524

E-mail: vsamoylov@niigrafit.org, anikolaeva@niigrafit.org*

Леонид Михайлович Бучнев

Технологический отдел, ООО «Графит Эл-МЭЗ», шоссе Энтузиастов, 31, стр. 2, Москва, Российская Федерация, 111123

E-mail: buchnev@list.ru

Игорь Анатольевич Бубненко, Нина Николаевна Степарева

Отдел «НПО УККМ», АО «НИИГрафит», ул. Электродная, 2, Москва, Российская Федерация, 111524

E-mail: i.bubnenkov@mail.ru, stenn50@mail.ru

Исследовалось влияние условий вытяжки и газовой среды при графитации на кристаллическую структуру и свойства высококомодульных углеродных волокон (УВ) на основе полиакрилонитрила. Показано, что увеличение степени вытяжки до 8 – 10,5% исходного высокопрочного УВ при температуре 3000 °С приводит к уменьшению прочности УВ и росту модуля упругости. Использование галогенсодержащей среды при температуре графитации 2500 °С, не привело к снижению прочности полученных УВ, но привело к значительному увеличению модуля упругости, до 59%. Изучение кристаллической структуры полученных УВ проводили методами рентгеноструктурного анализа и Рамановской спектроскопии. Показано, что с увеличением степени вытяжки до 8 % наблюдается уменьшение межслоевого расстояния d_{002} , рост высоты L_c и диаметра L_a кристаллитов. Методом рамановской спектроскопии было установлено, что параметр I_D/I_G (соотношению интегральных интенсивностей спектральных полос D и G) при этом уменьшается, что также соответствует увеличению степени совершенства кристаллической структуры УВ. На дифрактограмме видно влияние галогенсодержащей среды при температуре графитации 2500 °С на кристаллическую структуру УВ: наблюдается снижение полуширины пика 002, хотя межслоевое расстояние при этом не уменьшается, а на рамановском спектре наблюдается снижение отношения спектральных интенсивностей I_D/I_G , что подтверждает более высокую степень совершенства кристаллической структуры для УВ, прошедших графитацию в галогенсодержащей среде.

Ключевые слова: высококомодульное углеродное волокно, Рамановская спектроскопия, рентгеноструктурный анализ, микроструктура, галогенуглеводороды

INFLUENCE OF CONDITIONS OF STRETCHING AND GAS MEDIA UNDER GRAPHITATION ON CRYSTALLINE STRUCTURE AND PROPERTIES OF HIGH-MODULUS CARBON FIBERS BASED ON POLYACRYLONITRILE

D.B. Verbets, V.M. Samoylov, L.M. Buchnev, A.V. Nakhodnova, I.A. Bubnenkov, N.N. Stepariyova

Dmitry B. Verbets*

Department of Development of Carbon Fabrics and UUKM, JSC "NRIgrafit", Electrodnaya st., 2, Moscow, 111524, Russia

E-mail: room20907@rambler.ru*

Vladimir M. Samoylov, Anastasiya V. Nakhodnova*

Department of Innovative Development and Prospective Research, JSC "NRIgrafit", Electrodnaya st., 2, Moscow, 111524, Russia

E-mail: vsamoylov@niigrafit.org, anikolaeva@niigrafit.org*

Leonid M. Buchnev

Beginning Technological Department, Grafitec AI-MEZ LLC, Entuziastov Highway, 31, b. 2, Moscow, 111123, Russia

E-mail: buchnev@list.ru

Igor A. Bubnenkov, Nina N. Stepariyova

Department "NGO UKKM", JSC "NRIgrafit", Electrodnaya st., 2, Moscow, 111524, Russia

The effect of stretching ratio and the gaseous medium on graphitization on the crystal structure and properties of high-modulus carbon fibers (CFs) based on polyacrylonitrile was studied. It is shown that an increase in the degree of stretching ratio to 8-10.5% of the initial high-strength CFs at a temperature of 3000 °C leads to a decrease in the tensile strength and an increase in the modulus of elasticity CFs. The use of a halogen-hydrocarbons containing medium at a graphitization temperature of 2500 °C did not lead to a decrease in the strength of the obtained CFs, but led to a significant increase in the modulus of elasticity CFs up to 59%. The crystal structure of the obtained CFs was studied by X-ray structural analysis and Raman spectroscopy. It is shown that with an increase in stretching ratio up to 8%, a decrease in the interlayer distance d_{002} , an increase in the height L_c , and the diameter of the L_a crystallites are observed. Raman spectroscopy showed that the I_D/I_G parameter (the ratio of the integrated intensities of the spectral bands D and G) decreases, which also corresponds to an increase in the degree of perfection of the CFs crystal structure. The diffraction pattern shows the effect of a halogen-hydrocarbons containing medium at a graphitization temperature of 2500 °C on the CFs crystal structure: a decrease in the half-width of the 002 peak is observed, although the interlayer distance does not decrease, and the ratio of the I_D/I_G spectral intensities is observed on the Raman spectrum, which confirms a higher degree of crystalline structures for CFs that have undergone graphitization in a halogen- hydrocarbons containing medium.

Key words: high-modulus carbon fiber, Raman spectroscopy, X-ray diffraction analysis, microstructure, halogen-hydrocarbons

Для цитирования:

Вербец Д.Б., Самойлов В.М., Бучнев Л.М., Находнова А.В., Бубненко И.А., Степарева Н.Н. Влияние условий вытяжки и газовой среды при графитации на кристаллическую структуру и свойства высокомодульных углеродных волокон на основе полиакрилонитрила. *Изв. вузов. Химия и хим. технология*. 2018. Т. 61. Вып. 11. С. 10–18

For citation:

Verbets D.B., Samoylov V.M., Buchnev L.M., Nakhodnova A.V., Bubnenkov I.A., Stepariyova N.N. Influence of conditions of stretching and gas media under graphitization on crystalline structure and properties of high-modulus carbon fibers based on polyacrylonitrile. *Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol.* 2018. V. 61. N 11. P. 10–18

ВВЕДЕНИЕ

Углеродные волокна на основе полиакрилонитрила (ПАН), мезофазных пеков и целлюлозы в последние десятилетия являются материалами, определяющими научно-технический прогресс в космической отрасли, авиастроении, ветроэнергетике, водородной энергетике [1-3]. В настоящее время высокомодульные УВ нашли широкое применение в автомобилестроении, производстве высококачественного спортивного инвентаря, медицине, строительстве и т.д. [3-5]. Однако дальнейшее расширение областей применения высокомодульного УВ в значительной степени ограничивается его высокой стоимостью [3-5].

Современные высокомодульные УВ получают из исходных ПАН-волокон, используя непрерывный технологический процесс, осуществляемый на весьма протяженных технологических линиях, проводя последовательно несколько стадий термообработки: термостабилизацию (180-270 °С), карбонизацию (700-1500 °С) и графитацию (2200-3000 °С) [1-5]. При этом именно на стадии графитации происходит повышение степени совершенства кристаллической структуры УВ: уменьшение межслоевого расстояния и рост размеров кристаллитов при одновременном увеличении степени ориентации графеновых слоев относительно оси волокна, что и предопределяет высокие значения модуля упругости получаемых УВ [4-6].

Вместе с тем, именно эта стадия термообработки в значительной степени определяет высокую стоимость получаемого продукта, в частности из-за быстрого износа дорогостоящей графитовой оснастки печей графитации при температурах 2500-3000 °С. В этой связи чрезвычайно актуальным является исследование возможности изменения режима обработки уже высокопрочных ПАН-волокон на стадии графитации, что позволило бы в несколько раз повысить производительность существующего оборудования и, тем самым, существенно понизить производственные издержки.

Кроме того, с недавнего времени на рынке появился новый класс УВ: высокопрочные-высокомодульные (ВПВМ), которые имеют прочность на уровне высокопрочных УВ (от 4,0 до 5,6 ГПа) и в то же время высокие значения модуля Юнга (от 350 до 450 ГПа), характерные для высокомодульных УВ. В основном эту продукцию поставляют такие крупные производители как «Тогау», «Teijin» и «Mitsubishi Chemical Carbon Fiber and Composites», сведения о сырье и технология производства на эту продукцию не опубликованы в общедоступной литературе [7-10].

Целью настоящей работы было изучение возможности повышения физико-механических свойств УВ на стадии графитации, а также изучение кристаллической структуры и физико-механических свойств экспериментальных высокомодульных УВ на основе полиакрилонитрила.

МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

В качестве исходных УВ использовали стандартное высокопрочное УВ марок: Т-700 (Тогау) с плотностью 1,78 г/см³, средним диаметром филаментов 6,4 мкм, прочностью при разрыве 4,9 ГПа и модулем упругости 205 ГПа, а также отечественные волокна: высокопрочное УВ маки УМТ-42 «Алабуга» плотностью 1,77 г/см³, средним диаметром филаментов 6,5 мкм, прочностью при разрыве 4,9 ГПа и модулем упругости 222 ГПа; «ВМН-4» с плотностью 1,75 г/см³, средним диаметром филаментов 5,1 мкм, прочностью при разрыве 3,7 ГПа и модулем упругости 375 ГПа; «Ровилон-5» с плотностью 1,74 г/см³, средним диаметром филаментов 5,4 мкм, прочностью при разрыве 5,7 ГПа и модулем упругости 285 ГПа [7-12].

Термообработку (графитацию) исходного УВ проводили на экспериментальной линии ЛПУ-1, разработанной в АО «НИИГрафит». Протяжка осуществлялась посредством подающих и принимающих механизмов: подающего шпулярика, приемно-намоточного устройства, транспортирующих семивальцев. Скорость протяжки регулировалась частотным преобразователем, усилие вытяжки измерялось тензодатчиком. Вытяжка и нагрузка на термообрабатываемый углеродный жгут осуществлялась посредством изменения скоростей подающих и принимающих механизмов, фиксируемая тензодатчиком.

Высокотемпературную термообработку проводили в модернизированной печи Таммана, смонтированной в охлаждаемом стальном корпусе, в атмосфере инертного газа (аргона). Использовали два вида нагревателя, один для термообработки при температурах до 3000 °С, комбинированного типа [13], и трубчатый графитовый нагреватель консольного типа специальной конструкции из среднезернистого графита ГМЗ, имеющий общую длину 600 мм, что обеспечивает рабочую зону высокотемпературной зоны нагрева 200 мм, где $t_{изм.} = \pm 50$ °С, обеспечивающий устойчивую работу при температурах до 2600 °С.

Галогенсодержащий продукт подавали непосредственно на нагреватель в высокотемпературной зоне, при этом избыточное давление в рабочей зоне печи поддерживали дополнительной продувкой инертного газа (аргона).

Измерения температуры осуществлялись оптическим пирометром ЭОП-66 (при температурах выше 800 °С) и вольфрам-рениевыми термопарами (при температурах до 2500 °С).

Образцы УВ были получены при температуре обработки 3000 °С и скорости протяжки 31 м/ч. Обработка образцов 1-серии из УВ марки: «ВМН-4» проходила с вытяжкой до 8%, а образцы высокопрочных УВ марок «Ровилон – 5,0» и Т-700 с вытяжкой до 10,5% 2 и 3-й серии соответственно, в инертной среде (аргона).

Термообработку в галогенсодержащей среде, при температуре 2500 °С, проходили высокопрочные УВ «Алабуга» УМТ – 42 (4-я серия образцов) и УВ «Т-700» – (5-я серия образцов).

Физико-механические свойства УВ определяли как средние по 25 измерениям значениям прочности и модуля упругости полученных УВ по стандартным методикам АО «НИИГрафит», в соответствии с ГОСТ 6943.5-79, ГОСТ280008-88.

Рентгенофазовый и рентгеноструктурный анализ высокомодульных УВ проводили на рентгеновской установке ДИФРЕЙ – 401 с острофокусной рентгеновской трубкой с кобальтовым (Со) анодом, с изогнутым координатно-чувствительным детектором и с одновременной регистрацией дифракционной картины в большом интервале углов. Для дифракционных исследований используется K_{α} -серия рентгеновского излучения для фильтрация K_{β} -серии непосредственно перед окном детектора устанавливается селективно поглощающий β – фильтр (Fe). Абсолютная погрешность при измерении угловых положений дифракционных максимумов не превышает $\pm 0,03$ град.

Межслоевое расстояние d_{002} рассчитывали по положению центра тяжести линии (002) из уравнения Вульфа – Брэгга [14, 15]:

$$d_{002} = \frac{n\lambda_p}{2\sin\vartheta}, \quad (1)$$

где $n = 1$ – порядок отражения; λ_p – длина волны рентгеновского излучения; ϑ – угол отражения, определяемый из геометрии съемки.

Высоту кристаллитов L_c рассчитывали по полуширине дифракционных максимумов, используя модифицированную формулу Селякова–Шеррера [14,15]:

$$L = \frac{A\lambda_p}{\beta \cos\vartheta}, \quad (2)$$

где β – полуширина дифракционного пика (002); $A = 0,89$ – постоянная, зависящая от формы частиц.

Анализ дифракционных линий проводили с помощью программы Diffract АО "Научные приборы" Санкт-Петербург.

Для уменьшения влияния ориентации филаментов на интенсивность дифракционного максимума (002) жгуты УВ предварительно измельчались на агатовой шаровой мельнице «Fritsch» в течение 15 мин. Время измельчения выбиралось таким образом, чтобы уменьшить вариацию интенсивности дифракционного максимума (002) при укладке порошкообразного образца.

Дополнительно исследование степени совершенства кристаллической структуры и однородности высокомодульных УВ проводили методом Рамановской спектроскопии. Измерения проводили на поверхности образцов отдельных филаментов УВ.

Спектры комбинационного рассеяния регистрировали в широком спектральном диапазоне 700-3000 см^{-1} с помощью конфокального рамановского микроспектрометра Renishaw inVia Reflex. Микроспектрометр снабжен оптическим микроскопом и охлаждаемым CCD детектором. Мощность лазерного излучения 1 мВт. Возбуждающее излучение твердотельного Nd:YAG-лазера с диодной накачкой имело длину волны 532 нм.

В спектре первого порядка (1000-2000 см^{-1}) углеродные материалы, в том числе УВ, как правило, показывают две характерные полосы [16-19]. Одна из них – это разрешенная комбинационным рассеянием полоса 1580 см^{-1} , соответствующая идеальной графитовой колебательной моде с симметрией E_{2g} , часто называемая G-модой [16-19]. Полоса G определяется колебаниями атомов углерода в плоскости графеновых слоев и ассоциируется с атомами углерода в состоянии sp^2 гибридизации. Другая активная полоса комбинационного рассеяния 1360 см^{-1} индуцируется неупорядоченными атомами углерода, соответствует колебаниям решетки с симметрией A_{1g} , называется D-модой [16-19]. Полоса D ассоциируется с атомами углерода в состоянии sp^2 и sp^3 гибридизации, локализуемых в области дефектов и периферии графеновых слоев [17-19]. Полоса D отсутствует в монокристаллическом графите, и увеличение ее интенсивности принято считать результатом увеличения количества неупорядоченного углерода [17-19].

Согласно результатам многочисленных работ, при размерах кристаллитов более 2 нм [17-19] соотношение интегральных интенсивностей этих

полос, параметр I_D/I_G , определяется средними расстояниями между дефектами, и для углеродных материалов на стадии графитации позволяет характеризовать средние размеры L_a из соотношения [16-19]:

$$\frac{I_D}{I_G} = \frac{C(\lambda)}{L_a}, \quad (3)$$

где $C(\lambda)$, постоянная, зависящая от длины волны и энергии лазерного излучения, $C(\lambda = 514 \text{ нм})$ примерно равна 4,4 нм [18].

Часто параметр I_D/I_G используют в качестве количественной характеристики степени совершенства кристаллической структуры, достигаемой при графитации углеродных материалов, или величины, аналогичной по смыслу степени графитации, g , определяемой методом рентгеноструктурного анализа [14]. Однако если величина g с ростом степени графитации увеличивается, параметр I_D/I_G , напротив, уменьшается [14, 16-19].

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

На основании данных о температурном профиле нагревателя и скорости протяжки определяли скорости нагрева до 3000 °С и время пребывания УВ в высокотемпературной зоне (2500-3000 °С), при использовании нагревателя одной конструкции и скорости нагрева до 2500 °С и время пребывания в нагревателе, при скорости протяжки 31 м/ч, представленные в табл. 1.

Таблица 1

Скорость и время пребывания УВ в высокотемпературной зоне при использовании комбинированного (3000 °С) и консольного (2500 °С) нагревателя при скорости протяжки 31 м/ч

Table 1. Heating rate and residence time in the high-temperature zone during graphitization of CFs

Нагреватель	Скорость нагрева до °С/с	Время пребывания в температурной зоне, с
Комбинированный	3000 °С	2500-3000 °С
	108	22
Консольный	2500 °С	2500±50 °С
	57	23

В табл. 2 представлены результаты определения прочности на разрыв и модуля упругости УВ: 1-серии на основе «ВМН-4», 2-серии на основе «Ровилон-5», 3-й серии на основе Т-700, прошедших термообработку при температуре 3000 °С и различных степенях вытяжки. Очевидно, что при увеличении степени вытяжки увеличивается модуль упругости и изменяется прочность УВ [20].

Таблица 2

Прочностные характеристики УВ после графитации при T = 3000 °С при различной степени вытяжки
Table 2. Strength characteristics of CFs after graphitization at T = 3000 °С with different stretching ratio

Исходное УВ полученная серия	Вытяжка при графитации ε %	d, мкм	σ, МПа	E, ГПа	ε %
ВМН-4 УВ 1	+5,0	5,0	2486,3	482,7	0,52
	+6,5	5,0	3303,3	489,5	0,68
	+8,0	4,8	3829,0	502,3	0,77
Ровилон-5 УВ 2	+0,5	5,5	4947,7	401,2	1,25
	+6,5	4,9	4062,4	482,1	0,85
	+7,3	5,0	4349,2	490,7	0,89
	+10,5	4,8	3950,1	515,9	0,77
Т-700 УВ 3	+1,0	6,2	4384,6	305,4	1,56
	+6,5	5,8	5133,0	366,5	1,41
	+9,0	5,5	4947,7	401,2	1,25
	+10,5	5,7	5525,2	434,1	1,28

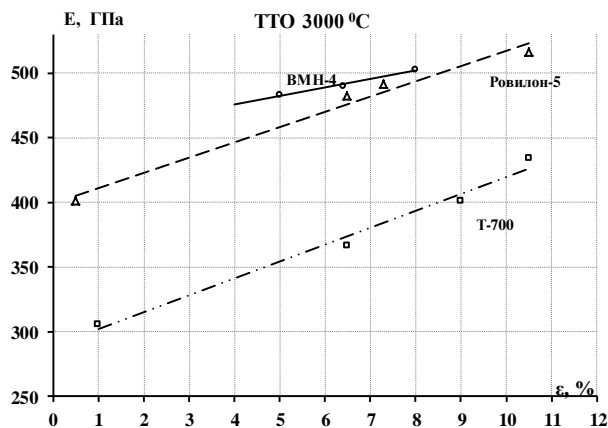


Рис. 1. Зависимость изменения модуля Юнга от величины вытяжки при графитации, T=3000 °С
Fig. 1 Dependence of the Young's modulus CFs change on the stretching ratio during graphitization, T = 3000 °С

Из данных, приведенных на рис. 1, видно, что по мере увеличения вытяжки модуль Юнга УВ возрастает, причем взаимосвязь между этими параметрами имеет линейный характер как для УВ из Т-700 (3-я серия образцов), так и для отечественных УВ из «Ровилон-5» (2-я серия образцов) и УВ из ВМН-4 (1-я серия образцов). Однако как это видно из табл. 2, с повышением степени вытяжки при графитации прочность УВ может как увеличиваться УВ 1 (из ВМН-4), так и уменьшаться УВ 2 (из Ровилон-5), или колебаться вокруг некоторого среднего значения УВ 3 (из Т-700). Однако даже эти результаты противоречат хорошо известным литературным данным, [1-3, 21-24], где указывается на снижение прочностных свойств УВ при графитации в 1,5-2 раза, но согласуется с данными работ [20, 26].

Полученные образцы ВМ УВ 1 исследованы методом рентгеноструктурного анализа и рамановской спектроскопии. По мере увеличения степени вытяжки при графитации, на дифрактограммах (рис. 2а) наблюдается снижение межплоскостного расстояния d_{002} с 3,475 до 3,447 нм, увеличение высоты кристаллитов L_c с 7,3 до 9,0 нм и диаметра кристаллитов L_a с 8,2 до 13,0 нм. Рамановские спектры (рис. 2б) показали, что при увеличении вытяжки при графитации от 0 до 8% (1- (0%); 2- (+6,5%); 3- (+8%)), наблюдается снижение соотношения интенсивности полос (I_D/I_G) с 0,47 до 0,29, что также подтверждает совершенствование кристаллической структуры УВ по мере увеличения степени вытяжки.

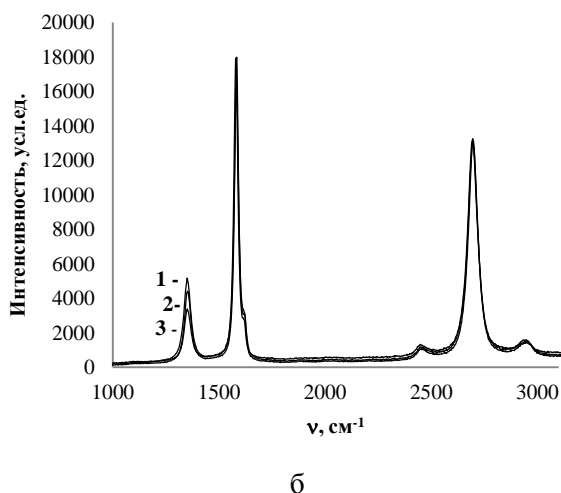
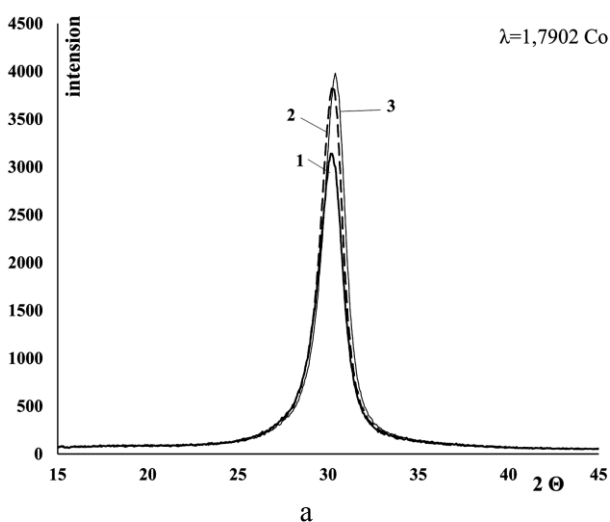


Рис. 2. Данные рентгеноструктурного анализа (а) и рамановской спектроскопии (б), для серии УВ 1, полученных под воздействием вытяжки при графитации: 1 – 0%, 2 – 6,4% 3 – 8%
 Fig. 2. Data of X-ray diffraction analysis (a) and Raman spectroscopy (б) for the CFs series 1 obtained under the influence of stretching ratio during graphitization: 1 – 0%, 2 – 6,4% 3 – 8%

В дополнение к исследованию влияния вытяжки при высоких температурах термообра-

ботки УВ нами было исследовано влияние присутствия галогенов в газовой среде в процессе графитации УВ. Как известно, галогенсодержащие среды широко применяются в технологии получения особоличистых искусственных графитов [25]. При этом, кроме удаления примесей, применение галогенсодержащей среды вызывает ускорение процессов графитации и смещает их в область менее высоких температур [25]. Однако в доступной литературе нет сведений о применении подобных технологий при производстве УВ.

Для исследования использовали отечественное УВ марки «Алабуга» (4-я серия образцов) и японское УВ марки «Г-700» (5-я серия образцов). Эксперименты были проведены как в инертной среде (аргона), так и в галогенсодержащей среде.

У образцов 4 серии УВ, прошедших графитацию в галогенсодержащей среде, прочность практически не изменилась по сравнению с исходным высокопрочным УВ, а на образцах 5-серии даже отмечено увеличении прочности на 20%, также в сопоставлении с прочностью исходного УВ. В то же время, значение модуля упругости увеличилось более чем на 35% для УВ, прошедших графитацию в инертной среде (аргона), и на 59% для УВ, прошедших графитацию в галогенсодержащей среде, также в сопоставлении со значениями исходного УВ.

Из данных табл. 3 видно, что с увеличением значения модуля Юнга значения соотношения спектральных полос (I_D/I_G) уменьшается, а соотношения спектральных полос (I_{2D}/I_G) напротив увеличивается, что характеризует процессы совершенствования кристаллической структуры УВ при графитации в галогенсодержащей среде. При этом оба параметра рамановской спектроскопии указывают на более высокую степень совершенства кристаллической структуры для высокопрочного-высокомодульных (ВПВМ) УВ, полученных в галогенсодержащей среде.

Дифрактограммы и рамановские спектры УВ, прошедших графитацию в галогенсодержащей среде и в инертной среде (аргона), приведены на рис. 3.

На дифрактограмме (рис. 3а) исходного УВ ($3-d_{002}=0,350$ нм), прошедшего графитацию в инертной среде (аргона) ($2-d_{002}=0,344$ нм) и в галогенсодержащей среде ($1-d_{002}=0,345$ нм) видно влияние галогенов на процессы совершенствования структуры – снижение полуширины пика 002, хотя межслоевое расстояние при этом не уменьшается.

Таблица 3

Физико-механические характеристики и параметры кристаллической структуры для исходных УВ и УВ после графитации при 2500 °С в различных газовых средах

Table 3. Strength characteristics and parameters of Raman spectroscopy and X-ray diffraction analysis of the initial CFs and CFs after graphitization in various gaseous media

УВ	Условия ГТО	σ , МПа	E, ГПа	I_D/I_G , отн.ед.	I_{2D}/I_G , отн.ед.	d_{002} , нм
УВ Алабуга исх.	1500 °С, Ar	4917	223	2,050	-	0,349
УВ Т-700 исх.	1300 °С, N ₂	4900	230	2,301	-	0,350
ВПВМ УВ 4	2500 °С, Ar	4447	310	0,528	1,627	0,344
ВПВМ УВ 4	2500 °С, Gal + Ar	5162	358	0,385	1,801	0,344
ВПВМ УВ 5	2500 °С, Ar	5120	314	0,551	1,553	0,344
ВПВМ УВ 5	2500 °С, Gal + Ar	6279	361	0,419	1,737	0,345

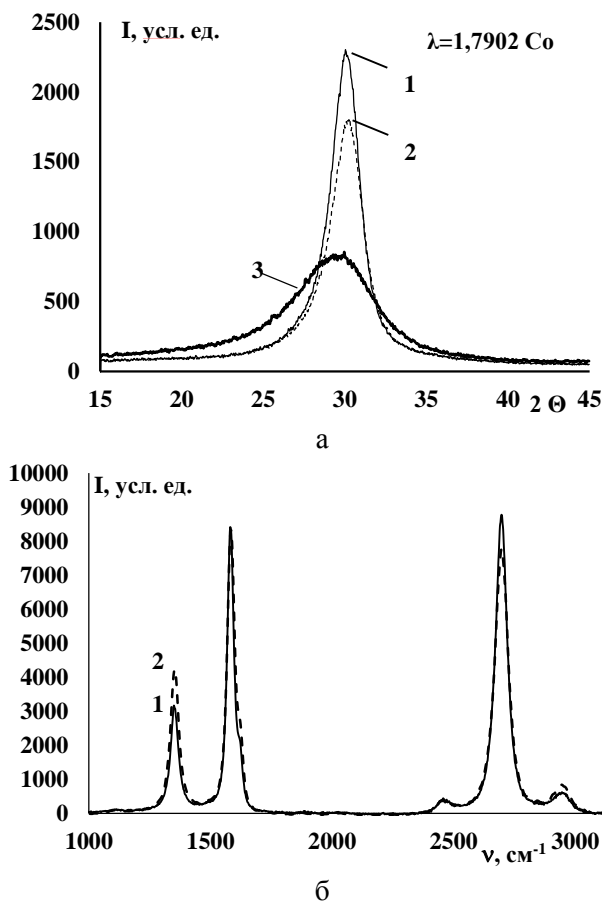


Рис. 3. Данные рентгеноструктурного анализа (а) (1 – Ar+Gal, 2 – Ar, 3 – Т-700) и рамановской спектроскопии (б) УВ, прошедшего графитацию в присутствии галогенуглеводородов (1) и в инертной среде аргона (2)

Fig. 3. Data of X-ray diffraction analysis (a) (1 – Ar+Gal, 2 – Ar, 3 – T-700) and Raman spectroscopy (b) for CFs, which has been graphitized in the presence of halogen-hydrocarbons (1) and in an inert medium (argon) (2)

На рамановском спектре (рис. 3б) для УВ, прошедших графитацию в галогенсодержащей среде, наблюдается снижение отношения спектральных интенсивностей I_D/I_G , что подтверждает совершенствование кристаллической структуры.

На рис. 4 представлен график, показывающий соотношение значений модуля Юнга и прочности на разрыв ведущих мировых производителей УВ на основе ПАН, «Toray», «Teijin» и «Mitsubishi Chemical Carbon Fiber and Composites» и экспериментальных образцов УВ типа ВМ и ВПВМ, полученных в данной работе.

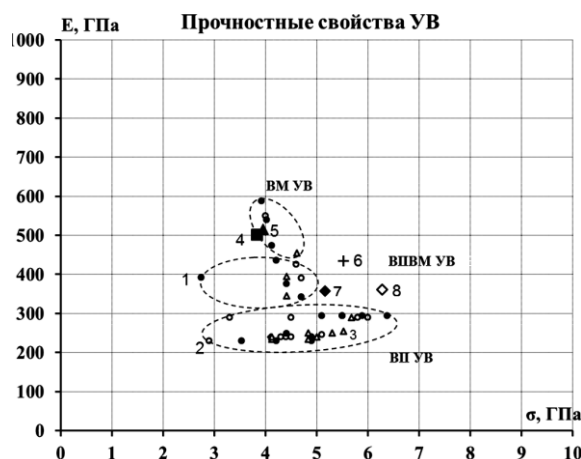


Рис. 4. Соотношение модуля Юнга от прочности на разрыв для УВ ведущих мировых производителей «Toray», «Toho Tenax», «Mitsubishi Chemical Carbon Fiber and Composites» экспериментальных образцов УВ всех 5-ти серий типа ВМ и ВПВМ, полученных в данной работе. 4 – УВ 1; 5 – УВ 2; 6 – УВ 3; 7 – УВ 4; 8 – УВ 5

Fig. 4. The ratio of the Young's modulus of the tensile strength for the CFs of the world's leading manufacturers "Toray", "Toho Tenax", "Mitsubishi Chemical Carbon Fiber and Composites" of the experimental CFs samples of all 5 series of the type HM and HS-HM obtained in this work. 4 – УВ 1; 5 – УВ 2; 6 – УВ 3; 7 – УВ 4; 8 – УВ 5

Таким образом, по сочетанию прочности и модуля упругости экспериментальные образцы УВ 1, 2, 3-й серий, полученные нами при температуре 3000 °С и вытяжке 8-10,5% в инертной среде (аргона), а также УВ 4, 5-й серий, полученные нами при температуре 2500 °С в галогенсодержащей среде из УВ отечественного и зарубежного производства, относятся к классу высокомодульных (ВМ) и высокопрочно-высокомодульных (ВПВМ) УВ. При этом

образцы 1 и 2-й серии ВМУВ, а 3, 4, 5-й серии ВПВМ УВ (рис. 4). На графике (рис. 4) представлены максимально достигнутые значения физико-механических свойств полученных УВ 1-5 серий.

ВЫВОДЫ

В результате выполненной работы доказана возможность получения высококомодульных УВ, с модулем упругости 500 ГПа и более, с прочностью от 3 до 5,5 ГПа при температурах графитации 3000 °С и ориентационной вытяжке 8 – 10,5 % в инертной среде, из высокопрочных УВ на основе полиакрилонитрила.

Получены опытные образцы ВПВМ УВ из высокопрочных УВ на основе ПАН как отечественного, так и импортного производства с использованием галогенсодержащей атмосферы при температуре графитации около 2500 °С.

Отмечено значительное влияние на кристаллическую структуру УВ ориентационной вытяжки в процессе графитации при 3000 °С и присутствия галогенов в процессе графитации при 2500 °С. Положительное влияние галогенсодержащей среды, по нашему мнению, может быть связано как с глубокой очисткой исходного УВ от примесей, так и с повышением степени совершенства кристаллической структуры УВ при графитации в галогенсодержащей среде.

Авторы выражают благодарность Елене Владимировне Бахаевой, Николаю Григорьевичу Бардину и Алексею Анатольевичу Швецову за помощь в выполнении этого исследования.

Статья издана при финансовой поддержке РФФИ, проект № 18-03-20012.

ЛИТЕРАТУРА

1. Мелешко А.И., Половников С.П. «Углерод, углеродные волокна, углеродные композиты». М.: «САЙНС-ПРЕСС». 2007. 192 с.
2. Morgan P. Carbon fibers and their composites. Boca Raton: Taylor & Francis. 2005. 1153 p.
3. Park S.-J. Carbon Fibers. Springer Series in Materials Science. Springer Netherlands. 2015. V. 210. 330 p.
4. Walsh P.J. In: Composites. ASM Handbook. Amsterdam: ASM International. 2001. V. 21. P. 105-119.
5. Frank E., Steudle L. M., Ingildeev D., Spörl J.M., Buchmeiser M.R. ChemInform Abstract: Carbon Fibers: Precursor Systems, Processing, Structure, and Properties. *Angew Chem. Int. Ed. Engl.* 2014. V. 53 (21). P. 5262–5298.
6. Huang X. Fabrication and Properties of Carbon Fibers. *Materials*. 2009. 2. P. 2369–2403.
7. Компания «TORAY»: [Электронный ресурс]. <http://www.toray.com>
8. Компания «Toho Tenax»: [Электронный ресурс]. <https://www.teijinacarbon.com>
9. Компания «Mitsubishi Chemical Carbon Fiber and Composites»: [Электронный ресурс]. <http://mccfc.com/pan-fiber/>
10. Компания ООО "Алабуга-Волокно": [Электронный ресурс]. <http://umatex.com>.
11. Жгут углеродный высокопрочный марки «Ровилон – 5,0». Технические условия ТУ 1916 – 027 – 00200851 – 2009.
12. Жгут углеродный марки «ВМН - 4». Технические условия ТУ 1916-122-00200851-2009.
13. Маянов Е.П., Вербец Д.Б., Бахаева Е.В., Бейлина Н.Ю., Бучнев Л.М., Данилов Е.А., Дворянчиков Ю.М., Леонова Т.В., Проценко А.К., Самойлов В.М. Способ упрочнения углеродного волокна. Патент на изобретение РФ № 2634450 от 30.10.2017.
14. Жмуриков Е.И., Бубненко И.А., Дремов В.В., Самарин С.И., Покровский А.С., Харьков Д.В. Графит в науке и ядерной технике. Новосибирск: Изд-во СО РАН. 2013. 163 с.
15. Langford J.I. A rapid method for analysing the breadths of diffraction and spectral lines using the Voigt function. *J. Appl. Cryst.* 1978. V. 11. P. 10–14.

REFERENCES

1. Meleshko A.I., Polovnikov S.P. Carbon, carbon fibers, carbon composites. M.: "SCIENCE PRESS". 2007. 192 p. (in Russian).
2. Morgan P. Carbon fibers and their composites. Boca Raton: Taylor & Francis. 2005. 1153 p. DOI: 10.1201/9781420028744.
3. Park S.-J. Carbon Fibers. Springer Series in Materials Science. Springer Netherlands. 2015. V. 210. 330 p.
4. Walsh P.J. In: Composites. ASM Handbook. Amsterdam: ASM International. 2001. V. 21. P. 105–119.
5. Frank E., Steudle L. M., Ingildeev D., Spörl J.M., Buchmeiser M.R. ChemInform Abstract: Carbon Fibers: Precursor Systems, Processing, Structure, and Properties. *Angew Chem. Int. Ed. Engl.* 2014. V. 53 (21). P. 5262–5298. DOI: 10.1002/anie.201306129. DOI: 10.3390/ma2042369.
6. Huang X. Fabrication and Properties of Carbon Fibers. *Materials*. 2009. 2. P. 2369-2403.
7. Company «TORAY»: [Electronic resource]. <http://www.toray.com>
8. Company «Toho Tenax»: [Electronic resource]. <https://www.teijinacarbon.com>
9. Company "Mitsubishi Chemical Carbon Fiber and Composites": [Electronic resource]. <http://mccfc.com/pan-fiber/>
10. Company "Alabuga-Fiber": [Electronic resource]. <http://umatex.com>.
11. High-strength carbon fiber harnesses of the brand "Rovilon-5,0". Specifications TU 1916 - 027 - 00200851 - 2009.
12. The carbon-fiber "VMN-4". Specifications TU 1916-122-00200851-2009.
13. Mayanov E.P., Verbets D.B., Bakhaeva E.V., Beilina N.Yu., Buchnev L.M., Danilov E.A., Dvoryanchikov Yu.M., Leonova T.V., Protsenko A.K., Samoylov V.M. Method of hardening of carbon fiber" RF Patent. N 2634450 of 30.10.2017. (in Russian).
14. Zhmurikov E.I. Bubnenkov I.A., Dremov V.V., Samarina S.I., Pokrovskiy A.S., Khar'kov D.V. Graphite in science and nuclear engineering. Novosibirsk: Publishing house SB RAS. 2013. 163 p. (in Russian).

16. **Tuinstra F., Koenig J.L.** Raman spectrum of graphite. *J. Chem. Phys.* 1970. V. 53. P. 1126–1130.
17. **Ferrari A. C., Robertson J.** Interpretation of Raman spectra of disordered and amorphous carbon. *Phys. Rev.* 2000. V. 61. N 20. P. 95–107.
18. **Reich S., Thomsen C.** Raman spectroscopy of graphite. *Phil. Trans. R. Soc. Lond.* 2004. V. 362. P. 2271–2288.
19. **Cañado L.G., Takai K., Enoki T., Endo M., Kim Y.A., Mizusaki H., Jorio A., Coelho L.N., Magalhães-Paniago R., Pimenta M.A.** General equation for the determination of the crystallite size L_a of nanographite by Raman spectroscopy. *Appl. Phys. Lett.* 2006. V. 88. P. 3106–3109.
20. **Вербец Д.Б., Бучнев Л.М., Смыслов.А.И., Эйсмонт З.В., Сергеев Д.В.** Изучение влияния ориентационной вытяжки (нагрузки) на стадии графитации на прочностные характеристики УВ на основе ПАН-волокон. Тез. докл. 9 Межд. конф. «Углерод: фундаментальные проблемы науки, материаловедение, технология». М.: 2014.
21. **Li D., Wang H., Wang X.** Effect of microstructure on the modulus of PAN-based carbon fibers during high temperature treatment and hot stretching graphitization. *J. Mater. Sci.* 2007. V. 42. P. 4642–4649.
22. **Liu F., Wang H., Xue L., Fan L., Zhu Z.** Effect of microstructure on the mechanical properties of PAN-based carbon fibers during high-temperature graphitization. *J. Mater. Sci.* 2008. V. 43. P. 4316–4320.
23. **Варшавский В.Я.** Углеродные волокна. М.: 2005. 500 с.
24. **Вербец Д.Б., Бучнев Л.М., Эйсмонт З.В., Сергеев Д.В., Самойлов В.М.** Влияние температуры обработки в диапазоне от 900 до 3200 °С на прочность и модуль упругости углеродных волокон на основе полиакрилонитрила. *Изв. вузов. Химия и хим. технология.* 2014. Т. 57. Вып. 5. С. 43–48.
25. **Авдеенко М.А., Багров Г.Н.** Физико-химические основы получения чистого графита. В сб. «Конструкционные графитовые материалы». № 1. М.: «Металлургия». 1964. 352 с.
26. **Hao Xiao, Yonggen Lu, Weizhe Zhao, Xianying Qin** A comparison of the effect of hot stretching on microstructures and properties of polyacrylonitrile and rayon-based carbon fibers. *J Mater Sci.* 2014. 49:5017–5029. DOI 10.1007/s10853-014-8206-3.
15. **Langford J.I.** A rapid method for analysing the breadths of diffraction and spectral lines using the Voigt function. *J. Appl. Cryst.* 1978. V. 11. P. 10-14. DOI: 10.1107/S0021889878012601.
16. **Tuinstra F., Koenig J.L.** Raman spectrum of graphite. *J. Chem. Phys.* 1970. V. 53. P. 1126–1130. DOI: 10.1063/1.1674108.
17. **Ferrari A. C., Robertson J.** Interpretation of Raman spectra of disordered and amorphous carbon. *Phys. Rev.* 2000. V. 61. N 20. P. 95–107.
18. **Reich S., Thomsen C.** Raman spectroscopy of graphite. *Phil. Trans. R. Soc. Lond.* 2004. V. 362. P. 2271–2288. DOI: 10.1098/rsta.2004.1454.
19. **Cañado L.G., Takai K., Enoki T., Endo M., Kim Y.A., Mizusaki H., Jorio A., Coelho L.N., Magalhães-Paniago R., Pimenta M.A.** General equation for the determination of the crystallite size L_a of nanographite by Raman spectroscopy. *Appl. Phys. Lett.* 2006. V. 88. P. 3106–3109. DOI: 10.1063/1.2196057.
20. **Verbets D.B., Buchnev L.M., Smyslov A.I., Eismont Z.V., Sergeev D.V.** Study of the effect of orientation drawing (load) at the graphitization stage on the strength characteristics of hydrocarbons based on PAN fibers. Abstr. of. 9 th Int. Conf. "Carbon: fundamental problems of science, materials science, technology". М.: 2014. (in Russian).
21. **Li D., Wang H., Wang X.** Effect of microstructure on the modulus of PAN-based carbon fibers during high temperature treatment and hot stretching graphitization. *J. Mater. Sci.* 2007. V. 42. P. 4642–4649. DOI: 10.1007/s10853-006-0519-4.
22. **Liu F., Wang H., Xue L., Fan L., Zhu Z.** Effect of microstructure on the mechanical properties of PAN-based carbon fibers during high-temperature graphitization. *J. Mater. Sci.* 2008. V. 43. P. 4316–4320. DOI: 10.1007/s10853-008-2633-y.
23. **Varshavsky V.Ya.** Carbon fibers. М.: 2005. 500 p. (in Russian).
24. **Verbets D.B., Buchnev L.M., Eismont Z.V., Sergeev D.V., Samoilov V.M.** Influence of processing temperature in the range from 900 to 3200 °С on strength and modulus of elasticity of carbon fibers on the basis of polyacrylonitrile. *Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol.* 2014. V. 57. N 5. P. 43–48.
25. **Avdeenko M.A., Bagrov G.N.** Physico-chemical basis for the production of pure graphite. In: "Structural Graphite Materials". N 1. М.: Metallurgiya. 1964. 352 p.
26. **Hao Xiao, Yonggen Lu, Weizhe Zhao, Xianying Qin** A comparison of the effect of hot stretching on microstructures and properties of polyacrylonitrile and rayon-based carbon fibers. *J Mater Sci.* 2014. 49:5017–5029. DOI 10.1007/s10853-014-8206-3

Поступила в редакцию 15.06.2018
Принята к опубликованию 23.10.2018

Received 15.06.2018
Accepted 08.23.2018

СТРУКТУРА ФУЛЛЕРИТА В МЕХАНОКОМПОЗИТАХ ЖЕЛЕЗО-ФУЛЛЕРИТ**Н.С. Ларионова, Р.М. Никонова, В.И. Ладьянов**

Настасья Сергеевна Ларионова*, Роза Музафаровна Никонова, Владимир Иванович Ладьянов
Удмуртский федеральный исследовательский центр УрО РАН, ул. Т. Барамзиной, 34, Ижевск, Российская Федерация, 426067
E-mail: larioнова_n@udman.ru *, rozamuz@yandex.ru, las@ftiudm.ru

Представлены исследования структуры фуллерита $C_{60/70}$ в составе композитов на основе железа. Образцы $Fe-C_{60/70}$ с содержанием углерода 25 и 75 ат. % получены методом механохимического синтеза в шаровой планетарной мельнице в инертной среде. Сравнительные исследования структурно-фазового состава механокомпозитов выполнены методами рентгеновской дифракции и Рамановской спектроскопии. Показано, что структурные изменения $C_{60/70}$ в условиях механосинтеза порошков железо-фуллерит определяются длительностью размола и энергонапряженностью процесса. При малых временах механообработки наблюдается разупорядочение кристаллической структуры фуллерита $C_{60/70}$. При увеличении продолжительности синтеза происходит полная деструкция фуллеренов, в результате которой образуется аморфная фаза. Проведен анализ деформационной стабильности фуллеренов в зависимости от используемых параметров механического сплавления: соотношения шаров к порошку и частоты вращения валика мельницы. Сравнение данных с результатами, полученными ранее для исходного $C_{60/70}$ после механоактивации, позволило заключить, что механизм деструкции $C_{60/70}$ в составе механокомпозитов $Fe-C_{60/70}$ носит деформационно-индуцированный характер, при этом железо является катализатором процесса. В результате разупорядочения кристаллической структуры фуллерита и деструкции фуллеренов при механическом сплавлении порошков железо-фуллерит зафиксировано формирование карбидов. Установлено, что фазовый состав механокомпозитов определяется исходным содержанием фуллерита $C_{60/70}$. При содержании 25 ат. % $C_{60/70}$ конечными продуктами твердофазных реакций являются Fe_3C и аморфная фаза на основе железа. Несвязанный углерод в образце отсутствует. При 75 ат. % $C_{60/70}$ композит состоит из карбидов Fe_3C и Fe_7C_3 и аморфного углерода.

Ключевые слова: фуллерит, железо, деформационная стабильность, деструкция, механосинтез, металломатричные композиты

STRUCTURE OF FULLERITE IN MECHANOCOMPOSITES OF IRON-FULLERITE

N.S. Larionova, R.M. Nikonova, V.I. Ladyanov

Nastasya S. Larionova *, Rosa M. Nikonova, Vladimir I. Ladyanov

Udmurt Federal Research Center of UB of RAS, T. Baramzina st., 34, Izhevsk, 426067, Russia

E-mail: larionova_n@udman.ru *, rozamuz@yandex.ru, las@ftiudm.ru

Studies of the $C_{60/70}$ fullerites structure in the composition of iron-based composites are presented. Samples Fe- $C_{60/70}$ with a carbon content of 25 and 75 at. % were obtained by the mechanochemical synthesis in a planetary ball mill in an inert medium. Comparative studies of the structural-phase composition of mechanocomposites were performed by X-ray diffraction and Raman spectroscopy. It is shown that the structural changes of $C_{60/70}$ in the conditions of mechanosynthesis of iron-fullerite powders are determined by the duration of grinding and the intensity of the process. At initials milling times, the crystal structure of fullerite $C_{60/70}$ is disordered. With an increase in the synthesis times, complete destruction of fullerenes takes place, as a result of which an amorphous phase is formed. The deformation stability of fullerenes is analyzed as a function of the mechanical alloying parameters used: the balls to powder weight ratio and the rotational speed of the mill drive. Comparison of the earlier obtained data with those for the initial $C_{60/70}$ after mechanoactivation made it possible to conclude that the mechanism of $C_{60/70}$ destruction in the composition of Fe- $C_{60/70}$ mechanocomposites is deformation-induced, while iron is the catalyst of the process. As a result of the disordering of the crystal structure of fullerite and the destruction of fullerenes, mechanosynthesis of iron-fullerite powders resulted in the formation of carbides. It is established that the phase composition of mechanocomposites is determined by the initial content of fullerite $C_{60/70}$. With a content of 25 at. % $C_{60/70}$, the final products of solid-phase reactions are Fe_3C and an amorphous phase based on iron. Unbound carbon in the sample is absent. At 75 at. % of $C_{60/70}$ the composite consists of carbides Fe_3C and Fe_7C_3 and amorphous carbon.

Key words: fullerite, iron, deformation stability, destruction, mechanosynthesis, metal matrix composites

Для цитирования:

Ларионова Н.С., Никонова Р.М., Ладьянов В.И. Структура фуллерита в механокомпозитах железо-фуллерит. *Изв. вузов. Химия и хим. технология*. 2018. Т. 61. Вып. 11. С. 19–24

For citation:

Larionova N.S., Nikonova R.M., Ladyanov V.I. Structure of fullerite in mechanocomposites of iron-fullerite. *Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol.* 2018. V. 61. N 11. P. 19–24

ВВЕДЕНИЕ

Механосинтез (МС) системы железо-углерод является предметом достаточно большого внимания со стороны многих исследовательских групп. Анализируется влияние концентрации углерода на структуру и магнитные свойства получаемых композитов [1-3]. Изучается их термическая стабильность [2, 4-5]. Исследовано влияние износа измельчающих тел [6], а также примесей кислорода и азота на результаты МС [7]. Предлагаются механизмы твердофазных реакций [1, 8]. В качестве источника углерода в работах используется графит [1-3, 6-7, 9], жидкие углеводороды [4-5, 8, 10] и нанотрубки [11]. При решении зада-

чи синтеза композиционных материалов, состоящих из нанокристаллической матрицы с распределенными в ней наноразмерными частицами, перспективным представляется использование фуллеритов.

Уникальные свойства молекул фуллеренов, являющихся структурной единицей кристалла фуллерита [12], позволяют их использовать в качестве дисперсно-упрочняющей фазы [13-18], а также компонента, препятствующего рекристаллизации нанофрагментированных материалов [19]. Свойства получаемых механокомпозитов определяются структурным состоянием их составляющих. Следовательно, при механосинтезе композитов на основе железа принципиально

важным вопросом является деформационная стабильность как кристаллической структуры фуллеритов, так и молекул фуллеренов в составе образца.

Существующие на сегодняшний день работы по МС композитов железо-фуллерит ограничены составом с содержанием углерода, не превышающим ~ 15 ат. % С. В большинстве работ используется низкоэнергетический способ получения. С одной стороны, сообщается о деструкции молекул фуллеренов, с другой стороны – о возможности получения композита Fe-C_{fullerene} без формирования карбидов. Целью настоящей работы было исследование структурных изменений фуллерита в составе композитов на основе железа, полученных методом механосинтеза в высокоэнергетической шаровой планетарной мельнице.

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

В работе композиты железо-фуллерит с содержанием углерода 25 и 75 ат.% (далее Fe-25C_{60/70} и Fe-75C_{60/70}, соответственно) были получены методом механохимического синтеза в шаровой планетарной мельнице АГО-2С (материал барабанов и шаров – сталь 40Х13 и ШХ15 соответственно, $P_{Ar} = 0,1$ МПа, $t_{МС} = 0,25-8$ ч). В качестве исходных материалов использовались порошки железа (99,7%) и фуллерита C_{60/70} (C₆₀ – 82,2 wt%, C₇₀ – 14,1 wt%). Смесь C_{60/70} получена в ФТИ УрО РАН методом электродугового испарения графитовых стержней с последующей экстракцией фуллеренов из фуллереносодержащей сажи кипящим толуолом в приборе Сокслет и дальнейшей кристаллизацией фуллерита из раствора в ротационном испарителе.

Исследования структурно-фазового состава порошков выполнены методом рентгеновской дифракции с помощью дифрактометра Bruker D8 Advance (CuK α -излучение). Структурные изменения фуллерита C_{60/70} в составе механокомпозитов изучены методом Рамановской спектроскопии на спектрометре Labram HR800 (фирмы HORIBA), длина волны возбуждающего лазера $\lambda = 632,81$ нм.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

На рис. 1-2 представлены рентгеновские дифрактограммы порошков Fe-25C_{60/70} и Fe-75C_{60/70} после различных времен механосинтеза. МС смесей был выполнен при частоте вращения платформы мельницы 890 и 1090 об./мин соответственно. Из рисунков видно, что МС систем в обоих случаях приводит к карбидообразованию. Согласно рентгенофазовому анализу, в композите Fe-25C_{60/70} формируется Fe₃C и аморфная фаза на основе железа.

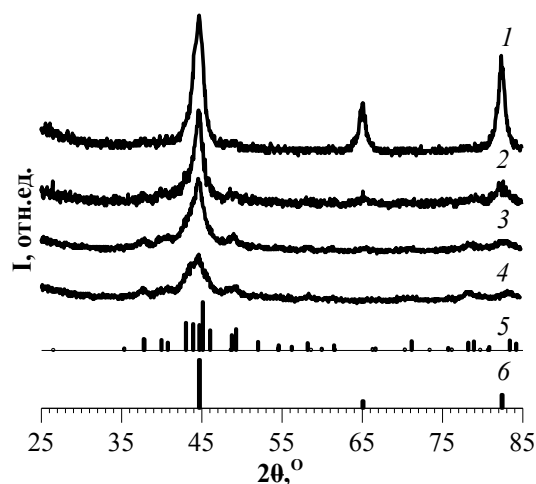


Рис. 1. Рентгеновские дифрактограммы композита Fe-25C_{60/70} после 1 – 0,5, 2 – 1, 3 – 2, 4 – 4 ч МС; 5 – Fe₃C, 6 – α-Fe
Fig. 1. X-ray diffraction patterns of composite Fe-25C_{60/70} after 1 – 0.5, 2 – 1, 3 – 2, 4 – 4 h of MS; 5 – Fe₃C, 6 – α-Fe

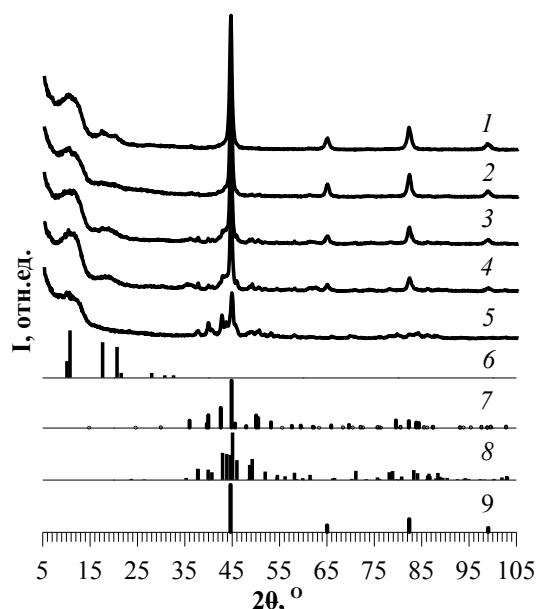


Рис. 2. Рентгеновские дифрактограммы композита Fe-75C_{60/70} после 1 – 0,25, 2 – 1, 3 – 3, 4 – 4, 5 – 8 ч МС; 6 – C₆₀, 7 – Fe₇C₃, 8 – Fe₃C, 9 – α-Fe
Fig. 2. X-ray diffraction patterns of composite Fe-75C_{60/70} after 1 – 0.25, 2 – 1, 3 – 3, 4 – 4, 5 – 8 h of MS; 6 – C₆₀, 7 – Fe₇C₃, 8 – Fe₃C, 9 – α-Fe

Присутствие последней в образце установлено на основании увеличения интенсивности у основания рефлекса (110), $2\theta \sim 44,7^\circ$ (рис. 1, 2). Остаточное количество углерода не выявляется из-за его низкой рассеивающей способности и относительно малым исходным содержанием. В смеси Fe-75C_{60/70} обнаружено образование Fe₃C и Fe₇C₃ (рис. 2, 2-5). Значительное снижение интенсивности и уширению линий фуллерита свидетельствует о разупорядочении его кристаллической структуры.

Чувствительным методом к изменениям пространственной ориентации углерод-углеродных связей в структуре материала в результате высокоэнергетической деформации является КР-спектроскопия. Каждой из аллотропных модификаций углерода соответствует свой характеристический Рамановский спектр, по положению, полуширине и интенсивности спектральных линий можно судить о совершенстве их строения. На рис. 3-4 представлены спектры композитов Fe-25C_{60/70} и Fe-75C_{60/70} после различных времен МС.

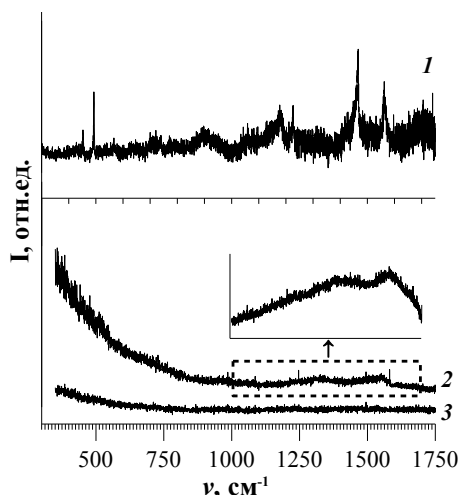


Рис. 3. Рамановские спектры композита Fe-25C_{60/70} после 1 – 0, 2 – 0,5 и 3 – 2 ч МС

Fig. 3. Raman spectra of Fe-25C_{60/70} composite after 1 – 0, 2 – 0.5 and 3 – 2 h of MS

Спектр исходного фуллерита C_{60/70} представляет собой набор полос, соответствующих колебаниям молекул фуллеренов C₆₀ и C₇₀ (рис. 3, 1). При МС с железом происходит разупорядочение фуллерита C_{60/70} и деструкция фуллеренов. На спектрах образцов Fe-25C_{60/70} после 0,5 ч обнаружены две широкие полосы значительно меньшей интенсивности. Можно предположить, что они являются суперпозицией взаимно перекрывающихся линий аморфного углерода (1340 и 1590 см⁻¹) и частично сохраняющихся молекул фуллеренов (для C₆₀ ~1460-1470 и 1560 см⁻¹). На КР-спектре после 2 ч МС какие-либо полосы колебаний не обнаружены (рис. 3, 3), следовательно, углерод в свободном состоянии в образце отсутствует.

Иные результаты получены при МС порошков Fe-75C_{60/70} (рис. 4). На КР-спектре после 0,25 ч МС (рис. 4, 1) полосы фуллеренов сохраняются, при этом появляются плечи в области характеристических мод колебаний аморфного углерода (1340 и 1590 см⁻¹). После 3 ч МС их интенсивность увеличивается (спектр 2), полосы фуллеренов практически неразделимы. После 8 ч МС несвязанный углерод в образце находится в аморфном состоянии (спектр 3).

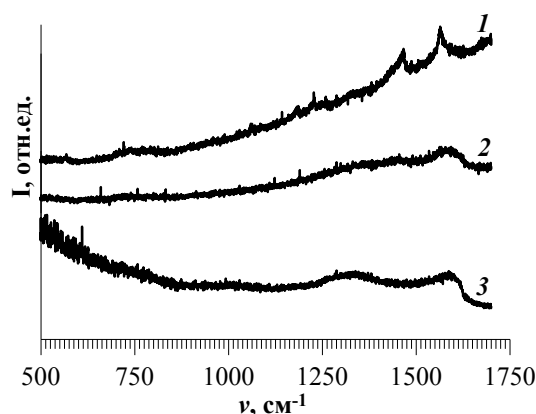


Рис.4. Рамановские спектры композита Fe-75C_{60/70} после 1 – 0,25, 2 – 3 и 3 – 8 ч МС

Fig. 4. Raman spectra of Fe-75C_{60/70} composite after 1 – 0.25, 2 – 3 and 3 – 8 h of MS

Таким образом, при МС порошков Fe-C_{60/70} происходит частичное или полное разупорядочение кристаллической структуры фуллерита C_{60/70} и деструкция молекул фуллеренов. Деформационная стабильность фуллерит/фуллеренов в составе получаемых механокомпозитов зависит от их исходного количественного содержания (25 и 75%) в порошках, длительности МС и энергонапряженности процесса.

Ранее в работах [20-21] было показано, что при механоактивации фуллерита C_{60/70} в инертной среде без металлов происходит деформационно-индуцированное разупорядочение его кристаллической структуры с образованием аморфной фуллеритоподобной фазы на начальном этапе и аморфной графитоподобной фазы при длительных временах МА, значения которых зависят от энергонапряженности процесса. Установлено, что разрушение кристаллической структуры фуллерита сопровождается деформационно-индуцированной деструкцией молекул фуллеренов. Так же, как для композитов с железом, механический размол был осуществлен при частотах вращения платформы мельницы 890 и 1090 об./мин. В таблице представлены для сравнения времена размолы, при которых наблюдается полная деструкция C_{60/70}, в зависимости от используемых параметров механоактивации исходного фуллерита и механического сплавления систем Fe-25C_{60/70} и Fe-75C_{60/70}. В связи с тем, что исследования методом Рамановской спектроскопии выполнены не для всех образцов, для композитов металл-фуллерит в таблице указаны интервалы времен. Несмотря на использование меньшего соотношения массы шаров к порошку, что уменьшает значение энергонапряженности процесса, разрушение фуллерит/фул-

леренов в составе механокомпозигов на основе железа происходит значительно быстрее. Следовательно, можно утверждать, что железо выступает в роли катализатора деструкции $C_{60/70}$. Последнее также подтверждается результатами исследований работы [22], где было показано, что деструкция $C_{60/70}$ при МС с инактивной по отношению к углероду медью происходит в промежутке 2-8 ч (таблица). Для смеси Fe-25 $C_{60/70}$ этот интервал соответствует 0,5-2 ч.

Таблица

Влияние условий механообработки на деформационную стабильность фуллерита $C_{60/70}$
Table. Effect of milling conditions on the deformation stability of fullerite $C_{60/70}$

Частота вращения водила, об/мин	Образец	Соотношение масс шаров и порошка	Время полной деструкции $C_{60/70}$, ч
890	$C_{60/70}$ [20-21]	15:1	28
	Fe-25 $C_{60/70}$	5:1	0,5-2
	Cu-25 $C_{60/70}$ [22]	5:1	2-8
1090	$C_{60/70}$ [20-21]	15:1	3,5
	Fe-75 $C_{60/70}$	6:1	3-8

ЛИТЕРАТУРА

1. **Yelsukov E.P., Dorofeev G.A.** Mechanical alloying in binary Fe-M (M = C, B, Al, Si, Ge, Sn) systems. *J. Mater. Sci.* 2004. V. 39. P. 5071–5079.
2. **Yelsukov E.P., Dorofeev G.A., Fomin V.M.** Phase composition and structure of the $Fe_{(100-x)}C_x$; x=5-25 at.% powders after mechanical alloying and annealing. *J. Metastab. Nanocrystal. Mater.* 2003. V. 15. P. 445–450. DOI: 10.4028/www.scientific.net/JMN.15-16.445.
3. **Ульянов А.И., Елсуков Е.П., Загайнов А.В.** Магнитные свойства механически сплавленных и отожженных порошков $Fe_{(100-x)}C_x$ (x = 5; 15 ат. %). *Дефектоскопия*. 2003. № 9. С. 44–59.
4. **Ломаева С.Ф., Иванов Н.В., Елсуков Е.П., Гильмутдинов Ф.З.** Температурная стабильность Fe_3C в системах, полученных механоактивацией железа в жидких органических средах. *Журн. структур. химии*. 2004. Т. 45. С. 163-171.
5. **Баринов В.А., Казанцев В.А., Суриков В.Т.** Температурные исследования механосинтезированного цемента. *Физика металлов и металловедение*. 2014. Т. 115. № 6. С. 614–623. DOI: 10.7868/S0015323014060023.
6. **Коньгин Г.Н., Stevulova N., Dorofeev G.A., Elyukov E.P.** Влияние износа измельчающих тел на результаты механического сплавления смесей порошков Fe и Si(C). *Химия в интересах устойчивого развития*. 2002. Т. 10. С. 119–126.
7. **Волков В.А., Елькин И.А., Загайнов А.В.** Динамические равновесия фаз в процессах механосинтеза сплава состава $Fe_{72.6}C_{24.5}O_{1.1}N_{1.8}$. *Физика металлов и металловедение*. 2014. Т. 115. № 6. С. 593–601.
8. **Баринов В.А., Цурин В.А., Казанцев В.А., Суриков В.Т.** Карбонизация α -Fe при механосинтезе. *Физика металлов и металловедение*. 2014. Т. 115. № 1. С. 57–73.

ВЫВОДЫ

В условиях высокоэнергетического МС порошков Fe- $C_{60/70}$ в зависимости от длительности размола и энергонапряженности процесса происходит разупорядочение кристаллической структуры фуллерита $C_{60/70}$ (при малых временах МС) с последующей (при увеличении продолжительности МС) полной деструкцией фуллеренов, в результате которой образуется аморфная фаза.

Механизм деструкции $C_{60/70}$ в составе механокомпозигов Fe- $C_{60/70}$ носит деформационно-индуцированный характер, при этом железо является катализатором процесса.

Вследствие деструкции фуллеритов МС композигов Fe- $C_{60/70}$ приводит к карбидообразованию. При 25 ат. % $C_{60/70}$ формируется Fe_3C и аморфная фаза на основе железа; при 75 ат. % $C_{60/70}$ – карбиды Fe_3C и Fe_7C_3 и аморфный углерод.

Авторы выражают благодарность за получение данных КР-спектроскопии К.Г. Михееву, за съемки рентгеновских дифрактограмм М.И. Мокрушиной и В.В. Мухгалину.

Работа выполнена в рамках НИР № АААА–А16–116021010084-2.

Статья издана при финансовой поддержке РФФИ, проект № 18-03-20012.

REFERENCES

1. **Yelsukov E.P., Dorofeev G.A.** Mechanical alloying in binary Fe-M (M = C, B, Al, Si, Ge, Sn) systems. *J. Mater. Sci.* 2004. V. 39. P. 5071–5079.
2. **Yelsukov E.P., Dorofeev G.A., Fomin V.M.** Phase composition and structure of the $Fe_{(100-x)}C_x$; x=5-25 at.% powders after mechanical alloying and annealing. *J. Metastab. Nanocrystal. Mater.* 2003. V. 15. P. 445–450. DOI: 10.4028/www.scientific.net/JMN.15-16.445.
3. **Ul'yanov A.I., Elyukov E.P., Zagaynov A.V.** Magnetic properties of mechanically alloyed and annealed powders $Fe_{(100-x)}C_x$ (x = 5; 15 at. %). *Defektoskopiya*. 2003. N 9. P. 44–59 (in Russian).
4. **Lomaeva S.F., Ivanov N.V., Elyukov E.P., Gilmutdinov F.Z.** Temperature stability of Fe_3C in systems obtained by mechanoactivation of iron in liquid organic media. *Zhurn. Strukt. Khim.* 2004. V. 45. P. 163-171 (in Russian).
5. **Barinov V.A., Kazantsev V.A., Surikov V.T.** Temperature investigations of mechanosynthesized cementite. *Fizika Metal. Metallovedenie*. 2014. V. 115. N 6. P. 614–623 (in Russian). DOI: 10.7868/S0015323014060023.
6. **Konygin G.N., Stevulova N., Dorofeev G.A., Yelsukov E.P.** Influence of wear of grinding bodies on the results of mechanical alloying of mixtures of Fe and Si(C) powders. *Khim. v Interesakh Ust. Razv.* 2002. V. 10. P. 119–126 (in Russian).
7. **Volkov V.A., Elkin I.A., Zagaynov A.V.** Dynamic equilibria of phases in the processes of mechanosynthesis of an alloy $Fe_{72.6}C_{24.5}O_{1.1}N_{1.8}$. *Fizika Metal. Metallovedenie*. 2014. V. 115. N 6. P. 593–601 (in Russian).
8. **Barinov V.A., Tsurin V.A., Kazantsev V.A., Surikov V.T.** Carbonization of α -Fe in mechanosynthesis. *Fizika Metal. Metallovedenie*. 2014. V. 115. N 1. P. 57–73 (in Russian).

9. **Boshko O., Nakonechna O., Belyavina N., Dashevskiy M., Revo S.** Nanocrystalline Fe–C composites obtained by mechanical alloying of iron and carbon nanotubes. *Advan. Pow. Technol.* 2017. V. 28. P. 964–972. DOI: 10.1016/j.appt.2016.12.026.
10. **Barinov V.A., Tsurin V.A., Surikov V.T.** Study of mechanically synthesized carbide Fe₇C₃. *Phys. Metal. Metallograph.* 2010. V. 110. N 5. P. 474–484. DOI: 10.1134/S0031918X10110074.
11. **Motozuka S., Tagaya M., Hayashi K., Morinaga M.** Texture formation in iron particles using mechanical milling with graphite as a milling aid. *AIP ADVANCES.* 2015. V. 5. P. 097127. DOI: 10.1063/1.4930915.
12. **Сидоров Л.Н., Юровская М.А.** Фуллерены. М.: Изд-во «Экзамен». 2005. 688 с.
13. **Robles-Hernández F.C., Calderon H. A.** Nanostructured metal composites reinforced with fullerenes. *JOM: J. Mineral., Metal. Mater. Soc.* 2010. V. 62. N 2. P. 63–68. DOI: 10.1007/s11837-010-0034-6.
14. **Shin J., Yoon S., Choi H., Shin S., Bae D.** Formation of an Interstitially Alloyed Phase in Mg/C₆₀ Composite. *Met. Mater. Int.* 2013. V. 19. N. 4. P. 851–854. DOI: 10.1007/s12540-013-4028-0.
15. **Borisova P.A., Blanter M.S., Brazhkin V.V., Somenkov V.A., Filonenko V.P., Shuklinov A.V., Vasukov V.M.** Interaction of amorphous fullerene C₆₀ with austenite Fe–Ni alloy at high temperatures and pressures. *J. Alloy. Comp.* 2016. V. 65. P. 383–388. DOI: 10.1016/j.jallcom.2015.09.260.
16. **Борисова П.А., Блантер М.С., Соменков В.А.** Нейтронографическое исследование взаимодействия аморфного и кристаллического фуллерена C₆₀ с алюминием. *Изв. РАН. Сер. физич.* 2014. Т. 78. № 11. С. 1478–1481. DOI: 10.7868/S0367676514110064.
17. **Robles Hernandez F.C.** Production and characterization of Fe–Cgraphite and Fe–Cfullerene composites produced by different mechanical alloying techniques. *J. Metallurgy.* 2004. V. 10. N 2. P. 107–118.
18. **Popov M., Medvedev V., Blank V., Denisov V., Kirichenko A., Tat'yanin E., Aksenonkov V., Perfilov S., Lomakin R., D'yakov E., Zaitsev V.** Fulleride of aluminum nanoclusters. *J. Appl. Phys.* 2010. V. 108. P. 094317. DOI: 10.1063/1.3505757.
19. **Medvedev V.V., Popov M.Y., Mavrin B.N., Denisov V.N., Kirichenko A., Tat'yanin E.V., Ivanov L.A., Aksenonkov V.V., Perfilov S.A., Lomakin R., Blank V.D.** Cu–C₆₀ nanocomposite with suppressed recrystallization. *Appl. Phys. A.* 2011. V. 105. P. 45–48. DOI: 10.1007/s00339-011-6544-4.
20. **Lad'yanov V.I., Nikonova R.M., Larionova N.S., Aksenova V.V., Mukhgalin V.V., Rud' A.D.** Deformation-induced changes in the structure of fullerites C_{60/70} during their mechanical activation. *Physics of the Solid State.* 2013. V. 55. N 6. P. 1319–1324. DOI: 10.1134/S1063783413060206.
21. **Nikonova R.M., Larionova N.S., Ladyanov V.I., Aksenova V.V., Rud A.D., Kirian I.M.** Changes of the structure of fullerite and graphite during their mechanical activation. *J. Alloy. Comp.* 2016. V. 682. P. 61–69. DOI: 10.1016/j.jallcom.2016.04.283.
22. **Nikonova R.M., Larionova N.S., Ladyanov V.I., Mukhgalin V.V.** Influence of structural state of carbon on formation of mechanocomposites Cu–C. *J. Alloy. Comp.* 2016. V. 679. P. 125–132. DOI: 10.1016/j.jallcom.2016.03.280.
9. **Boshko O., Nakonechna O., Belyavina N., Dashevskiy M., Revo S.** Nanocrystalline Fe–C composites obtained by mechanical alloying of iron and carbon nanotubes. *Advan. Pow. Technol.* 2017. V. 28. P. 964–972. DOI: 10.1016/j.appt.2016.12.026.
10. **Barinov V.A., Tsurin V.A., Surikov V.T.** Study of mechanically synthesized carbide Fe₇C₃. *Phys. Metal. Metallograph.* 2010. V. 110. N 5. P. 474–484. DOI: 10.1134/S0031918X10110074.
11. **Motozuka S., Tagaya M., Hayashi K., Morinaga M.** Texture formation in iron particles using mechanical milling with graphite as a milling aid. *AIP ADVANCES.* 2015. V. 5. P. 097127. DOI: 10.1063/1.4930915.
12. **Sidorov L.N., Yurovskaya M.A.** Fullerenes. М.: Izd-vo “Ekzamen”. 2005. 688 p. (in Russian).
13. **Robles-Hernández F.C., Calderon H. A.** Nanostructured metal composites reinforced with fullerenes. *JOM: J. Mineral., Metal. Mater. Soc.* 2010. V. 62. N 2. P. 63–68. DOI: 10.1007/s11837-010-0034-6.
14. **Shin J., Yoon S., Choi H., Shin S., Bae D.** Formation of an Interstitially Alloyed Phase in Mg/C₆₀ Composite. *Met. Mater. Int.* 2013. V. 19. N. 4. P. 851–854. DOI: 10.1007/s12540-013-4028-0.
15. **Borisova P.A., Blanter M.S., Brazhkin V.V., Somenkov V.A., Filonenko V.P., Shuklinov A.V., Vasukov V.M.** Interaction of amorphous fullerene C₆₀ with austenite Fe–Ni alloy at high temperatures and pressures. *J. Alloy. Comp.* 2016. V. 65. P. 383–388. DOI: 10.1016/j.jallcom.2015.09.260.
16. **Borisova P.A., Blanter M.S., Somenkov V.A.** Neutron diffraction study of interaction between amorphous and crystalline C₆₀ fullerenes and aluminum. *Izv. RAN: Ser. Fizika.* 2014. V. 78. N 11. P. 1478–1481 (in Russian) DOI: 10.7868/S0367676514110064.
17. **Robles Hernandez F.C.** Production and characterization of Fe–Cgraphite and Fe–Cfullerene composites produced by different mechanical alloying techniques. *J. Metallurgy.* 2004. V. 10. N 2. P. 107–118.
18. **Popov M., Medvedev V., Blank V., Denisov V., Kirichenko A., Tat'yanin E., Aksenonkov V., Perfilov S., Lomakin R., D'yakov E., Zaitsev V.** Fulleride of aluminum nanoclusters. *J. Appl. Phys.* 2010. V. 108. P. 094317. DOI: 10.1063/1.3505757.
19. **Medvedev V.V., Popov M.Y., Mavrin B.N., Denisov V.N., Kirichenko A., Tat'yanin E.V., Ivanov L.A., Aksenonkov V.V., Perfilov S.A., Lomakin R., Blank V.D.** Cu–C₆₀ nanocomposite with suppressed recrystallization. *Appl. Phys. A.* 2011. V. 105. P. 45–48. DOI: 10.1007/s00339-011-6544-4.
20. **Lad'yanov V.I., Nikonova R.M., Larionova N.S., Aksenova V.V., Mukhgalin V.V., Rud' A.D.** Deformation-induced changes in the structure of fullerites C_{60/70} during their mechanical activation. *Physics of the Solid State.* 2013. V. 55. N 6. P. 1319–1324. DOI: 10.1134/S1063783413060206.
21. **Nikonova R.M., Larionova N.S., Ladyanov V.I., Aksenova V.V., Rud A.D., Kirian I.M.** Changes of the structure of fullerite and graphite during their mechanical activation. *J. Alloy. Comp.* 2016. V. 682. P. 61–69. DOI: 10.1016/j.jallcom.2016.04.283.
22. **Nikonova R.M., Larionova N.S., Ladyanov V.I., Mukhgalin V.V.** Influence of structural state of carbon on formation of mechanocomposites Cu–C. *J. Alloy. Comp.* 2016. V. 679. P. 125–132. DOI: 10.1016/j.jallcom.2016.03.280.

Поступила в редакцию 15.06.2018
Принята к опубликованию 16.10.2018

Received 15.06.2018
Accepted 16.10.2018

ДИНАМИКА ГРАФИТИЗАЦИИ ПОВЕРХНОСТИ ДЕТОНАЦИОННЫХ НАНО- И МИКРОАЛМАЗОВ

**Н.В. Шевченко, В.А. Горбачев, В.А. Чобанян, С.К. Сигалаев, Р.Н. Ризаханов, Е.А. Высотина,
В.Д. Бланк, А.А. Голубев**

Николай Владимирович Шевченко*, Валентин Александрович Горбачев, Владимир Арсалуинович Чобанян
АО «Петровский НЦ «ФУГАС», ул. Винокурова, 24, корп. 4. Москва, Российская Федерация, 117447
E-mail: pncfugas@bk.ru*

Сергей Константинович Сигалаев, Раджудин Насрединович Ризаханов, Елена Александровна Высотина
ГНЦ ФГУП «Центр Келдыша», ул. Онежская, 8, Москва, Российская Федерация, 108840
E-mail: nanoctyre@kerc.msc.ru

Владимир Давыдович Бланк, Александр Александрович Голубев
Технологический институт сверхтвердых и новых углеродных материалов, ул. Центральная, 7а, Москва,
Троицк, Российская Федерация, 108840
E-mail: blank@tisnum.ru, golubev@tisnum.ru

Исследованы характеристические особенности, свойства и фазовый состав поверхности нано- и микрокристаллов алмаза детонационного синтеза, подвергнутых графитизации. Закономерности протекания данного процесса и накопление продуктов графитизации были изучены путем применения комбинационного рассеяния света (КРС), электронной микроскопией и рентгенофазного анализа образцов микропорошков. В качестве объектов исследований были использованы образцы химически очищенных детонационных нано- и микроалмазов, полученных методом детонационного синтеза. Использованные образцы углеродных частиц исследованы в диапазоне температур 20 – 1500 °С, в атмосфере инертного газа, при различных скоростях нагревания объекта. Графитизация наноалмазов характеризуется строгими этапными превращениями, связанными с ростом КРС интенсивности пиков КРС (1350 и 1610 см⁻¹), характеризующими графитизацию, связанную с появлением и накоплением sp²-типа углеродных связей. Регистрируемые проявления КРС связаны с появлением и накоплением кристаллических и аморфных продуктов наноалмазной графитизации. Исследованные конечные продукты изучаемого процесса имели максимум КРС при 1575 см⁻¹, что прямо указывает на появление онионоподобных форм углерода на поверхности исследуемых наноалмазных частиц. Установлены отличительные особенности динамики графитизации поверхности углеродных частиц, имеющих различную структурную организацию. Наноалмазные частицы в большей степени, чем микроалмазные, чувствительны к данному процессу, а происходящие с ними изменения носят более глубокий характер. Графитизация нано- и микроалмазных частиц сопровождается переходом углерода поверхности из sp³ в sp² фазу, а также возникновением различных форм аморфной фазы. Данный процесс характеризуется появлениями и накоплением онионоподобных продуктов (опиона) графитизации. Особенности графитизации микроалмазов связаны с возникновением онионоподобных протяженных структур значительно больших размеров (до ста нм) и отличающихся микроструктурной организацией, по сравнению с онионами, возникающими из детонационных наноалмазов.

Ключевые слова: детонационный синтез, детонационные наноалмазы, микроалмазы, фазовый состав углерода, графитизация, онионы, рентгенофазовый анализ, электронная микроскопия, комбинационное рассеяние света

GRAPHITIZATION DYNAMICS OF SURFACE OF DETONATION NANO AND MICRO DIAMONDS

N.V. Shevchenko, V.A. Gorbachev, V.A. Chobanyan, S.K. Sigalayev, R.N. Rizakhanov, E.A. Vysotina,
V.D. Blank, A.A. Golubev

Nikolay V. Shevchenko*, Valentin A. Gorbachev, Vladimir A. Chobanyan
JSC "Petrovsky NC" FUGAS", Vinokurova st., 24, bld. 4, Moscow, 117447, Russia
E-mail: pncfugas@bk.ru*

Sergey K. Sigalayev, Rajudin N. Rizakhanov, Elena A. Vysotina
SSC FGUE "Keldysh Centre", Onezhskaya st., 8, Moscow, 108840, Russia
E-mail: nanoctyre@kerc.msc.ru

Vladimir D. Blank, Alexander A. Golubev
Technological Institute for Superhard and Novel Carbon Materials (TISNCM), Tsentral'naya st., 7a, Moscow
region, Troitsk, 108840, Russia
E-mail: blank@tisnum.ru, golubev@tisnum.ru

The characteristic features, properties and phase composition of the surface of nano and microcrystals of diamond of detonation synthesis subjected to graphitization are studied. The patterns of this process and the accumulation of graphitization products have been studied by applying Raman scattering, electron microscopy on an electron microscope, and X-ray phase analysis of micropowder samples. As objects of research, samples of chemically purified detonation nano and microdiamonds obtained by detonation synthesis were used. The used samples of carbon particles were investigated in the temperature range of 20 - 1500 °C, in an inert gas atmosphere, at different heating rates of the object. The graphitization of nanodiamonds is characterized by rigorous stage transformations associated with the growth of Raman intensities of Raman peaks (1350 and 1610 cm⁻¹) characterizing graphitization associated with the appearance and accumulation of sp²-type carbon bonds. The recorded manifestations of Raman scattering are associated with the appearance and accumulation of crystalline and amorphous products of nanodiamond graphitization. The final products of the process studied had a Raman peak at 1575 cm⁻¹, which directly indicates the appearance of onion-like forms of carbon on the surface of the nanodiamond particles studied. The distinctive features of the dynamics of graphitization of the surface of carbon particles having different structural organization are established. Nanodiamond particles are more sensitive to graphitization processes than microdiamond particles, and their changes are deeper. The graphitization of nano and microdiamond particles is accompanied by the transition of the surface carbon from sp³ to the sp² phase, as well as the appearance of various forms of the amorphous phase. This process is characterized by the appearance and accumulation of onion-like graphite products (onions). The peculiarities of graphitization of microdiamonds are associated with the appearance of onion-like extended structures, which are much larger in size than microstructures, in comparison with onions arising from detonation nanodiamonds.

Key words: detonation synthesis, detonation nanodiamonds, microdiamonds, carbon phase composition, graphitization, onions, X-ray phase analysis, electron microscopy, Raman scattering

Для цитирования:

Шевченко Н.В., Горбачев В.А., Чобанян В.А., Сигалаев С.К., Ризаханов Р.Н., Высотина Е.А., Бланк В.Д., Голубев А.А. Динамика графитизации поверхности детонационных нано и микроалмазов. *Изв. вузов. Химия и хим. технология*. 2018. Т. 61. Вып. 11. С. 25–30

For citation:

Shevchenko N.V., Gorbachev V.A., Chobanyan V.A., Sigalayev S.K., Rizakhanov R.N., Vysotina E.A., Blank V.D., Golubev A.A. Graphitization dynamics of surface of detonation nano and micro diamonds. *Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol.* 2018. V. 61. N 11. P. 25–30

ВВЕДЕНИЕ

Нано- и микроразмерные детонационные алмазы являются одним из интенсивно исследуемых современных материалов, обладающих комплексом уникальных физических и механических свойств [1-4], обеспечивающих создание новых композиционных структур с управляемыми функциональными возможностями. Перспективы применения данных структур для производства ультратонких, ультратвердых защитных покрытий, композитов и модифицирующих добавок к полимерам требуют детального исследования их поверхности, включая подверженность графитизации. Реализация уникальных свойств нано- и микроразмерных частиц, состоящих из углеродных sp^3 атомов, ограничивается их графитизацией, которая способствует переходу в другие аллотропные формы углерода с sp^2 и частично sp^3 гибридизацией связей, включая аморфный углерод [5-7]. Данные углеродные структуры могут быть эффективно исследованы с применением комбинационного рассеяния света (КРС), позволяющего измерять колебательные взаимодействия атомов в углеродной структуре, идентифицировать и количественно оценивать различные формы углерода [8-10]. Выбор данного метода для исследования процессов графитизации обусловлен еще и тем, что КРС при возбуждении в видимой области света намного более чувствителен к появляющимся sp^2 формам, чем к sp^3 углероду, что обеспечивает эффективное наблюдение за происходящими изменениями. Дополнительная привлекательность использования данного метода исследования вызвана возможностью использования ультрафиолетовой области возбуждения КРС, что повышает чувствительности метода к углероду с sp^3 гибридизацией связей и исключает неспецифическое влияние на КРС люминесценции исследуемого объекта.

В настоящей работе исследованы свойства и особенности фазового состава поверхности микро- и наноалмазных частиц в инертном газе, при графитизации в диапазоне температур до 1500 °С.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В качестве объектов исследования были использованы образцы химически очищенных детонационных нано (НА-БТ) и микроалмазов (МА-А) производства АО «Петровский НЦ «ФУ-ГАС», полученные методом детонационного синтеза [11, 12]. Использованные образцы нано- и микроразмерных углеродных частиц (1-50 мкм) исследованы в диапазоне температур 20-1500 °С, в атмосфере инертного газа, при различных скоростях нагревания объекта.

Характер воздействия температурного фактора на поверхность частиц оценивался регистрацией комбинационного рассеяния света (КРС) с возбуждением 244 нм и 488 нм спектрометром комбинационного рассеяния света Horiba T64000 под управлением программного пакета NGS Lab, который позволяет проводить все необходимые измерения и обработку полученных результатов [13]. Электронные микрофотографии микропорошка получены на электронном микроскопе JEOL JSM-7600F с приставкой для определения примесей [14]. Рентгенофазовый анализ образцов выполнен на автоматизированном дифрактометре ARL XTRA при использовании CuK_{α} -излучения и полупроводникового Si(Li) детектора [15].

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Полученные результаты установили отличительные особенности динамики графитизации поверхности углеродных частиц, имеющих различную структурную организацию. Как было показано, наноалмазные частицы имеют высокую чувствительность к процессам графитизации, а происходящие изменения носят более глубокий характер по сравнению с микроалмазными структурами (рис. 1а). Температурные воздействия в области 800-1200 °С приводят к полному фазовому переходу из sp^3 в sp^2 состояние углеродных связей на поверхности наноалмазов. Данный процесс подтверждается драматическими поверхностными изменениями наноалмазов и строгими этапными превращениями, характеризующимися ростом КРС интенсивности пиков D (1350 см^{-1}) и G (1610 см^{-1}) характеризующими sp^2 тип связей (рис. 1а). Регистрируемые проявления КРС с возбуждением излучения в УФЛ области связаны с появлением и накоплением кристаллических и аморфных продуктов наноалмазной графитизации [16, 17]. Конечные продукты изучаемого процесса имели максимум КРС при 1575 см^{-1} , что прямо указывает на появление онионоподобных форм углерода на поверхности исследуемых частиц [18, 19]. Наличие онионных структур также подтверждается электронномикроскопическими исследованиями, которые выявили образование онионных структур с линейными размерами более 10 нм, заметно превышающими размеры исходных наноалмазных частиц (рис. 1б). Образование онионоподобных углеродных структур связано с превращением углеродных sp^3 гибридизированных связей в sp^2 и формированием графеновых слоев.

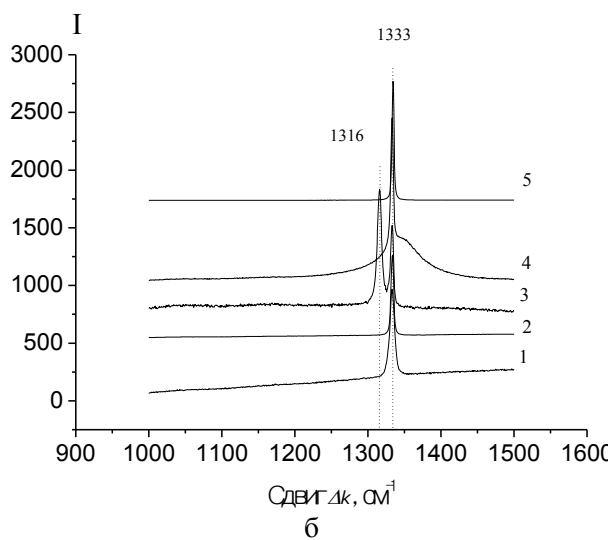
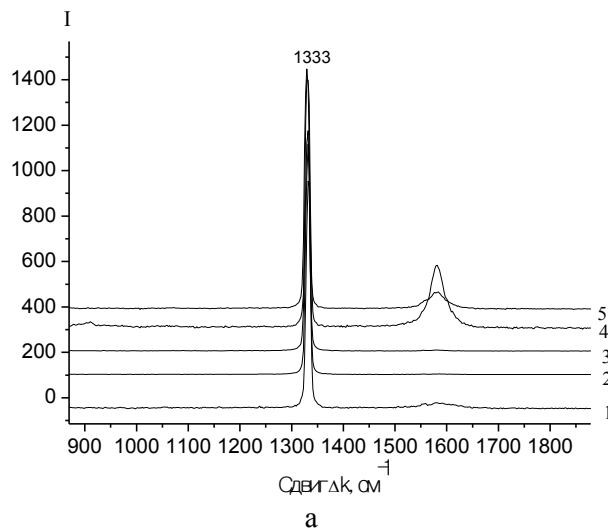
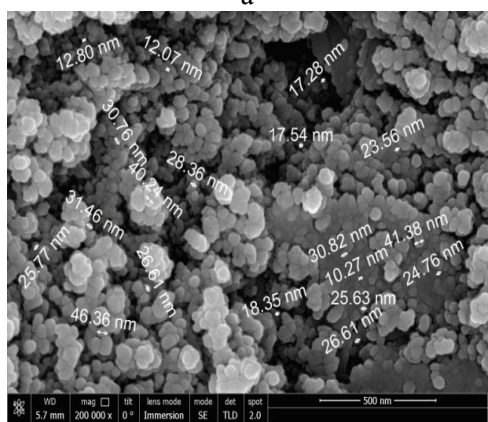
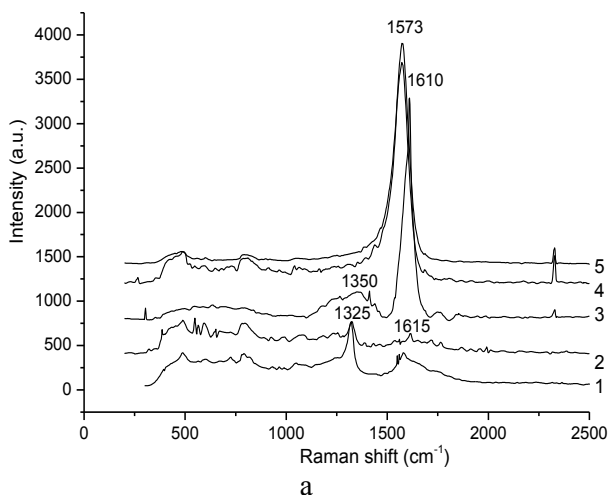


Рис. 1. Изменение КРС ($\lambda_{ex}=244$ nm) характеристик детонационных наноалмазов (а) в зависимости от режима нагревания образцов в аргоновой среде. 1 - контроль, 2 – нагревание со скоростью 10 °С/мин до 800 °С, 3 – нагревание со скоростью 10 °С/мин до 1200 °С, 4 –нагревание со скоростью 2 °С/мин до 1500 °С, 5 –нагревание со скоростью 10 °С/мин до 1500 °С.

(б) - электронная микроскопия образца детонационного наноалмаза после нагревания со скоростью 10 °С/мин до 1500 °С Fig. 1. The change in the Raman scattering ($\lambda_{ex} = 244$ nm) of the detonation nanodiamond (a) characteristics as a function of the heating mode of samples in argon medium. 1 - control, 2 - heating at a speed of 10 °C/min to 800 °C, 3 - heating at a speed of 10 °C/min to 1200 °C, 4 - heating at a speed of 2 °C/min to 1500 °C, 5 - heating at a speed of 10 °C/min to 1500 °C. (б) - electron microscopy of a detonation nanodiamond sample after heating at a rate of 10 °C / min to 1500 °C

Рис. 2. Изменение КРС ($\lambda_{ex}=244$ nm) (а) и КРС ($\lambda_{ex}=488$ nm) (б) детонационных микроалмазов в зависимости от режима нагревания образцов в аргоновой среде. 1 - контроль, 2 – нагревание со скоростью 10 °С/мин до 800 °С, 3 – нагревание со скоростью 10 °С/мин до 1200 °С, 4 – нагревание со скоростью 2 °С/мин до 1500 °С, 5 –нагревание со скоростью 10 °С/мин до 1500 °С

Fig. 2. The change in Raman scattering ($\lambda_{ex} = 244$ nm) (a) and Raman scattering ($\lambda_{ex} = 488$ nm) (б) of detonation microdiamonds, depending on the heating mode of samples in argon medium. 1 - control, 2 - heating at a speed of 10 °C/min to 800 °C, 3 – heating at a speed of 10 °C/min to 1200 °C, 4 - heating at a speed of 2 °C/min to 1500 °C, 5 - heating at a speed of 10 °C/min to 1500 °C

Воздействие повышения температуры на микроалмазы существенно не влияет на интенсивность КРС ($\lambda_{ex} = 244$ nm) при 1333 cm^{-1} и проявляется только при температуре 1500 °С (рис. 2а), независимо от скорости нагревания объекта. Эффект выражается в росте интенсивности КРС при 1575 cm^{-1} , что, по-видимому, связано с появлением ионов с sp^2 углеродными гибридными связями на поверхности микроалмазных частиц.

Исследование чувствительности микроалмазных образцов к температурному воздействию (рис. 2б), с регистрацией КРС при возбуждении излучения в видимой области ($\lambda_{ex} = 488$ nm) выявило в области температур 1200 °С появление двух пиков 1322 cm^{-1} и 1333 cm^{-1} , характеризующихся, возможно, одновременным наличием нано- и микроалмазов в образце.

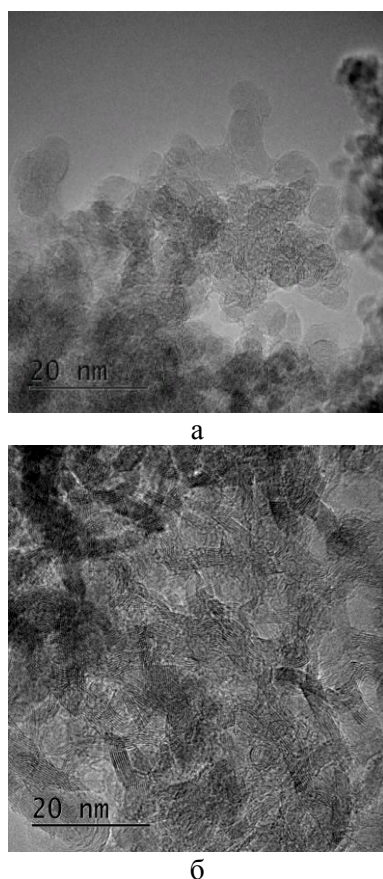


Рис. 3. Микроструктура и образование онионоподобных продуктов графитизации а – нанодIAMONДных и б - микроалмазных частиц после температурной обработки при 1200 °С и 1500 °С, соответственно

Fig. 3. Microstructure and formation of onion-like graphitization products of a-nanodiamond and б-microdiamond particles after temperature treatment at 1200 °C and 1500 °C, respectively

При дальнейшем повышении температуры происходило исчезновение нанодIAMONДного пика 1322 см^{-1} при неизменном состоянии микроалмазного пика – 1333 см^{-1} , что, возможно, связано с

полным термическим превращением sp^3 нанодIAMONДма в sp^2 формы углерода, представленные продуктами графитизации, в том числе онионами.

Электронномикроскопические исследования процесса графитизации нанодIAMONДных образцов выявили в области 1200 °С практически полный переход данной фазы в sp^2 онионоподобные формы углерода (рис. 3а).

Графитизация микроалмазов наблюдается при более высоких температурах и сопровождается возникновением онионоподобных протяженных структур [19-20] с отличительной микроструктурной организацией при значительно больших размерах частиц (до ста нм), по сравнению с онионами, возникающими из детонационных нанодIAMONДов (рис. 3б). Данные образования представлены пяти – семи слойными протяженными графеновыми структурами, иногда замкнутыми в кольца.

ВЫВОДЫ

На основе сравнительного анализа результатов графитизации нано- и микроалмазов установлены температурно-зависимые изменения свойств поверхности данных частиц и выявлена более высокая чувствительность к нагреванию нанодIAMONДов. Использование КРС и просвечивающей электронной микроскопии позволило определить ряд промежуточных и конечных продуктов графитизации, структурные изменения и фазовые переходы исследованных образований. Установленные свойства нано- и микроалмазов требуют детального исследования модификации поверхности для выявления перспективных способов применения.

Статья издана при финансовой поддержке РФФИ, проект № 18-03-20012.

ЛИТЕРАТУРА

1. Даниленко В.В. Взрыв: физика, техника, технология. М.: Энергоатомиздат. 2010. 784 с.
2. Shenderova O.A., Zhirnov V.V., Brenner D.W. Carbon nanostructures. *Critic. Rev. Solid State Mater. Sci.* 2002. V. 27. N 3/4. P. 227–356.
3. Шевченко Н.В. Перспективы промышленного получения детонационного нанодIAMONДа. Сб. тез. докл. Междун. НП конф. «Промышленная утилизация вооружения, специальной техники и боеприпасов». М.: «ИТЕР-ПОЛИТЕХ-2012». С. 335-343.
4. Витязь П.А., Жорник В.И., Ильюшенко А.Ф., Сенють В.Т., Комаров А.И., Корженевский А.П., Ивахник А.В. НанодIAMONДы детонационного синтеза: получение и применение. Минск: Бел. Наука. 2013. 381 с.
5. Ferrari A. C., Robertson J. Interpretation of Raman spectra of disordered and amorphous carbon. *Physical Rev. B.* 2000. V. 61. N 20. P. 14095–14107.

REFERENCES

1. Danilenko V.V. Explosion: physics, engineering, technology. M.: Energoatomizdat. 2010. 784 p. (in Russian).
2. Shenderova O.A., Zhirnov V.V., Brenner D.W. Carbon nanostructures. *Critic. Rev. Solid State Mater. Sci.* 2002. V. 27. N 3/4. P. 227–356.
3. Shevchenko N.V. Prospects of industrial production of detonation nanocarbon. Theses of reports of Int. NP conf. «Industrial utilization of weapons, special equipment and ammunition». M.: «INTERPOLITEX-2012». P. 335-343 (in Russian).
4. Vityaz P.A., Zhornik V.I., P'yushchenko A.F., Senyut V.T., Komarov A.I., Korzhenevsky A.P., Ivakhnik A.V. Nanodiamonds of detonation synthesis: preparation and application. Minsk: Bel. Nauka. 2013. 381 p. (in Russian).
5. Ferrari A. C., Robertson J. Interpretation of Raman spectra of disordered and amorphous carbon. *Physical Rev. B.* 2000. V. 61. N 20. P. 14095–14107.

6. **Hu N.S., Chen J., Deng S.Z.** Effect of heat treatment on the properties of nano-diamond under oxygen and argon ambient. *Diamond and related Materials*. 2002. V. 11. P. 249-256.
7. **Ferrari A. C., Robertson J.** Raman spectroscopy of amorphous, nanostructured, diamond-like carbon, and nanodiamond. *Phil. Trans. R. Soc. Lond. A*. 2004. 362. P. 2477–2512.
8. **Тихомиров С., Кимстач Т.** Спектроскопия комбинационного рассеяния. *Аналитика*. 2011. № 1. С. 28–32.
9. **Goudec G., Combau P.** Raman Spectroscopy of nanomaterials: How spectra relate to disorder, particle size and mechanical properties. *Progr. Crystal Growth Character. Mater.* 2007. V. 53. N 3. P. 1-56.
10. **Ferrari A.C.** Raman Spectrum. *Mat. Res. Soc. Symp. Proc.* 2002. V. 675. P. 51-72.
11. **Даниленко В.В.** Синтез и спекание алмаза взрывом. М.: Энергоатомиздат. 2003. 272 с.
12. **Blank V.D., Golubev A.A., Gorbachev V.A., Deribas A.A., Dubitskiy G.A., Serebryanaya N.R., Shevchenko N.V.** Детонационный синтез микроалмазов. *Изв. вузов. Химия и хим. технология*. 2012. Т. 55. Вып. 6. С. 37-41.
13. **Шевченко Н.В., Гorbachev V.A., Chobanyan V.A., Sigalaev S.K., Rizahanov R.N., Golubev A.A., Kirichenko A.H., Efremov V.P.** Свойства и фазовый состав поверхности детонационных алмазов. *Изв. вузов. Химия и хим. технология*. 2016. Т. 59. Вып. 8. С. 40-44.
14. **Egorov A.V.** Просвечивающая электронная микроскопия в комплексном исследовании наноструктурированных углеродных материалов. Дис. ... к.х.н. М.: МГУ. 2014. 195 с.
15. **Mykhaylyk O.O., Solonin Y.M., Batchelder D.N., Brydson R.** Transformation of Nanodiamond into Carbon Onions: a Comparative Study by High-Resolution Transmission Electron Microscopy, Electron Energy-Loss Spectroscopy, X-ray Diffraction, Small-Angle X-Ray Scattering and Ultraviolet Raman Spectroscopy. *J. Appl. Phys.* 2005. V. 97. P. 302-318.
16. **Efremov V.P., Zakatilova E.I., Maklashova I.V., Shevchenko N.V.** Thermal stability of detonation-produced micro and nanodiamonds. *J. Phys.: Conf. Ser.* 2018. 946. P. 012107.
17. **Obraztsova E.D., Fum M., Hayshi S., Kuznetsov V.L., Butenkoy Yu.V., Chuvilin A.L.** Raman Identification of Onion-Like Carbon. *Carbon*. 1998. V. 36. N 5-6. P. 821-826.
18. **Ferrari A.C.** Determination of bonding in diamond-like carbon by Raman spectroscopy. *Diamond and Relat. Mater.* 2002. V. 11. P. 1053–1061.
19. **Qian J., Patea C., Huang J., Zerda T., Zhao Y.** Graphitization of diamond powders of different sizes at high pressure-high temperature. *Carbon*. 2004. V. 42. P. 2691-2697.
20. **Barnard A.S, Russo S.P, Snook I.K.** Size dependent phase stability of carbon nanoparticles: Nanodiamond versus fullerenes. *J. Chem. Phys.* 2003. V. 118. N 11. P. 5095-5097.

Поступила в редакцию 15.06.2018
 Принята к опубликованию 15.10.2018

Received 15.06.2018
 Accepted 15.10.2018

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

Максим Александрович Хасков*, Алексей Михайлович Шестаков, Станислав Дмитриевич Синяков, Олег Юрьевич Сорокин, Артем Игоревич Гуляев, Ирина Викторовна Зеленина

Всероссийский научно-исследовательский институт авиационных материалов (ВИАМ), ул. Радио, 17, Москва, Российская Федерация, 105005

E-mail: khaskov@mail.ru*, alexej-85@mail.ru, s-sinyakov1989@mail.ru, os1981@list.ru, artem_fl@mail.ru, izelenina@yandex.ru

Методами термического анализа и термокинетики исследовано формирование углеродной матрицы прекурсора для реактивной инфильтрации расплавом. Показано, что органическая порообразующая добавка (этиленгликоль) замедляет экзотермическую реакцию отверждения фенолформальдегидной смолы, тогда как добавление катализатора (толуолсульфохлорида) позволяет провести процессы гелеобразования полимерной матрицы до начала выделения низкомолекулярных продуктов. Установлено, что гелеобразование происходит без существенной потери массы исходной композиции, при этом исчезает экзотермический эффект отверждения, наблюдаемый в диапазоне температур от 50 до 100 °С. Время гелеобразования в системе, которое при 60 °С составило 47 мин, было выбрано как необходимое время структурообразования, обусловленное микрофазовым разделением, индуцируемым полимеризацией. Доотверждение терморепактивной матрицы при температуре 180 °С в течение 3 ч сопровождается удалением около 67 мас.% порообразующей добавки и уменьшением плотности на 32 %. Пиролиз отверждённой композиции сопровождается как потерей массы, так и химической усадкой, причём максимальная скорость потери массы наблюдается при температурах на 20-40 °С выше, чем для максимальной скорости усадки. Наблюдаемые закономерности приводят к пошаговому изменению плотности с её локальным увеличением вследствие превалирования процессов, сопровождающихся усадкой, и уменьшением вследствие превалирования потери массы. Процессы пиролиза матрицы с порообразователем приводят к получению материала с плотностью на 2-5 % выше, чем плотность исходной композиции. Использование метода термокинетики позволило предложить режим отверждения, минимизирующий локальное уменьшение плотности, что может быть использовано для получения образцов с требуемым распределением объема пор по радиусам. На основании полученных данных сделано предположение о том, что для получения из исследуемой композиции матрицы с развитой системой пор необходимо использовать армирующий каркас, не подверженный усадке в исследованном температурном диапазоне, но обладающий адгезией к продуктам пиролиза.

Ключевые слова: реактивная инфильтрация расплавом, углеродная матрица – прекурсор, фенолформальдегидные смолы, развитая пористая структура, микрофазовое разделение индуцируемое полимеризацией, термический анализ, термокинетика

THERMO-KINETIC STUDIES FOR FORMATION OF CARBON MATRIX - PRECURSOR FOR REACTIVE MELT INFILTRATION

M.A. Khaskov, A.M. Shestakov, S.D. Sinyakov, O.Yu. Sorokin, A.I. Gulyaev, I.V. Zelenina

Maxim A. Khaskov*, Alexey M. Shestakov, Stanislav D. Sinyakov, Oleg Yu. Sorokin, Artem I. Gulyaev, Irina V. Zelenina

All-Russian Scientific Research Institute of Aviation Materials, Radio st., 17, Moscow, 105005, Russia

E-mail: khaskov@mail.ru*, alexej-85@mail.ru, s-sinyakov1989@mail.ru, os1981@list.ru, artem_f1@mail.ru, izelenina@yandex.ru

The formation of carbon matrix precursors for reactive melt infiltration was studied by thermal analysis and thermokinetics. It was shown, that pore-forming agent (ethylene glycol) slows down the exothermal reaction of phenol formaldehyde resin curing, while the addition of catalyst (4-toluenesulfonyl chloride) makes it possible to gelate the matrix before low-molecular product evaporation. It was shown, that gelation takes place without sufficient mass loss and results in disappearance of exothermal effect of curing at 50-100 °C. The gelation time of the system, which is equal to 47 min at 60 °C, was chosen as a time necessary for structure formation due to polymerization induced phase separation. Post-curing of thermosetting matrix at 180 °C for 3 h is accompanied with removal of 67 wt.% pore-forming agent and the decreasing of material density by 32 %. The pyrolysis of cured compositions is accompanied with mass loss and chemical shrinkage. The maxima of mass loss rate take place at temperatures, which are 20-40 °C higher, than for the maxima of shrinkage rate. The regularities observed lead to the step changes of density with local increasing due to shrinkage prevailing and local decreasing due to mass loss prevailing. The final density of the pyrolysed material is 2-5 % higher than the density of initial uncured composition. The thermokinetics methods were used to propose time-temperature regime, which minimizes the local decreasing a density due to mass loss and can be used to formation of samples with uniform pore distribution. It was suggested that to obtain the matrix with developed pore structure form of the composition investigated, the reinforcing skeleton, which does not shrink at the temperatures studied, but has sufficient adhesion with pyrolysis products, should be used.

Key words: reactive melt infiltration, carbon matrix – precursor, phenol formaldehyde resin, developed pore structure, polymerization induced phase separation, thermal analysis, thermokinetics

Для цитирования:

Хасков М.А., Шестаков А.М., Синяков С.Д., Сорокин О.Ю., Гуляев А.И., Зеленина И.В. Термокинетические исследования формирования углеродной матрицы - прекурсора для реактивной инфильтрации расплавом. *Изв. вузов. Химия и хим. технология*. 2018. Т. 61. Вып. 11. С. 31–37

For citation:

Khaskov M.A., Shestakov A.M., Sinyakov S.D., Sorokin O.Yu., Gulyaev A.I., Zelenina I.V. Thermo-kinetic researches for formation of carbon matrix - precursor for reactive infiltration with melt. *Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol.* 2018. V. 61. N 11. P. 31–37

ВВЕДЕНИЕ

В настоящее время сверхвысокотемпературные керамоматричные композиционные материалы (СККМ) находят широкое применение в авиакосмической промышленности, что обусловлено их уникальной комбинацией теплофизических, физико-механических и физико-химических свойств с низкой плотностью и стойкостью к сверхвысоким температурам [1-5]. Одним из перспективных методов получения СККМ является

реактивная инфильтрация расплава [6], поскольку данный метод позволяет получать матрицы с плотностью, близкой к теоретической (рентгеновской – для кристаллических, и с практически нулевой пористостью – для аморфных), что в свою очередь позволяет получать материалы с высокой теплопроводностью и высокой термоокислительной устойчивостью.

Пористый углеродный каркас для реактивной инфильтрации карбидообразующими расплавами получают пиролизом смол с высоким

коксовым остатком, таких как акриловые или фенолформальдегидные смолы [7]. При отверждении и пиролизе таких смол выделяется большое количество газообразных продуктов [8], поэтому для получения углеродной матрицы с равномерной пористой структурой необходимо контролировать химические реакции, лежащие в основе данных процессов. Для получения углеродной матрицы из фенолформальдегидных смол с повышенной пористостью могут добавляться специальные органические порообразующие добавки [9, 10]. Контролируемая пористость является ключевым фактором полноты процесса реактивной инфильтрации расплавом [11]. В этой связи изучение процессов нанесения, отверждения и пиролиза смолы, образующей углеродный каркас-прекурсор, является важной и актуальной задачей. В основе одного из методов получения пористой углеродной структуры на основе фенолформальдегидных смол лежит реакция микрофазового разделения, индуцируемого полимеризацией (МРИП) [12]. В процессе МРИП порообразующие органические добавки выделяются в отдельную фазу, которая после процессов пиролиза полностью удаляется из матрицы, оставляя микропоры. Одной из термореактивных систем, используемой для получения пористой углеродной матрицы на основе явления МРИП, является фенолформальдегидная смола, этиленгликоль и катализатор поликонденсации [13]. Несмотря на значительное количество публикаций по исследованию конечных свойств материалов [14], получаемых на основе данной системы, работы по исследованию термохимических превращений в процессе её отверждения и пиролиза отсутствуют.

В работе методами термического анализа и термокинетики [15] исследовано формирование пористой структуры из термореактивной композиции на основе резольной фенолформальдегидной смолы, этиленгликоля и кислотного катализатора поликонденсации (толуолсульфохлорида).

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

В качестве фенолформальдегидной (ФФ) матрицы для формирования углеродного прекурсора использовали резольную смолу ФС-117, в качестве порообразующей добавки использовали этиленгликоль марки «ХЧ», а в качестве катализатора отверждения использовали толуолсульфохлорид (ТСХ). Одну массовую часть ФС-117 смешивали с одной частью этиленгликоля и добавляли 2,5 мас.% ТСХ. Полученную смесь тщательно перемешивали при комнатной температуре до полного взаимного растворения компонентов.

Термоаналитические исследования реакций проводили на приборе синхронного термического анализа STA Netzsch 449 F3 Jupiter и ТМА Netzsch 402 F1 Hyperion при скоростях нагревания

5 К/мин, 10 К/мин и 20 К/мин в динамической атмосфере инертного газа (70 мл/мин). Время гелеобразования определяли на гель-таймере GelNorm с использованием навески образца около 12 г. Термокинетические исследования проводили с использованием программного обеспечения Netzsch Thermokinetics.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЯ

На рис. 1 представлены ДСК кривые отверждения композиций ФФ, ФФ+ЭГ, исходной ФФ+ЭГ+ТСХ и композиции ФФ+ЭГ+ТСХ после гелеобразования, где ФФ соответствует исходной фенолформальдегидной смоле ФС-117, ЭГ – этиленгликолю и ТСХ – толуолсульфохлориду.

Как видно из рис. 1, на экзотермический эффект отверждения чистой смолы накладывается эндотермический эффект испарения низкомолекулярных продуктов поликонденсации. При добавлении этиленгликоля экзотермический эффект отверждения смещается в высокотемпературную область, тогда как эндотермический эффект предположительно соответствует испарению смеси этиленгликоль-вода. Добавление катализатора смещает экзотермический пик отверждения в низкотемпературную область, что позволяет провести реакцию частичного отверждения до начала температуры интенсивной потери массы при 100 °С, вследствие испарения воды.

Как видно из рис. 1, отверждение с тепловыделением в композиции ФФ-ЭГ-ТСХ начинается с 55 °С, поэтому для процессов микрофазового разделения была выбрана изотермическая выдержка при температуре 60 °С. В процессе микрофазового разделения термореактивная матрица отверждается, «выдавливая» в отдельную фазу порообразующие добавки, которые затем можно удалить полностью испарением или частично пиролизом. Как известно [16], основные процессы микрофазового разделения в системах с термореактивной матрицей протекают до ее гелеобразования или витрификации (застекловывании). Стоит отметить, что после гелеобразования могут наблюдаться вторичные процессы микрофазового разделения в золь-фракции термореактивной матрицы [17], однако их в работе для структурообразования не учитывали, и для формирования прекурсора пористой структуры использовали время гелеобразования. Показано, что при температуре 60 °С гелеобразование в исследуемой композиции происходит через 47 мин, при этом сохранение массы при незначительной усадке не приводит к изменению плотности. Доотверждение композиции после гелеобразования проводили при температуре 180 °С в течение 3 ч, что достаточно часто используется для доотверждения системы фенолформальдегидная смола-этиленгликоль-кислотный катализатор [12]. Доотверждение термореактивной

матрицы при температуре 180 °С в течение 3 ч сопровождается удалением около 67 мас.% поробразующей добавки. После доотверждения незначительная усадка при существенном уменьшении массы вследствие удаления как летучих продуктов поликонденсации, так и этиленгликоля, приводит к уменьшению плотности материала на 32 %.

Процессы пиролиза полученной отвержденной композиции были изучены методом термогравиметрии и термомеханического анализа. На рис. 2 представлены кривые изменения массы и линейной усадки отвержденной композиции при проведении пиролиза с постоянной скоростью в инертной атмосфере до 800 °С.

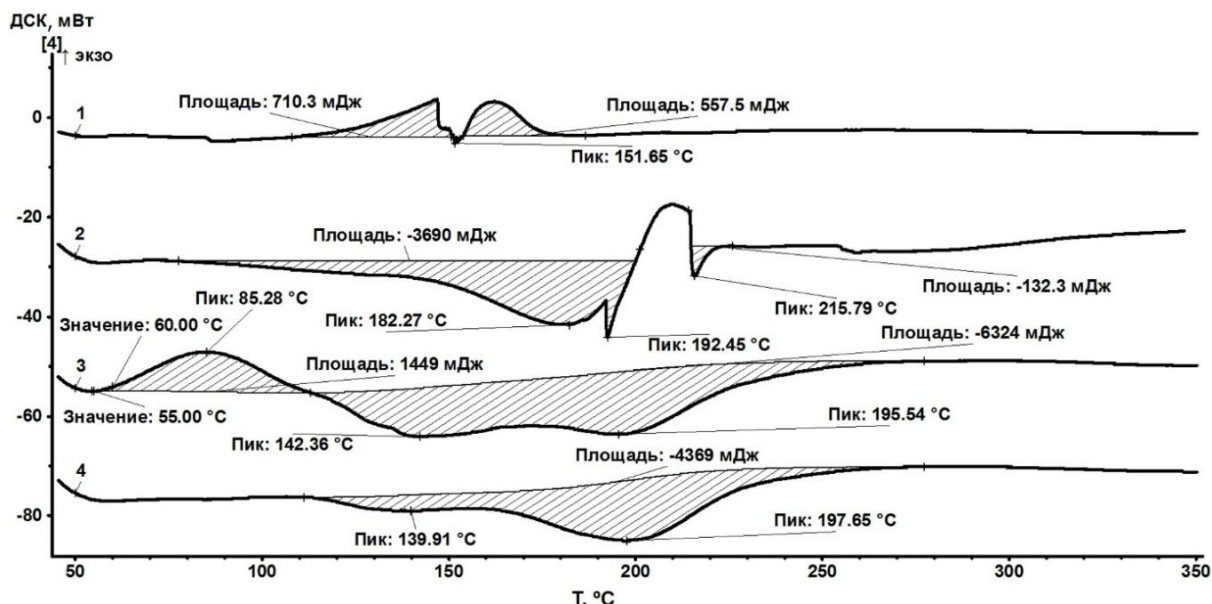


Рис. 1. Кривые ДСК нагревания образцов: ФФ (1), ФФ+ЭГ (2), ФФ+ЭГ+ТСХ (3) и ФФ+ЭГ+ТСХ после гелеобразования (4)
 Fig. 1. DSC curves of heating of the samples: PF (1), PF+EG (2), PF+EG+TSC (3) and PF+EG+TSC after gelation (4)

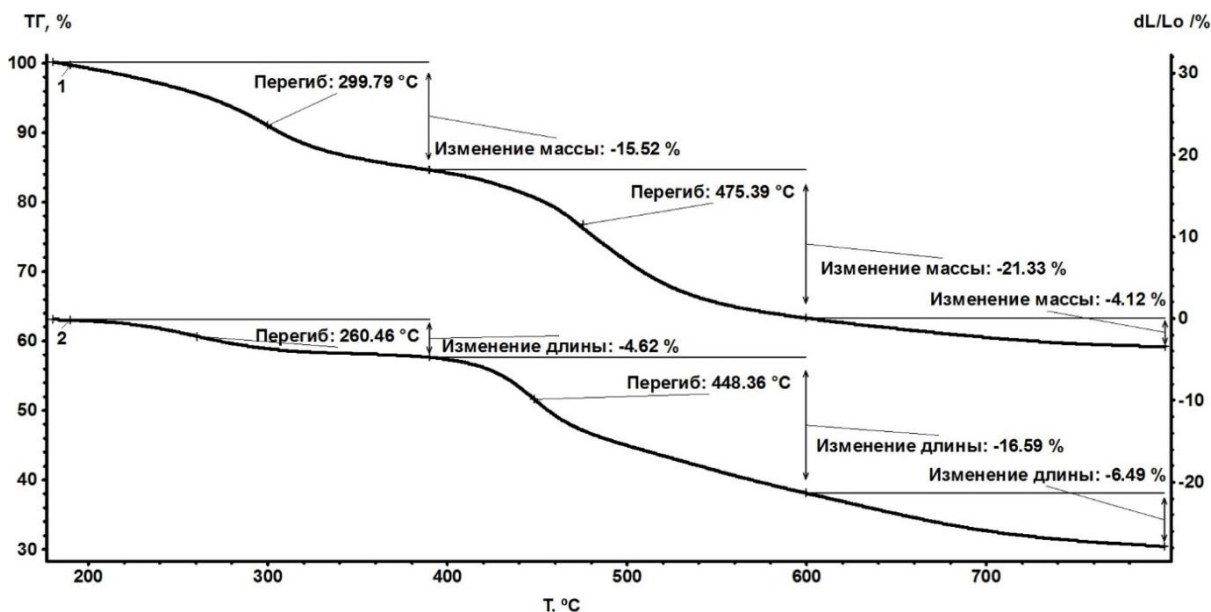


Рис. 2. Кривые потери массы (1) и линейной усадки (2) при нагревании отверждённого при 180°C образца ФФ+ЭГ+ТСХ
 Fig. 2. The curves of mass loss (1) and linear shrinkage (2) at heating of PF+EG+TSC sample cured at 180°C

Как видно из рис. 2, при скорости нагревания 10 К/мин происходит пошаговое уменьшение массы и усадка образца, причем максимальные скорости (точки перегиба) потери массы наблю-

даются при температурах на 20-40 °С более высоких, чем усадка.

Полученные результаты позволяют предположить, что выделению низкомолекулярных

продуктов предшествует возникновение структурных напряжений внутри образца вследствие химических реакций при пиролизе.

На основании полученных результатов были построены кривые зависимости изменения относительной плотности образца (по отношению к исходной неотвержденной композиции) при нагревании с постоянной скоростью в инертной атмосфере (рис. 3). Относительную плотность образца вычисляли как соотношение расчетной плотности, определяемой по изменению массы и объема, к плотности исходной композиции. Уменьшение массы при расчёте плотности определяли на основании результатов термогравиметрического анализа, тогда как уменьшение объёма рассчитывали из данных термомеханического анализа в приближении изотропной усадки образца.

Как видно из рис. 3, в процессе пиролиза плотность образца претерпевает пошаговые изменения с увеличением плотности вследствие превалирования усадки и уменьшением плотности вследствие превалирования потери массы. Полученные данные позволяют предположить, что для создания в исследуемой системе развитой пористой структуры необходимо использовать каркас, который при температурах пиролиза не склонен к усадке, но обладающий адгезией к продуктам пиролиза.

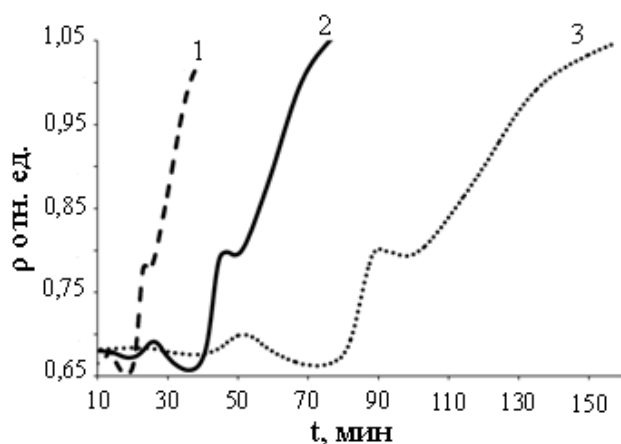


Рис. 3. Изменение относительной плотности отверждённого при 180°C образца ФФ+ЭГ+ТСХ, при нагревании в инертной атмосфере со скоростью: 5°C/мин (3), 10°C/мин (2) и 20°C/мин (1)

Fig. 3. The relative density changes in PF+EG+TSC sample cured at 180°C under heating at constant rate: 5°C/min (3), 10°C/min (2) и 20°C/min (1)

Стоит отметить, что при пиролизе, сопровождающемся интенсивным неконтролируемым газовыделением, возможно будет наблюдаться хаотичное распределение образуемых пор по раз-

меру. Например, условия пиролиза фенолформальдегидной матрицы, такие как температура, скорость нагрева, атмосфера и т.д., играют ключевую роль при формировании мембран с различной газопроницаемостью и селективностью [18]. Можно предположить, что выбор температурно-временных режимов пиролиза с равномерным изменением плотности и минимизацией условий ее локального понижения позволит получать матрицы с развитой пористой структурой в более узком диапазоне распределения пор по размерам.

Для выбора температурно-временного режима термореактивной композиции были использованы подходы термокинетических вычислений [19]. Для этого усадку образцов и их потерю массы в процессе пиролиза измеряли при различных скоростях нагревания. Полученные значения использовали для построения кривых изменения плотности при различных скоростях нагревания. Зависимости изменения плотности аппроксимировали моделью четырех последовательных реакций. На основании полученных результатов был предложен режим пиролиза, представленный на рис. 4.

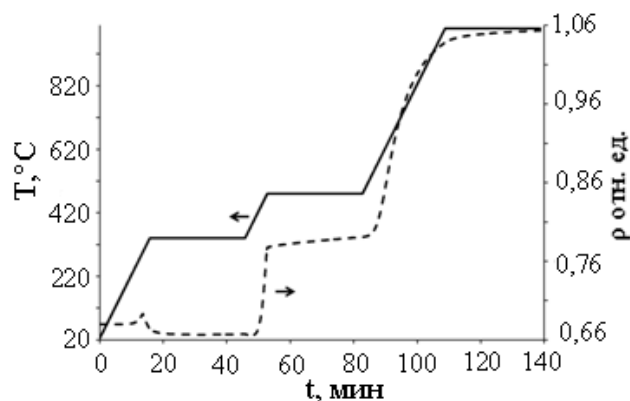


Рис. 4. Расчётный температурно-временной режим пиролиза композиции ФФ-ЭГ-ТСХ, отверждённой при 180°C
Fig. 4. The calculated time-temperature pyrolysis regime of PF+EG+TSC sample cured at 180°C

Стоит отметить, что в процессе пиролиза объемных образцов выбранный режим необходимо уточнять с использованием дополнительного математического моделирования в связи с явлениями массо- и теплопереноса. Например, низкая теплопроводность полимерной матрицы и интенсивное тепловыделение при отверждении могут приводить к саморазогреву термореактивных слоев толщиной в несколько сантиметров и даже миллиметров, и их термическому разложению [20].

ВЫВОДЫ

Методами термического анализа и термодинамики изучены процессы формирования углеродной матрицы прекурсора для реактивной инфильтрации расплавом. Исследовано влияние органического порообразователя (этиленгликоля) и катализатора поликонденсации (толуолсульфохлорида) на кинетику отверждения фенолформальдегидной смолы ФС-117. Показано, что этиленгликоль замедляет экзотермическую реакцию отверждения смолы ФС-117, тогда как добавление толуолсульфохлорида позволяет провести процессы гелеобразования полимерной матрицы до начала интенсивного газовыделения низкомолекулярных продуктов. Установлено, что гелеобразование, которое наступает через 47 мин при 60 °С, происходит без существенной потери массы исходной композиции, при этом исчезает экзотермический эффект отверждения, наблюдаемый в диапазоне температур от 50 до 100 °С. Полученное время гелеобразования в системе было выбрано как необходимое время структурообразования, обусловленное микрофазовым разделением, индуцируемым полимеризацией. Доотверждение композиции при температуре 180 °С в течение 3 ч сопровождается уменьшением плотности на 32 % с удалением около 67 мас.% порообразующей добавки. Пиролиз отвержденной композиции сопро-

водится химической усадкой и потерей массы, при этом максимальная скорость усадки наблюдается при температурах на 20-40 °С ниже, чем для максимальной скорости потери массы. Показано, что в процессе нагревания в инертной атмосфере плотность образца изменяется с локальным уменьшением вследствие превалирования потери массы, и локальным увеличением вследствие превалирования процессов, сопровождающихся усадкой. Процессы пиролиза матрицы с порообразователем приводят к получению материала с плотностью на 2-5 % выше, чем плотность исходной композиции. На основании термокинетических расчетов был предложен температурно-временной режим отверждения, минимизирующий превалирование процессов потери массы и локального уменьшения плотности, что может быть использовано для получения образцов с равномерным распределением пор. Предположено, что для получения из исследуемой композиции матрицы с развитой пористой структурой необходимо использовать армирующий каркас, не подверженный усадке в исследованном температурном диапазоне, но обладающий адгезией к продуктам пиролиза.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ в рамках проекта № 17-03-01163, и гранта РФФИ №18-03-20012.

ЛИТЕРАТУРА

1. **Kablov E.N., Grashchenkov D.V., Isaeva N.V., Solntsev S.St.** Perspective high-temperature ceramic composite materials. *Russ. J. Gen. Chem.* 2011. V. 81. N 5. P. 20-24. DOI: 10.1134/S107036321105029X.
2. **Валуева М.И., Зеленина И.В., Хасков М.А., Гуляев А.И.** Подготовка углеродного волокна к нанесению интерфазного покрытия для композиционных материалов с керамической матрицей. *Труды ВИАМ: электрон. науч.-технич. журн.* 2017. № 10. Ст. 09. <http://viam-works.ru> (дата обращения 09.11.2017). DOI: 10.18577/2307-6046-2017-0-10-9-9.
3. **Гращенко Д.В.** Стратегия развития неметаллических материалов, металлических композиционных материалов и теплозащиты. *Авиаци. матер. техн.* 2017. № 5. С. 264-271.
4. **Каблов Е.Н.** Материалы для авиакосмической техники. *Все матер. Энцикл.* 2007. № 5. С. 7-27.
5. **Каблов Е.Н., Гращенко Д.В., Исаева Н.В., Солнцев С.С., Севастьянов В.Г.** Высокотемпературные конструкционные композиционные материалы на основе стекла и керамики для перспективных изделий авиационной техники. *Стекло и керамика.* 2012. № 4. С. 7-11.
6. **Солнцев Ст.С., Денисова В.С., Розененкова В.А.** Реакционное отверждение - новое направление в технологии высокотемпературных композиционных покрытий и материалов. *Авиаци. матер. техн.* 2017. № 5. С. 329-343. DOI: 10.18577/2071-9140-2017-0-S-329-343.

REFERENCES

1. **Kablov E.N., Grashchenkov D.V., Isaeva N.V., Solntsev S.St.** Perspective high-temperature ceramic composite materials. *Russ. J. Gen. Chem.* 2011. V. 81. N 5. P. 20-24. DOI: 10.1134/S107036321105029X.
2. **Valueva M.I., Zelenina I.V., Khaskov M.A., Gulyaev A.I.** Preparation of carbon fibers to interphase coating deposition for ceramic matrix composites. *Trudy VIAMAM.* 2017. N 10. Art. 09 (in Russian). DOI: 10.18577/2307-6046-2017-0-10-9-9.
3. **Grashchenkov D.V.** The strategy of non-metallic materials, metal matrix composites and heat resistance materials development. *Aviat. Mater. Tekhn.* 2017. N S. P. 264-271 (in Russian).
4. **Kablov E.N.** Materials for aerospace engineering. *Vse mater. Ents.spr.* 2007. N 5. P. 7-27 (in Russian).
5. **Kablov E.N., Grashchenkov D.V., Isaeva N.V., Solntsev S.S., Sevastyanov V.G.** High-temperature structural composite materials based on glass and ceramics for perspective equipment of aviation engineering. *Steklo i keramika.* 2012. N 4. P. 7-11 (in Russian).
6. **Solntsev St.S., Denisova V.S., Rozenenkova V.A.** Reactive melt infiltration – new directions in high-temperature composite coatings and materials. *Aviat. Mater. Tekhn.* 2017. N S. P. 329-343 (in Russian). DOI: 10.18577/2071-9140-2017-0-S-329-343.
7. Department of defense handbook composite materials handbook. V. 5. Ceramic matrix composites. 2002. 246 p.

7. Department of defense handbook composite materials handbook. V. 5. Ceramic matrix composites. 2002. 246 p.
8. **Papadopoulou E., Chrissafis K.** Thermal study of phenol-formaldehyde resin modified with cashew nut shell liquid. *Thermochim. Acta.* 2011. V. 512. N 1–2. P. 105–109. DOI: 10.1016/j.tca.2010.09.008.
9. **Horikawa T., Ogawa K., Mizuno K., Hayashi J., Muroyama K.** Preparation and characterization of the carbonized material of phenol-formaldehyde resin with addition of various organic substances. *Carbon.* 2003. V. 41. N 3. P. 465–472. DOI: 10.1016/S0008-6223(02)00352-4.
10. **Бойчук А.С., Чертищев В.Ю., Диков И.А.** Изготовление тест-образцов из углепластика с различной пористостью для разработки методик оценки пористости неразрушающим методом. *Труды ВИАМ: электрон. науч.-технич. журн.* 2017. № 1. Ст. 11. <http://viam-works.ru> (дата обращения 08.06.2018). DOI: 10.18577/2307-6046-2017-0-1-11-11.
11. **Singh M., Behrendt D.R.** Reactive melt infiltration of silicon-molybdenum alloys into microporous carbon preforms. *Mater.Sci.Eng.: A.* 1995. V. 194. N 2. P. 193–200. DOI: 10.1016/0921-5093(94)09663-5.
12. **Xu S., Li J., Qiao G., Wang H., Tianjian, Lu T.** Pore structure control of mesoporous carbon monoliths derived from mixtures of phenolic resin and ethylene glycol. *Carbon.* 2009. V. 47. P. 2103–2111. DOI: 10.1016/j.carbon.2009.03.069.
13. **Yang X.J., Shang W., Li L.L., Zhao J.L., Wang X.X., Tang C.C.** Preparation of Mesoporous Carbon Using Phenol-Formaldehyde Resin as Carbon Precursor and Ethylene Glycol as Pore-Forming Agent. *As. J. Chem.* 2014. V. 26. N 21. P. 7204–7206. DOI: 10.14233/ajchem.2014.16566.
14. **Zhang G., Xiao Z., Qiao G.** Preparation and Mechanism of Interconnected Mesoporous Carbon Monoliths from Phenolic Resin/Ethylene Glycol Mixtures. *Key Eng. Mater.* 2012. V. 512–515. P. 403–406. DOI: 10.4028/www.scientific.net/KEM.512-515.403.
15. **Moukhina E.** Determination of kinetic mechanisms for reactions measured with thermoanalytical instruments. *J. Therm. Anal. Cal.* 2012. V. 109. P. 1203–1214. DOI: 10.1007/s10973-012-2406-3.
16. **Swier S., Van Mele B.** In situ monitoring of reaction-induced phase separation with modulated temperature DSC: comparison between high-Tg and low-Tg modifiers. *Polymer.* 2003. V. 44. P. 2689–2699. DOI: 10.1016/S0032-3861(03)00138-1.
17. **Chen J.-L., Chang F.-C.** Phase Separation Process in Poly(ϵ -caprolactone)-Epoxy Blends. *Macromolecules.* 1999. V. 32. P. 5348–5356. DOI: 10.1021/ma981819o.
18. **Khaskov M.A.** The using of thermal analysis methods for the construction of isothermal transformation diagrams of thermosets. *Pol. Sci. Ser. B.* 2017. V. 59. N 1. P. 51–61. DOI: 10.1134/S1560090417010080.
19. **Centeno T.A., Vilas J.L., Fuertes A.B.** Effects of phenolic resin pyrolysis conditions on carbon membrane performance for gas separation. *J. Memb. Sci.* 2004. V. 228. P. 45–54. DOI: 10.1016/j.memsci.2003.09.010.
20. **Khaskov M.A.** Extension of the time-temperature-transformation diagram taking into account thermal properties of components for optimizing the curing of polymer matrix composites. *Russ. J. Appl. Chem.* 2016. V. 89. N 4. P. 622–630. DOI: 10.1134/S1070427216040169.

Поступила в редакцию 15.06.2018
Принята к опубликованию 08.10.2018

Received 15.06.2018
Accepted 08.10.2018

**ПРИМЕНЕНИЕ МЕХАНОХИМИЧЕСКОЙ ОБРАБОТКИ ГРАФИТА
В ПЛАНЕТАРНЫХ ШАРОВЫХ МЕЛЬНИЦАХ ДЛЯ ПОЛУЧЕНИЯ
ЛЕГИРОВАННЫХ КРЕМНИЕМ УГЛЕКОМПОЗИТНЫХ ОКАТЫШЕЙ**

В.А. Чайка, В.В. Савин, Л.А. Савина, А.В. Осадчий, И.С. Жеребцов, П.Н. Медведская

Виктория Афанасьевна Чайка*, Валерий Васильевич Савин, Людмила Алексеевна Савина
Лаборатория рентгеновской оптики и физического материаловедения, НТЦ «Фабрика», «Балтийский федеральный университет им. Иммануила Канта», ул. Гайдара, 6, Калининград, Российская Федерация, 236001

E-mail: v_chayka8@rambler.ru*, VVSavin@kantiana.ru, LSavina@kantiana.ru

Александр Валентинович Осадчий

Лаборатория спектроскопии наноматериалов, Институт общей физики им. А.М. Прохорова РАН, ул. Вавилова, 38, Москва, Российская Федерация, 119991

E-mail: aosadchy@kapella.gpi.ru

Иван Сергеевич Жеребцов, Полина Николаевна Медведская

НТЦ «Фабрика», «Балтийский федеральный университет им. Иммануила Канта», ул. Гайдара, 6, Калининград, Российская Федерация, 236001

E-mail: zheredcov@mail.ru, pmedvedskaya@innopark.kantiana.ru

В работе рассмотрен вопрос получения легированных кремнием углекомпозитных окатышей (pellets) заданной пористости, плотности и твердости методом механохимической обработки в шаровой планетарной мельнице РМ100 порошка графита МПГ-7. Углекомпозитные окатыши по своим физико-химическим и структурным свойствам должны отвечать требованиям их дальнейшей обработки методом градиентного пиролитического уплотнения с целью получения изделий для рассеивающей (диффузоры) и преломляющей (линзы) рентгеновской оптики. Традиционно соответствующие изделия получают прессованием и отжигом наноматериала для придания изделию соответствующей формы, плотности и твердости. Нами предложена технология механохимического синтеза, позволяющая опустить процессы прессования и отжига и непосредственно получить преформы округлой формы, названные окатышами. Для достижения этой цели механохимический синтез проводили для сравнения в стальных и агатовых стаканах с соответствующими шарами. Механохимическую обработку проводили при разной частоте вращения 300 и 600 об/мин. Время обработки составило 15, 30, 45, 60, 75 и 90 мин. С целью достижения достаточной твердости окатышей содержание кремния в загрузке менялось от 2 до 50 %. Использовалось соотношение массы шаров к массе загрузки 3:1, 5:1, 9:1 и 22:1. Наилучшие результаты достигаются при использовании агатовой гарнитуры после 45 мин обработки загрузки с 2 % содержанием кремния при соотношении массы шаров к массе загрузки 9:1. Синтезируемые окатыши среднего линейного размера ~10 мм обладают достаточной технологической твердостью и прочностью и содержат повышенную долю открытой пористости.

Ключевые слова: механохимическая обработка, графит, окатыш

APPLICATION OF MECHANOCHEMICAL TREATMENT OF GRAPHITE IN PLANETARY BALL MILLS FOR OBTAINING CARBON COMPOSITE PELLETS DOPED WITH SILICON

V.A. Chaika, V.V. Savin, L.A. Savina, A.V. Osadchy, I.S. Zherebtsov, P.N. Medvedskaya

Viktoriia A. Chaika*, Valeriy V. Savin, Ludmila A. Savina

Laboratory of X-ray Optics and Physical Material Science, STC "Factory", Immanuel Kant Baltic Federal University, Gaiydar st., 6, Kaliningrad, 236001, Russia

E-mail: v_chayka8@rambler.ru*, VVSavin@kantiana.ru, LSavina@kantiana.ru

Alexander V. Osadchy

Laboratory of Nanomaterials Spectroscopy, Prokhorov General Physics Institute of RAS, Vavilov st., 38, Moscow, 119991, Russia

E-mail: aosadchy@kapella.gpi.ru

Ivan S. Zherebtsov, Polina N. Medvedskaya

Scientific and Technical Center "Factory", Immanuel Kant Baltic Federal University, Gaiydar st., 6, Kaliningrad, 236001, Russia

E-mail: zheredcov@mail.ru, pmedvedskaya@innopark.kantiana.ru

The paper considers the issue of obtaining silicon-doped carbon pellets of the needful porosity, density and hardness by the method of mechanochemical treatment in a PM100 spherical planetary mill the powder of graphite MPG-7. By their physico-chemical and structural properties, the carbonaceous pellets must satisfy the requirements of their further processing by the gradient pyrolytic densification method in order to obtain products for the diffusing (diffuser) and refractive (lens) x-ray optics. Traditionally, the corresponding products obtained by pressing and annealing the nanomaterial to obtain the product an appropriate shape, density and hardness. We have proposed the technology of mechanochemical synthesis, which allows us to omit the pressing and annealing processes and directly obtain round-shaped preforms called pellets. To achieve this goal, mechanochemical synthesis was carried out for comparison in steel and agate glasses with corresponding balls. Mechanochemical treatment was carried out at different rotational speeds of 300 and 600 rpm. The processing time was 15, 30, 45, 60, 75 and 90 min. In order to achieve a sufficient hardness of the pellets, the silicon content in the charge was varied from 2 to 50%. The ratio of the mass of the balls to the load mass was 3: 1, 5: 1, 9: 1, and 22: 1. The best results are achieved when using an agate beat set after 45 min of batch treatment with 2% silicon content at a ratio of the mass of balls to the batch weight of 9: 1. Synthesized pellets of average linear size ~10 mm have sufficient technological hardness and strength and contain an increased proportion of open porosity.

Key words: mechanochemical treatment, graphite, pellets

Для цитирования:

Чайка В.А., Савин В.В., Савина Л.А., Осадчий А.В., Жеребцов И.С., Медведская П.Н. Применение механохимической обработки графита в планетарных шаровых мельницах для получения легированных кремнием углекомпозиционных окатышей. *Изв. вузов. Химия и хим. технология*. 2018. Т. 61. Вып. 11. С. 38–42

For citation:

Chaika V.A., Savin V.V., Savina L.A., Osadchy A.V., Zherebtsov I.S., Medvedskaya P.N. Application of mechanochemical treatment of graphite in planetary ball mills for obtaining carbon composite pellets doped with silicon. *Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol.* 2018. V. 61. N 11. P. 38–42

ВВЕДЕНИЕ

Применение неравновесных условий для получения материалов с новыми свойствами остается перспективным и востребованным направлением в современной науке и технике. При выборе технологии неравновесного синтеза новых материалов приоритет по-прежнему отдается методам,

характеризующимся простотой технического и технологического решения при минимальной себестоимости продукции.

Методы механохимической обработки порошковых материалов традиционно не теряют своих позиций и расширяют свое применения на новые материалы за счет повышения их энергетических и кинетических возможностей, совершен-

ствования конструкций вибрационных, планетарных и роторных дезинтеграционных систем, в том числе в направлении повышения контролируемости, воспроизводимости результатов и стабильности самого процесса неравновесной обработки материала [1, 2].

Благодаря усовершенствованию технологического оборудования стало возможным реализовать синтез метастабильных фаз и структурно фазовых состояний, включая аморфное и некристаллическое состояния, которые иными способами получены быть не могут, а также синтез неравновесных состояний и метастабильных фаз в тугоплавких сплавах и не сплавляемых системах [3-6].

Особое место среди исследуемых материалов занимает углерод. Его приоритетность определяется максимально большой величиной химической связи в алмазе и большой разновидностью аллотропических форм, включая наноуглеродные образования и сажу [7-10]. В соответствии с этим, весьма широк спектр применения углеродных материалов, в том числе углекомполитов и наноуглекомполитов [11, 12]. В особый класс выделяются материалы на основе углерода для рентгеновской оптики [13-16].

Научной новизной данной работы является исследование влияния на формирование углекомполитных окатышей технологических параметров механохимической обработки и легирования графита кремнием.

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

В работе рассмотрен вопрос получения легированных углекомполитных окатышей (pellets) заданной пористости, плотности и твердости методом механохимической обработки (МХО) в шаровой планетарной мельнице РМ100 порошка графита заданной марки. Углекомполитные окатыши по своим физико-химическим и структурным свойствам должны отвечать требованиям дальнейшей обработки методом градиентного пироуплотнения [17] с целью получения изделий для рассеивающей (диффузоры) и преломляющей (линзы) рентгеновской оптики [18].

Общеизвестно, что одним из наиболее твердых материалов на основе углерода является карбид кремния (твердость по МООСу 9,1-9,5) [19]. Поэтому отработывалась технология механохимического синтеза легированных кремнием углекомполитных окатышей из графита МПГ-7 в высокопроизводительной шаровой планетарной мельнице РМ-100. Легирование кремнием достигалось добавлением порошка кремния заданной дисперсности в обрабатываемую порошковую смесь [20]. МХО проводили при 600 об/мин в остаточной атмосфере воздуха, а объектами варь-

ирования были время обработки, соотношения массы графита к массе кремния и соотношение массы шаров к массе загрузки ($m_{ш}:m_3$). Применялась технология механохимического синтеза в стальных и агатовых стаканах с соответствующими шарами.

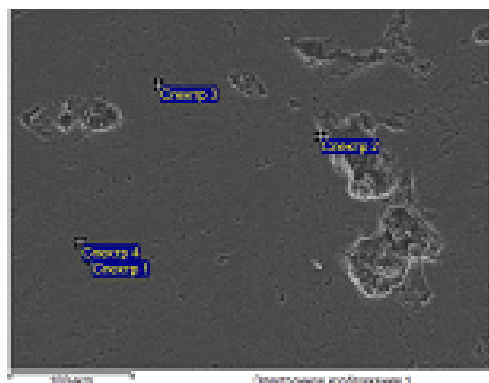
РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

В результате исследований выявлено, что использование стальной гарнитуры для графита не дает оптимальных результатов. При 30 мин обработки и соотношении $m_{ш}:m_3 = 22:1$ получают окатыши среднего линейного размера ~7-12 мм и низкой твердости. Увеличение времени обработки приводит к разрушению ранее сформировавшихся окатышей. Введение в обрабатываемую порошковую смесь кремния ускоряет процесс дезинтеграции (разрушения) частиц графита и приводит к образованию рыхлого нанодисперсного порошка со средним линейным размером частиц порядка 700 нм, который не прилипает к стенкам и шарам. Синтезируемый порошок характеризуется плохой прессуемостью: не компактируется в цилиндрической пресс-форме с диаметром 32 мм при усилиях до 15 т. Увеличение соотношения $m_{ш}:m_3$ ускоряет процесс дезинтеграции.

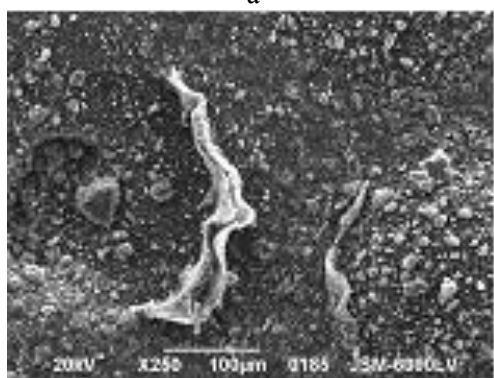
Использование агатовой гарнитуры для механохимической обработки порошка графита (в том числе с добавлением кремния) приводит к получению окатышей среднего линейного размера ~10 мм после 30 мин обработки при $m_{ш}:m_3 = 9:1$. Синтезируемые окатыши обладают достаточной технологической твердостью и прочностью и содержат повышенную долю открытой пористости. Увеличение времени обработки нелинейно влияет на количество образующихся окатышей: до 45 мин обработки наблюдается рост; далее, вплоть до 90 мин, уменьшение.

Введение кремния в обрабатываемую порошковую смесь при соотношении массы кремния к массе графита 1:3,5 приводит к уменьшению количества окатышей при обработке в течение 45 мин при $m_{ш}:m_3 = 9:1$ (по сравнению с обработкой нелегированного графита).

Согласно данным исследований на растровом электронном микроскопе JEOL (рисунок) содержание кремния в центре окатышей в (18-20) раз меньше, чем на их поверхности. Рентгенографические исследования показывают наличие в приповерхностном слое окатышей фаз SiO_2 (~10%) и SiC (~3,5%), которые и формируют технологическую твердость и прочность окатышей. Причем содержание кремния в окатышах (центр) в 6-7 раз меньше, чем в оставшемся обработанном порошке, а среднее содержание кремния во всем окатыше сопоставимо с его содержанием в порошке.



а



б

Рис. Изображения РЭМ разреза окатыша (а) и порошкового материала (б) для МХО с $t=45$ мин
Fig. SEM images of pellet cut (a) and powder-like material (б) for MCT with $t=45$ min

Как видно из рисунка, внутри окатышей находятся пустоты неправильной формы и размерами до 60 мкм. Для уменьшения размера пустот увеличивали время обработки и меняли соотношения массы кремния и графита. Увеличение времени обработки свыше 50 мин приводит к уменьшению размеров окатышей. Увеличение соотношение массы кремния к массе графита до 1:9

ЛИТЕРАТУРА

1. **Ефимов П.А., Лебедев П.П., Ольшевский М.В., Пустовгар А.П.** Патент на изобретение № 2385766, В02С. 2010.
2. **Miani F., Maurigh F., Delogu F.** Nanophase Powders: Mechano-synthesis. In: Dekker Encyclopedia of Nanoscience and Nanotechnology. Ed. by C.I. Contescu, K. Putyera. Boca Raton: CRC. 2009. V. 5. P. 2923–2937. DOI: 10.1081/E-ENN 120009258.
3. **Nogueira A.E.A., Mourão M.B., Takano C., dos Santos D.M.** Effect of slag composition on iron nuggets formation from carbon composite pellets. *Mater. Res.* 2010. V. 13(2). P. 191-195. DOI: 10.1590/S1516-14392010000200012.
4. **Кузнецов Ю.В., Гульбин В.Н., Колпаков Н.С., Поливкин В.В.** Радиационная защита радиоэлектронной аппаратуры космического назначения. *Усп. современ. радиоэлектроники.* 2015. № 5. С. 50-59.
5. **Никонова Р.М., Аксенова В.В., Поздеева Н.С.** Поведение фуллерен/фуллеритов C60/70 при механическом воздействии. Сб. тез. докл. VIII Всерос. shk-конф. молодых ученых «CoМУ-2010». Ижевск: ФТИ УрО РАН. 2010. С. 89.

дает трехкратное увеличение выхода окатышей размерами ~6 мм и двукратное увеличение их твердости.

Анализируя результаты, можно сделать следующие допущения и выводы. Поскольку в планетарной шаровой мельнице частицы материала в значительной мере испытывают взаимодействие с шарами и стаканом по типу трения (качения и/или скольжения), то в системе может иметь место явление электризации. Оно существенно сильнее будет выражено при использовании агатовой гарнитуры, которая обладает диэлектрическими свойствами. Внесение в систему кремния усиливает явление локальной (точечной) электризации. Электростатические взаимодействия влияют на процессы МХО. В частности, это способствует локальному скоплению притягивающихся частиц материала и последующей их конгломерации за счет ударных воздействий шаров, возникновения ударной и искровой разрядной сварки. Как следствие, формируются окатыши, которые могут стабилизироваться за счет фазообразования в условиях аномального массопереноса (в зоне ударной деформации и локальных электрических полей) легирующего элемента, в нашем случае кремния.

ВЫВОДЫ

Проведенные исследования доказывают возможность получения легированных кремнием углекомпонитных окатышей механохимической обработкой графита МПГ-7 в шаровой планетарной мельнице РМ100.

Работа выполнена при финансировании Министерством образования и науки Российской Федерации по ГЗ №16.4119.2017/ПЧ.

Статья издана при финансовой поддержке РФФИ, проект № 18-03-20012.

REFERENCES

1. **Yefimov P.A., Lebedev P.P., Ol'shevskiy M.V., Pustovgar A.P.** RF Patent N 2385766. 2010 (in Russian).
2. **Miani F., Maurigh F., Delogu F.** Nanophase Powders: Mechano-synthesis. In: Dekker Encyclopedia of Nanoscience and Nanotechnology. Ed. by C.I. Contescu, K. Putyera. Boca Raton: CRC. 2009. V. 5. P. 2923–2937. DOI: 10.1081/E-ENN 120009258.
3. **Nogueira A.E.A., Mourão M.B., Takano C., dos Santos D.M.** Effect of slag composition on iron nuggets formation from carbon composite pellets. *Mater. Res.* 2010. V. 13(2). P. 191-195. DOI: 10.1590/S1516-14392010000200012.
4. **Kuznetsov Yu.V., Gulbin V.N., Kolpakov N.S., Polivkin V.V.** Radiation protection of radio electronic equipment for space purposes. *Uspekhi Sovr. Radioelectron.* 2015. N 5. P. 50-59 (in Russian).
5. **Nikonova R.M., AksenoVA V.V., Pozdeeva N.S.** The behavior of fullerenes/ fullerites C60/70 under mechanical action. Collect. abstracts. VIII Vseros. Shk-Conf. young scientists "CoМУ-2010". Izhevsk: FTI UrB RAS. 2010. P. 89 (in Russian).

6. **Никонова Р.М., Поздеева Н.С., Ладьянов В.И.** Деформационное поведение меди при механоактивации с углеродом. *Химич. физика и мезоскопия*. 2011. Т. 13. № 1. С. 88-93.
7. **Беленков Е.А., Грешняков В.А.** Структура, свойства и возможные механизмы формирования алмазоподобных фаз. *Физика твердого тела*. 2016. Т. 58. Вып. 10. С. 2145–2154. DOI: 10.1134/S1063783416100073.
8. **Борунова А.Б.** Влияние дозы механической активации на дефектную структуру искусственного графита. *Коллоид. журнал*. 2015. Т. 77. С. 134-143.
9. **Нечитайлов А.А.** Структура и особенности термического окисления углеродных наноструктурированных материалов. *Журн. приклад. химии*. 2011. Т. 84. Вып. 10. С. 1618-1623.
10. **Баннов А.Г., Тимофеева А.А., Шинкарев В.В., Дюкова К.Д., Ухина А.В., Максимовский Е.А., Юсин С.И.** Синтез и исследование свойств оксида графита и терморасширенного графита. *Физикохим. пов-ти и защ. материалов*. 2014. Т. 50. № 2. С. 166-173. DOI: 10.7868/S0044185614020041.
11. **Железняк В.Г., Чурсова Л.В.** Модифицирование связующих и матриц на их основе с целью повышения вязкости разрушения. *Авиацион. мат-лы и технол.* 2014. № 1. С. 47-50. DOI: 10.18577/2071-9140-2014-0-1-47-50.
12. **Савченко Д.В., Ионов С.Г., Сизов А.И.** Свойства углерод-углеродных композитов на основе терморасширенного графита. *Неорг. мат-лы*. 2010. № 2. С. 171-178.
13. **Гульбин В.Н., Колпаков Н.С.** Облегченные радиационно-защитные композиты. *Наукоем. технол.* 2014. Т. 15. № 3. С. 4-16.
14. **Beisembetov I.K., Nusupov K.Kh., Beisenkhanov N.B., Zharikov S.K., Kenzhaliev B.K., Akhmetov T.K., Seitov B.Zh.** Synthesis of SiC thin films on Si substrates by ion-beam sputtering. *J. Surf. Investig. X-ray, Synch. Neut. Techniq.* 2015. V. 9. N 2. P. 392–399. DOI: 10.1134/S1027451015010267.
15. **Liu G., Yang K., Li J.** Combustion synthesis of nanosized β -SiC powder on a large scale. *J. Phys. Chem.* 2008. V. 112. P. 6285–6292. DOI: 10.1021/jp710942m.
16. **Terentyev S., Polikarpov M., Snigireva I., Di Michiel M., Zholudev S., Yunkin V., Kuznetsov S., Blank V., Snigirev A.** Linear parabolic single-crystal diamond refractive lenses for synchrotron x-ray sources. *J. Synchrotron Radiat.* 2017. V. 24. P. 103-109. DOI: 10.1107/S1600577516017331.
17. **Тимофеев П.А., Резник С.В., Тимофеев И.А.** Исследование возможности получения углерод-керамических композиционных материалов методом жидкофазной пропитки углеродного каркаса полимерными прекурсорами. *Конструкции из композиц. мат-лов*. 2015. N 1. С. 26–29.
18. **Polikarpov M., Emerich H., Klimova N., Snigireva I., Savin V., Snigirev A.** Spectral X-ray glitches in monocrystalline diamond refractive lenses. *Phys. Stat. Solid. B.* 2017. V. 255. Iss. 1. P. 1700229, DOI: 10.1002/pssb.201700229.
19. **Ивенин С.В.** Обработка пластин монокристаллического карбида кремния. *Вестн. Мордов. ун-та. Электротехн.* 2015. Т. 25. № 4. С. 37-50. DOI: 10.15507/0236-2910.025.201504.037.
20. **Сорокин О.Ю., Бубненко И.А., Кошелев Ю.И.** Сравнительный анализ силицированных графитов нового поколения с зарубежными аналогами. Сб. тез. докл. 8-ой Междун. конф. «Углерод: фундаментальные проблемы науки, материаловедения, технология». Троицк. 2012. С. 466-467.
6. **Nikonova R.M., Pozdeeva N.S., Ladyanov V.I.** Deformation behavior of copper during mechanoactivation with carbon. *Khim.Fizika Mezoskop.* 2011. V. 13. N 1. P. 88-93 (in Russian).
7. **Belenkov E.A., Greshnyakov V.A.** Structure, properties, and possible mechanisms of formation of diamond-like phases. *Fiz. Tverd. Tela.* 2016. V. 58. Iss.10. P. 2145–2154. DOI: 10.1134/S1063783416100073.
8. **Borunova A.B.** Effect of the dose of mechanical activation on the defective structure of artificial graphite. *Kolloid. Zhurn.* 2015. V. 77. P. 134-143 (in Russian).
9. **Nechitaylov A.A.** Structure and features of thermal oxidation of carbon nanostructured materials. *Zhurn. Prikl. Khim.* 2011. V. 84. N 10. P. 1618-1623 (in Russian).
10. **Bannov A.G., Timofeeva A.A., Shinkarev V.V., Dyukova K.D., Ukhina A.V., Maksimovskiy E.A., Yusin S.I.** Synthesis and investigation of the properties of graphite oxide and thermally expanded graphite. *Fizikokhim. Pover. Zashch. Mater.* 2014. V. 50. N 2. P. 166-173 (in Russian). DOI: 10.7868/S0044185614020041.
11. **Zheleznyak V.G., Chursova L.V.** Modification of binders and matrixes on their basis in order to increase the fracture toughness. *Aviats. Mater. Tekhnol.* 2014. N 1. P. 47-50 (in Russian). DOI: 10.18577/2071-9140-2014-0-1-47-50.
12. **Savchenko D.V., Ionov S.G., Sizov A.I.** Properties of carbon-carbon composites based on thermally expanded graphite. *Neorg. Mater.* 2010. N 2. P. 171-178 (in Russian).
13. **Gulbin V.N., Kolpakov N.S.** Lightweight radiation-protective composites. *Naukoemk. Tekhnol.* 2013. V. 15. N 3. P. 4-16.
14. **Beisembetov I.K., Nusupov K.Kh., Beisenkhanov N.B., Zharikov S.K., Kenzhaliev B.K., Akhmetov T.K., Seitov B.Zh.** Synthesis of SiC thin films on Si substrates by ion-beam sputtering. *J. Surf. Investig. X-ray, Synch. Neut. Techniq.* 2015. V. 9. N 2. P. 392–399. DOI: 10.1134/S1027451015010267.
15. **Liu G., Yang K., Li J.** Combustion synthesis of nanosized β -SiC powder on a large scale. *J. Phys. Chem.* 2008. V. 112. P. 6285–6292. DOI: 10.1021/jp710942m.
16. **Terentyev S., Polikarpov M., Snigireva I., Di Michiel M., Zholudev S., Yunkin V., Kuznetsov S., Blank V., Snigirev A.** Linear parabolic single-crystal diamond refractive lenses for synchrotron x-ray sources. *J. Synchrotron Radiat.* 2017. V. 24. P. 103-109. DOI: 10.1107/S1600577516017331.
17. **Timofeev P.A., Reznik S.V., Timofeev I.A.** Study of the possibility of obtaining carbon-ceramic composite materials by liquid-phase impregnation of the carbon framework by polymer precursors. *Konstruktsii iz Kompozits. Mater.* 2015. N 1. P. 26-29 (in Russian).
18. **Polikarpov M., Emerich H., Klimova N., Snigireva I., Savin V., Snigirev A.** Spectral X-ray glitches in monocrystalline diamond refractive lenses. *Phys. Stat. Solid. B.* 2017. V. 255. Iss. 1. P. 1700229, DOI: 10.1002/pssb.201700229.
19. **Ivenin S.V.** Monocrystalline silicon carbide wafers processing. *Vestn. Mordov. Un-ta. Elektrotekh.* 2015. V. 25. N 4. P. 37-50 (in Russian). DOI: 10.15507/0236-2910.025.201504.037.
20. **Sorokin O.Yu., Bubnenkov I.A., Koshelev Yu.I.** Comparative analysis of siliconized graphite of a new generation with foreign analogues. Collect. abstracts. 8 Int. Conf. «Carbon: fundamental problems of science, materials science, technology». 2012. Troitsk. P. 466-467 (in Russian).

Поступила в редакцию 15.06.2018
Принята к опубликованию 09.10.2018

Received 15.06.2018
Accepted 09.10.2018

РЕСУРСНАЯ СТАБИЛЬНОСТЬ АКТИВИРОВАННЫХ УГЛЕЙ ИЗ ДРЕВЕСИНЫ В СУПЕРКОНДЕСАТОРАХ С ОРГАНИЧЕСКИМ ЭЛЕКТРОЛИТОМ

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

Дарья Евгеньевна Вервикишко*, Светлана Александровна Кочанова, Александр Владимирович Долженко, Ирина Александровна Липатова, Евгений Иосифович Школьников

Объединенный институт высоких температур РАН, Ижорская, 13, стр. 2, Москва, Российская Федерация, 125412

E-mail: vitkina-darya@yandex.ru*, yanu-svetlanka@mail.ru, zverka34@mail.ru, 79167812892@yandex.ru, 2shkolnikov@ihed.ras.ru

Одним из достоинств суперконденсаторов по сравнению с аккумуляторами является их потенциально высокий ресурс. Ресурсная стабильность, как и саморазряд суперконденсатора с электродами из активированных углей зависят от многих факторов. Важнейшие из них это наличие примесей в электролите, в углеродных материалах и функциональные группы на поверхности электродных материалов. Авторами предложен перспективный углеродный материал – активированный уголь из древесины, полученный термохимическим синтезом. Достигнуты значения электрической емкости на уровне 160 Ф/г в составе суперконденсаторов с апротонным органическим электролитом (1М тетраэтиламмония тетрафторборат). Проведено исследование свойств разработанного активированного угля из древесины, имеющее целью проверку его ресурсных возможностей в составе суперконденсатора с органическим электролитом. Ресурсные испытания длились более 6,5 мес. На сегодняшний день достигнуто более миллиона циклов заряда – разряда при токе заряда 100 мА/см². Установлено, что функциональные группы оказывают большее влияние на ресурс суперконденсаторов. Для достижения высоких показателей ресурсной стабильности в разработанной технологии активации угля предусмотрена минимизация количества функциональных групп. Дополнительно проводилась термообработка угля после активации в среде аргона при повышенных температурах. Показано, что электрохимические характеристики суперконденсатора на всем протяжении ресурсных испытаний находятся на стабильном уровне. Таким образом, есть основания полагать, что устройства с данным активированным углем смогут непрерывно работать в течение большого периода времени, что особенно важно, например, для автономных систем, расположенных в труднодоступных местах.

Ключевые слова: суперконденсатор, ресурсная стабильность, активированный уголь, органический электролит

RESOURCE STABILITY OF ACTIVATED CARBON FROM WOOD IN SUPERCAPACITORS WITH ORGANIC ELECTROLYTE

D.E. Vervikishko, S.A. Kochanova, A.V. Dolzhenko, I.A. Lipatova, E.I. Shkolnikov

Daria E. Vervikishko*, Svetlana A. Kochanova, Alexander V. Dolzhenko, Irina A. Lipatova, Evgeny I. Shkolnikov
Joint Institute of High Temperatures of RAS, Izhorskaya, 13, b. 2, Moscow, 125412, Russia
E-mail: vitkina-darya@yandex.ru, yanu-svetlanka@mail.ru, zverka34@mail.ru, 79167812892@yandex.ru, 2shkolnikov@ihed.ras.ru

One of advantages of supercapacitors in comparison with batteries is their potentially high resource. Resource stability, as well as a supercapacitor self-discharge, depends on many factors. The most important of them are impurities in electrolyte, carbon materials and functional groups on their surface. Authors have offered perspective carbon material – the activated carbon from wood received by thermochemical synthesis. The electric capacity around 160 F/g is reached in supercapacitors with aprotic organic electrolyte (1M tetraethylammonium tetrafluoroborate). Authors have conducted the research of properties of the developed activated carbons from wood aiming to check resource opportunities supercapacitors with aprotic organic electrolyte. Resource tests lasted more than 6.5 months. Today more than one million cycles of a charge – discharge are reached at charge current of 100 mA/cm². It is established that functional groups have a great influence on a resource of supercapacitors. To achieve high levels of stability in the resource activation technology developed carbon is provided to minimize the number of functional groups. Heat treatment of carbons after activation in the environment of argon at the increased temperatures was in addition carried out. It is shown that electrochemical characteristics of the supercapacitor throughout resource tests are at the stable level. Thus, there are bases to believe that devices on the basis of this carbon will be able to work continuously during the large period of time that is especially important, for example, for the autonomous systems located in hard-to-reach spots.

Key words: supercapacitors, resource stability, activated carbon, organic electrolyte

Для цитирования:

Вервикишко Д.Е., Кочанова С.А., Долженко А.В., Липатова И.А., Школьников Е.И. Ресурсная стабильность активированных углей из древесины в суперконденсаторах с органическим электролитом. *Изв. вузов. Химия и хим. технология*. 2018. Т. 61. Вып. 11. С. 43–49

For citation:

Vervikishko D.E., Kochanova S.A., Dolzhenko A.V., Lipatova I.A., Shkolnikov E.I. Resource stability of activated carbon from wood in supercapacitors with organic electrolyte. *Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol.* 2018. V. 61. N 11. P. 43–49

ВВЕДЕНИЕ

Суперконденсаторы вызывают все больший интерес среди других электрохимических устройств. Это связано с возможностью достичь не только высоких значений удельной мощности, но электрической энергии [1-5]. Области применения данных устройств достаточно широки. Это и традиционная энергетика: для сглаживания пиковых нагрузок в сети и подавления флуктуаций на дизель-генераторных установках. Возможно их применение в тандеме с возобновляемыми источниками энергии для нивелирования импульсных нагрузок. Большие перспективы в системе тягового энергоснабжения железных дорог и метрополитена. Отдельным крупным направлением является

автотранспорт: повышение ресурса аккумуляторов, рекуперация энергии торможения, гарантированный запуск двигателя при низких температурах, реализация системы старт-стоп. Для того, чтобы занять свое место в данных областях промышленности, суперконденсатор (СК) должен обладать не только высокими удельными характеристиками, но ресурсной стабильностью. Изучению этого аспекта и посвящена данная работа.

ОБЪЕКТЫ И МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТОВ

Объектами исследования являются образцы двойнослойных суперконденсаторов из активированных углей, полученных из промышленного древесного угля (карбонизат). Метод получения углеродных материалов – термохимическая

активация [6-11]. В качестве активатора использовалась щелочь NaOH. Смесь сухой щелочи или ее раствора с карбонизатом подвергали пиролизу при температуре 600-850 °С продолжительностью 1,5-3 ч. Затем уголь деминерализовали раствором кислоты и отмывали до рН более 5, после чего высушивали.

Частицы активированного угля имели размер в диапазоне 1-40 мкм. Пик распределения приходился на 10 мкм. Гранулометрический анализ проводился с использованием лазерного дифрактометра ANALYSETTE 22 Compact (Fritsch, Германия).

Пористая структура синтезированного угля исследовалась адсорбционным методом Лимитированного испарения [12-14]. В качестве адсорбата в работе использовался бензол. Были получены распределения пор по размерам (РПР), определена удельная поверхность. Для суперконденсаторов с органическим электролитом (1 М тетраэтиламмония тетрафторборат) были специально синтезированы активированные угли, имеющие объем микро-мезопор на уровне 0,65-0,8 см³/г. Данный диапазон объема был выбран авторами как оптимальный после выполнения цикла работ в этом направлении [9, 10].

Частицам угля присуща слоистая структура. Характерный размер находится на уровне единиц микрона. Electrodes суперконденсаторов изготавливались методом каландрирования. В качестве связующего применялась суспензия фторопласта-4 в количестве 4-20 % масс. На рис. 1 представлена микрофотография изготовленного электрода суперконденсатора. Видно, что в процессе каландрирования происходит формирование нитей фторопласта, которые связывают частицы угля, делая электрод механически прочным. Частицы угля, как отмечалось выше, имеют неправильную угловатую форму. Круглые частицы, имеющие ровные границы (в центральной части фотографии), это, по всей видимости, частицы фторопласта, который по каким-то причинам не раскатался в нити. Они также скрепляют уголь, не давая ему рассыпаться, но вероятно, менее эффективно, чем в виде нитей.

Сборка экспериментальных макетных суперконденсаторов для испытания электродов из активированного угля осуществлялась по следующей технологии. Производилась предварительная сборка ламинатной конструкции, которая представляла собой ячейку с двух сторон закрытую ламинатом (тип 445E), для последующей герметизации. Внутри ячейки помещались два токосъемника из алюминиевой фольги с нанесенным на ней

адгезивом, между которыми располагался сепаратор из целлюлозной бумаги (толщиной 25 мкм).

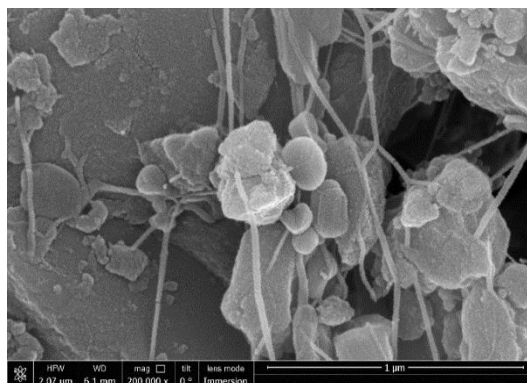


Рис. 1. Микрофотография электрода суперконденсатора из активированного угля, изготовленного методом каландрирования
Fig. 1. Photo of supercapacitor electrode from the activated carbon made by calenders

Конструкция ламинировалась с одной стороны и помещалась в сушильный шкаф на 2 ч при температуре 60 °С. Два прокатанных электрода размером 3×3 см помещались в вакуумную печь для обработки при температуре 250 °С в течение 2 ч для удаления влаги из пор образцов. Дальнейшая сборка макетных СК проходила в сухом боксе в атмосфере аргона при комнатной температуре. Обработанные электроды зеркально помещались на фольгу с адгезивом, производилась запайка конструкции СК еще с двух сторон. В полученный карман заливался апротонный электролит: 1 М раствор тетраэтиламмония тетрафторбората (Et₄NBF₄) в ацетонитриле. СК вакуумировался и герметизировался. Готовый макет СК плоскопараллельно фиксировался между прижимными пластинами под прессом давлением 5 атм.

Электрохимические испытания проходили следующим образом. Каждый макет в начале эксперимента подвергался циклированию в диапазоне 0-2500 мВ со скоростью развертки потенциала 5 мВ/с и 20 мВ/с до стабилизации циклических вольтамперограмм. Затем производили измерения, при которых макет суперконденсатора заряжался и разряжался в двух гальваностатических режимах. Токи заряда и разряда подбирались таким образом, чтобы время разряда было около 10 и 200 с. Первый режим моделирует транспортное применение суперконденсаторов, в частности, для рекуперации энергии, поскольку 10 с – характерное время разгона и торможения автомобиля. Второй режим – 200 с разряда – соответствует достаточно малым токам, ниже которых емкость не зависит от тока, что позволяет оценить потенциальные свойства активированного угля, в частности, его максимальную емкость. Внутреннее со-

противление ячейки оценивалось по скачку напряжения за 0,1 с в начальный момент времени при заряде или разряде СК. Ресурсные испытания проводились током 100 мА/см² с дополнительной релаксацией после заряда в течение 10 с. Испытания продолжались непрерывно на протяжении 6,5 мес. К сожалению, часть полученных данных не была записана в связи со сбоем компьютера.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Известно, что поверхностные функциональные группы (ПФГ) сильно влияют как на формирование электрической емкости, так и на ресурсную стабильность. В первом случае возможно положительное влияние за счет псевдоемкости. В то же время ресурс суперконденсаторов с большим количеством функциональных групп на поверхности электродных материалов достаточно низкий из-за протекания побочных реакций, которые являются главной причиной деградации СК с течением времени, вследствие разложения электролита с образованием газообразных и твердых продуктов, забивающих поры угля [15-20].

В данной работе было показано, что для достижения не только высоких электрохимических показателей, но и ресурсной стабильности необходимо проводить дополнительную обработку угля после активации. Для углей, полученных термохимическим синтезом из древесины, требуются температуры в диапазоне 800-950 °С. Точное значение температуры и времени обработки являются предметом ноу-хау разработанной технологии синтеза электродных материалов для суперконденсаторов. После термической обработки угля в среде аргона разрушаются углерод-кислородные связи и соответствующие ПФГ. Однако обработка такого типа приводит к снижению удельных электрохимических характеристик примерно на 10-15%. Такая «плата» неизбежна, если мы стремимся создать устройства с большим сроком службы. На рис. 2 приведены кумулятивные распределения пор по размерам для одного из образцов синтезированных углей: до и после термообработки. Макропоры (радиус более 200 Å) представляют собой промежутки между частицами. Мезопоры (2-200 Å) имеют незначительный объем и представляют собой дефекты на поверхности частиц. Основной объем пор образуют микропоры (радиус пор около 10-20 Å). Они сосредоточены внутри частиц угля и, по сути, представляют собой главным образом промежутки между графеновыми слоями. Стенки пор, по нашим оценкам [9], имеют толщины на уровне 2-5 графеновых слоев. Таким образом, зона пор с радиуса-

ми порядка 10-20 Å является «рабочей» для суперконденсаторов. Именно поверхность данных пор вносит основной вклад в формирование двойного электрического слоя и накопление энергии. Из графиков видно, что термообработка привела к небольшому уменьшению объема пор в диапазоне радиусов 10-20 Å, а значит и к уменьшению удельной поверхности. Поэтому падение электрохимических характеристик после термообработки угля является ожидаемым и объясняется в основном уменьшением удельной поверхности, на которой формируется двойной электрический слой.

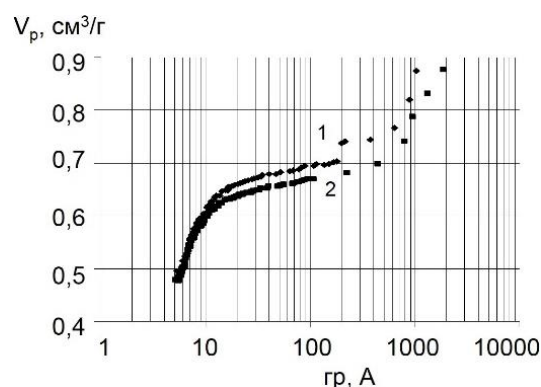


Рис. 2. Кумулятивные распределения пор по размерам для активированных углей из древесины. 1 – после активации, 2 – после термообработки

Fig. 2. Cumulative pore size distributions for activated carbons from wood. 1 – after activation, 2 – after heat treatment

Вопрос исходного сырья для активации требует отдельного изучения. Очевидно, что свойства активированного угля в значительной степени определяются свойствами исходного карбонизата. Это и тип древесины, и зоны ее произрастания, количество летучей фазы, наличие примесей тяжелых металлов и многое другое. Основным инструментом в данной работе является термогравиметрический анализ, который позволит сравнить различные типы сырья и выявить основополагающие критерии при его выборе. На рис. 3 представлены результаты термогравиметрического анализа для исходного карбонизата и активированного из него угля. Потеря массы в активированном угле составляет около 9% (32 мг), в сырье – около 20% (89 мг). Исходные навески различны. Наша цель подобрать (приготовить) такой карбонизат, который будет иметь не менее 82% углеродной фазы. В свою очередь уголь после активации, по нашим представлениям, должен иметь не более 2-5 % масс. летучих фракций, для чего по ходу технологических переработок необходимо минимизировать процесс окисления угля.

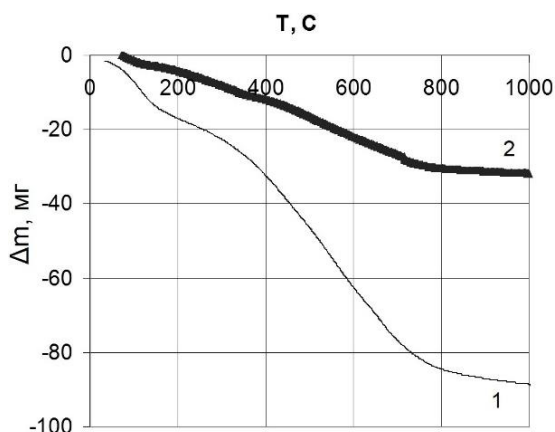


Рис. 3. Термогравиметрический анализ исходного сырья (1) и активированного угля (2)

Fig. 3. Thermogravimetric analysis of initial raw materials (1) and activated carbon (2)

Дополнительно в ходе разработки технологии исследовался вопрос влияния концентрации соляной кислоты, необходимой для деминерализации угля после активации. На рис. 4 приведены данные для 3, 5 и 10 процентной соляной кислоты. Из графиков видно, что использование 10% HCl позволяет добиться стабильных более высоких характеристик на протяжении 400000 циклов заряда – разряда. При меньшей концентрации наблюдается монотонное падение характеристик.

Основным результатом данной работы, полученным на основе проведенных исследований, является получение более 1000000 циклов заряда-разряда суперконденсатора в довольно жестком режиме с разработанным активированным углем из древесины.

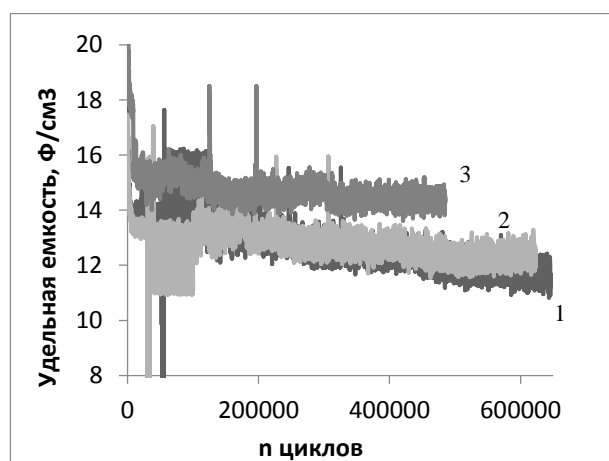


Рис. 4. Влияние концентрации соляной кислоты, используемой для деминерализации угля, на ресурсные характеристики. 3% - 1, 5% - 2, 10% - 3

Fig. 4. Influence of concentration of the hydrochloric acid used for carbon demineralization on resource characteristics. 3% - 1, 5% - 2, 10% - 3

На рис. 5 представлено сравнение полученных результатов для угля из древесины и коммерческого угля марки GMCCC61255 (Китай). Последний был выбран в связи с тем, что на сегодняшний день уже используется в промышленном производстве суперконденсаторов и демонстрирует высокую ресурсную стабильность. 400000 циклов заряда-разряда является неплохим результатом, однако электрохимические характеристики на уровне 60-63 Ф/г (12 Ф/см³) достаточно низкие.

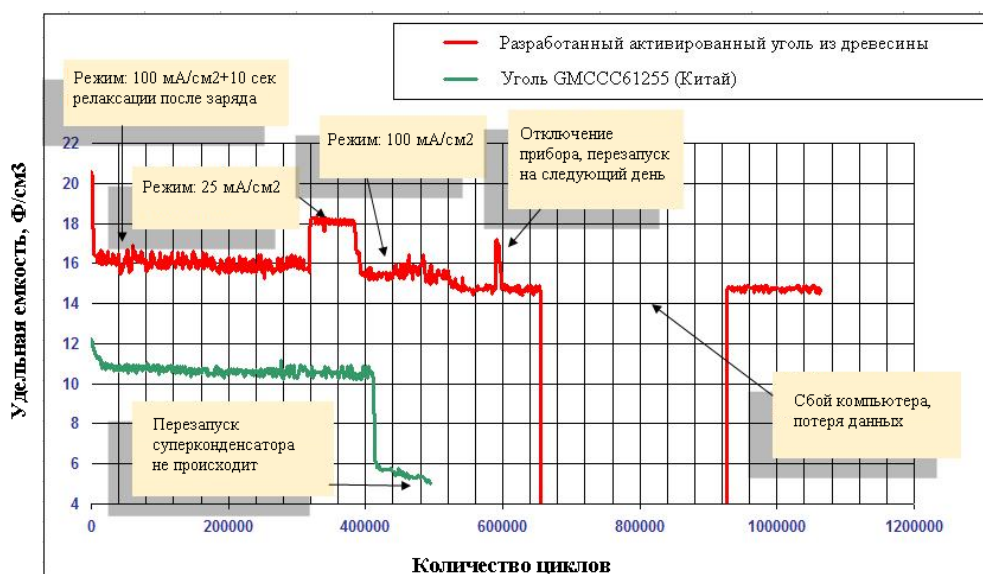


Рис. 5. Ресурсная стабильность активированного угля из древесины в сравнении с коммерческим аналогом

Fig. 5. Resource stability of activated carbon from wood in comparison with a commercial analog

Многие другие образцы коммерческих активированных углей имеют более высокие удельные характеристики, но наблюдается их стремительное падение уже после первых тысяч циклов заряда-разряда, что делает нецелесообразным их применение в суперконденсаторах без дополнительной обработки. Активированный уголь из древесины, представленный на рис. 5, обладал до циклирования удельной емкостью около 134 Ф/г (20,7 Ф/см³). Данное значение не является предельным для материалов такого типа. Лучшие образцы синтезированных авторами углей демонстрировали удельную емкость около 160 Ф/г.

Таблица

Сравнение электрохимических характеристик активированных углей для суперконденсаторов
Table. Comparison of electrochemical characteristics of activated carbons for supercapacitors

	АУ из древесины	GMCCC61255 (Китай)
Удельная емкость, Ф/г	134	60
Удельная емкость, Ф/см ³	20,7	11,7
Количество циклов	1100000	400000
КПД	95-97%	94-97%
Сопротивление, мОм	135	190

Быстрое первоначальное падение характеристик в ходе циклирования, по нашему мнению, зависит как от поверхностных свойств (количества ПФГ) и пористой структуры угля, заполняе-

мой твердым осадком, так и от чистоты электролита, включая следы воды.

Сравнение других электрохимических характеристик приведено в таблице.

Высокая электрическая емкость и ресурсная стабильность делают разработанный активированный уголь из древесины перспективным материалом для суперконденсаторов.

ВЫВОДЫ

Разработан активированный уголь на основе древесины, обладающий высокими удельными электрохимическими характеристиками и ресурсной стабильностью. Продемонстрирован ресурс более 1100000 циклов заряда-разряда суперконденсатора на основе данного угля.

Достичь таких показателей стало возможным благодаря управляемому синтезу данных углеродных материалов и возможности дополнительного термического воздействия после активации. По результатам цикла работ определены оптимальные режимы синтеза активированных углей для суперконденсаторов с водным и органическим электролитами, необходимые температуры для обработки материалов в среде аргона после активации.

Статья издана при финансовой поддержке РФФИ, проект № 18-03-20012.

ЛИТЕРАТУРА

1. Yu A., Chabot V., Zhang J. Electrochemical Supercapacitors for Energy Storage and Delivery: Fundamentals and Applications. Taylor & Francis Group, LLC. 2013. P. 377.
2. Xu B., Wu F., Chen R., Cao G., Chen S., Zhou Z., Yang Y. Highly mesoporous and high surface area carbon: A high capacitance electrode material for EDLCs with various electrolytes. *Electrochem. Commun.* 2008. V. 10. P. 795-797.
3. Frackowiak E. Supercapacitors based on carbon materials and ionic liquids. *J. Braz. Chem. Soc.* 2006. V. 17. N 6. P. 1074-1082.
4. Simon. P., Gogotsi Y. Materials for electrochemical capacitors. *Nature. Materials.* 2008. V. 7. P. 845-854.
5. Bagotsky V.S., Skundin A.M., Volkovich Yu.M. Electrochemical Power Sources. Batteries, Fuel Cells, Supercapacitors. N.J.: Jhon Wiely & Sons Inc. Publisher. 2015. 372 p.
6. Dobele G., Volperts A., Zhurinsh A., Vervikishko D., Shkolnikov E., Ozolinsh J. Wood based activated carbons for supercapacitor electrodes with sulfuric acid electrolyte. *Holzforschung.* 2017. 71(7-8). P. 591-598. DOI: 10.1515/hf-2016-0183.
7. Вервикишко Д.Е., Школьников Е.И., Янилкин И.В., Чирков Ю.Г., Ростокин В.И. Влияние режимов синтеза активированного угля из древесины на его пористую структуру и удельные характеристики двойнослойных суперконденсаторов с электролитом на основе серной кислоты. *Электрохимия.* 2017. Т. 53. Вып. 5. С. 1-11. DOI: 10.7868/S0424857017050164.

REFERENCES

1. Yu A., Chabot V., Zhang J. Electrochemical Supercapacitors for Energy Storage and Delivery: Fundamentals and Applications. Taylor & Francis Group, LLC. 2013. P. 377.
2. Xu B., Wu F., Chen R., Cao G., Chen S., Zhou Z., Yang Y. Highly mesoporous and high surface area carbon: A high capacitance electrode material for EDLCs with various electrolytes. *Electrochem. Commun.* 2008. V. 10. P. 795-797.
3. Frackowiak E. Supercapacitors based on carbon materials and ionic liquids. *J. Braz. Chem. Soc.* 2006. V. 17. N 6. P. 1074-1082.
4. Simon. P., Gogotsi Y. Materials for electrochemical capacitors. *Nature. Materials.* 2008. V. 7. P. 845-854.
5. Bagotsky V.S., Skundin A.M., Volkovich Yu.M. Electrochemical Power Sources. Batteries, Fuel Cells, Supercapacitors. N.J.: Jhon Wiely & Sons Inc. Publisher. 2015. 372 p.
6. Dobele G., Volperts A., Zhurinsh A., Vervikishko D., Shkolnikov E., Ozolinsh J. Wood based activated carbons for supercapacitor electrodes with sulfuric acid electrolyte. *Holzforschung.* 2017. 71(7-8). P. 591-598. DOI: 10.1515/hf-2016-0183.
7. Vervikishko D.E., Shkol'nikov E.I., Yanilkin I.V., Chirkov Yu.G., Rostokin V.I. Effect of the conditions of activated carbon synthesis from wood on its porous structure and the specific characteristics of double layer supercapacitors with a sulfuric acid-based electrolyte. *Russ. J. Electrochem.* 2017. V. 53. N 5. P. 500-508. DOI: 10.1134/S1023193517050159.

8. **Volperts A., Dobele G., Zhurinsh A., Vervikishko D., Shkolnikov E., Ozolinsh J.** Wood based activated carbons for supercapacitor electrodes with a sulfuric acid electrolyte. *New carbon materials*. 2017. V. 32. N 4. DOI: 10.1016/S1872-5805(17)60125-2.
9. **Янилкин И.В., Саметов А.А., Атаманык И.Н., Вольперт А., Добеле Г.В., Журилова М.А., Григоренко А.А., Колокольников В.Н., Вервикишко Д.Е., Школьников Е.И.** Пористая структура и электрическая емкость углей из древесины в водном и органическом электролите. *Журн. приклад. химии*. 2015. Т. 88. Вып. 7. С. 1066-1076.
10. **Dobele G., Volperts A., Telysheva G., Zhurinsh A., Vervikishko D., Sametov A., Shkolnikov E., Ozolinsh J.** Wood-based activated carbons for supercapacitors with organic electrolyte. *Holzforschung*. 2015. 69(6). P. 777-784. DOI: 10.1515/hf-2014-0272.
11. **Вервикишко Д.Е., Янилкин И.В., Добеле Г.В., Вольперт А., Атаманык И.Н., Саметов А.А., Школьников Е.И.** Активированный уголь для электродов суперконденсаторов с водным электролитом. *Теплофиз. выс. темпер.* 2015. Т. 53. № 5. С. 1–8. DOI: 10.7868/S0040364415050270.
12. **Школьников Е.И., Виткина (Вервикишко) Д.Е.** Особенности нанопористой структуры углеродных материалов. Метод лимитированного испарения. *Теплофиз. выс. темпер.* 2010. Т. 48. № 6. С. 854-861.
13. **Shkolnikov E., Sidorova E., Malakhov A., Volkov V., Julbe A., Ayrat A.** Estimation of pore size distribution in MCM-41-type silica using a simple desorption technique. *Adsorption*. 2011. V. 17(6). P. 911. DOI: 10.1007/s10450-011-9368-9.
14. **Shkolnikov E.I., Sidorova E.V., Shaitura N.S., Vervikishko D.E., Grigorenko A.V.** Handbook of Functional Nanomaterials. Volume 2 - Characterization and Reliability. Chap. 3. Enhanced Method for Study of Materials Nanoporous Structure. 2014.
15. **Киселева Е., Янилкин И., Григоренко А., Школьников Е., Вальяно Г.** Изучение ресурсной стабильности углей в составе электродов суперконденсаторов с органическим электролитом. *Электрохимия*. 2017. № 11. С. 1403-1410. DOI: 10.7868/S0424857017110019.
16. **Kurzweil P., Chwistek M.** Electrochemical stability of organic electrolytes in supercapacitors: Spectroscopy and gas analysis of decomposition products. *J. Power Sources*. 2008. V. 176. P. 555. DOI: 10.1016/j.jpowsour.2007.08.070.
17. **Azais P., Duclaux L., Florian P., Massiot D., Lillo-Rodenas M.-A.** Causes of supercapacitors ageing in organic electrolyte. *J. Power Sources*. 2007. V. 171. P. 1046. DOI: 10.1016/j.jpowsour.2007.07.001.
18. **Bleda-Martinez M.J., Macia-Agullo J.A., Lozano-Castello D., Morallon E., Cazorla-Amoros D., Linares-Solano A.** Role of surface chemistry on electric double layer capacitance of carbon materials. *Carbon*. 2005. V. 43. Iss. 13. P. 2677-2684.
19. **Lota G., Centeno T.A., Frackowiak, Stoeckli F.** Improvement of the structural and chemical properties of a commercial activated carbon for its application in electrochemical capacitors. *Electrochim. Acta*. 2008. V. 53. P. 2210-2216.
20. **Lozano-Castello D., Marko-Lozar J.P., Bleda-Martinez M.J., Montilla F., Morallon E., Linares-Solano A., Cazorla-Amoros D.** Relevance of porosity and surface chemistry of superactivated carbons in capacitors. *Tanso*. 2013. N 256. P. 41-47.
8. **Volperts A., Dobele G., Zhurinsh A., Vervikishko D., Shkolnikov E., Ozolinsh J.** Wood based activated carbons for supercapacitor electrodes with a sulfuric acid electrolyte. *New carbon materials*. 2017. V. 32. N 4. DOI: 10.1016/S1872-5805(17)60125-2.
9. **Yanilkin I.V., Sametov A.A., Atamanyuk I.N., Volpert A., Dobele G.V., Zhurilova M.A., Grigorenko A.A., Kolokol'nikov V.N., Vervikishko D.E., Shkolnikov E.I.** Porous structure and electrical capacitance of charcoals in aqueous and organic electrolytes. *Russ. J. Appl. Chem.* 2015. V. 88. N 7. P. 1157–1167. DOI: 10.1134/S1070427215070095.
10. **Dobele G., Volperts A., Telysheva G., Zhurinsh A., Vervikishko D., Sametov A., Shkolnikov E., Ozolinsh J.** Wood-based activated carbons for supercapacitors with organic electrolyte. *Holzforschung*. 2015. 69(6). P. 777-784. DOI: 10.1515/hf-2014-0272.
11. **Vervikishko D.E., Yanilkin I.V., Atamanyuk I.N., Sametov A.A., Shkolnikov E.I., Dobele G.V., Volperts A.** Activated carbon for supercapacitor electrodes with an aqueous electrolyte. *High Temperature*. 2015. V 53. N 5. P. 758-764. DOI: 10.1134/S0018151X15050272.
12. **Shkol'nikov E.I., Vitkina D.E.** Nanoporous structure characteristics of carbon materials for supercapacitors. Limited evaporation technique. *High Temperature*. 2010. V. 48. N 6. P. 815-822.
13. **Shkolnikov E., Sidorova E., Malakhov A., Volkov V., Julbe A., Ayrat A.** Estimation of pore size distribution in MCM-41-type silica using a simple desorption technique. *Adsorption*. 2011. V. 17(6). P. 911. DOI: 10.1007/s10450-011-9368-9.
14. **Shkolnikov E.I., Sidorova E.V., Shaitura N.S., Vervikishko D.E., Grigorenko A.V.** Handbook of Functional Nanomaterials. Volume 2 - Characterization and Reliability. Chap. 3. Enhanced Method for Study of Materials Nanoporous Structure. 2014.
15. **Kiseleva E., Yanilkin I., Grigorenko A., Shkolnikov E., Val'vano G.** The research of resource stability of carbons as a part of supercapacitor electrodes with organic electrolyte. *Electrokhimiya*. 2017. N 11. P. 1403-1410 (in Russian). DOI: 10.7868/S0424857017110019.
16. **Kurzweil P., Chwistek M.** Electrochemical stability of organic electrolytes in supercapacitors: Spectroscopy and gas analysis of decomposition products. *J. Power Sources*. 2008. V. 176. P. 555. DOI: 10.1016/j.jpowsour.2007.08.070.
17. **Azais P., Duclaux L., Florian P., Massiot D., Lillo-Rodenas M.-A.** Causes of supercapacitors ageing in organic electrolyte. *J. Power Sources*. 2007. V. 171. P. 1046. DOI: 10.1016/j.jpowsour.2007.07.001.
18. **Bleda-Martinez M.J., Macia-Agullo J.A., Lozano-Castello D., Morallon E., Cazorla-Amoros D., Linares-Solano A.** Role of surface chemistry on electric double layer capacitance of carbon materials. *Carbon*. 2005. V. 43. Iss. 13. P. 2677-2684.
19. **Lota G., Centeno T.A., Frackowiak, Stoeckli F.** Improvement of the structural and chemical properties of a commercial activated carbon for its application in electrochemical capacitors. *Electrochim. Acta*. 2008. V. 53. P. 2210-2216.
20. **Lozano-Castello D., Marko-Lozar J.P., Bleda-Martinez M.J., Montilla F., Morallon E., Linares-Solano A., Cazorla-Amoros D.** Relevance of porosity and surface chemistry of superactivated carbons in capacitors. *Tanso*. 2013. N 256. P. 41-47.

Поступила в редакцию (Received) 15.06.2018

Принята к опубликованию (Accepted) 22.10.2018

ФОРМИРОВАНИЕ ФИЗИКО-МЕХАНИЧЕСКИХ ХАРАКТЕРИСТИК УГЛЕРОД-УГЛЕРОДНЫХ МАТЕРИАЛОВ ПРИ ИЗОСТАТИЧЕСКОЙ ТЕХНОЛОГИИ ПОЛУЧЕНИЯ УГЛЕРОДНОЙ МАТРИЦЫ

С.А. Колесников, Д.С. Максимова

Сергей Анатольевич Колесников*

Кафедра «Технологии композиционных материалов, конструкций и микросистем», Московский авиационный институт (Национальный исследовательский университет), Волоколамское шоссе, 4, Москва, Российская Федерация, 125993

Управление разработки и внедрения углерод-углеродных композиционных материалов, АО «НИИГрафит», ул. Электродная, 2, Москва, Российская Федерация, 111524

E-mail: Skolesnikov02@mail.ru*

Дарья Сергеевна Максимова

Отдел разработки и организации производства углеродных композиционных материалов, АО «НИИГрафит», ул. Электродная, 2, Москва, Российская Федерация, 111524

E-mail: dashka-leshka@mail.ru

На отдельных этапах технологии «Высокие давления - Высокие температуры» получения углеродных матриц проведены исследования формирования уровня свойств углерод-углеродных конструкционных материалов при растяжении, сжатии и изгибе. Из кривых деформирования рассчитывали величины модуля упругости. В работе показаны преимущества данной технологии - постоянное сохранение пористости в открытом виде, доступном для последующего этапа импрегнирования прекурсора углеродной матрицы. В результате, технически, достигается наиболее эффективное заполнение всех уровней поровой структуры углеродных волокон и многомерных структур с размерами от долей и до тысяч мкм. Зависимости изменения физико-механических свойств от пористости углеродной матрицы качественно изменялись для трёх состояний композита: высокопористый (отсутствие монолитности материала); плотный материал (100%-ая реализация модуля упругости арматуры); высокоплотный материал (~100%-ая реализация прочности арматуры). Показано, что прочность композита соответствует представлениям о «связанном» и «несвязанном» пучке волокон по Вейбулу. По этим моделям проведены расчёты прочности при растяжении углерод-углеродного композиционного материала и получены результаты в хорошем соответствии с экспериментальными. Установлено, что уровень пористости ~ 0,14 и соответствующий ему уровень плотности ~ 1,8 г/см³ являются границей для формирований углерод-углеродных композиционных материалов с данным типом углеродной матрицы, с качествами конструкционного материала. При обеспечении гидростатического давления в процессе карбонизации нет физических причин разделения технологической схемы на «предварительные» и «финишные» процессы с различным набором оборудования.

Ключевые слова: многомерно армированный углерод-углеродный композиционный материал, конструкционный материал, углеродная матрица, каменноугольный пек, изостатическая карбонизация, высокотемпературная обработка, модели расчёта прочности композита, «связанный» и «несвязанный» пучок армирующих волокон в композите

FORMATION OF PHYSICAL AND MECHANICAL CHARACTERISTICS OF CARBON-CARBON MATERIALS IN ISO-STATIC TECHNOLOGY FOR PRODUCING CARBON MATRIX

S.A. Kolesnikov, D.S. Maximova

Sergey A. Kolesnikov*

Department of Technologies of Composite materials, Structures and Microsystems, Moscow Aviation Institute (National Research University), Volokolamskoye highway, 4, Moscow, 125993, Russia
Department of Development and Implementation of Carbon-Carbon Composite Materials, SC "NRIgraphit", Electrodnaya st., 2, Moscow, Russia, 111524
E-mail: Skolesnikov02@mail.ru*

Darya S. Maximova

Department of Development and Organization of Carbon Composite Materials Production, SC "NRIgraphit", Electrodnaya st., 2, Moscow, 111524, Russia
E-mail: dashka-leshka@mail.ru

At certain stages of the "High Pressure-High Temperature" technology of obtaining carbon matrixes, studies were conducted to determine the level of properties of carbon-carbon structural materials during stretching, compression, and bending. The values of the modulus of elasticity were calculated from the deformation curves. The advantages of this technology are shown in the paper: constant porosity preservation in an open form, accessible for the subsequent stage of impregnation of the precursor of the carbon matrix. As a result, technically, the most efficient filling of all levels of the pore structure of carbon fibers and multidimensional structures with sizes ranging from fractions to thousands of microns is achieved. Dependences of the change in physical and mechanical properties on the porosity of the carbon matrix qualitatively changed for the three states of the composite: highly porous (lack of monolithic material); dense material (100% realization of the elastic modulus of the reinforcement); high-density material (~ 100% realization of reinforcement strength). It is shown that the strength of the composite corresponds to the notion of a "bound" and "unbound" fiber bundle according to Weibull. According to these models, the tensile strength of the carbon-carbon composite material was calculated and the results were obtained in good agreement with the experimental ones. It is established that the porosity level of ~ 0.14 and the corresponding density level of ~ 1.8 g / cm³ is the boundary for the formation of carbon-carbon composite materials with this type of carbon matrix, with the qualities of the structural material. With the provision of hydrostatic pressure in the carbonization process, there are no physical reasons for the separation of the technological scheme into "preliminary" and "finish" processes with a different set of equipment.

Key words: multidirectional reinforced carbon-carbon composite material; structural material; coal tar pitch; carbon matrix; isostatic carbonization; high-temperature treatment; model calculation of composite strength; "associated" and "unbound" bunch of reinforcing in the composite fibers

Для цитирования:

Колесников С.А., Максимова Д.С. Формирование физико-механических характеристик углерод-углеродных материалов при изостатической технологии получения углеродной матрицы. *Изв. вузов. Химия и хим. технология*. 2018. Т. 61. Вып. 11. С. 50–61

For citation:

Kolesnikov S.A., Maximova D.S. Formation of physical and mechanical characteristics of carbon-carbon materials in isostatic technology for producing carbon matrix. *Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol.* 2018. V. 61. N 11. P. 50–61

Современные углерод-углеродные композиционные материалы (УУКМ) находят все большее применение в составе конструкционных огнеупорных конструкций. Уровень механических характеристик, в первую очередь прочность и мо-

дуль упругости, могут быть существенно повышены [1] благодаря эффективному способу формирования углеродной матрицы – изостатической карбонизации при давлениях до 100 МПа и температуре при этом до 750 °С. Повышение реализа-

ции свойств углеродных наполнителей в углеродной матрице в условиях непрерывного повышения качественных характеристик волокон постоянно является актуальной задачей.

Наиболее обобщенная схема изготовления высокоплотных УУКМ представлена в работе [2]. Прекурсорами углеродной матрицы служат феноло-формальдегидные смолы, пиролитический углерод или кокс каменноугольных или нефтяных пеков. Исходные углеродные каркасы из углеродного волокна из полиакрилонитрила (истинная плотность $\sim 1,76$ г/см³) имеют плотность $\sim 0,7$ г/см³. Открытая пористость в объёмных долях в этих каркасах составляет $\sim 0,60$. В результате повторения нескольких циклических процессов изостатической карбонизации может быть достигнута плотность до 2,0 г/см³. Однако, и при столь высокой плотности поры, трещины в матрице и на границах с наполнителем снижают физико-механические характеристики продукции. Попытки ввести в состав углеродной матрицы отложений кокса каменноугольного пека в результате его карбонизации при атмосферном давлении не имели успеха – «закрытая» пористость сохранялась, а прочность таких композиций всегда была заниженной из-за меньшей адгезионной прочности на границе раздела компонентов.

Изостатические технологии формирования углеродной матрицы основаны на пропитке заготовки расплавом углеводородного прекурсора. Затем в пористой структуре из углеродного волокна в объеме будущей детали карбонизацией при сверхкритических давлениях для органических продуктов образуется углеродная матрица. При этом на каждом этапе пористость сохраняется в открытом виде, доступном для последующего этапа импрегнирования прекурсора углеродной матрицы. При больших давлениях изостатической карбонизации достигается эффективное заполнение всех уровней поровой структуры углеродных волокон и многомерных структур с размерами их диаметров от долей и до тысяч мкм. Кроме того, в результате карбонизации под давлением достигается практически стехиометрический выход твердого углеродного вещества матрицы. Технологии, получившие наименование «High pressure-high temperature», используются при изготовлении многомерно армированных композитов для ракетной техники [1, 3].

В промышленной технологии [3] последовательно используют пеки с температурой размягчения ~ 72 °С и ~ 140 °С. На первом этапе (до уровня плотности $\sim 1,15$ г/см³) применяют менее

затратные процессы карбонизации при атмосферном давлении и при температуре до 750 °С. Для относительного снижения структурных дефектов высокотемпературную обработку по ходу процесса проводили с понижением максимальной температуры 2250...2100...1500 °С. Технологический процесс завершали при получении уровня кажущейся плотности $\sim 1,86$ г/см³. Образцы испытывали в потоке плазмы (скорость 1,15 М) с температурой в потоке 2900...3000 °С и на поверхности образцов ~ 2000 °С. В течение 90 с испытания прочность при сжатии по отдельным этапам падала относительно медленно от 90...84...83...83...76 МПа. Модуль упругости снижался более быстро 8...8...5...4,5 ГПа. При изучении структуры установили, что углеродные волокна сохранялись, а углеродная матрица выброшена струей потока из мест своего исходного размещения по разрывам поверхностей между слоями.

Причиной дискретного характера разрушения рабочей поверхности детали явилось то, что углеродная матрица из пека в семь раз имеет больший уровень термического линейного расширения по сравнению с углеродным волокном, и при скоростном нагреве поверхности теряет адгезионную связь с углерод-углеродным каркасом из стержней [4]. Очевидно также, что в технологии не достигнут оптимальный уровень плотности и пористости композита.

В работе [5] исследовали качественные ступени развития механических характеристик и теплофизических свойств УУКМ при формировании в объеме углеродного волокнистого каркаса углеродной матрицы с применением пиролитических технологий.

Углеродная матрица представляла собой отложения пиролитического углерода на первичном слое кокса феноло-формальдегидной смолы. При этом установлено, что прочность при сжатии, растяжении и изгибе, модуль упругости и теплопроводность при уменьшении остаточной открытой пористости растут в соответствии с экспоненциальным законом. Открытую пористость рассчитывали из сопоставления кажущейся плотности с истинной, последняя имела уровень $\sim 1,62...1,64$ г/см³. При достижении уровня пористости $\sim 0,21...0,27$ (кажущаяся плотность для данного вида УУКМ $\sim 1,32...1,35$ г/см³) модуль упругости достигал расчетной величины по правилу аддитивности. Это означает, что композиция приобрела свойства, достаточные для ее применения в качестве конструкционного материала. Прочностные характеристики возростали и при

дальнейшем уменьшении пористости до уровня $\sim 0,14 \dots 0,07$. При этом кажущаяся плотность возрастала до $\sim 1,43 \dots 1,47$ г/см³. Следует отметить, что при пиролитической технологии формирования углеродной матрицы в композите всегда остаётся большой объем «закрытой» пористости, не доступной для процессов осаждения пиролитического углерода, равной не менее чем двукратной величине открытой пористости. Работы этого этапа развития технологии УУКМ завершились тем, что найденные характерные значения плотности были приняты в качестве приемо-сдаточных характеристик в ряде промышленных изделий из этих композитов.

В работе [7] исследовали развитие прочности при растяжении на примере композита, полученного по технологии «High pressure-high temperature».

Как и в нашей работе [6], здесь отмечалась роль дефектов макро и микроструктуры и понижении прочности. Авторами однозначно установлено, что базовый уровень прочности одномерно армированного УУ-композита безусловно связан с прочностью углеродного волокна. Применение волокна прочностью в интервале значений от 2700 до 5200 МПа определило повышение прочности одномерно армированного композита от 200 до 630 МПа.

Целью настоящей работы являлось рассмотрение этапов формирования уровня свойств углерод-углеродных конструкционных материалов (УУКМ) при изостатической технологии получения углеродных матриц.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

1. Экспериментальной базой настоящего исследования служила совокупность результатов контроля качества многомерно армированных углерод-углеродных высокоплотных материалов, а также опытных заготовок.

2. Определение плотности материала. Измерение величин истинной плотности (γ_n) проводилось двумя способами: на устройстве Ассурус 1340 (изготовлено фирмой Micrometritics, США) и по методике МИ 00200851-329-2010. Для ряда исследуемых образцов определяли кажущуюся – γ_k и пикнометрическую – γ_n плотности и открытую пористость – P_o в соответствии с методикой ГОСТ 2409-80, используя в качестве замещающей среды изооктан эталонный с низким поверхностным натяжением ($\sigma = 18,77 \cdot 10^3$ Н/м; 20 °С), для которого известна температурная зависимость плотности с погрешностью $\pm 0,00005$ г/см³.

Определение кажущейся плотности и пористости заготовок проводили методом водопоглощения в соответствии с ГОСТ 2409-2014.

3. Исследование физико-механических характеристик прочности при сжатии, изгибе, растяжении.

При проведении испытаний на стандартных образцах (образцах, входящих в технические условия на данный материал) были использованы методики механических и теплофизических испытаний, разработанные в АО «НИИГрафит» и входящие в состав технических условий:

- МИ 00200851-142-2007. Методика определения предела прочности углеграфитовых материалов при растяжении при температуре от 291 К до 303 К;

- МИ 00200851-143-2007. Методика определения предела прочности углеграфитовых материалов при сжатии при температуре от 291 К до 303 К;

- МИ 00200851-188-2007. Методика определения предела прочности углеграфитовых материалов при изгибе при температуре от 291 К до 303 К;

- МИ 00200851-130-2007. Методика определения упругих и деформационных свойств углеграфитовых материалов при растяжении и сжатии при температуре (293...303) К;

4. Модуль упругости определяли графической обработкой кривых деформирования, а также динамическим методом. Сущность метода заключается в определении собственной резонансной частоты продольных колебаний образца, установленного между двумя пьезоэлектрическими преобразователями.

Величину динамического модуля упругости E , ГПа и скорость звука рассчитывали из выражения

$$E = -4 \cdot 10^{-6} f^2 l^2 \gamma,$$

где f – частота собственных продольных колебаний образца, Гц; l – длина образца, м; γ – плотность материала образца, г/см³.

5. Исследование структуры методом рентгеновской томографии осуществлялось на основании изображений, реконструированных методом объемной рентгеновской томографии. Рентгеновская томография образцов выполнялась на оборудовании SkyScan 1172 фирмы Brukermicro CT с разрешением 3,84 мкм на пиксель цифрового изображения.

В основе метода лежит восстановление пространственного распределения величины линейного коэффициента ослабления рентгеновского излучения в плоском слое объекта исследования на основе компьютерной математической об-

работки теневых проекций, получаемых при просвечивании образца рентгеновским лучом по различным направлениям вдоль исследуемого слоя. Исследовали фрагменты размерами, достаточными для помещения в область рабочего столика томографа (100 мм).

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Для нахождения прочности при растяжении стандартного материала применяли образцы-лопатки, представленные на рисунке 1 п.п. 1 и 2. С двух сторон лопаток длина зоны захвата обеспечивалась не менее 25 мм. На рис. 1 представлен общий вид различных испытанных образцов.

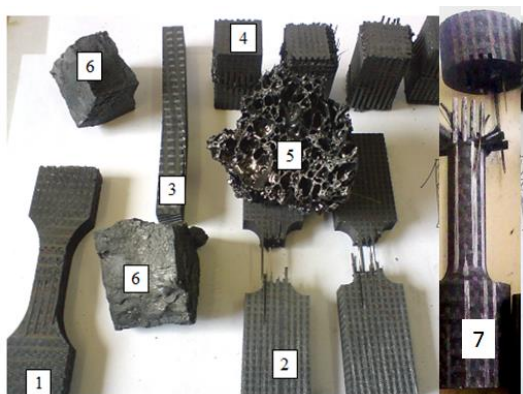


Рис. 1. Общий вид испытанных образцов. 1 – образец «лопатка-галтель»; 2 – то же, с увеличенной длиной галтели; 3 – образец после определения предела прочности при изгибе; 4 – образцы после определения предела прочности при сжатии; 5 – углеродное вещество матрицы после карбонизации при атмосферном давлении; 6 – то же, после изостатической карбонизации; 7 – образец для определения адгезионной прочности

Fig. 1. General view of the tested samples. 1 – sample «hollow chamfer»; 2 – same, with increased length of hollow chamfer; 3 – sample after determining the ultimate strength at bending; 4 – samples after determining the compressive strength; 5 – carbon matrix after carbonization at atmospheric pressure; 6 – same, after isostatic carbonization; 7 – sample for determination of adhesion strength

На рис. 1 представлен также общий вид углеродного вещества матрицы этих композитных материалов, полученных карбонизацией при атмосферном давлении (поз. 5) и изостатической карбонизацией (поз. 6). Очевидно, что в итоге изостатической карбонизации может быть достигнута существенно более эффективная монолитность, «связность» композиционного материала и за значительно меньшее число технологических циклов.

Как видно при растяжении (поз. 2) имеет место поперечный разрыв от нормальных напряжений, а также проявление когезионного разрушения отдельных верхних жгутов почти по всей длине средней зоны. Для определения когезион-

ной прочности использовали образцы особой формы, представленные позицией 7. При испытаниях таких образцов наблюдали вытягивание стержней армирования из зон захватов. Для локализации вытяжки с одной стороны изготовили и испытали образцы с несимметричными формами галтелей. Можно полагать, что когда зона захвата образца меньше критической длины, то жгуты частично или полностью вытягиваются из образца.

Разрушение образцов при изгибе (поз. 3) так же сопровождается отщеплением слоев материала по когезионному механизму. Образцы-параллелепипеды после испытаний при сжатии (поз. 4) в результате развития поперечных деформаций расслоились на отдельные стержни по высоте до 20 мм. Из общего вида разрушения всех образцов можно заключить об определяющей роли «связности» углеродной матрицей одномерно армированных стержней как базового механизма, определяющего прочность УУКМ.

Подобный характер разрушения отмечен в работе [8], где испытывали при растяжении образцы двух-, трех- и четырехмерно армированных углерод-углеродных композитов, полученных по технологии «High pressure-high temperature». УУКМ на основе ПАН волокна и матрицы из пека после изостатического прессования при ~ 100 МПа и 1000 °С и после финишной термообработки до 2650 °С имел плотность $\sim 1,8$ г/см³. Для композитов указанных схем армирования авторы работы [8] нашли прочность при растяжении на уровнях, соответственно, $155 \pm 8,5$; 153 ± 11 и 91 ± 8 МПа. Модуль упругости найден на уровне $47 \dots 54$ ГПа. Характер кривой деформирования однороден для разных схем армирования: подъем нагрузки, хрупкий надрыв образца и медленное растяжение образца со значительной деформацией. Этапы разрушения классифицированы [8] как адгезионный разрыв и скольжение частей образца при его разделении на две части. Далее волокна высвобождаются из пучков, граница волокно-матрица разрушается и везде имеет место дельминация структуры. Определяющую роль разрушения границы «матрица – наполнитель» авторы работы [9] выявили оригинальным способом выталкивания стержня армирования ($\varnothing 300$ мкм) металлическим индентором диаметром 50 мкм. Стержень армирования композита из волокна IM-600 и матрицы из пека со скольжением по границе матрицы выдавливался из композита, и из усилия выдавливания определяли сопротивление его сдвигу. Экспериментально получено сдвиговое напряжение в момент хрупкого надрыва $\tau_{\text{разрушения}} \sim 14$ МПа при

уровне плотности композита $\sim 1,55 \text{ г/см}^3$, а при уровне плотности $\sim 1,82 \text{ г/см}^3$ - $\sim 30 \text{ МПа}$. Уровень сдвиговых напряжений на этапе растягивания образца $\tau_{\text{сдвига}}$ в том же интервале плотностей композита составил от 6 до 12 МПа (среднее $\sim 8 \text{ МПа}$ при большой дисперсии значений). Модуль упругости из кривой деформирования найден на уровне $\sim 2 \text{ ГПа}$. Такой уровень модуля на порядки величины меньше, чем у УУ-композита (см. по цитированной работе [8]) и указывает на сдвиговой характер деформирования при выдавливании стержня. Прочность при растяжении композита в целом авторы нашли в прямой связи со сдвиговой прочностью.

Исследование качественных ступеней развития механических характеристик в настоящей работе проводили одновременно с исследованием формирования уровня кажущейся плотности УУКМ методом изостатической карбонизации, которые представлены на рис. 2.

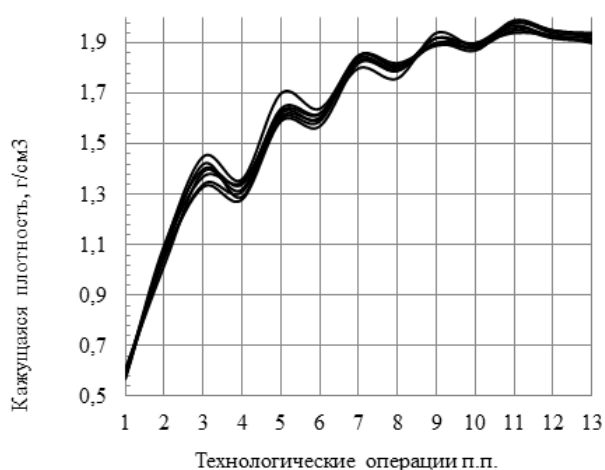


Рис. 2. Зависимость увеличения кажущейся плотности заготовок по завершении отдельных технологических операций. 1 – исходный стержневой каркас; 2 – три цикла «ПП-КРБ»; 3 – ПКД-1; 4 – ВТО-1; 5 – ПКД-2; 6 – ВТО-2; 7 – ПКД-3; 8 – ВТО-3; 9 – ПКД-4; 10 – ВТО-4; 11 – ПКД-5; 12 – ВТО-5; 13 – деталь после механической обработки

Fig. 2. Dependence of the increase in the apparent density of blanks after the completion of individual technological operations. 1 - original core frame; 2 – three cycles of preliminary impregnation and carbonization; 3 – first impregnation and carbonization under pressure (ICUP); 4 – first high-temperature processing (HTP); 5 – second ICUP; 6 – second HTP; 7 – third ICUP; 8 – third HTP; 9 – fourth ICUP; 10 – fourth HTP; 11 – fifth ICUP; 12 – fifth HTP; 13 – piece after machining

Как видно из рис. 2, в общем достигнутом уровне кажущейся плотности композита $\sim 1,9 \text{ г/см}^3$ доля в плотности исходного каркаса армирования $\sim 0,6 \text{ г/см}^3$ (1), доля углеродной матрицы за счет ряда процессов пропитки пеком и последующей карбонизации при атмосферном давлении $\sim 0,40 \text{ г/см}^3$

(ПП+КРБ). Первые два цикла изостатической карбонизации и последующей высокотемпературной обработки (ПКД+ВТО) приводят на каждом к повышению плотности на $\sim 0,15 \text{ г/см}^3$.

Последующие технологические этапы проводятся с меньшим уровнем исходной перед каждым циклом уровня открытой пористости, и поэтому здесь повышение плотности заметно меньше. Плотность материала детали после механической обработки (13) все же меньше плотности материала заготовки (12), что указывает на сохранение градиента плотности по объему. Разброс плотности на отдельных технологических циклах является следствием возможных отступлений в процессе, причины которых подвергали анализу в работе [6].

На образцах, общий вид которых показан на рис. 1, определяли предел прочности при сжатии, растяжении и изгибе с расчетом по кривым деформирования соответствующих модулей упругости. Результаты приведены на рис. 3. Найденные зависимости представлены как функция уровня пористости на этапах его уплотнения.

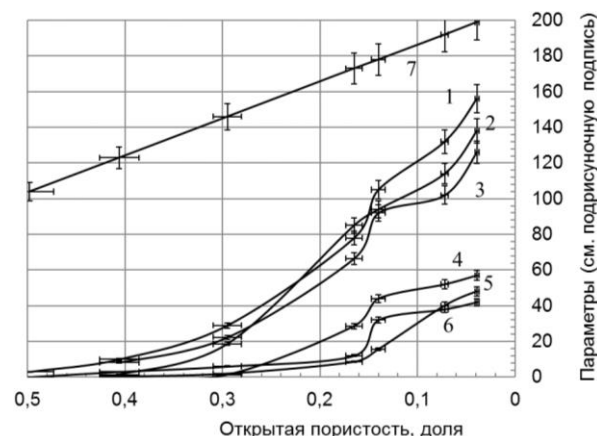


Рис. 3. Формирование уровня физико-механических свойств четырёхмерно армированного УУКМ в процессе формирования углеродной матрицы методом изостатической карбонизации. 1 – прочность при сжатии, МПа; 2 – прочность при растяжении, МПа; 3 – прочность при изгибе, МПа; 4 – модуль упругости при растяжении, ГПа; 5 – модуль упругости при изгибе, ГПа; 6 – модуль упругости при сжатии, ГПа; 7 – кажущаяся плотность, $[0,1 \cdot \gamma] \text{ кг/м}^3$

Fig. 3. Formation of the level of physical and mechanical properties of the four-dimensionally reinforced C/C composite material in the process of formation of the carbon matrix by isostatic carbonization method. 1 - compressive strength, MPa; 2 – tensile strength, MPa; 3 – bending strength, MPa; 4 – tensile modulus, GPa; 5 – modulus of elasticity in bending, GPa; 6 – modulus of elasticity under compression, GPa; 7 – apparent density, $[0,1 \cdot \gamma] \text{ kg/m}^3$

В совокупности представленных результатов первую часть образцов можно классифицировать как высокопористые (до уровня пористости

~0,16), вторую часть – образцы со 100% реализацией модуля упругости (кривые 4 и 5 при пористости менее 0,14) и третью – образцы, для которых прочностные показатели продолжают возрастать (кривые 1,2 и 3 при пористости менее 0,07).

Прочностные характеристики до уровня пористости ~ 0,16 растут по экспоненциальному закону. Далее связность армирующих элементов скачкообразно повышается в области остаточной пористости от 0,16 до 0,14. Упругие характеристики практически достигают предела роста. Это свидетельствует о практически полном включении структурных элементов в восприятие и перераспределение в объеме материала внешней нагрузки, как при растяжении, так при изгибе и сжатии. Видимо, уровень пористости ~ 0,14 и соответствующий ему для данного типа композиционных материалов уровень плотности ~ 1,8 г/см³. Такой уровень в ряде выше рассмотренных работ был предельным значением, а из настоящих результатов должен считаться минимальной рубежной границей для формирования УУКМ (с типом углеродной матрицы из пека) с качествами конструкционного материала.

Показатели прочности продолжают существенно расти и далее при уменьшении пористости. Вероятно, их рост продолжится до исчерпания микропористости при уровне равенства кажущейся и истинной пористости. Однако, каждый последующий технологический блок операций и технически и, ожидаемо, экономически все менее эффективен для абсолютного роста плотности. Поэтому завершение технологического цикла в этой области плотности и пористости может быть связано только с условиями нагружения детали в конструкции и требуемым при этом запасом прочности.

УУКМ с достигнутой плотностью ~ 1,93 г/см³ обладает открытой пористостью не более 0,05. На границах жгутов могут сохраняться трещины и при этой плотности. Образование таких трещин обусловлено более чем десятикратной анизотропией термического расширения в продольном и поперечном направлениях для одномерно армированных УУКМ, каковыми являются углеродные стержни армирования. Такие внутренние расслоения снижают «связность» композиционного материала в целом и понижают его прочность.

Вещество углеродного волокна и углеродной матрицы на этапе монолитизации общего композита (от 1100 до 2300 К) имеют несовместимые структурные свойства: теплоемкости разнятся в полтора раза, теплопроводности разнятся в три раза. Как известно из физики углеродных материалов тепловые явления в углеродном мате-

риале связаны с тензором упругости гексагонального графита. Теплопроводность матрицы меньше, чем у волокна. Это означает принципиальные различия в кристаллической структуре, приводящие к их физической несовместимости.

Хрупкие углеродные вещества, отличающиеся очень низкой поверхностной энергией, уникальной инертностью и не имеющие способности проявления даже вынужденной пластичности, когезионно не могут взаимодействовать между собой. Для виртуальной термодинамической активации их межатомных связей с целью образования когезионного или межатомного единого континуума вещества потребуются одновременное разрушение в одном акте не менее 3-х ароматических связей С-С. Такие события в области технологических температур невозможны и имеют место в области температур сублимации графита и сразу с образованием летучих продуктов.

В результате на углеродных границах «волокно – матрица» только соприкасаются между собой. На практике во внешнем температурном поле при скоростном нагреве на этих границах находят температурное сопротивление [10], это отражается в скачкообразном местном изменении теплового поля.

Для заключения о завершенности отработки технологии представило интерес провести сравнительную оценку расчетного и фактического уровней прочности при растяжении. Как показано в ранее цитированной работе [4], базовый уровень прочности композита определяет прочность углеродных волокон в стержне (пучок). Первый вариант оценки потенциального уровня прочности УУ-композита при растяжении может быть проведен из экспериментальных данных прочности филаментов углеродного волокна как элементов армирования одномерно армированных стержней.

Типовое экспериментальное статистическое распределение для прочности, модуля упругости и диаметров филаментов исходных углеродных волокон, используемого далее в изготовлении четырёхмерно армированного УУКМ имеет следующие параметры: общее число измерений $N = 128$; $X_{\min.} = 1,8$ ГПа; $X_{\max.} = 6,0$ ГПа; $X_{\text{ср.}} = 3,78$ ГПа; стандартное отклонение $\sigma = 0,86$ ГПа и коэффициент вариации $W_{\sigma} \sim 0,227$. Число интервалов по формуле Стерджеса [11] при построении распределения $n = 7$; ширина интервала $\Delta X = 0,6$ ГПа и начало первого интервала $X_{\text{нач.}} = 1,5$ ГПа. Критическое значение меры расхождения между эмпирическим и теоретическим нормальным распределением по Колмогорову для всех интервалов установлено значительно меньшим величины 1,36, которое соответствует уровню значимости

заклучения об их расхождении менее 0,05, и поэтому эмпирическое распределение признаётся нормальным и может быть использовано для последующих операций. Аналогично получены параметры распределения для модуля упругости углеродного волокна. Для модуля упругости найдено, как правило, среднее – 230 ГПа и $W_E \sim 0,162$.

Расчетная прочность композитов находится между минимальным уровнем, определяемым разрушением «не связанного» пучка волокон, и максимальным уровнем, соответствующим пучку, «связанному» сплошной матрицей [12, 13]. Возможность использования этой модели расчета определяется тем, что, как известно [14], прочность при растяжении, модуль упругости конструкционных графитов следуют модели хрупкого деформирования и разрушения до $\sim 2100...2300$ °С. При этом их зависимости от величины пористости соответствуют экспоненциальному закону с константами от 3 до 4,7 для разных видов характеристик.

Физической причиной «связывания» пучка углеродных волокон являются термические напряжения между анизотропным углеродным волокном и изотропной углеродной матрицей. Анализ возникновения и развития внутренних микронапряжений в УУКМ проведен в работах [15-17].

Радиальные напряжения при повышении температуры до 2500 °С в матрице снижаются, окружные возрастают в 2 раза, а аксиальные практически не меняются [15]. Уровень внутренних напряжений при фактических значениях теплофизических характеристик и приведенных выше технологических температурах (в отдельных случаях до 2650 °С и, как правило, не менее 2100 °С) превосходит прочность в радиальном и окружном направлениях [16]. При известном для углеродных материалов и графита уровне коэффициента трения покоя от 0,4 до 0,75 найденный уровень внутренних напряжений достаточен для создания прочности при сдвиге по отмеченным выше в составе композита поверхностям скольжения не менее 8...15 МПа [17].

Прочность несвязанного пучка [12], базирясь на расчётной модели по Вейбулу [13], имеет известное выражение

$$X_{\text{несвязанного пучка}} = X_{\text{ср}} \frac{\left(\frac{1,2}{W_{\sigma}} e\right)^{-0,83 W_{\sigma}}}{\Gamma(1+0,83 W_{\sigma})}, \quad (1)$$

W_{σ} , W_E – коэффициенты вариации распределения прочности и модуля упругости филаментов; Γ – гамма функция;

Найденная прочность не связанного пучка $\sim 2,477$ ГПа. Прочность связанного пучка рассчитывается из выражения

$$\bar{X} = X_{\text{ср}} \left(\frac{l_{\text{эффективная}}}{l_{\text{испытания}}} \right)^{-\frac{1}{m}}, \quad (2)$$

m – параметр распределения, равный отношению $1,2/W_{\sigma}$, $l_{\text{испытания}}$ – базовая длина образца при стандартных испытаниях филамента волокна по принятым методикам ~ 10000 мкм, $l_{\text{эффективная}}$ – эффективная длина филамента углеродного волокна.

Оценка эффективной длины в углеродной матрице согласно [12] со средним уровнем модуля упругости промышленного волокна (~ 270 ГПа), при модуле сдвига углеродной матрицы $\sim 3,2$ ГПа, для диаметра филамента $\sim 7,2$ мкм и толщине углеродной матрицы (Δ_m) до 1 мкм дает величину ~ 113 мкм. Базовая расчетная длина расчетного участка в выражении (2) с учетом принятых [12] коэффициентов эффективности ($\times 10$) составляет ~ 1030 мкм. Сопоставление согласно (2) с экспериментальным уровнем прочности на базе ~ 10000 мкм и прочности в 3780 МПа дает ожидаемое максимальное значение прочности однонаправленного «связанного» пучка, которое составит ~ 5800 МПа.

Прочность реального композита одномерного армирования от уровня идеального «связанного» пучка из-за дефектности его структуры и дисперсии свойств армирующих элементов снижается пропорционально ряду уровней коэффициентов реализации [12]

$$[\sigma_{\text{стержня}}] = k_{\sigma} \times k_E \times k_{\Pi} \times k_{V_f} \times k_{\gamma} \times V_f \times \bar{X}, \quad (3)$$

Коэффициенты снижения реализации прочности армирующего наполнителя в композиционном материале:

k_{σ} – от дисперсии прочности исходного волокна (реализация механизма разрушения по «слабейшему» звену);

k_E – от дисперсии модуля упругости (результат неоднородности напряжения среди параллельных элементов с различными жесткостями – более жесткий филамент воспринимает большую долю внешней нагрузки);

k_{Π} – от уровня открытой пористости (длина поры уменьшает поверхность контакта);

k_{V_f} – от дисперсии радиальных напряжений в результате сближения волокон между собой и возникновения поля внутренних напряжений (для прозрачных матриц экспериментально наблюдается по муаровой картине).

k_{γ} – от объема и формы пористости, параметра связанности матрицы (выключение объемов вещества из сопротивления внешней нагрузке и создание дисперсии напряжённого состояния по длине структурного элемента).

Опуская здесь расчеты отдельных коэффициентов из выражения (3), получаем оценку прочности однонаправленного стержня в УУКМ при $V_f = 0,446$ (упаковка 15000 филаментов в стержне диаметром $\sim 1,17$ мм) для волокна диаметром 0,0072 мм

$$[\sigma_{\text{стержня}}] = \left(\frac{0,66 \times 0,82 \times 0,721 \times}{\times 0,56 \times 0,446 \times 5800} \right) = 565 \text{ МПа}, \quad (4)$$

Схема размещения стержней армирования в трехмерно армированном композиционном материале приведена на рис. 4.

На схеме рис. 4, полученного рентгеновской томографией, без механического обнажения внутреннего строения композита, индексы X, Y, Z относятся к направлениям армирующих стержней и m – углеродная матрица в той же ячейке. Абсолютный размер диаметра стержня для этого материала $\sim 1,2$ мм. Метод исследования рентгеновской томографии [18] дает возможности объективно находить распределение дефектов структуры по размерам, а также количественно оценивать размеры дробных фрагментов матрицы в дискретно-матричной структуре УУКМ [1].

Вклад углеродной матрицы в предел прочности при растяжении трансверсально ориентированных стержней может составить дополнительную величину ($0,8 \times [\sigma_b]$), где предел прочности при растяжении конструкционного графита $[\sigma_b] \sim 12$ МПа.

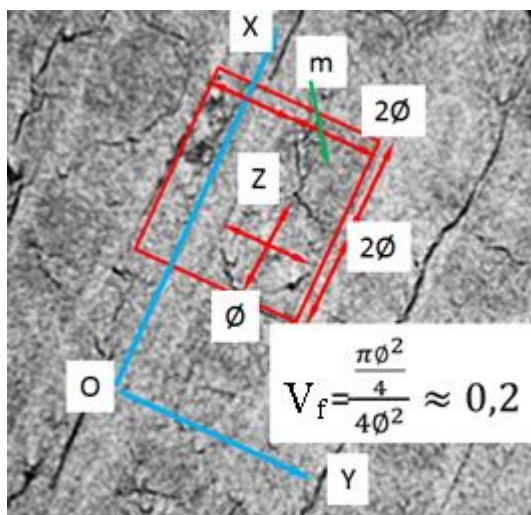


Рис. 4. Структурная ячейка 3D углерод-углеродного композита. X, Y, Z – направления армирования. V_f – объемное содержание волокна

Fig. 4. Structural cell of 3D carbon-carbon composite. X, Y, Z-direction of the reinforcement. V_f – volumetric fiber content

Исходя из представленного уровня V_f в направлениях испытания, например, по Z, ожидаемая прочность композита, без учета прочности

углеродной матрицы, составит 20% от значения из выражения (4), а именно ~ 113 МПа. Вклад углеродной матрицы может составить дополнительную величину в пределах прочности при растяжении конструкционного графита, а именно ~ 10 МПа. В итоге ожидаемый уровень прочности при растяжении по изложенной модели расчета для трехмерно армированного материала ~ 123 МПа. Найденный уровень близок к экспериментам см. рис 2 и данные работы [8], но дает нижнюю оценку, по сравнению с экспериментом.

Вторым способом оценки ожидаемой прочности композита может быть расчет из экспериментального определения прочности углерод-углеродных стержней. Для расчетной оценки прочности композиционного материала из исходных данных по прочности стержней армирования объемной структуры получили экспериментальные данные по уровню прочности углеродных однонаправленных стержней с углеродной матрицей, являющихся армирующими структурными элементами двух и многомерно армированных УУКМ. При этом получены следующие свойства углерод-углеродных стержней армирования: предел прочности при растяжении $X_{cp} \sim 687$ МПа при стандартном отклонении 52 МПа; модуль упругости $E_{cp} \sim 176$ ГПа при стандартном отклонении 20,3 ГПа; предельная деформация разрушения 0,25% при стандартном отклонении 0,02%. Найденный уровень прочности стержня при растяжении находится в хорошем соответствии с результатами работы [5].

С учетом соотношений из рис. 4 в направлениях армирования (X, Y, Z) ожидаемая прочность композита, и с учетом добавления прочности углеродной матрицы (~ 10 МПа), составит ~ 147 МПа. Отметим, что найденный уровень прочности относится к прочности исходного углеродного волокна ~ 2700 МПа. Среднее значение прочности стержня заметно больше найденной выше ожидаемой величины из расчёта по прочности филамента. Базовые выражения (3 и 4) содержат относительно большое число составляющих параметров и поэтому должны иметь существенно большую погрешность.

В направлениях армирования ожидаемый модуль упругости композита в направлении X, без учета других составляющих композита, составит четверть от значения (~ 176 ГПа), а именно – не менее 53 ГПа. Вклад углеродной матрицы и модуля упругости в поперечном направлении (Y и Z) включён в пределах модуля упругости волокна в

поперечном направлении при растяжении (~23 ГПа) [17], а именно, с учетом схемы на рис. 4 $0,8 \cdot 23 \approx 18$ ГПа. Итоговая сумма хорошо соответствует экспериментальным результатам на рис. 2, зависимость 4.

При растяжении образцов имело место выдергивание стержней (рис. 1, поз. 7). Как показано в выше рассмотренных работах, адгезионное

взаимодействие и дефектность границ раздела оказывают влияние на прочность УУ-композиата. Исходя из экспериментального уровня прочности адгезионного взаимодействия между стержнем и углеродной матрицей, можно в третий раз оценить ожидаемый уровень прочности при растяжении.

Таблица

Величины адгезионной прочности на границе «углерод-углеродный стержень – углеродная матрица»
Table. Quantities of adhesion strength on the border “carbon-carbon rod -carbon matrix”

№ образца	Нагрузка, соответствующая началу вытягивания жгутов, $P_{\text{мас}}$, кгс,	Количество жгутов в рабочей части, ед.	Боковая поверхность жгутов, S см ²	Адгезионная прочность, МПа $\tau_{\text{адгезионная}}$	Длина вытянутого жгута, мм
1	485	13	5,10	9,32	20,6
2	457	13	5,10	8,78	20,6
3	369	11	4,32	8,37	25,3
4	476	13	5,10	9,33	20,6
5	415	12	4,71	8,64	22,5
6	325	11	4,31	7,55	28,5**
Среднее по 6-ти образцам				$8,67 \pm 0,67$	$22,0 \pm 3,2$

Примечания:

* - данные таблицы получены совместно с Г.Г. Зайцевым, ** - аномальный результат

Notes:

* - the data of the table were obtained jointly with G.G. Zaitsev, ** - abnormal result

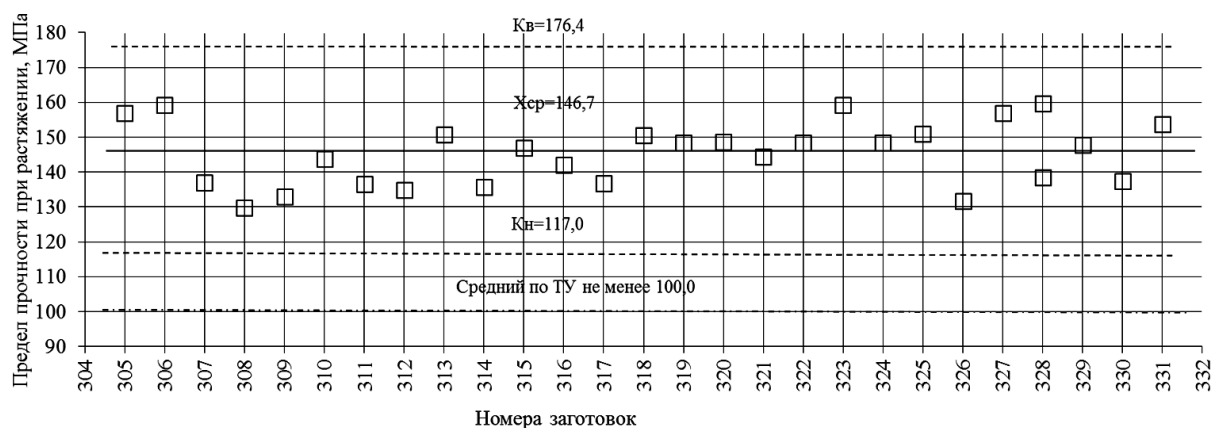


Рис. 5. Статистические данные по реализуемой прочности УУКМ трёхмерного армирования за отдельный период изготовления. В поле рисунка приведены среднее значение за период изготовления, требуемый уровень, указанный в документации, и статистические верхняя и нижняя границы из расчёта $\pm 3\sigma$

Fig. 5. Statistical data on the realized strength of a three-dimensionally reinforced C/C composite material for a separate manufacturing period. In the figure field, the average value for the period of manufacture is given, the required level indicated in the documentation, and the statistical upper and lower bounds, from the calculation of $\pm 3\sigma$

Величину адгезионной прочности связи «жгут – углеродная матрица» рассчитывали из учета нагрузки начала вытягивания стержней, боковой поверхности армирующего стержня на длине, равной высоте галтели, и количества стержней, вытянутых из галтели. Найденные величины адгезионной прочности представлены в таблице.

Найденная величина адгезионной прочности – $8,67 \pm 0,67$ МПа соответствует уровню сдвиговых напряжений на этапе растягивания образца

$\tau_{\text{сдвига}}$ [7]. Расчет прочности стержня армирования композита ($\sigma_{\text{стержня}}$) проводили из равенства касательных и нормальных напряжений для жгута диаметром $d_{\text{стержня}} \sim 1,2$ мм, рабочей длины образца стержня $L \sim 22$ мм согласно равенству

$$[\sigma_{\text{стержня}}] \cdot \frac{\pi d_{\text{стержня}}^2}{4} = [\sigma_{\text{адгезионная}}] \times \pi d_{\text{стержня}} L_{\text{раб}} \quad (5)$$

здесь $L_{\text{рабочая}}$ длина образца Из рис. 3 равна 22 мм.

Получаем реализуемую прочность одно направленного стержня ~ 636 МПа. Как выполнено выше, находим значение ожидаемой прочности композита с учётом прочности углеродной матрицы не менее ~ 137 МПа.

Полученные величины 113...147...137 МПа соответствуют порядку величин из эксперимента (рис. 2). На рис. 5 приведены статистические данные по реализуемой прочности УУКМ трехмерного армирования за отдельный период изготовления продукции.

Как видно из рис. 2 и 5, реальная прочность при растяжении УУКМ в наибольшей степени соответствует расчетной с учетом вклада от адгезионной прочности на границе раздела «армирующий стержень – углеродная матрица» для случая экспериментального определения прочности стержня (второй подход к оценочному расчету).

ВЫВОДЫ

Последовательное уплотнение углеродной матрицы методом изостатической карбонизации

ЛИТЕРАТУРА

1. **Проценко А.К., Колесников С.А.** Разработка углерод – углеродных технологий и перспективы их развития. Сб. ст. Научно-исследовательскому институту конструкционных материалов на основе графита – 55 лет. М.: Научные технологии. 2015. С. 31-59.
2. **Lalit Manocha** High performance carbon-carbon composites. *Sadhana*. 2003. V. 28. P. 1, 2. P. 349–358.
3. **Костиков В.И., Колесников С.А.** Качественные ступени развития физических свойств углерод-углеродных композитов при формировании углеродной матрицы в поровом объёме углеродной арматуры. *Материаловедение*. 1997. № 1. С. 14 – 20.
4. **Farhana S., Ul-Haqan N., Kuo W-S.** Degradation behavior of 4D carbon/carbon composites under supersonic oxidative air plasma. *Ceram. Internat*. 2013. 39. P. 7135–7142.
5. **Shao H.C., Xia H.Y., Liu G.W., Qiao G.J., Xiao Z.C., Su J.M., Zhang X.H., Li Y.J.** Densification Behavior and Performances of C/C Composites Derived from Various Carbon Matrix Precursors. *J. Mater. Eng. Perform*. 2014. V. 23(1). P. 133.
6. **Антанович А.А., Колесников С.А.** Изостатические технологии при изготовлении углеродных конструкционных материалов. В сб. Перспективные материалы и технологии: монография. Т.1. Под ред. В.В. Клубовича. Витебск: УО «ВГТУ». 2017. 467 с.
7. **Hatta H., Aoi T., Kawachara I., Kogo Y., Shiota I.** Tensile Strength of Carbon-Carbon Composites: I – Effect of C-C Density. *J. Compos. Mater*. 2004. V. 38. N. 19. P. 1667-1684. DOI: 10.1177/0021998304044763.
8. **Sarkara S., Kumarib S., Sekarana V.G., Mitrac R.** Strength and fracture behavior of two-, three- and four-dimensionally reinforced carbon/carbon composites. *Mater. Sci. Eng. A*. 2010. 527. P. 1835–1843.

сопровождается качественными изменениями структуры, приводящими к скачкообразным изменениям физико-механических и теплофизических свойств. При плотности ~ 1,8 г/см³ достигается полная реализация модуля упругости, и композит может быть применен в качестве конструкционного материала, а при плотности ~ 1,93... 2,0 г/см³ достигается возможность расчетного прогнозирования прочности при растяжении.

Анализ структурных факторов, снижающих прочность промышленного композиционного материала от расчетного уровня прочности идеального связанного пучка с учетом коэффициента связности углеродного вещества, дает рабочую оценку этого параметра, удовлетворительно (в пределах ± одно стандартное отклонение) совпадающую с экспериментальными значениями.

Статья издана при финансовой поддержке РФФИ, проект № 18-03-20012.

REFERENCES

1. **Protsenko A.K., Kolesnikov S.A.** Carbon-carbon technology development and their development prospects. Collection of articles: The research institute of constructional materials based on graphite is 55 years old. M.: Nauchnye Tekhnologii. 2015. P. 31-59 (in Russian).
2. **Lalit Manocha** High performance carbon-carbon composites. *Sadhana*. 2003. V. 28. P. 1, 2. P. 349–358.
3. **Kostikov V.I., Kolesnikov S.A.** Quality stages of development of physical properties of carbon-carbon composites when the carbon matrix formation in pore volume of carbon armature. *Materialovedenie*. 1997. N 1. P. 14-20 (in Russian).
4. **Farhana S., Ul-Haqan N., Kuo W-S.** Degradation behavior of 4D carbon/carbon composites under supersonic oxidative air plasma. *Ceram. Internat*. 2013. 39. P. 7135–7142.
5. **Shao H.C., Xia H.Y., Liu G.W., Qiao G.J., Xiao Z.C., Su J.M., Zhang X.H., Li Y.J.** Densification Behavior and Performances of C/C Composites Derived from Various Carbon Matrix Precursors. *J. Mater. Eng. Perform*. 2014. V. 23(1). P. 133.
6. **Antanovich A.A., Kolesnikov S.A.** Isostatic technologies in carbon structural materials manufacturing. In digest promising materials and technologies: monograph. V.1. Ed. by V.V. Klubovich. Vitebsk: UO «VSTU». 2017. 467 p. (in Russian).
7. **Hatta H., Aoi T., Kawachara I., Kogo Y., Shiota I.** Tensile Strength of Carbon-Carbon Composites: I – Effect of C-C Density. *J. Compos. Mater*. 2004. V. 38. N. 19. P. 1667-1684. DOI: 10.1177/0021998304044763.
8. **Sarkara S., Kumarib S., Sekarana V.G., Mitrac R.** Strength and fracture behavior of two-, three- and four-dimensionally reinforced carbon/carbon composites. *Mater. Sci. Eng. A*. 2010. 527. P. 1835–1843.
9. **Hatta H., Goto K., Aok T.** Strengths of C/C composites under tensile, shear, and compressive loading: Role of interfacial shear strength. *Compos. Sci. Technol*. 2005. 65. P. 2550–2562.

9. **Hatta H., Goto K., Aok T.** Strengths of C/C composites under tensile, shear, and compressive loading: Role of interfacial shear strength. *Compos. Sci. Technol.* 2005. 65. P. 2550–2562.
10. **Shigang A., Rujie H., Yongmao P.** Numerical Study on the Thermal Conductivity of 3D Woven C/C Composites at High Temperature. *Appl. Compos. Mater.* 2015. 22(6). P. 823–835. DOI: 10.1007/s10443-015-9438-3.
11. **Кремер Н.Ш.** Теория вероятностей и математическая статистика. М.: ЮНИТИ-ДАНА. 2001. 543 с.
12. **Гуняев Г.М.** Структура и свойства полимерных композиционных волокнистых композитов. М.: Химия. 1981. 232 с.
13. **Холистер Г.С., Томас К.** Материалы, упрочнённые волокнами. 1969. М.: «Металлургия». 152 с.
14. **Виргилев Ю.С.** Радиационное изменение прочностных свойств конструкционного графита. *Атомная энергия.* 1971. Т. 36. Вып. 6. С. 479–490.
15. **Xia L., Huang B., Zhang F., Liu Z., Chen T.** Effect of heat treatment on cracking and strength of carbon/carbon composites with smooth laminar pyrocarbon matrix. *Materials and Design.* 2016. 107. P. 33–40.
16. **Tsukrov I., Drach B., Gross T.S.** Effective stiffness and thermal expansion coefficients of unidirectional composites with fibers surrounded by cylindrically orthotropic matrix layers. *Internat. J. Eng. Sci.* 2012. 58. P. 129–143. DOI: 10.1016/j.ijengsci.2012.03.032.
17. **Sharma R., Bhagat A.R., Mahajan P.** Finite Element Analysis for Mechanical Characterization of 4D Inplane Carbon/Carbon Composite with Imperfect Microstructure. *Lat. Am. J. Solid. Struct.* 2014. 11. P. 170 – 184.
18. **Sharma R., Deshpande V.V., Bhagat A.R., Mahajan P., Mittal R.K.** X-ray tomographical observations of cracks and voids in 3D carbon/carbon composites. *Carbon.* 2013. V. 60. P. 335 – 345.
10. **Shigang A., Rujie H., Yongmao P.** Numerical Study on the Thermal Conductivity of 3D Woven C/C Composites at High Temperature. *Appl. Compos. Mater.* 2015. 22(6). P. 823–835. DOI: 10.1007/s10443-015-9438-3.
11. **Kremer N.Sh.** Probability theory and mathematical statistics. M.: UNITY-DANA. 2001. 543 p. (in Russian).
12. **Gunyaev G.M.** Structure and properties of polymer composite fibrous composites. M.: Khimiya. 1981. 232 p. (in Russian).
13. **Holister S.C. Tomas K.** Fiber reinforced materials. 1969. M.: Metallurgiya. 152 p. (in Russian).
14. **Virgiliev Yu.S.** Radiation change in strength properties of structural graphite. *Atom. Energiya.* 1971. V. 36. N 6. P. 479–490 (in Russian).
15. **Xia L., Huang B., Zhang F., Liu Z., Chen T.** Effect of heat treatment on cracking and strength of carbon/carbon composites with smooth laminar pyrocarbon matrix. *Materials and Design.* 2016. 107. P. 33–40.
16. **Tsukrov I., Drach B., Gross T.S.** Effective stiffness and thermal expansion coefficients of unidirectional composites with fibers surrounded by cylindrically orthotropic matrix layers. *Internat. J. Eng. Sci.* 2012. 58. P. 129–143. DOI: 10.1016/j.ijengsci.2012.03.032.
17. **Sharma R., Bhagat A.R., Mahajan P.** Finite Element Analysis for Mechanical Characterization of 4D Inplane Carbon/Carbon Composite with Imperfect Microstructure. *Lat. Am. J. Solid. Struct.* 2014. 11. P. 170 – 184.
18. **Sharma R., Deshpande V.V., Bhagat A.R., Mahajan P., Mittal R.K.** X-ray tomographical observations of cracks and voids in 3D carbon/carbon composites. *Carbon.* 2013. V. 60. P. 335 – 345.

Поступила в редакцию 15.06.2018

Принята к опубликованию 10.10.2018

Received 15.06.2018

Accepted 10.10.2018

ВЛИЯНИЕ УГЛЕРОДА НА ФИЗИКО-МЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА КОМПОЗИЦИОННОГО МАТЕРИАЛА НА ОСНОВЕ ВОЛЬФРАМА С МАРТЕНСИТНО-СТАРЕЮЩЕЙ СВЯЗКОЙ

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

Марина Игоревна Жарченкова*, Сергей Алексеевич Перфилов, Владимир Давыдович Бланк
Технологический институт сверхтвердых и новых углеродных материалов, ул. Центральная, 7а, Москва, Троицк, Российская Федерация, 108840
E-mail: zharchenkova@phystech.edu*, nhoots@mail.ru, vblank@tisnum.ru

В данной работе исследовано влияние содержания углерода на физико-механические свойства композиционного материала на основе вольфрама, полученного методом электроискрового спекания. В качестве связующего в композите использован состав, характерный для мартенситно-стареющих сталей, который содержит следующие металлы: Fe, Ni, Co, Mo, Ti. Содержание углерода (введенного в исходный состав смеси в форме синтетических алмазов фракции 3/2) варьировали в диапазоне 0,1–0,3 вес.%. Показано, что увеличение содержания углерода до 0,1 вес.% приводит к росту прочности и пластичности композиционного материала, дальнейшее увеличение до 0,3 вес.% привело к росту прочности, но и снижению пластичности. Исследовано влияние времени спекания с шагом в 3, 5 и 7 мин соответственно. Показано, что этот параметр процесса спекания имеет неоднозначное влияние на физико-механические свойства композитного материала вследствие совокупного воздействия других параметров процесса. Исследовано влияние температуры спекания в диапазоне от 1300 до 1350 °С. Показано, что оптимальной температурой спекания является 1320 °С. При температуре 1350 °С происходит плавление связующего и миграция его компонентов из пресс-формы. Исследовано влияние процедуры старения полученного композиционного материала с мартенситно-стареющим составом связующего. Показано, что в общем случае, данная процедура приводит к росту прочности, пластичности, твердости композитного материала. Показано, что в результате применения метода электроискрового спекания удаётся минимизировать рост зерен вольфрама, размер которых после спекания остаётся на уровне 1–3 мкм.

Ключевые слова: вольфрам, углерод, электроискровое спекание

CARBON CONTENT INFLUENCE ON PHYSICO-MECHANICAL PROPERTIES OF TUNGSTEN-BASED COMPOSITES WITH MARAGING-BASED BINDER

M.I. Zharchenkova, S.A. Perfilov, V.D. Blank

Marina I. Zharchenkova*, Sergey A. Perfilov, Vladimir D. Blank
Technological Institute for Superhard and Novel Carbon Materials, Tsentral'naya st., 7a, Moscow, Troitsk, 108840, Russia
E-mail: zharchenkova@phystech.edu*, nhoots@mail.ru, vblank@tisnum.ru

The effect of carbon content on physico-mechanical properties in tungsten-based composite material obtained by spark plasma sintering method was investigated in this work. Maraging steel-based composition was used as binder and contained such metals as Fe, Ni, Co, Mo, Ti. Carbon content (synthetic diamonds of 3/2 fraction) was varied from 0.1 to 0.3 wt.%. It was shown that 0.1 % wt of carbon resulted in composite durability and plasticity growth though fur-

ther increase in carbon content up to 0.3% wt. resulted in composite durability growth accompanied with composite plasticity decrease. Sintering time influence (3, 5, 7 min) was investigated. It was shown that this sintering process parameter has ambiguous influence on physico-mechanical properties of obtained composite material due to cumulative effect of other parameters. Sintering time temperature in 1300–1350 °C is investigated. It was shown that 1320 °C is optimal sintering temperature. 1350 °C resulted in binder liquefaction and its components migration from die mould. Aging process of sintered material with maraging-based binder was investigated. In common case, this process resulted in durability, plasticity and hardness growth of composite material. Spark plasma sintering method application allows to minimization of tungsten grain growth. After sintering tungsten grains size remained in 1–3 μm.

Key words: tungsten, carbon, spark plasma sintering

Для цитирования:

Жарченкова М.И., Перфилов С.А., Бланк В.Д. Влияние углерода на физико-механические свойства композиционного материала на основе вольфрама с мартенситно-стареющей связкой. *Изв. вузов. Химия и хим. технология*. 2018. Т. 61. Вып. 11. С. 62–66

For citation:

Zharchenkova M.I., Perfilov S.A., Blank V.D. Carbon content influence on physico-mechanical properties of tungsten-based composites with maraging-based binder. *Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol.* 2018. V. 61. N 11. P. 62–66

ВВЕДЕНИЕ

Широкое применение в современном машиностроении получили композиционные материалы на основе вольфрама. Они обладают высокими значениями прочности, твердости, износостойкости, низким коэффициентом линейного расширения и др. Однако, главным недостатком таких материалов является их хрупкость [1]. Основные способы решения данной проблемы – это уменьшение размера зерна и изменение состава материала, связывающего частицы вольфрама между собой. В качестве связки применяются металлы восьмой группы (Fe, Co, Ni) [2-9]. Для повышения прочности и пластичности композиционного материала перспективно использовать в качестве связывающего состав на основе мартенситно-стареющей стали [10].

В данной работе был исследован сплав на основе вольфрама, полученный электроискровым спеканием (Spark Plasma Sintering) [11-18]. Это модифицированный метод горячего прессования, в котором за счет импульсного электротока и механического давления реализуется быстрый нагрев заготовок, что позволяет сократить время спекания. Таким образом, можно избежать рекристаллизации зерен в сплаве [19-23].

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Основным материалом является порошок W с размером зерен ≈ 3 мкм. В качестве связки была выбрана высокопрочная мартенситно-стареющая сталь H18K12M3T2, пластичность которой повышается после термической обработки.

Мартенситно-стареющая связка состоит из порошков Fe, Ni, Co, Mo, Ti, размер которых ≤ 3 мкм. В качестве углеродной добавки был выбран алмаз с фракцией 3/2. Для предотвращения окисления и загрязнения порошков все манипуляции с ними происходили в защитной среде аргона. В табл. 1 представлен состав образцов в весовом соотношении. Было исследовано 2 случая, в одном добавка углерода составляла 0,1 % вес., в другом – 0,3 % вес. [24].

Таблица 1

Состав образцов
Table 1. Samples composition

Состав	Содержание, вес. %						
	W	Fe	Ni	Co	Mo	Ti	C
1	85,0	9,0	3,0	2,0	0,7	0,2	0,1
2	85,0	8,7	3,0	2,0	0,7	0,3	0,3

Содержание молибдена, никеля и кобальта в мартенситно-стареющих сталях существенно повышает теплостойкость матрицы и интенсивность упрочнения при старении. При увеличении содержания углерода в процессе изготовления в качестве упрочняющей фазы выступают карбиды легирующих элементов.

Затем исходные порошки были подвергнуты механоактивации, в процессе которой порошки перемешивались между собой, а частицы более мягких металлов наклепывались на твердые зерна вольфрама. Полученную смесь спрессовывали в заготовку цилиндрической формы, которую помещали в графитовую пресс-форму для спекания в установке SPS «FUJI 632Lx». Время выдержки – 3 мин, температура спекания – 1300, 1320 и 1350 °C

при давлении в 27 МПа. Старение проводилось в трубчатой печи в атмосфере аргона при 500 °С в течение 2 ч.

Таблица 2

Экспериментальные данные для образцов с добавкой С 0,1 % вес.

Table 2. Experimental data for samples with 0.1 % wt. of carbon

Т спекания, °С	Твердость, HRA		Прочность на изгиб, МПа		σ, %	
	-	т/о	-	т/о	-	т/о
1300	82	84	349	378	9	11
1320	78	81	367	379	10	6
1350	76	78	-	-	-	-

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

В результате были исследованы микроструктура и физико-механические свойства сплавов до и после старения. Методом рентгенофазового анализа установлены выделившиеся после старения карбидные структуры. Методом Роквелла получены данные по твердости. Для определения прочности и пластичности образцы исследовались на изгиб на разрывной машине Instron 5982.

Для образцов до и после старения, т.е. термической обработки (т/о) получены следующие экспериментальные данные.

Таблица 3

Экспериментальные данные для образцов с добавкой С 0,3 % вес.

Table 3. Experimental data for samples with 0.3 % wt. of carbon

Т спекания, °С	Твердость, HRA		Прочность на изгиб, МПа		σ, %	
	-	т/о	-	т/о	-	т/о
1300	81	83	339	430	10	9
1320	79	81	398	412	13	9
1350	77	77	-	-	-	-

Таблица 4

Свойства образцов с добавкой 0,1 вес. % С, спечённых при 1300 °С

Table 4. Properties of samples with the addition of 0.1 wt. % of C, sintered at 1300 °С

Время спекания, мин	Твердость, HRA		Прочность на изгиб, МПа		σ, %	
	-	т/о	-	т/о	-	т/о
3	82		415	440	13	11
5	80		402	387	13	17
7	84		397	409	11	9

ЛИТЕРАТУРА

1. Зеликман А.Н., Коршунов Б.Г. *Металлургия редких металлов*. М.: Metallurgiya. 1991. 432 с.
2. Muresan R., Riti-Minoc E., Prica C., M. Improving mechanical properties of sintered wolfram based alloy with liquid phase through controlled cooling parameters. *Arch. Metallurgy Mater.* 2012. V. 57. P. 87-92. DOI: 10.2478/v10172-011-0157-y.

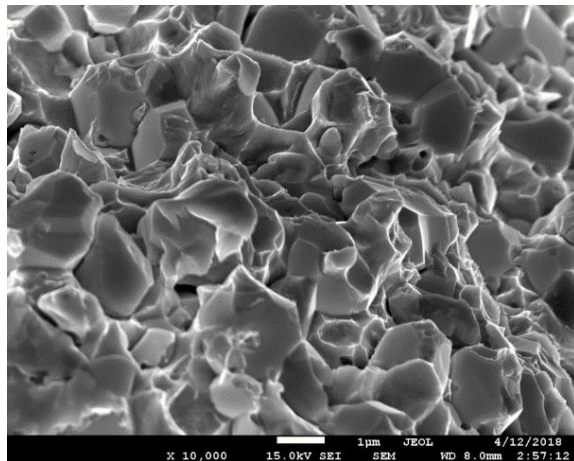


Рисунок. Микрофотография торцевого скола образца (SEM) Figure. A photomicrograph of the end face of the sample (SEM)

Наилучшие результаты показал образец с добавкой 0,1 % вес. углерода, который спекали при температуре 1300 °С. Были проведены дополнительные исследования при этих же параметрах.

Повышение температуры спекания от 1300 °С до 1320 °С привело к возрастанию прочности и пластичности образцов, но при температуре 1350 °С происходит существенное снижение этих величин. Повышение концентрации углерода до 0,1 % вес. привело к улучшению прочностных характеристик, дальнейшее увеличение концентрации до 0,3 % вес. – к росту прочности, но понижению пластичности материала.

ВЫВОДЫ

Методом SPS был получен композитный материал с оптимальным содержанием углерода 0,1 вес. %.

Показано, что при спекании методом SPS средний размер зерен не превышает нескольких микрон.

Применение мартенситно-старяющей связки при данных условиях спекания приводит к повышению прочности материала.

Автор выражает благодарность сотрудникам ФГБНУ ТИШУМ Иванову Л.А., Илич-Свитычу И.П., Пахомову И.В. за помощь в проведении экспериментов.

Статья издана при финансовой поддержке РФФИ, проект № 18-03-20012.

REFERENCES

1. Zelikman A.N., Korshunov B.G. *Rare metals metallurgy*. M.: Metallurgiya. 1991. 432 p. (in Russian).
2. Muresan R., Riti-Minoc E., Prica C., M. Improving mechanical properties of sintered wolfram based alloy with liquid phase through controlled cooling parameters. *Arch. Metallurgy Mater.* 2012. V. 57. P. 87-92. DOI: 10.2478/v10172-011-0157-y.

3. **Cong X., Fan J.L., Ding F.** Microstructure and highly enhanced mechanical properties of fine-grained tungsten heavy alloy after one-pass rapid hot extrusion. *Mater. Sci. Eng.* 2011. 538. P. 3646-3652. DOI: 10.1016/j.msea.2011.01.070.
4. **Caliskan N., Durli N., Bor S.** Swaging of a liquid phase sintered 90W-7Ni-3Fe tungsten heavy alloy. *Internat. J. Refract. Metal. Hard Mater.* 2013. 36. P. 260-264. DOI: 10.1016/j.ijrmhm.2012.10.001.
5. **Tokita M.** Development of square-shaped large-size WC/Co/Ni system FGM fabricated by Spark Plasma Sintering (SPS) method and its industrial applications. *Mater. Sci. Forum.* 2005. V. 492-493. P. 711-718. DOI: 10.4028/www.scientific.net/MSF.492-493.711.
6. **Xiang D.P., Ding L., Li Y.Y., Chen X.Y., Zhang T.M.** Fabricating fine-grained tungsten heavy alloy by spark plasma sintering of low-energy ball-milled W-2Mo-7Ni-3Fe powders. *Mater. Sci. Eng. A.* 2013. V. 578. P. 18-23. DOI: 10.1016/j.msea.2013.04.065.
7. **Machado I., Girardini L., Lonardelli I., Molinari A.** The study of ternary carbides formation during SPS consolidation process in the WC-Co-steel system. *Internat. J. Refract. Metal. Hard Mater.* 2009. V. 27. P. 883-891. DOI: 10.1016/j.ijrmhm.2009.05.001.
8. **Ding L., Xiang D.P., Pan Y.L., Li Y.Y.** Mechanical properties and microstructural evolution of Mo-Co-co-strengthened W-Ni-Fe alloys by spark plasma sintering. *J. Alloys Compounds.* 2017. V. 712. P. 593-598. DOI: 10.1016/j.jallcom.2017.04.141.
9. **Savinykha A.S., Mandelc K., Razorenova S.V., Krüger L.** The influence of the cobalt content on the strength properties of tungsten carbide ceramics under dynamic loads. *Technic. Phys.* 2018. V. 63. P. 357-362. DOI: 10.1134/S1063784218030210.
10. **Гольдштейн М.И., Грачев И.С., Векслер Ю.Г.** Специальные стали, учебник для вузов. М.: Металлургия. 1985. 408 с.
11. **Rajaei H., Farvizi M., Mobasherpour I., Zakeri M.** Effect of spark plasma sintering temperature on microstructure and mechanical properties of mullite - WC composites. *Internat. J. Refract. Metal. Hard Mater.* 2018. V. 70. P. 197-201. DOI: 10.1016/j.ijrmhm.2017.10.012.
12. **Zhao J., Holland T., Unuvar C., Munir Z.A.** Sparking plasma sintering of nanometric tungsten carbide. *Internat. J. Refract. Metal. Hard Mater.* 2009. V. 27. P. 130-139. DOI: 10.1016/j.ijrmhm.2008.06.004.
13. **Dudina D.V., Mukherjee A.K.** Reactive spark plasma sintering: successes and challenges of nanomaterial synthesis. *J. Nanomaterials.* 2013. Article ID 625218. 12 p. DOI: 10.1155/2013/625218.
14. **Ghahremani D., Ebadzadeh T., Maghsodipour A.** Spark plasma sintering of mullite: Relation between microstructure, properties and spark plasma sintering (SPS) parameters. *Ceram. Internat.* 2015. V. 41. P. 6409-6416. DOI: 10.1016/j.ceramint.2015.01.078.
15. **Lee G., McKittrick J., Ivanov E., Olevsky E.A.** Densification mechanism and mechanical properties of tungsten powder consolidated by spark plasma sintering. *Internat. J. Refract. Metal. Hard Mater.* 2016. V. 61. P. 22-29. DOI: 10.1016/j.ijrmhm.2016.07.023.
16. **Girardini L., Zadra M., Casari F., Molinari A.** SPS, binderless WC powders, and the problem of sub carbide. *Met. Powder Rep.* 2008. V. 63. P. 18-22. DOI: 10.1016/S0026-0657(09)70039-6.
17. **Chuvildeev V.N., Panov D.V., Boldin M.S., Nokhrin A.V., Blagoveshchensky Yu.V., Sakharov N.V., Shotin S.V., Kotkov D.N.** Structure and properties of advanced materials obtained by Spark Plasma Sintering. *Acta Astronautica.* 2014. V. 109. P. 172-176. DOI: 10.1016/j.actaastro.2014.11.008.

- V. 109. P. 172-176. DOI: 10.1016/j.actaastro.2014.11.008.
18. **Tokita M.** The potential of Spark Plasma Sintering (SPS) method for the fabrication on an industrial scale of functionally graded materials. *Advan. Sci. Technol.* 2010. V. 63. P. 322-331. DOI: 10.4028/www.scientific.net/AST.63.322.
 19. **Panov V.S.** Nanostructured sintered WC-Co hard metals. *Powder Metallurgy Metal Ceram.* 2015. V. 53. P. 643-654. DOI: 10.1007/s11106-015-9670-2.
 20. **Zhanzhan Zhang, Yunbo Chen, Lingli Zuo, Yang Zhang, Yesi Qi, Kewei Gao.** The effect of volume fraction of WC particles on wear behavior of in-situ WC/Fe composites by spark plasma sintering. *Internat. J. Refract. Metal. Hard Mater.* 2017. V. 69. P. 196-208. DOI: 10.1016/j.jirmhm.2017.08.009.
 21. **Chuvil'deev V.N., Blagoveshchenskiy Yu.V., Nokhrin A.V., Boldin M.S., Sakharov N.V., Isaeva N.V., Shotin S.V., Belkin O.A., Popov A.A., Smirnova E.S., Lantsev E.A.** Spark plasma sintering of tungsten carbide nanopowders obtained through DC arc plasma synthesis. *J. Alloys Compounds.* 2017. V. 708. P.547-561. DOI: 10.1016/j.jallcom.2017.03.035.
 22. **Hwan-Cheol Kim, In-Jin Shon, J.E. Garay, Munir Z.A.** Consolidation and properties of binderless sub-micron tungsten carbide by field-activated sintering. *Internat. J. Refract. Metal. Hard Mater.* 2004. V. 22. P. 257-264. DOI: 10.1016/j.jirmhm.2004.08.003.
 23. **Shi-Kuan Sun, Yan-Mei Kan, Guo-Jun Zhang.** Fabrication of nanosized tungsten carbide ceramics by reactive Spark Plasma Sintering. *J. Am. Ceram. Soc.* 2011. V. 94. P. 3230-3233. DOI: 10.1111/j.1551-2916.2011.04813.x.
 24. **Akihiro Nino, Kensuke Takahashi, Shigeaki Sugiyama, Hitoshi Taimatsu.** Effects of carbon addition on microstructures and mechanical properties of binderless tungsten carbide. *Mater. Transact.* 2012. V. 53. P. 1475-1480. DOI: 10.2320/matertrans.M2012148.
 18. **Tokita M.** The potential of Spark Plasma Sintering (SPS) method for the fabrication on an industrial scale of functionally graded materials. *Advan. Sci. Technol.* 2010. V. 63. P. 322-331. DOI: 10.4028/www.scientific.net/AST.63.322.
 19. **Panov V.S.** Nanostructured sintered WC-Co hard metals. *Powder Metallurgy Metal Ceram.* 2015. V. 53. P. 643-654. DOI: 10.1007/s11106-015-9670-2.
 20. **Zhanzhan Zhang, Yunbo Chen, Lingli Zuo, Yang Zhang, Yesi Qi, Kewei Gao.** The effect of volume fraction of WC particles on wear behavior of in-situ WC/Fe composites by spark plasma sintering. *Internat. J. Refract. Metal. Hard Mater.* 2017. V. 69. P. 196-208. DOI: 10.1016/j.jirmhm.2017.08.009.
 21. **Chuvil'deev V.N., Blagoveshchenskiy Yu.V., Nokhrin A.V., Boldin M.S., Sakharov N.V., Isaeva N.V., Shotin S.V., Belkin O.A., Popov A.A., Smirnova E.S., Lantsev E.A.** Spark plasma sintering of tungsten carbide nanopowders obtained through DC arc plasma synthesis. *J. Alloys Compounds.* 2017. V. 708. P. 547-561. DOI: 10.1016/j.jallcom.2017.03.035.
 22. **Hwan-Cheol Kim, In-Jin Shon, J.E. Garay, Munir Z.A.** Consolidation and properties of binderless sub-micron tungsten carbide by field-activated sintering. *Internat. J. Refract. Metal. Hard Mater.* 2004. V. 22. P. 257-264. DOI: 10.1016/j.jirmhm.2004.08.003.
 23. **Shi-Kuan Sun, Yan-Mei Kan, Guo-Jun Zhang.** Fabrication of nanosized tungsten carbide ceramics by reactive Spark Plasma Sintering. *J. Am. Ceram. Soc.* 2011. V. 94. P. 3230-3233. DOI: 10.1111/j.1551-2916.2011.04813.x.
 24. **Akihiro Nino, Kensuke Takahashi, Shigeaki Sugiyama, Hitoshi Taimatsu.** Effects of carbon addition on microstructures and mechanical properties of binderless tungsten carbide. *Mater. Transact.* 2012. V. 53. P. 1475-1480. DOI: 10.2320/matertrans.M2012148.

Поступила в редакцию 15.06.2018
Принята к опубликованию 11.10.2018

Received 15.06.2018
Accepted 11.10.2018

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

Сергей Анатольевич Колесников*

Кафедра технологии композиционных материалов, конструкций и микросистем, Московский авиационный институт (национальный исследовательский университет), Волоколамское шоссе, 4, Москва, Российская Федерация, 125993

Управление разработки и внедрения углерод-углеродных композиционных материалов, АО «НИИГрафит», ул. Электродная, 2, Москва, Российская Федерация, 111524

E-mail: Skolesnikov02@mail.ru*

Игорь Анатольевич Бубненко, Юрий Иванович Кошелев

Научно-производственный отдел углеродных карбидокремниевых материалов, АО «НИИГрафит», ул. Электродная, 2, Москва, Российская Федерация, 111524

E-mail: ibybnenkov@niigrafit.org

Анна Леонидовна Меламед

Отдел разработки новых типов углерод-углеродных композиционных материалов, АО «НИИГрафит», ул. Электродная, 2, Москва, Российская Федерация, 111524

E-mail: amelamed@niigrafit.org

Анатолий Константинович Проценко

АО «НИИГрафит», ул. Электродная, 2, Москва, Российская Федерация, 111524

E-mail: aprocenko@niigrafit.org

Никита Андреевич Корчинский

Московский авиационный институт (национальный исследовательский университет), Волоколамское шоссе, 4, Москва, Российская Федерация, 125993

Отдел разработки новых типов углерод-углеродных композиционных материалов, АО «НИИГрафит», ул. Электродная, 2, Москва, Российская Федерация, 111524

Проведены расширенные разработки, исследования и испытания в скоростных потоках группы углерод-керамических объемно армированных композиционных материалов (УККМ). Исследования проведены в широком интервале изменения соотношения углеродных (71 – 96 масс. %) и керамических (3 – 27 масс. %) материалов. В сравнении с углеродными композитами найдено, что энергия активации скорости окисления УККМ понижается вдвое. Основной эффект понижения скорости окисления достигается за счёт ограничения диффузионных процессов. Получены численные выражения зависимости скорости окисления от температуры для ряда новых видов УККМ. Исследованы физико-механические и теплофизические свойства материалов. Показано, что в углерод-керамическом композите сохранен базовый уровень углерод-углеродной основы. Полученные композиты сочетают высокую жаростойкость углеродных материалов с жесткостью и прочностью керамик. В работе для многомерно армированных углерод-керамических композитов подтверждено полученное нами ранее директивное требование эффективной механики их упрочнения: технологическое обеспечение существенного превышения удельной жесткости углеродной компоненты, по сравнению с керамической. Проведены испытания моделей в высокотемпературном потоке воздуха. Испытанные изделия размерами до 100 мм в скоростном потоке показали отсутствие изменения геометрии и минимальную потерю массы. Анализ структуры углерод-углеродных и углерод-керамических материалов после огневого воздействия подтвердил исходные технологические предпосылки. Испытание прочностных характеристик УККМ после

окислительной экспозиции показали сохранение стандартной закономерности – повышения прочности углеродных материалов до 2000 °С. Полученные результаты подтвердили защиту от окисления армирующего углеродного каркаса. Для практического применения разработанных материалов и создания из них конструкций проведены разработки двумерно армированных УУКМ на единой технологической базе. Получены материалы с близкими для УУКМ уровнями модуля упругости. Для сборки конструкций предложены технологии создания углерод-керамических соединений с близкими для УУКМ массовыми соотношениями углеродных и керамических компонент.

Ключевые слова: углерод-углеродный композиционный материал, углерод-керамический композиционный материал, массовая и линейная скорость окисления в воздушных скоростных потоках, жаростойкость

DEVELOPMENT AND RESEARCH OF REINFORCED CARBON MATERIAL WITH CERAMIC PROTECTION FROM OXIDATION IN AIR FLOWS

S.A. Kolesnikov, I.A. Bubnenkov, Yu.I. Koshelev, A.L. Melamed, A.K. Protsenko, N.A. Korchinski

Sergey A. Kolesnikov*

Department of Technologies of Composite Materials, Structures and Microsystems, Moscow Aviation Institute (National Research University), Volokolamskoye highway, 4, Moscow, 125993, Russia

Department of Development and Implementation of Carbon-Carbon Composite Materials, SC "NRIgraphit", Electrodnaya st., 2, Moscow, 111524, Russia

E-mail: Skolesnikov02@mail.ru*

Igor A. Bubnenkov, Yury I. Koshelev

Research and Production Department of Carbon-Silicon Carbide Materials, SC "NRIgraphit", Electrodnaya st., 2, Moscow, 111524, Russia:

E-mail: ibybnenkov@niigrafit.org

Anna L. Melamed

Department of Development of New Types of Carbon-Carbon Composite Materials, SC "NRIgraphit", Electrodnaya st., 2, Moscow, 111524, Russia

E-mail: amelamed@niigrafit.org

Anatoly K. Protsenko

SC "Niigraphit", Electrodnaya st., 2, Moscow, 111524, Russia

E-mail: aprocenko@niigrafit.org

Nikita A. Korchinski

Moscow Aviation Institute (National Research University), Volokolamskoye highway, 4, Moscow, 125993, Russia

Department of Development of New Types of Carbon-Carbon Composite Materials, SC "Niigraphit", Electrodnaya str., 2, Moscow, 111524, Russia

Held extensive development, research and testing in high-speed flows of group of carbon-ceramic reinforced three-dimensional composites (UUKM). Research was conducted in a wide range of changes in the ratio of carbon (71-96 wt.%) and ceramic (3-27 wt.%) materials. In comparison with carbon composites it was found that activation energy of oxidation of UUKM rate decreases by half. The main effect of lowering oxidation rate is achieved due to limitation of diffusional processes. Numerical expressions for the dependence of the oxidation rate on temperature for a number of new types of UUKM were obtained. The physicomechanical and thermo-

physical properties of materials have been studied. It is shown that in the carbon-ceramic composite the base level of the carbon-carbon base is retained. The obtained composites combine high heat resistance of carbon materials with rigidity and strength of ceramics. In the work for multi-dimensional reinforced carbon-ceramic composites, the directive requirement of the effective mechanics of their hardening obtained earlier was confirmed: the technological provision of a significant excess of the specific rigidity of the carbon component, as compared with the ceramic one. Models are tested in high-temperature air flow. The tested products with dimensions up to 100 mm in the high-speed flow showed no change in geometry and minimal weight loss. Analysis of structure of carbon-carbon and carbon-ceramic materials after fire exposure confirmed the initial technological background. The strength test of the UKKM after the oxidative exposure showed the preservation of the standard regularity - the increase in the strength of carbon materials to 2000 °C. The obtained results confirmed the protection from oxidation of the reinforcing carbon skeleton. For the practical application of the developed materials and the creation of structures from them, two-dimensionally reinforced UUKMs were developed on a single technological basis. The materials with the levels of the elasticity modulus close to the UKKM were obtained. To assemble the structures, the technologies for creating carbon-ceramic compounds with close mass ratios of carbon and ceramic components are proposed.

Key words: carbon-carbon composite material; carbon-ceramic composite materials; mass and linear rate of oxidation in air high-speed flows; heat resistance

Для цитирования:

Колесников С.А., Бубненко И.А., Кошелев Ю.И., Меламед А.Л., Проценко А.К., Корчинский Н.А. Разработка и исследование армированных углеродных материалов с керамической защитой от окисления в воздушных потоках. *Изв. вузов. Химия и хим. технология*. 2018. Т. 61. Вып. 11. С. 67–80

For citation:

Kolesnikov S.A., Bubnenkov I.A., Koshelev Yu.I., Melamed A.L., Protsenko A.K., Korchinski N.A. Development and research of reinforced carbon material with ceramic protection from oxidation in air flows. *Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol.* 2018. V. 61. N 11. P. 67–80

Материаловедение армированных углеродных материалов с керамической защитой от окисления в воздушных потоках в настоящее время интенсивно развивается. Наиболее актуальным направлением стало создание крупногабаритных конструкций.

Создание высокотемпературных конструкций из углерод-керамических композиционных материалов отвечает потребностям космического машиностроения. При этом предпочтителен выбор углеродных высокомодульных волокон в качестве арматуры для обеспечения минимального уровня коэффициента термического линейного расширения. Практическая реализация этих принципов позволила получить объемные интегральные конструкции с высокой жесткостью [1] крупноразмерных зеркал для лазеров с габаритами 1045×600×60 мм. Относительно наиболее проблемным в данной конструкции стало исполнение узлов соединений из двумерно армированных C-SiC композиционных материалов.

Следующим значимым этапом развития материаловедения УККМ явились разработки высокоскоростных летательных аппаратов [2]. Ос-

новным типом конструкционных материалов выбраны двумерно армированные C-SiC композиционные материалы.

Требования к таким материалам – сохранение конструкционных качеств до температур ~2200 °С. Углерод-углеродными прекурсорами служат композиты на основе высокопрочных волокон из полиакрилонитрила, высокомодульных волокон из каменноугольного пека и волокон из вискозы. В обоих случаях рассматривали конструкции из материалов двумерного армирования. Интегральная сборка из двумерно армированных материалов не может обеспечить прочность и надёжность конструкций в местах соединений, равную аналогичным свойствам в сплошных частях деталей, что нашло свою демонстрацию при натурных испытаниях, завершившихся преждевременным разрушением корпуса аппарата.

В процессе конструирования, испытаний и оптимизации конструкций корпуса и отдельных функциональных узлов высокоскоростного аппарата его облик приобрел тип интегральной конструкции из параллельных «пеналов» из материала C-SiC [3]. В итоге анализа получено, что цели

создания аппарата минимальной массы для скоростного воздушного потока до 2000 м/с с температурой эксплуатации до 2800 °С при условии термического удара, внутреннего давления из композита могут быть достигнуты применением материалов C-SiC, а не ранее предложенными металлическими сплавами или SiC-SiC. Создание этих конструкций с применением объемно армированных материалов разрешило основные трудности работоспособности.

Высокую интенсивность исследований в настоящей отрасли машиностроения проявляют в Китае, что связано с планами государственной космической деятельности. Основным типом конструкционных материалов выбраны двумерно и трехмерно армированные C-SiC композиционные материалы [4].

Исследовательские работы проведены как с двумерно, так и трехмерно армированными C-SiC композитами. Особым приближением к практическим задачам являются испытания в окислительной среде при постоянной механической нагрузке, уровень которой составил ~70% от исходной прочности при растяжении. При этом испытывали образцы в форме соединяющих деталей (болты, гайки из C-SiC композитов). Испытания проведены при циклирующих нагрузках при общей экспозиции до 600 с. Указанное время является достаточным для проведения лётных испытаний с целью проверки работоспособности всех узлов высокоскоростного аппарата. В результате установлено, что в интервале температур окисления от 1300 до 1800 °С при действующей постоянной нагрузке ~77% от исходной прочности после 600 с – ой экспозиции сохраняется уровень ~88% от исходной прочности материалов C-SiC в ~260 МПа. Полученные результаты открывают возможности проектирования инженерных конструкций. В настоящей работе представляются результаты проведения подобных испытаний для отечественных материалов.

Армированные углеродные материалы характеризуются высокой жаростойкостью до температуры сублимации углеродного вещества, но недостаточной долговечностью в окисляющих газах. Продуктами окисления углеродных поверхностей являются подхватываемые и уносимые потоком газообразные окислы. Окислительная стойкость изделий при длительной эксплуатации может быть обеспечена формированием на рабочей поверхности оксидных покрытий, имеющих на несколько порядков величины меньшую скорость испарения. Так покрытие из оксида

кремния только при температуре поверхности более 2300...2400 °С испаряется в поток с такой же массовой скоростью, как и скорость окисления углеродной поверхности при температуре на 1000 °С меньшей.

Исследования механизма абляции рабочих поверхностей технических марок C-SiC композитов с функциональной ролью поверхностных окисных слоев (SiO₂) интенсивно продолжают в настоящее время в направлении исследования кинетики процесса для повышения надежности прогнозирования ресурсов работоспособности [5]. Установлено, что и в струе плазмы с температурой пламени 2300 °С скорость абляции подчиняется уравнению Аррениуса с энергией активации ~ 51,1 кДж/моль.

В разных частях высокоскоростного аппарата состав окислителя меняется. В заторможенном воздушном потоке – кислород, а в сопле основным продуктом сгорания топлива является водяной пар. Модельные испытания в скоростном потоке показали [6], что, что скорость окисления SiC кислородом (O₂) существенно более высока по сравнению с окислением парами воды (H₂O). Но при этом энергия активации в первом случае устанавливается в диапазоне 40-70 кДж/моль, а для H₂O в 125-150 кДж/моль.

Целью настоящей работы является исследование способов формирования керамической защиты от окисления в воздушных потоках углеродных армированных материалов. Исходные углеродные материалы получали уплотнением углеродной матрицы по изостатической технологии. Высокотемпературные изостатические технологии формирования углеродной матрицы основаны на пропитке расплавом углеводородного прекурсора пористой структуры объема будущей детали. Карбонизация органических продуктов прекурсора углеродной матрицы при сверхкритических давлениях формирует высокоплотную углеродную основу графита [7] или композита [8, 9].

Ранее нами [10] установлено, что в углерод-керамических материалах с композитной матрицей всегда существенную роль в механике работоспособности оказывает интерфазный слой. Интерфазный слой на углеродном прекурсоры получали осаждением пиролитического углерода. Слой углеродных отложений из пироуглерода служит барьером, в значительной мере защищающим остальной углеродный каркас от интенсивного реагирования с расплавом кремния. Скорость диффузии графита с плотностью 1,94 г/см³ в расплав кремния в температурном интервале от 1600

до 2000 °С практически одинакова и равна $1,2 \cdot 10^{-6}$ г/см²·с. Скорость диффузии более высоко текстурированного углеродного вещества – пиро-литического углерода с плотностью 2,03 г/см³ оказывается на два порядка величины меньшей – $3 \cdot 10^{-8}$ г/см²·с.

Интерфазный слой в композитах с керамической матрицей необходим и для эффективной реализации свойств арматуры. При механическом нагружении из-за своей относительно низкой прочности при сдвиге и своего низкого уровня модуля упругости, интерфазный слой становится своеобразной «ловушкой» растущих трещин.

В работе [11] также показано, что трещи- ностойкость композита значимо повышается при толщинах интерфазного слоя пироуглерода ~0,53 мкм. При этом статистически значимого повышения прочности при растяжении не нашли.

Керамическую компоненту материала по- лучали методом жидкофазного силицирования по традиционной технологии АО «НИИГрафит» [21]. В настоящей работе существенным изменением технологии стало силицирование детали после создания углерод-керамической заготовки и ее механической обработки по режиму [12]. При этом обеспечивается дополнительное механиче- ское упрочнение антиокислительного слоя фрик- ционной составляющей высокоскоростного воз- душного потока.

В работе [13] исследована необходимость жидкофазного силицирования финишного по- верхностного слоя после механической обработки углерод-углеродной заготовки как фактор, суще- ственно повышающий окислительную стойкость поверхности. В результате показана достаточно высокая сопротивляемость окислению в лабора- торных условиях.

Углерод-карбидокремниевый объемно ар- мированный композиционный материал ($n = 3, 4 \dots$, где n – число направлений армирования) обладает высокой термоэрозионной и окислительной стой- костью, а также достаточными физико-механи- ческими характеристиками, которые повышаются с ростом температуры. Эрозионное разрушение рабочих поверхностей, как правило, локализуется на глубине не более одной структурной ячейки композита, а окисление и сопутствующее разру- шение структуры можно установить на более зна- чительной глубине. Анализ изменения структуры материала в его объеме является важной инфор- мацией для прогнозирования долговечности дета- ли. Как правило, в первую очередь разрушаются углеродные волокна [14], и композиционный ма-

териал теряет модуль упругости. Поэтому в настоящей работе качественную оценку результа- тов получали из структурного анализа разрушаю- щим способом (фрактография шлифов) и неразру- шающим способом (томография).

МЕТОДИЧЕСКАЯ ЧАСТЬ

1. *Экспериментальной базой* настоящего исследования служила совокупность результатов контроля качества многомерно армированных уг- лерод-углеродных высокоплотных материалов [9, 10], а также углерод-керамических композитов [7, 8, 12, 17, 19].

2. *Скорость окисления образцов* углерод- ных материалов в токе кислорода воздуха опреде- ляли по разработанной в АО «НИИГрафит» мето- дике (МИ 00200851-330-2010) в проточной уста- новке. Реакционная трубка изготовлена из кварце- вого стекла с внутренним диаметром 27-28 мм и длиной 1 м. Хромель-алюмелевый термопреобра- зователь вводится в реакционную зону на один уровень с образцом. Электрическая печь типа ВТ- 40/600 имеет стационарное поле с постоянной температурой протяженностью не менее 5 см. Ар- гон, используемый при нагревании образца до температуры опыта и при последующем охлажде- нии, и окисляющий газ подаются в реакционную зону со скоростью 2-3 см³/с.

Скорость потока окислителя в рабочей зоне кварцевого реактора ≤ 10 м/с. Коэффициент тепломассообмена для аналогичных условий ре- комендуется принимать $\sim 0,1$ кг/(м²·с) [18]. Об- разцы представляли собой кубики со стороной 5 ± 1 мм и были помещены в реакционную зону в специальном кварцевом контейнере, подвешен- ном на вольфрамовой нити. Изменение массы определяли взвешиванием навески с погрешно- стью 0,001 г. Контроль температуры в реакторе проводили термопреобразователями с погрешно- стью ± 7 °С. Масса исследуемой навески занимала малую часть реактора, длительность одного опыта не превышала 2 ч, поэтому можно считать, что температура поверхности образца соответствует регистрируемой термопреобразователем с по- грешностью (~ 7 %) не больше, чем погрешность комплекса мерительного оборудования.

3. *Определение плотности материала.* Измерение величин истинной плотности ($\gamma_{и}$) про- водилось двумя способами: на устройстве As- cuРус 1340 (изготовлено фирмой Micrometric, США) и по методике МИ 00200851-329-2010. Для ряда исследуемых образцов определяли кажущую- ся – $\gamma_{к}$ и пикнометрическую – $\gamma_{п}$ плотности и от-

крытую пористость – P_0 в соответствии с методикой ГОСТ 2409-80, используя в качестве замещающей среды изооктан эталонный с низким поверхностным натяжением ($\sigma = 18,77 \cdot 10^3$ Н/м; 20 °С), для которого в упомянутом ГОСТ приведена температурная зависимость плотности с погрешностью $\pm 0,00005$ г/см³.

Определение кажущейся плотности и пористости заготовок проводили методом водопоглощения в соответствии с ГОСТ 2409-2014.

4. *Исследование физико-механических характеристик прочности при сжатии, изгибе, растяжении.*

При проведении испытаний на стандартных образцах (образцах, входящих в технические условия на данный материал) были использованы методики механических и теплофизических испытаний, разработанные в АО «НИИГрафит» и входящие в состав технических условий:

- МИ 00200851-142 - 2007. Методика определения предела прочности углеродистых материалов при растяжении при температуре от 291 К до 303 К;

- МИ 00200851-143-2007. Методика определения предела прочности углеродистых материалов при сжатии при температуре от 291 К до 303 К;

- МИ 00200851-188-2007. Методика определения предела прочности углеродистых материалов при изгибе при температуре от 291 К до 303 К;

- МИ 00200851-130-2007. Методика определения упругих и деформационных свойств углеродистых материалов при растяжении и сжатии при температуре (293-303) К;

- МИ 4807-34-87. Методика определения среднего температурного коэффициента линейного расширения углеродных конструкционных материалов от 20 °С до 1000 °С;

- МИ 00200851-163-2007. Методика определения температурного коэффициента линейного расширения твердых материалов в интервале температур от 10 °С до 3000 °С.

5. *Определение модуля упругости динамическим методом.*

Сущность метода заключается в определении собственной резонансной частоты продольных колебаний образца, установленного между двумя пьезоэлектрическими преобразователями на расстоянии l , m друг от друга.

Набор основного оборудования измерительного устройства включает электронный частотомер, обеспечивающий измерение частоты (f) в диапазоне от 1 до 100 кГц с погрешностью не более 0,003 % (ГОСТ 22385); генератор синусои-

дальных сигналов, низкочастотный, любого типа, имеющий диапазон частот от 1 до 100 кГц и величину нелинейных искажений более 0,7 % (ГОСТ 23767) и микроамперметр любого типа с пределом измерений до 300 мкА не ниже 1-го класса (ГОСТ 8711). После определения частоты (f) и, зная (l), величину динамического модуля упругости E , ГПа и скорость звука (C , м/с = $f \cdot l / c \cdot l, m$) рассчитывали из выражения

$$E = -4 \cdot 10^{-6} f^2 l^2 \gamma, \quad (1)$$

где f - частота собственных продольных колебаний образца, Гц = $1/c$; l - длина образца, м; γ - плотность материала образца, г/см³.

6. *Скорость окисления образцов углеродных материалов в скоростных воздушных потоках* проводили в институте проблем механики РАН. Испытания проводили в дозвуковой струе воздушной плазмы высокочастотного индукционного плазмотрона ВГУ-4 в конфигурации критической точки. Диаметр разрядного канала, из которого истекает струя плазмы - 80 мм. Мощность теплового потока составляла от 54 до 72 кВт. Давление в камере 100 гПа. Рабочие температуры поверхности образца (T_w) в отдельные 20 минутные экспозиции от 1400 до 2300 °С. Измерения температуры проводились яркостным пирометром ПОВ-80, в показания которого вводилась поправка на пропускание кварцевого оптического окна барокамеры и излучательную способность образца на рабочей длине волны пирометра, которая принималась равной $\sim 0,8$.

7. *Исследование структуры методом рентгеновской томографии* осуществлялось на основании изображений, реконструированных методом объемной рентгеновской томографии. Рентгеновская томография образцов выполнялась на оборудовании SkyScan 1172 фирмы Brukermicro CT с разрешением 3,84 мкм на пиксель цифрового изображения.

В основе метода лежит восстановление пространственного распределения величины линейного коэффициента ослабления рентгеновского излучения в плоском слое объекта исследования на основе компьютерной математической обработки теневых проекций, получаемых при просвечивании образца рентгеновским лучом по различным направлениям вдоль исследуемого слоя. Исследовали фрагменты с размерами, достаточными для помещения в область рабочего столика томографа (100 мм).

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Исходные УУКМ содержат 98-99 % углерода и остальное - примесные элементы 3-й, 4-ой групп, каждый до 0,03 %. После технологических

операций силицирования углерод-карбидокремниевый композиционный материал обладал следующим соотношением компонентов, мас. %: углерод - 71-96, карбид кремния - 3-24, кремний - 0,2-5, соединения бора - 0-2, диоксид кремния - 0-1 [8]. Примерные уровни физико-механических характеристик исследованных материалов для отдельных примеров композиций приведены в таблице.

Таблица 1

Физико-механические свойства отдельных групп углерод-керамических композиционных материалов
Table 1. Physico-mechanical properties of separate groups of carbon-ceramic composite materials

Технологический вариант	Кажущаяся плотность, г/см ³	Предел прочности, МПа при			Модуль упругости, ГПа
		Растяжении	Сжатии	Изгибе	
Без интерфазного слоя	2,0±0,02	78±3	155±9	134±12	32±3
Без повторного силицирования	1,97±0,02	95±5	208±12	143±13	-
Повторно силицированный	1,99±0,02	110±6	249±15	138±11	51±4

Определение прочностных показателей проводили с записью кривых деформирования. Кривые деформирования представлены на рис. 1. Зависимость $\sigma - \epsilon$ при растяжении для образцов с интерфазой носит практически линейный характер (см. кривую 1). Образцы без интерфазы имели кривую деформирования со слабо выраженным перегибом на уровне 60-70% от максимальной величины. Этот уровень, по-видимому, соответствует моменту разрушения самой хрупкой фазы – карбида кремния. Наличие пористости очень сильно снижает этот уровень.

Кривая деформирования при испытаниях на сжатие (2-4) имеет вид, типичный для упруго-пластических материалов и пористой керамики. В начале диаграммы имеется участок линейной связи между напряжением и деформацией. При нагрузке равной 2/3 от максимальной наблюдается ее значительный спад (не характерный для диаграмм деформирования консолидированных непластичных материалов). В случае керамических композитов неупругие участки вызваны множественным трещинообразованием.

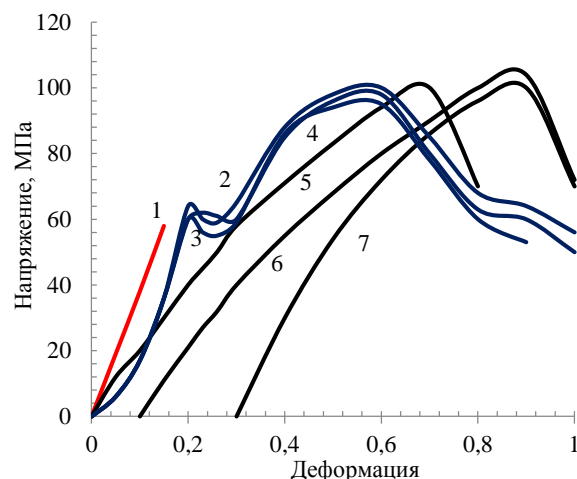


Рис. 1. Кривые деформирования при испытаниях образцов: 1- растяжение; 2-4 – сжатие; 5-7 – изгиб. Деформация для кривых 1,5-7 в % и для кривых 2-4 в мм
 Fig. 1. Curves of deformation during testing of samples: 1- stretching; 2-4 - compression; 5-7 - bending. Deformation for curves 1.5-7 in % and for curves 2-4 in mm

При испытаниях на изгиб ни разрушения, ни сильной деформации образцов не происходит. Имеет место прогиб образца, хорошо заметный по вогнутости стержней по оси X (направление вырезки образцов) и визуально плохо различимая на поверхности поперечная трещина, свидетельствующая о преобладании нормальных напряжений. В целом кривая деформирования (5-7) сходна с диаграммой армированных керамик, за исключением отсутствия участка псевдопластичности на этапе разрушения.

Фотографиями шлифов рис. 2 представлена структура материала с керамической матрицей.

Как видно из рис. 2, керамическая матрица из карбида кремния и не прореагировавшего кремния заполняют значительную часть порового объема между углеродными стержнями углеродного армирования (зона увеличения ~500 мкм), между нитями в объеме стержней (зона увеличения ~50 мкм) и между филаментными порами (зона увеличения ~20 мкм).

Часть результатов испытаний скорости окисления в лабораторной установке сведена в табл. 2. Зависимости скорости окисления от температуры получили в интервале температур от 500 до 800 °С. По результатам измерения скорости окисления в размерности г/(г·с) при 500, 600 и 700 °С в соответствии с уравнением Аррениуса рассчитывали уровни энергии активации.

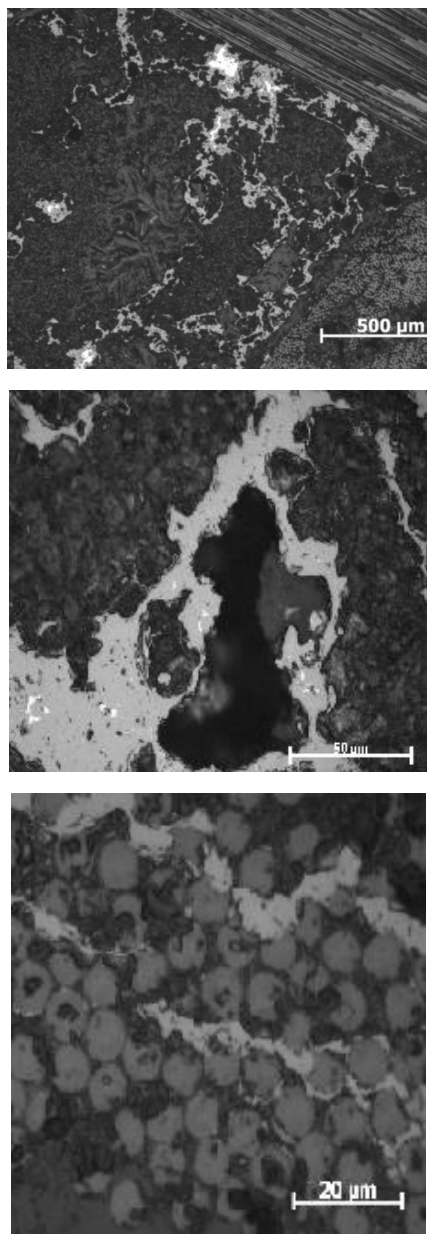


Рис. 2. Микроструктура образцов силицированного композиционного материала с различным увеличением поля обзора. Углерод-углеродная основа серого цвета; карбид кремния виден светло-серым; белым – свободный кремний и чёрное поле – пора

Fig. 2. Microstructure of samples of siliconized composite material with different magnification of field of vision. Carbon-carbon base is gray; Silicon Carbide visible is light gray; White is free silicon and black is pore

Для плотных УУКМ энергия активации (Е) найдена на уровне ~180 кДж/кмоль. В поле рисунка привели результаты исследования скорости окисления образцов из материала углерод-углерод-керамического материала «Гравимол» [15] и материала сэндвичевой структуры С-SiC [16]. Материал Гравимол на основе низкомолекулярной углеродной ткани из вязкого прекурсора с

объемной прошивкой содержал более значительную объемную долю керамической матрицы. В материале сэндвичевой структуры защиту поверхности детали от окисления проводили разработанным способом создания на ней сплошного карбид кремниевый слоя силицированием углеродного покрытия из прекурсоров – углеродной ткани [16]. Материал сэндвичевой структуры имел в приповерхностных слоях почти 100 % содержание карбида кремния.

В результате получены аппроксимации для (скорости окисления $w, \text{г/г}\cdot\text{с}$) материалов:

$$\text{УПВ-1 } w = 5652 \exp\left(-\frac{183}{RT}\right) \quad R^2 = 0,99;$$

$$\text{Десна Т-1 } w = 20419 \exp\left(-\frac{187}{RT}\right) \quad R^2 = 0,99;$$

$$\text{КМС-3М } w = 9738 \exp\left(-\frac{192}{RT}\right) \quad R^2 = 0,974;$$

$$\text{КМС-3М - SiC } w = 0,1873 \exp\left(-\frac{101}{RT}\right) \quad R^2 = 0,99;$$

$$\text{Гравимол } w = 0,0311 \exp\left(-\frac{84,5}{RT}\right) \quad R^2 = 0,998;$$

$$\text{С-SiC(сэндвич) } w = 0,025 \exp\left(-\frac{87,6}{RT}\right) \quad R^2 = 0,98;$$

Как видно, композиционные материалы с керамической матрицей представляют особую совокупность с присущим им механизмом окисления. Снижение энергии активации обычно связывают с влиянием диффузионных процессов на протекание химических реакций.

Переход к диффузионному режиму с резким снижением вдвое энергии активации начинается с температуры приблизительно 800 °С. Однако эта граница условна и может меняться для материалов с различной пористостью. Для использования диффузионного торможения на поверхность разработанных многомерно армированных композитов при повторном силицировании совместно создавали сэндвичевый слой из терморасширенного графита [17]. В результате рабочая поверхность детали защищена на 100% составом из SiC и SiO₂, который является продуктом окситермосинтеза [18].

В табл. 2 приведены сравнительные данные по окислительной стойкости ряда углерод-углеродных и углерод-керамических материалов, различающихся составом и структурой. Эталонным материалом выбраны Гравимол [15] и Карбосил, которые обеспечивали работоспособность эрозионностойких конструкций изделия Буран. Композит Карбосил отличался от материала Гравимол применением в его составе углеродного волокна из полиакрилонитрила. Испытывали композиции и различных схем армирования – четырех и трехмерно армированные.

Характерной особенностью новых материалов является меньший уровень энергии активации зависимости скорости окисления от температуры.

Таблица 2
Результаты определения убыли массы во времени в кинетической области режимов окисления
Table 2. The results of the determination of loss mass over time in the kinetic field of oxidation modes

	Характеристика материала	Скорость реакции окисления при 700 °С, 10 ⁻⁶ , г/г.с	Энергия активации, кДж/моль процесса в температурном интервале от 700 до 800 °С,
1	Серийный материал 4Д-УУКМ с плотностью 1,92 г/см ³ [9]	30 ±5	160±5
2	Испытываемый образец из другой промышленной заготовки	32±5	159±5
3	То же	24±6	152±6
4	- « -	31±4	160±8
5	- « -	34±5	159±5
6	- « -	24±7	160±4
7	- « -	26±6	142±5
	Среднее значение из п.п. 1...7	29±5	156±6
8	Опытный 4Д-УУКМ повышенной плотности ~ 2,0 г/см ³ [8]	23±5	130±5
9	Серийный материал 3Д-УУКМ плотность ~1,97 г/см ³ (1,2 мм)	22±7	152±5
10	Серийный материал 3Д-УУКМ плотность ~1,96 г/см ³ (0,9 мм)	25±5	140±6
	Среднее значение из п.п. 8...10	23±6	141±6
11	УККМ-3Д на основе углеродного волокна УКН-5000 и Si [12]	9±4	97±7
12	УККМ-3Д на основе углеродного волокна ВМН-4 и Si [12]	18±5	94±8
13	УККМ-4Д на основе углеродного волокна УКН-5000 и Si [12]	11±4	102±5
	Среднее значение из п.п. 11...13	13±4	98±8
14	Гравимол-Т [15]	4±5	86±5
15	Карбосил	10,±5	117±6
	Среднее значение из п.п. 14...15	7±5	101±6

Как видно из табл. 2, повышение плотности углерод-углеродного композиционного материала приводит к некоторому снижению энергии активации процесса окисления. Это указывает, что такое изменение структуры материала уже искажает механизм процесса. Влияние схемы армирования на протекание процесса при такой плотности материалов не выявляется. Значимо изменение результатов при испытании углерод-керамических композиций. Уменьшается как абсолютная скорость процесса, так и энергия активации в механизме его протекания. Для практических случаев использования материалов в более скоростных потоках уменьшение энергии активации означает увеличение работоспособности детали.

УККМ типа Гравимол и Карбосил с повышенной долей керамической компоненты показали как снижение энергии активации, так и абсолютное снижение скорости окисления. В составе этих материалов доля керамической матрицы достигала 35-50 %. Результатом повышения объемной доли керамики являлась относительно невысокая их механическая прочность. Прочность при растяжении и изгибе этих материалов, изготавливаемых на основе низкопрочных углеродных волокон из вискозы, не достигала 50% уровня для композита с высокомодульными и высокопрочными волокнами из полиакрилонитрила [12].

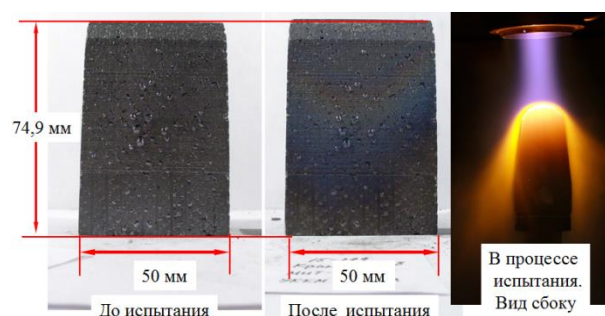


Рис. 3. Общий вид испытанных в скоростном потоке образцов УККМ в форме кромок (УККМ-4Д на основе углеродного волокна УКН-5000 и Si [12])

Fig. 3. General view of the UKKM samples tested in high speed flow in the form of edges (UKKM-4D on the basis of carbon fiber UKN-5000 and Si [12])

Испытания в скоростном потоке воздушной среды проведены при температуре поверхности ~1400 °С непрерывно в течение 600 с. Все образцы как УУКМ, так и УККМ не изменяли заданную аэродинамическую форму. Общий вид образцов из УККМ показан на рис. 3.

Таблица 3
Результаты определения убыли массы и изменения прочности материала по результатам испытаний в скоростном потоке в области режимов окисления при 1400 °С

Table 3. Results of mass loss and changes in material strength test on results of tests in high-speed flow in the area of oxidation modes at 1400° C

	Характеристика материала заготовок в форме, представленной на рис 3.	Изменение в образцах после испытания		Прочность при сжатии, МПа	
		массы*, %	размера**, %	До испытания	После испытания
1	Деталь в форме кромки из 4Д-УУКМ [8]	-	-	ср. 130±6	-
2	То же	8,8	4,4	- « -	115±10
3	УККМ-3Д на основе углеродного волокна ВМН-4 и Si [12]	-	-	ср. 184±5	-
4	То же	1,04	0,0	-	162±9

Примечания:

* - исходная масса образцов 190 (УУКМ) и 223 г (УККМ);

** - исходная высота образцов 75±0,3 мм

Notes:

* - initial mass of samples is 190 (UUKM) and 223 g (UKKM);

** - initial height of samples is 75±0.3 mm

Особенностью эксплуатации изделий в высокоскоростных газовых потоках является аэродинамический нагрев поверхности изделия от его торможения. Высокоскоростной поток обладает энергией, пропорциональной произведению его плотности и скорости. Скоростной поток повышает коэффициент теплоотдачи к поверхности, но механизм взаимодействия окислителя с углеродом при температурах ~ 1400 °С остается кинетическим, функционально подчиняющимся уравнению Аррениуса.

После проведенных испытаний из объема деталей вырезали контрольные образцы и определили предел прочности при сжатии. В результате установили высокую степень сохранения прочности. Силицированные материалы структур 3Д и

4Д [12] имели минимальный унос массы и полное отсутствие «линейного» уноса. Результаты испытаний приведены в табл. 3.

Как видно из табл. 3, по результатам измерений при комнатной температуре тепловое воздействие скоростного потока на испытанные материалы привело к снижению их прочности на 11-12%. В целом материалы подтвердили достаточно высокую жаростойкость.

Известно, что при повышенных температурах керамические материалы склонны к проявлению пластических деформаций, сопровождающих снижение прочностных показателей. В приведенном выше составе совокупности рассматриваемых материалов [12, 15] технологией обеспечивается полученное нами ранее директивное требование для эффективной механики их упрочнения, а именно: существенное превышение удельной жесткости углеродной компоненты, по сравнению с керамической. Функционально это выражается как $(V_{cf} \times E_{cf} + V_{c,m} \times E_{c,m}) > V_{SiC} \times E_{SiC}$. Здесь V_{cf} , $V_{c,m}$ и V_{SiC} – объемное содержание углеродных компонент волокна, матрицы и керамической компоненты. E_{cf} , $E_{c,m}$ и E_{SiC} модули упругости углеродных компонент волокна, матрицы и керамической компоненты. При выполнении этого условия жаростойкость деталей из них будет определяться жаростойкостью углеродного вещества. Проявлением жаростойкости композита в данном случае можно считать как сохранение прочности, так и их размерную стабильность при повышенных температурах.

В табл. 4 приведены результаты определения физико-механических и теплофизических свойств в зависимости от температуры испытания. Как видно из данных табл. 4, разработанные материалы объемного армирования деформируются упруго до температуры не менее 2000 °С. Практически равномерная скорость роста термического расширения до температуры 2800 °С отражает жаростойкость углерод-углеродной основы композита.

После экспозиции при 2800 °С и затем охлаждения до 20 °С материал сохраняет конструкционные свойства. Так прочность при трехточечном изгибе при температуре 20 °С исходных образцов 140±6 МПа, а образцов после определения на них коэффициента термического линейного расширения до 2800 °С – 111±12 МПа.

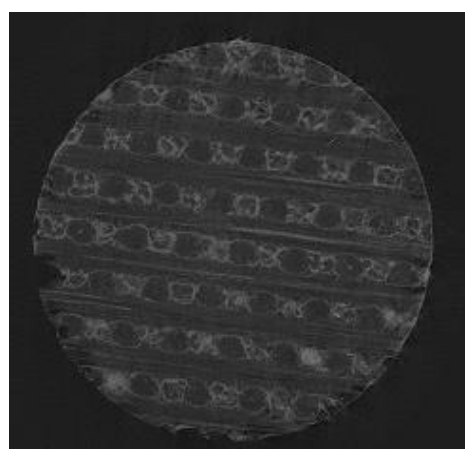
Оценка жаростойкости УККМ [12] с углерод-керамической матрицей
 Table 4. Evaluation of heat resistance UKKM [12] with carbon and ceramic matrix

Характеристики Композиции	Прочность при сжатии в МПа при температуре, °С/ предельная деформация разрушения, %				
	20	1000	2000	2000	2000
УККМ на основе ВМН-4 и SiC Первая серия испытаний	109±10 1,5±0,15	122±8 1,3±0,12	198±6 1,2±0,1		
Вторая серия испытаний	119±13 1,5±0,17	134±10 1,2±0,11	224±8 1,2±0,09		
Средний коэффициент термического линейного расширения, 10 ⁻⁶ С ⁻¹					
Температурный интервал измерения от 20	до 200	до 1000	до 2100	до 2600	до 2800
УККМ на основе УКН-5000 и SiC	1,7±0,2	1,95±0,2	2,2±0,2	2,60±0,3	2,64±0,3

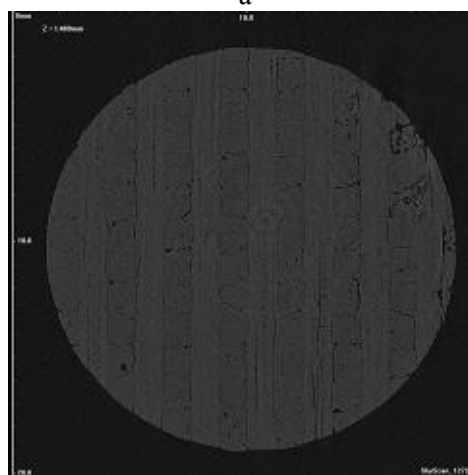
На рис. 4 представлены фотографии внутренней структуры материала образца после проведенных испытаний при 1400 °С в окислительной среде. Исследование проведено методом рентгеновской компьютерной томографии. Светлым видится карбидокремниевая составляющая композиционного материала, в том числе покрытие по контуру. Покрытие по контуру сформировано отмеченным выше повторным силицированием механически обработанных поверхностей (табл. 1 и 3). Исследование показало, что там, где в приповерхностных слоях имеет место частичная карбидизация углеродных стержней, усиливающая сцепление формируемого на поверхности SiC-покрытия с объемом материала и приводящая к увеличению толщины барьерного противокислительного слоя, прогара не происходит.

В местах, где такая карбидизация отсутствует, происходит выгорание углеродного материала стержня вплоть до матричного слоя SiC. Керамическая компонента УККМ имеет серый цвет. Как видно, внешняя поверхность обоих материалов в целом сохраняется. В объеме углерод-углеродного образца после испытаний в окислительной среде развивается значительная пористость.

Узлы из многомерно армированных материалов интегрируются в изделиях с помощью переходных относительно тонкостенных конструкций из двумерно армированных материалов. При этом необходимы технологические решения и по узлам крепления. Базовым технологическим приемом для получения углерод-углеродной основы рассмотренных многомерно армированных композитов [12] являлась изостатическая карбонизация прекурсора углеродной матрицы.



а



б

Рис. 4. Структура испытанных образцов (см. табл. 3), установленная методом компьютерной томографии. 1 – материал согласно [12], 2 – материал согласно [8]. Толщина стержня в поле структуры материала ~1,2 мм

Fig. 4. Structure of the tested samples obtained by the method of computed tomography. 1-material according to [12], 2-material according to [8]. The thickness of the rod in the field of the material structure is ~ 1.2 mm

В рамках общего исследования с применением той же базовой технологии разработаны углерод-углеродные композиционные материалы двумерного армирования [19]. Способ получения углерод-углеродного композиционного материала на основе углеродного волокнистого наполнителя и углеродной матрицы заключается в последовательных процессах пропитки заготовки, выполненной в виде армирующего каркаса из углеродного волокнистого материала, расплавленным пекком и карбонизацией в герметизированном контейнере в аппарате высокого давления и затем термообработки заготовки в вакууме с повторением операций пропитки и карбонизации под давлением и вакуумной термообработки до получения материала с плотностью 1,88-1,91 г/см³.

Основной целью настоящей технологии является достижение близких к многомерно армированным материалам прочностных свойств и модуля упругости. В этом случае можно ожидать однородности их деформирования при эксплуатации в высокотемпературных условиях. Свойства некоторых разработанных композиций представлены в табл. 5.

Таблица 5

Физико-механические свойства УУКМ двумерного армирования на основе углеродных высокомодульных тканей различной текстильной структуры
Table 5. Physical and mechanical properties of UUKM of two-dimensional high-modulus carbon reinforcement fabrics of different textile structures.

Свойства УУКМ	Текстильная структура углеродной ткани					
	Полотно	Сатин		Саржа		
	основа	основа	уток	основа	уток	
Кажущаяся плотность, г/см ³	1,88±0,1	1.88±0,1		1,90±0,1		
Предел прочности, МПа при	- растяжении	216±12	162±10	171±13	209±15	145±9
	- сжатию	108±10	152±11	205±15	245±16	208±11
	- изгибе	227±14	175±13	214±16	298±21	220±12
Модуль упругости, ГПа при	- растяжении	102±8	71±8	93±7	122±10	72±9
	- сжатию	78±6	60±7	59±3	43±5	60±7
	- изгибе	70±7	49±5	50±5	73±7	52±4

Тип углеродной ткани варьировали для обеспечения возможности получения выкладки рабочих поверхностей различных аэродинамических форм. Сопоставление свойств материалов из табл. 1 и 5 показывает их близкие свойства между собой. Поскольку базовая технология рассмотренных материалов однородна, можно ожидать, что общие конструкции из таких материалов однородно будут деформироваться при высоких температурах и обладать равной жаростойкостью. Общий вид некоторых потенциальных конструкций приведен в работе [20], где также предложены некоторые виды резьбо-клеевых соединений, учитывающие схемы армирования соединяемых деталей. Клеевые составы содержат керамические добавки (40-50 масс. %), которые в технологии изготовления сборок деталей создают структуры, переходные по химическому составу от углеродного материала к углерод-керамическому. После высокотемпературной обработки сдвиговая прочность таких соединений 13-18 МПа достаточна для организации механических соединений.

Разработанные материалы двумерного [19] и многомерного [8,15] армирования использованы при создании высокотемпературных конструкций. Сборку отдельных деталей из объемно и двумерно армированных материалов в узлы проводили по разработанной технологии [20], которая так же основана на формировании керамической матрицы в объеме шва соединения.

ВЫВОДЫ

Сочетание технологических приемов изостатической и пиролитической технологий углеродных материалов и жидкофазного силицирования реализовано при разработке объемно армированных углерод-керамических композиционных материалов. При этом в качестве интерфазного слоя использовали эпитаксиальные отложения пиролитического углерода.

Разработанные УУКМ трех- и четырехмерного армирования наряду с высокой и длительной окислительной стойкостью при температуре не менее 1400 °С показали высокую жаростойкость до 2800 °С.

Проведенные исследования имеют патентную чистоту.

Статья издана при финансовой поддержке РФФИ, проект № 18-03-20012.

ЛИТЕРАТУРА

1. **Devilliers C., Kroedel M.R.** CeSiC a new technology for lightweight and cost effective space instrument structures and mirrors Proc. SPIE 5494, Optical Fabrication, Metrology and Material Advancements for Telescopes (24 September 2004). DOI: 10.1117/12.551242.
2. **Ohlhorst C. W., Glass D.E., Bruce W.E., Lindell M.C., Vaughn W.L., Smith R.W.** Development of X-43A Mach 10 Leading Edges. 56th International Astronautical Congress of the International Astronautical Federation, the International Academy of Astronautics, and the International Institute of Space Law, International Astronautical Congress (IAF) DOI: 10.2514/6.IAC-05-D2.5.06.
3. **Valdevit L., Vermaak N., Hsu K., Zok F., Evans A.** Design of actively cooled panels for scramjets. 14th AIAA/AHI Space Planes and Hypersonic Systems and Technologies Conference. Canberra, Australia. DOI: 10.2514/66.2006-8069.
4. **Zhang Y., Zhang L., Cheng L., Mei H., Ke Q., Xu Y.** Fundamental issues of applications of C/SiC composites for re-entry vehicles. *J. Ceramic Proc. Res.* 2009. V. 10. N 3. P. 248-256.
5. **Zhe Bai, Liyun Cao, Jianfeng Huang, Haibo Ouyang, Jinbu Su, Cuiyan Li, Ao Fu** Cf/C–SiC–MoSi₂ composites with good ablation performance prepared via a two-step hydrothermal method. *RSC Advances.* 2017. 7. P. 11707-11718. DOI: 10.1039/c6ra27805a.
6. **Newsome D.A., Sengupta D., van Duin A.C.T.** High-Temperature oxidation of SiC-based composite: rate constant Calculation from Reax FF MD Simulations. Part II. *J. Phys. Chem. C.* 2013. V. 117. N 10. P. 5014–5027. DOI: 10.1021/jp307680t.
7. **Колесников С.А., Петров А.М., Меламед А.Л., Остронов Б.Г.** Способ получения высокоплотного графита. Патент РФ 2 496 714. 2013.
8. **Колесников С.А., Бамборин М.Ю.** Способ получения углеродного материала многонаправленного армирующего каркаса из углеродного волокна. Патент РФ 2 534 878. 2014 г. www.findpatent.ru/patent/253/2534878.html.
9. УУКМ марок «Десна-4», КМ-ВМ-4Д, КМ-ВМ-2Д и «Десна Т-1». <http://www.Niigrafit.ru>.
10. **Проценко А.К., Колесников С.А.** Разработка углерод-углеродных технологий и перспективы их развития. В сб. "Научно-исследовательскому институту конструкционных материалов на основе графита – 55 лет". Сб. статей. Под. ред. Е.П. Маянова. М.: "Научные технологии". 2015. С. 32–59.
11. **Yu H.J., Zhou X.G., Zhang W., Peng H.X., Zhang C.R., Huang Z.L.** Mechanical properties of 3D KD-I SiCf/SiC composites with engineered fibre–matrix interfaces. *Composit. Sci. Technol.* 2011. V. 71. P. 699–704.
12. **Колесников С.А., Ярцев Д.В., Меламед А.Л., Бубненко И.А., Кошелев Ю.И., Проценко А.К.** Углерод-карбидкремневый композиционный материал на основе много направленного армирующего стержневого каркаса. Патент РФ 2 626 50. 2017.
13. **Patel M., Saurabh K., Bhanu Prasad V.V., Subrahmanyan J.** High temperature C/C–SiC composite by liquid silicon infiltration: a literature review. *Bull. Mater. Sci.* 2012. V. 35. N 1. P. 63–73.
14. **Xiang Yang, Cao Feng, Zhi-hang Peng, Wang Yi, Guang-de Li** Evolution of microstructure and mechanical properties of PIP-C/SiC composites after hightemperature oxidation. *J. Asian Ceram. Soc.* 2017. V. 5. N 3. P. 370-376. DOI: 10.1016/j.jascer.2017.07.001.

REFERENCES

1. **Devilliers C., Kroedel M.R.** CeSiC a new technology for lightweight and cost effective space instrument structures and mirrors Proc. SPIE 5494, Optical Fabrication, Metrology and Material Advancements for Telescopes (24 September 2004). DOI: 10.1117/12.551242.
2. **Ohlhorst C. W., Glass D.E., Bruce W.E., Lindell M.C., Vaughn W.L., Smith R.W.** Development of X-43A Mach 10 Leading Edges. 56th International Astronautical Congress of the International Astronautical Federation, the International Academy of Astronautics, and the International Institute of Space Law, International Astronautical Congress (IAF) DOI: 10.2514/6.IAC-05-D2.5.06.
3. **Valdevit L., Vermaak N., Hsu K., Zok F., Evans A.** Design of actively cooled panels for scramjets. 14th AIAA/AHI Space Planes and Hypersonic Systems and Technologies Conference. Canberra, Australia. DOI: 10.2514/66.2006-8069.
4. **Zhang Y., Zhang L., Cheng L., Mei H., Ke Q., Xu Y.** Fundamental issues of applications of C/SiC composites for re-entry vehicles. *J. Ceramic Proc. Res.* 2009. V. 10. N 3. P. 248-256.
5. **Zhe Bai, Liyun Cao, Jianfeng Huang, Haibo Ouyang, Jinbu Su, Cuiyan Li, Ao Fu** Cf/C–SiC–MoSi₂ composites with good ablation performance prepared via a two-step hydrothermal method. *RSC Advances.* 2017. 7. P. 11707-11718. DOI: 10.1039/c6ra27805a.
6. **Newsome D.A., Sengupta D., van Duin A.C.T.** High-Temperature oxidation of SiC-based composite: rate constant Calculation from Reax FF MD Simulations. Part II. *J. Phys. Chem. C.* 2013. V. 117. N 10. P. 5014–5027. DOI: 10.1021/jp307680t.
7. **Kolesnikov S.A., Petrov A.M., Melamed A.L., Ostronov B.G.** Method of obtaining high density graphite. RF patent 2 496 714. 2013 (in Russian).
8. **Kolesnikov S.A., Bamborin M.Y.** A method for producing a carbon material of a multidirectional reinforcing carcass made of carbon fiber. RF patent 2 534 878. 2014 (in Russian).
9. UUKM brands of Desna-4, KM-VM-4D, KM-VM-2D and Desna T-1. <http://www.Niigrafit.ru> (in Russian).
10. **Protsenko A.K., Kolesnikov S.A.** Development of carbon-carbon technologies and prospects for their development. In the collection. "Research Institute of structural materials based on graphite - 55 years." Ed. E.P. Mayanov. M.: Nauchnye Tekhnologii. 2015. P. 32-59 (in Russian).
11. **Yu H.J., Zhou X.G., Zhang W., Peng H.X., Zhang C.R., Huang Z.L.** Mechanical properties of 3D KD-I SiCf/SiC composites with engineered fibre–matrix interfaces. *Composit. Sci. Technol.* 2011. V. 71. P. 699–704.
12. **Kolesnikov S.A., Yartsev D.V., Melamed A.L., Bubnenkov I.A., Koshelev Y.I., Protsenko A.K.** Carbon-carbide-silicon composite based on a multi-directional reinforcing bar frame. RF patent 2 626 501. 2017 (in Russian).
13. **Patel M., Saurabh K., Bhanu Prasad V.V., Subrahmanyan J.** High temperature C/C–SiC composite by liquid silicon infiltration: a literature review. *Bull. Mater. Sci.* 2012. V. 35. N 1. P. 63–73.
14. **Xiang Yang, Cao Feng, Zhi-hang Peng, Wang Yi, Guang-de Li** Evolution of microstructure and mechanical properties of PIP-C/SiC composites after hightemperature oxidation. *J. Asian Ceram. Soc.* 2017. V. 5. N 3. P. 370-376. DOI: 10.1016/j.jascer.2017.07.001.

15. **Костиков В.И., Дёмин А.В., Колесников С.А., Конокотин В.В., Понкратова Р.Н.** Способ получения изделий из углерод - карбидокремниевый композиционный материал и углерод-кремниевый композиционный материал. Патент РФ 2 084 425.1997.
16. **Емяшев А.В. Костиков В.И., Колесников С.А.** Способ получения композиционного материала на основе углеродного волокна и карбида кремния. Патент РФ 2 058964.1996.
17. **Колесников С.А., Ярцев Д.В., Бубненков И.А., Кошелёв Ю.И.** Способ получения защитных покрытий на материалах и изделиях с углеродсодержащей основой для эксплуатации в высокоскоростных струях окислителя. Патент РФ 2 613 220.2017. <http://www.findpatent.ru/patent/261/2613220.html>.
18. **Терентьева В.С., Астапов А.Н., Еремина А.И.** Анализ перспективных антиокислительных покрытий на жаропрочные углеродсодержащие композиционные материалы (обзор). *Коррозия: материалы, защита*. 2014. № 1. С. 30-42.
19. **Ярцев Д.В., Колесников С.А., Бамборин М.Ю.** Способ получения углерод-углеродного композиционного материала на основе углеродного волокнистого наполнителя и углеродной матрицы. Патент РФ 2 568 495.2015 <http://www.findpatent.ru/patent/256/2568495.html>.
20. **Колесников С.А., Титова Н.В., Бамборин М.Ю., Ярцев Д.В.** Способ стопорения резьбового соединения деталей из углеродных материалов. Патент РФ 2 608711.2017. <http://www.findpatent.ru/patent/260/2608711.html>.
21. **Тарабанов А.С., Костиков В.И.** Силицированный графит. М.: Металлургия. 1977. 208 с.
15. **Kostikov V.I., Demin A.V., Kolesnikov S.A., Konokotin V.V., Ponkratova R.N.** Method of obtaining products from carbon-composite materials and carbon-silicon carbide composite material. RF patent 2 084 425.1997 (in Russian).
16. **Emyashev A.V., Kostikov V.I., Kolesnikov S.A.** Method of obtaining composite materials based on carbon fibre and silicon carbide. RF patent 2 058964.1996 (in Russian).
17. **Kolesnikov S.A., Yarzev D.V., Bubnenkov I.A., Koshelev Yu.I.** Method of obtaining protective coatings on materials and products with carbon basis for use in high-speed jets of an oxidizer. RF patent 2 613 220.2017 (in Russian).
18. **Terentieva W.S., Astapov A.N., Eremina A.I.** Prospective analysis of antioxidant coatings to refractory carbonaceous composites (review). *Corroziya: materialy, zashchita*. 2014. N 1. P. 30-42 (in Russian).
19. **Yartsev D.V., Kolesnikov S.A., Bamborin M.Yu.** Method of obtaining carbon-carbon composite materials based on carbon fibre filler and carbon matrix. RF patent 2 568 495.2015 (in Russian).
20. **Kolesnikov S.A., Titova N.V., Bamborin M.Yu., Yartsev D.V.** Method of screw connection of parts made of carbon materials. RF patent 2 608711.2017 (in Russian).
21. **Tarabanov A.S., Kostikov V.I.** Silicicated graphite. M.: Metallurgiya. 1977. 208 p. (in Russian).

Поступила в редакцию 15.06.2018

Принята к опубликованию 18.10.2018

Received 15.06.2018

Accepted 18.10.2018

ЭЛЕКТРОННАЯ СТРУКТУРА И ПРОВОДИМОСТЬ УГЛЕВОДОРОДНЫХ ПЛЕНОК, ПОЛУЧЕННЫХ В ПЛАЗМЕННЫХ РАЗРЯДАХ ТОКАМАКА T-10**Г.А. Соколова, И.И. Архипов, Н.Ю. Свечников, С.А. Грашин**

Галина Анатольевна Соколова*, Игорь Иванович Архипов

Институт Физической Химии и Электрохимии им. А.Н. Фрумкина РАН, ИФХЭ РАН, Ленинский пр., 31-4, Москва, Российская Федерация, 119071

E-mail: gasokolina@gmail.com*, igor_arkhipov_54@mail.ru

Николай Юрьевич Свечников, Сергей Анатольевич Грашин

Национальный исследовательский центр «Курчатовский Институт», пл. Академика Курчатова, 1, Москва, Российская Федерация, 123182

E-mail: Svechnikov47@mail.ru, Grashin_SA@nrcki.ru

В работе изучены аморфные углеводородные пленки на кремниевых подложках, полученные в камере токамака T-10, имеющего углеродные диафрагмы, пространственно ограничивающие дейтериевую плазму. С помощью методов спектрофотометрии, эллипсометрии, рентгеновской фотоэмиссионной и рентгеновской электронной оже-спектроскопии установлено, что коэффициенты преломления и поглощения пленок, а также параметры их электронной структуры, такие как величина запрещенной зоны, доля sp^2 -гибридизированных атомов углерода и химический состав примесей зависят от характеристик разряда в токамаке. Показано, что осажденные пленки относятся к высокоомным диэлектрикам и могут быть разделены по оптическим свойствам на твердые или мягкие аморфные углеводородные пленки в зависимости от типа разряда токамака: импульсного рабочего разряда – для твердых пленок или длительного низкоэнергетического чистящего разряда – для мягких пленок. При этом проводимость твердых пленок меньше, чем мягких, что соответствует меньшей доле sp^2 -состояний углерода и более высокой величине запрещенной зоны в этих пленках. Проведено измерение вольтамперных характеристик и температурной зависимости проводимости на постоянном токе для твердых и мягких пленок. Показано, что в интервале температур 293–550 К проводимость определяется механизмом прыжковой проводимости по локализованным состояниям вблизи уровня Ферми и границ разрешенных зон. В пользу механизма прыжковой проводимости указывает также полученный при комнатной температуре степенной характер проводимости на переменном токе со значением показателя степени, близким к 0,8. Измерение вольтамперных характеристик и температурной зависимости проводимости твердых и мягких пленок показало существенное различие в энергии активации проводимости и величине проводимости при повышенной температуре. Установленные зависимости проводимости на постоянном токе и величины энергии активации от параметров разрядов могут быть использованы в качестве диагностических реперов различных типов плазменных разрядов в токамаке. Данные по электропроводности пленок анализируются в рамках представлений об электронной структуре аморфных некристаллических материалов.

Ключевые слова: аморфные углеводородные пленки, токамак, плазменные разряды, электронная структура, коэффициенты преломления и поглощения, прыжковая проводимость, энергия активации проводимости

ELECTRONIC STRUCTURE AND CONDUCTIVITY OF HYDROCARBON FILMS OBTAINED IN PLASMA DISCHARGES OF TOKAMAK T-10

G.A. Sokolina, I.I. Arkhipov, N.Yu. Svechnikov, S.A. Grashin

Galina A. Sokolina*, Igor I. Arkhipov

A.N. Frumkin Institute of Physical Chemistry and Electrochemistry of RAS, Leninsky ave., 31-4, Moscow, 119071, Russia

E-mail: gasokolina@gmail.com*, igor_arkhipov_54@mail.ru

Nikolay Yu. Svechnikov, Sergey A. Grashin

National Research Center "Kurchatov Institute", Kurchatov sq., 1, Moscow, 123182, Russia

E-mail: Svechnikov47@mail.ru, Grashin_SA@nrcki.ru

Amorphous hydrocarbon films on silicon substrates obtained in the chamber of tokamak T-10 with space-bounded deuterium plasma by carbon diaphragms were studied. Using the methods of spectrophotometry, ellipsometry, X-ray photoemission spectroscopy and X-ray excited Auger electron spectroscopy, it was established that the refraction and absorption coefficients of films, as well as the parameters of the electronic structure such as the magnitude of the band gap, the fraction of sp^2 -hybridized carbon and the chemical composition of impurities depend on the characteristics of the discharge in the tokamak. It is shown that the deposited films refer to high-resistance dielectrics, and they can be classified by optical properties as hard or soft amorphous hydrocarbon films, depending on the type of the plasma discharge (pulse working discharge or long-term low-energy cleaning discharge). Wherein, the conductivity of hard films is less than that of soft films, which corresponds to a smaller fraction of sp^2 -states of carbon in these films and to a higher value of the band gap. The current-voltage characteristics and the temperature dependence of the direct current conductivity of hard and soft films were measured. It was shown that in the temperature range of 293–550 K, the conductivity is determined by the hopping conductivity mechanism over localized states near the Fermi level and the boundaries of the allowed bands. The hopping conductivity mechanism is also indicated by the power law obtained at room temperature at alternating current with a value of a power exponent close to 0.8. The measurement of the current-voltage characteristics and the temperature dependence of the conductivity of hard and soft films showed a significant difference in the activation energy of conductivity and the conductivity at an elevated temperature. The established dependences of the direct current conductivity and the activation energy value of the films on the discharge parameters can be used as diagnostic benchmarks of different types of plasma discharges in a tokamak. Data on the electrical conductivity of the films are analyzed within the framework of the concept of the electronic structure of amorphous non-crystalline materials.

Key words: amorphous hydrocarbon films, tokamak, plasma discharges, electronic structure, refraction and absorption coefficients, hopping conductivity, conduction activation energy

Для цитирования:

Соколина Г.А., Архипов И.И., Свечников Н.Ю., Грашин С.А. Электронная структура и проводимость углеводородных пленок, полученных в плазменных разрядах токамака Т-10. *Изв. вузов. Химия и хим. технология*. 2018. Т. 61. Вып. 11. С. 81–87

For citation:

Sokolina G.A., Arkhipov I.I., Svechnikov N.Yu., Grashin S.A. Electronic structure and conductivity of hydrocarbon films obtained in plasma discharges of tokamak T-10. *Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol.* 2018. V. 61. N 11. P. 81–87

ВВЕДЕНИЕ

Потребности науки, техники и медицины в более совершенных материалах инициируют проведение работ по созданию новых углеродных

соединений. Некоторые из них образуются в экстремальных условиях. К таким материалам можно отнести аморфные углеводородные пленки, обнаруженные на внутренних стенках вакуумной камеры отечественных и зарубежных термоядерных

установок – токамаков [1-4]. В этих устройствах создается высокотемпературная (как правило, дейтериевая) плазма, которая удерживается с помощью сильного магнитного поля и пространственно ограничена графитовыми диафрагмами. Последние подвергаются мощному тепловому воздействию (до 3,5 ГВт/м²) и бомбардировке потоками нейтральных атомов и заряженных частиц с энергиями до 1 кэВ, что приводит к физическому и химическому распылению графитовых материалов. Образующиеся продукты эрозии (атомы углерода и углеводородные радикалы) сосаждаются с атомарным водородом на стенках камеры и технологических каналов, находящихся вне прямого воздействия плазмы, образуя углеводородные пленки CD_x с большим относительным содержанием дейтерия ($x \sim 0,5$) [5-8].

Образование таких пленок может приводить к возникновению нежелательных эффектов. Так, осаждение проводящих пленок вызывает короткое замыкание между элементами конструкции камеры, а покрытие металлических поверхностей диэлектрическими пленками способствует накоплению статического заряда, и, как следствие, приводит к дугообразованию и срыву плазменного разряда. Несмотря на то, что многие физико-химические свойства пленок, полученных в токамаках, подробно изучены [9-20], сведений по их электрофизическим свойствам, которые связаны с электронной структурой, наличием примесей и дефектов, явно недостаточно [21-24]. В данной работе исследованы электронная структура и проводимость углеродно-дейтериевых пленок, осажденных в различных режимах работы токамака Т-10 [7] (НИЦ «Курчатовский институт»).

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Углеводородные пленки на подложках монокристаллического кремния получены в двух режимах работы токамака Т-10, имеющего графитовые диафрагмы. Первый, «рабочий» режим, относится к экспозиции образцов в пристеночной области дейтериевого импульсного (≈ 1 с) разряда в сильном магнитном поле (2-2,4 Т). При этом периферийная плазма имеет следующие параметры: электронная плотность $n_e = (0,01-1) \cdot 10^{19}$ м⁻³, энергия ионов и электронов $T_{i,e} = 10-100$ эВ, тепловая нагрузка $W = 2-20$ МВт/м². Второй, «чистящий» режим, представляет собой индукционный низкочастотный (50 Гц) разряд в дейтериевой плазме с $T_{i,e} = 0,5-3$ эВ, длительностью 4-6 ч и принудительным прогревом стенок камеры до температуры 500-550 К.

С помощью спектрофотометра Lambda 850 и эллипсометра Gaertner L119XUV с длиной волны 632,8 нм были определены значения коэффициента преломления n , поглощения k и толщины h

пленок. В соответствии с общепринятой классификацией [9], пленки, полученные в рабочем режиме, были отнесены к так называемым «твердым» ($n = 2,31$, $k = 0,81$; $\rho = 2,1$ г/см³; $h = 150$ нм за, примерно, 200 импульсов), а в чистящем режиме к «мягким» ($n = 1,58$, $k = 0,00$, $\rho = 1,2$ г/см³, $h = 840$ нм за, примерно, 250 ч экспозиции) углеводородным пленкам.

При измерении вольтамперных характеристик (ВАХ) пленок использовался электрометрический усилитель с диапазоном токов $10^{-4}-10^{-15}$ А. Для устранения тока утечек эксперименты проводились в вакууме 0,01 Па. Кроме того, при комнатной температуре для твердой пленки была измерена динамическая проводимость $G_{ac}(f)$ на переменном напряжении в диапазоне частот $f > 10^2-10^5$ Гц с использованием измерителя иммитанса У7-20.

Для изучения электрических свойств пленок использовался метод измерения температурной зависимости темновой статической проводимости $G(T)$ в диапазоне температур 293-550 К. Зависимость $G(T)$ была получена с использованием двухэлектродной схемы для образцов с контактами из аквадага в сэндвич структуре пленка – монокристаллическая кремниевая подложка. На основании анализа зависимости $G(T)$ были определены значения величин энергии активации проводимости E_a в различных диапазонах температур и получена информация о возможном механизме транспорта носителей заряда в исследуемом материале.

С помощью рентгеновской фотоэлектронной (РФЭС) и рентгеновской электронной спектроскопии на спектрометре ESCA VG MICROLAB МК-II (энергия $h\nu = 1486,6$ эВ) были получены данные о зонной структуре пленок. Эти результаты позволили оценить химический состав пленок, ширину запрещенной зоны E_g и соотношение гибридных состояний sp^2 и sp^3 .

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

На основании проведенных экспериментов установлено, что вольтамперные характеристики (ВАХ) пленок имеют вид типичный для токов, ограниченных пространственным зарядом при инжекции носителей заряда в диэлектрик с ловушками, когда линейная зависимость тока от напряжения (омический участок) сменяется степенной зависимостью [25]. Для корректного измерения температурной зависимости статической проводимости $G(T)$ использовался омический участок ВАХ.

Графики аррениусовских зависимостей $\lg G(1/T)$ в интервале температур 293-550 К для твердых и мягких пленок представлены на рис. 1.

На рис. 1 видно, что $G(T)$ носит активационный характер и может быть представлена суммой двух экспонент:

$$G(T) = G_{01} \exp(-E_{ан}/kT) + G_{02} \exp(-E_{ав}/kT),$$

где k – постоянная Больцмана, G_{01} и G_{02} – константы. $E_{ан}$ – энергия активации в диапазоне «низких» температур 293-400 К, а $E_{ав}$ в диапазоне «высоких» температур 400-550 К.

В интервале температур 293-400 К для обоих типов пленок энергии активации $E_{ан}$ оказались одинаковы и равны $0,11 \pm 0,02$ эВ. В области температур 400-550 К энергии активации $E_{ав}$ различаются, составляя $0,97 \pm 0,02$ эВ и $0,33 \pm 0,02$ эВ для твердых и мягких пленок, соответственно.

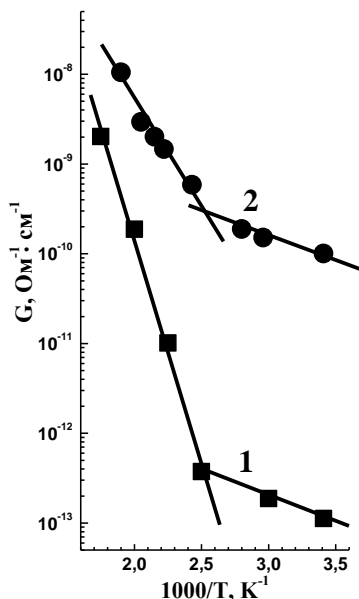


Рис. 1. Температурная зависимость проводимости $\lg G(1/T)$ для твердой (1) и мягкой (2) углеводородных пленок в интервале температур 293–550 К

Fig. 1. Temperature dependence of conductivity $\lg G(1/T)$ for hard (1) and soft (2) hydrocarbon films in the temperature range of 293–550 К

Определенные величины удельных сопротивлений при 293 К составляют 10^{12} - 10^{13} Ом·см для твердых и 10^9 - 10^{10} Ом·см для мягких пленок, что позволяет отнести оба типа аморфных углеводородных пленок, полученных в токамаке, к высокоомным диэлектрикам.

Приведенные результаты исследования проводимости твердых и мягких пленок согласуются с особенностями их электронной структуры, изученной с помощью РФЭС и рентгеновской оже-спектроскопии.

На рис. 2 а представлены спектры РФЭС валентной зоны (ВЗ) обоих типов пленок в области энергий связи $E_{св} = 0-30$ эВ. Оценка величины запрещенной зоны E_g была проведена по наклону касательной к краю ВЗ до пересечения с осью абсцисс, как показано на рис. 2 б.

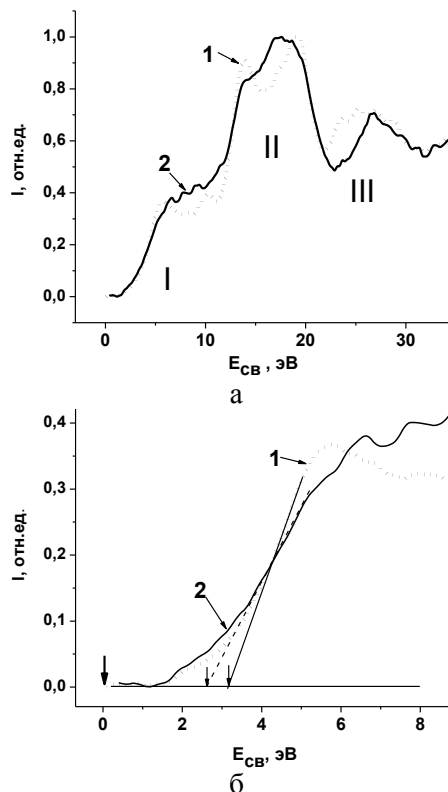


Рис. 2. а) Спектры валентной зоны пленок, нормированные на максимум интенсивности, с указанием основных электронных состояний: область I = C2p+O2p, II = C2s, III = O2s; 1– твердая пленка (пунктирная линия), 2 – мягкая пленка (сплошная линия). б) Фрагмент края спектра ВЗ с указанием величины запрещенной зоны для твердой и мягкой пленок по наклону касательной (2 маленькие стрелки). Уровень Ферми, где $E_{св} = 0$, отмечен большой стрелкой

Fig. 2. а) The valence band spectra of the films, normalized to a maximum of intensity, indicating the main electronic states: the region I = C2p + O2p, II = C2s, III = O2s; 1– solid film (dashed line), 2 – soft film (solid line). б) fragment of the VB spectrum edge with an estimate of the band gap for these films from the slope of the tangent (2 small arrows). The Fermi level, where $E_{св} = 0$, is marked by a large arrow

На рис. 2 видно присутствие плотности электронных состояний в хвостах валентной зоны и внутрizonных состояний, то есть, наличие дефектных и примесных состояний внутри E_g и вблизи уровня Ферми, которые участвуют в проводимости пленок. Найденные из рис. 2 величины E_g составляют: $E_g(1) = 3,12 \pm 0,04$ эВ, $E_g(2) = 2,40 \pm 0,05$ эВ для твердых и мягких пленок, соответственно. При этом доли графитоподобных sp^2 -гибридизированных атомов углерода, полученные из спектров рентгеновской оже-спектроскопии (не приведено), составляют: $sp^2 = 14 \pm 1\%$ и $sp^2 = 38 \pm 1\%$ для твердых и мягких пленок, соответственно (при условии, что $sp^1 = 0$, а $sp^2 + sp^3 = 100\%$). Таким образом, чем меньше доля sp^2 -состояний, тем ниже проводимость и тем больше величина E_g , что подтверждается данными работы [20]. Кроме того, с помощью РФЭС обнаружено, что в составе

твердой пленки присутствует небольшое (менее 0,1 ат.%) количество примесей d-металлов (Cr и Mn), источником которых может быть стенка камеры токамака, изготовленная из нержавеющей стали. Полученные результаты свидетельствуют о том, что условия формирования аморфных CD_x пленок, имея в виду тип и параметры плазменного разряда, оказывают существенное влияние на электронную структуру и связанную с ней величину проводимости, а также на энергию активации проводимости.

Данные по проводимости G(T) обычно анализируются в рамках представлений о зонной структуре аморфных материалов, развитых Моттом и Дэвисом [26]. В них разрешенные зоны с делокализованными состояниями (валентная зона E_v и зона проводимости E_c), как и в кристаллических материалах, разделены запрещенной зоной E_g, в которой из-за разупорядоченности системы возникают локализованные состояния у границ разрешенных зон (хвосты плотности состояний) и локализованные состояния возле уровня Ферми. На рис. 3 показано распределение плотности состояний N(E), которое наиболее часто используется для некристаллических материалов. Обозначены три механизма проводимости, которые проявляются в различных интервалах температур и имеют различные значения энергий активации для G: проводимость по разрешенным зонам G₁, прыжковая проводимость в хвостах плотности состояний G₂ и прыжковая проводимость G₃ по состояниям возле уровня Ферми.

Обычно в качестве критерия при выборе реализуемого механизма транспорта носителей заряда используют данные по частотной зависимости проводимости G_{ac}(f) на переменном напряжении. При этом исходят из того, что величина G₁ не зависит от частоты (вплоть до f > 10⁸ Гц), тогда как G₂ и G₃, происходящие за счет прыжков между локализованными состояниями, меняются с частотой по степенному закону G_{ac}(f) ~ f^s, где s ≈ 0,8 [25]. В данной работе, при комнатной температуре для твердой пленки была измерена динамическая проводимость G_{ac}(f) на переменном напряжении в диапазоне частот f > 10²-10⁵ Гц. Полученный степенной характер G_{ac} ~ f^{0,75} со значением s, близким к 0,8, свидетельствует в пользу механизма прыжковой проводимости. Можно предположить, что полученные значения величин энергий активации относятся к проводимости в хвостах плотности локализованных состояний G₂ и прыжковой проводимости G₃ по локализованным состояниям возле уровня Ферми. В работе [9] показано, что эти состояния формируются π-орбиталями в sp²-связях.

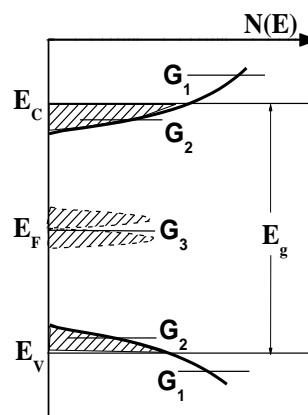


Рис. 3. Распределение плотности состояний N(E) в модели Мотта и Дэвиса [26], которое можно использовать для описания проводимости исследуемых аморфных пленок CD_x. Локализованные состояния заштрихованы. Показаны области состояний, определяющие проводимости G₁, G₂ и G₃

Fig. 3. The density of states distribution N(E) in the Mott and Davis model [26], which can be used to describe the conductivity of the CD_x films under investigation. The localized states are shaded. The regions of states determining the conductivities G₁, G₂, G₃ are indicated

Поскольку для активации носителей в хвосты плотности локализованных состояний необходима энергия значительно больше, чем у состояний возле уровня Ферми [26], можно сделать вывод о том, что E_{ав} характеризует проводимость G₂, а E_{ан} – проводимость G₃.

Одинаковые значения энергий активации проводимости E_{ан} для твердых и мягких пленок при 293-400 К (0,11 эВ) свидетельствуют о наличии в пленках одноподобных дефектов, не зависящих от параметров разряда. Различие энергий активации E_{ав} при T = 400-550 К (0,97 эВ для твердой и 0,33 эВ для мягкой пленки, соответственно) может быть связано с тем, что формирование этих более глубоких состояний зависит от режима работы токамака. Поэтому зависимости G и E_a пленок от типа разряда могут быть использованы в качестве диагностического репера для определения типа и параметров плазменных разрядов в токамаке.

ВЫВОДЫ

В плазменных разрядах токамака T-10 с графитовыми диафрагмами получены твердые и мягкие углеродно-дейтериевые пленки CD_x (x ~ 0,5).

Показано, что оба типа пленок относятся к высокоомным диэлектрическим материалам, проводимость которых в диапазоне температур 293-550 К определяется механизмом прыжковой проводимости по локализованным состояниям внутри запрещенной зоны.

Для твердых и мягких пленок определены соотношения концентраций sp² – sp³ углеродных связей, которые зависят от режима работы токамака T-10 и которые определяют величину запрещенной зоны E_g, величину проводимости G, а также энергию активации пленок E_a.

Полученные значения ширины запрещенной зоны E_g и величины проводимости G пленок также определяются режимом работы токамака T-10. Указанные характеристики могут быть использованы в качестве диагностического репера при определении типа и параметров плазменных разрядов в токамаках.

Работа выполнена при поддержке Росатома, договор № 1/15470-Д/230/1040-18.

Статья издана при финансовой поддержке РФФИ, проект № 18-03-20012.

ЛИТЕРАТУРА

1. **Hino T., Yoshida H., Akiba M., Suzuki S., Hirohata Y., Yamauchi Y., Nakamura K.** Deuterium retention in carbon flakes and tungsten-carbon mixed flakes produced by deuterium arc discharge. *Nuclear Fusion*. 2005. V. 45. P. 894–899. DOI: 10.1088/0029-5515/45/8/017.
2. **Roth J., Tsitrone E., Loarte A., Kukushkin A.S.** Recent analysis of key plasma wall interactions issues for ITER. *J. Nucl. Mater.* 2009. V. 390–391. P. 1–9. DOI: 10.1016/j.jnucmat.2009.01.037.
3. **Kirschner A.** Erosion and deposition mechanisms in fusion plasmas. *Trans. Fusion Sci. Technol.* 2012. V. 61. P. 230–245. DOI: 10.13182/FST12-A13510.
4. **Kolbasov B.N., Romanov P.V., Guseva M.I., Khripunov B.I., Stankevich V.G., Svechnikov N.Yu., Zimin A.M.** Some recent Russian studies of hydrogen isotope retention in plasma facing materials. *Plasma Devices and Operations*. 2006. V. 14. N 4. P. 303–321. DOI: 10.1080/10519990600975614.
5. **Kolbasov B.N., Stankevich V.G., Svechnikov N.Yu., Lebedev A.M., Menshikov K.A., Rajarathnam D., Somenkov V.A., Trunova V.A., Veligzhanin A.A., Zubavichus Y.V.** Studies of nanostructures formed in T-10 tokamak. *IOP Conf. Series: Materials Science and Engineering*. 2011. V. 23. P. 012008. DOI: 10.1088/1757-899X/23/1/012008.
6. **Svechnikov N.Yu., Stankevich V.G., Sukhanov L.P., Menshikov K.A., Lebedev A.M., Kolbasov B.N., Zubavichus Y.V., Rajarathnam D.** Investigations of adsorption states of protium and deuterium in redeposited carbon flakes formed in tokamak T-10. *J. Nucl. Mater.* 2008. V. 376. N 2. P. 152–159. DOI: 10.1016/j.jnucmat.2008.02.072.
7. **Krauz V.I., Martynenko Yu.V., Svechnikov N.Yu., Smirnov V.P., Stankevich V.G., Khimchenko L.N.** Nanostructures in controlled thermonuclear fusion devices. *Uspekhi Fizicheskikh Nauk*. 2010. V. 53. N 6. P. 1015–1038. DOI: 10.3367/UFNr.0180.201010c.1055.
8. **Arkhipov I., Klimov N., Svechnikov N., Grashin S., Vukolov K., Budaev V., Maslakov K., Stankevich V., Zhitlukhin A., Kovalenko D., Podkovirov V.** Experimental study of contamination and cleaning of in-vessel mirrors for ITER optical diagnostics on T-10 and QSPA-T facilities. *J. Nucl. Mater.* 2013. V. 438. P. 1160–1170. DOI: 10.1016/j.jnucmat.2013.01.256.
9. **Robertson J.** Diamond-like amorphous carbon. *Mater. Sci. Eng.* 2002. R 37. P. 129–281.
10. **Liao X., Zhang X., Takai K., Enoki T.** Electric field induced sp^3 -to- sp^2 conversion and nonlinear electron transport in iron-doped diamond-like carbon thin film. *J. Appl. Phys.* 2010. V. 107. N 1. P. 013709. DOI: 10.1063/1.3280037.
11. **Pardanaud C., Aréou E., Martin C., Ruffe R., Angot T., Roubin P., Hopf C., Schwarz-Selinger T., Jacob W.** Raman micro-spectroscopy as a tool to measure the absorption coefficient and the erosion rate of hydrogenated amorphous carbon films heat-treated under hydrogen bombardment. *Diam. Related Mater.* 2012. V. 22. P. 92–95. DOI: 10.1016/j.diamond.2011.12.015.
12. **Sedlovets D.M., Red'kin A.N., Korepanov V.I., Trofimov O.V.** Electrical conductivity and optical properties of thin carbon films grown from ethanol vapor. *Inorg. Mater.* 2012. V. 48. P. 34–39. DOI: 10.1134/S0020168511120168.

REFERENCES

1. **Hino T., Yoshida H., Akiba M., Suzuki S., Hirohata Y., Yamauchi Y., Nakamura K.** Deuterium retention in carbon flakes and tungsten-carbon mixed flakes produced by deuterium arc discharge. *Nuclear Fusion*. 2005. V. 45. P. 894–899. DOI: 10.1088/0029-5515/45/8/017.
2. **Roth J., Tsitrone E., Loarte A., Kukushkin A.S.** Recent analysis of key plasma wall interactions issues for ITER. *J. Nucl. Mater.* 2009. V. 390–391. P. 1–9. DOI: 10.1016/j.jnucmat.2009.01.037.
3. **Kirschner A.** Erosion and deposition mechanisms in fusion plasmas. *Trans. Fusion Sci. Technol.* 2012. V. 61. P. 230–245. DOI: 10.13182/FST12-A13510.
4. **Kolbasov B.N., Romanov P.V., Guseva M.I., Khripunov B.I., Stankevich V.G., Svechnikov N.Yu., Zimin A.M.** Some recent Russian studies of hydrogen isotope retention in plasma facing materials. *Plasma Devices and Operations*. 2006. V. 14. N 4. P. 303–321. DOI: 10.1080/10519990600975614.
5. **Kolbasov B.N., Stankevich V.G., Svechnikov N.Yu., Lebedev A.M., Menshikov K.A., Rajarathnam D., Somenkov V.A., Trunova V.A., Veligzhanin A.A., Zubavichus Y.V.** Studies of nanostructures formed in T-10 tokamak. *IOP Conf. Series: Materials Science and Engineering*. 2011. V. 23. P. 012008. DOI: 10.1088/1757-899X/23/1/012008.
6. **Svechnikov N.Yu., Stankevich V.G., Sukhanov L.P., Menshikov K.A., Lebedev A.M., Kolbasov B.N., Zubavichus Y.V., Rajarathnam D.** Investigations of adsorption states of protium and deuterium in redeposited carbon flakes formed in tokamak T-10. *J. Nucl. Mater.* 2008. V. 376. N 2. P. 152–159. DOI: 10.1016/j.jnucmat.2008.02.072.
7. **Krauz V.I., Martynenko Yu.V., Svechnikov N.Yu., Smirnov V.P., Stankevich V.G., Khimchenko L.N.** Nanostructures in controlled thermonuclear fusion devices. *Uspekhi Fizicheskikh Nauk*. 2010. V. 53. N 6. P. 1015–1038. DOI: 10.3367/UFNr.0180.201010c.1055.
8. **Arkhipov I., Klimov N., Svechnikov N., Grashin S., Vukolov K., Budaev V., Maslakov K., Stankevich V., Zhitlukhin A., Kovalenko D., Podkovirov V.** Experimental study of contamination and cleaning of in-vessel mirrors for ITER optical diagnostics on T-10 and QSPA-T facilities. *J. Nucl. Mater.* 2013. V. 438. P. 1160–1170. DOI: 10.1016/j.jnucmat.2013.01.256.
9. **Robertson J.** Diamond-like amorphous carbon. *Mater. Sci. Eng.* 2002. R 37. P. 129–281.
10. **Liao X., Zhang X., Takai K., Enoki T.** Electric field induced sp^3 -to- sp^2 conversion and nonlinear electron transport in iron-doped diamond-like carbon thin film. *J. Appl. Phys.* 2010. V. 107. N 1. P. 013709. DOI: 10.1063/1.3280037.
11. **Pardanaud C., Aréou E., Martin C., Ruffe R., Angot T., Roubin P., Hopf C., Schwarz-Selinger T., Jacob W.** Raman micro-spectroscopy as a tool to measure the absorption coefficient and the erosion rate of hydrogenated amorphous carbon films heat-treated under hydrogen bombardment. *Diam. Related Mater.* 2012. V. 22. P. 92–95. DOI: 10.1016/j.diamond.2011.12.015.
12. **Sedlovets D.M., Red'kin A.N., Korepanov V.I., Trofimov O.V.** Electrical conductivity and optical properties of thin carbon films grown from ethanol vapor. *Inorg. Mater.* 2012. V. 48. P. 34–39. DOI: 10.1134/S0020168511120168.

13. Neeraj Dwivedia, Sushil Kumara, Careyc J.D., Hitendra K. Malikb, Govinda. Photoconductivity and Characterization of Nitrogen Incorporated Hydrogenated Amorphous Carbon Thin Films. *J. Appl. Phys.* 2012. V. 112. P. 113706. DOI: 10.1063/1.4768286.
14. Vadali V.S.S. Srikanth, P. Sampath Kumar, Vijay Bhooshan Kumar. A Brief Review on the In situ synthesis of boron-doped diamond thin films. *Internat. J. Electrochem.* 2011. V. 2012. Article ID 218393. 7 p. DOI: 10.1155/2012/218393.
15. Heon Woong Choi, Reinhold H. Dauskardt, Seung-Cheol Lee. Characteristic of silver doped DLC films on surface properties and protein adsorption. *Diamond Related Mater.* 2008. V. 17. P. 252–257. DOI: 10.1016/j.diamond.2007.12.034.
16. Wei Dai, Aiyang Wang. Synthesis, characterization and properties of the DLC films with low Cr concentration doping by a hybrid linear ion beam system. *Surf. Coat. Technol.* 2011. V. 205. P. 2882–2886. DOI: 10.1016/j.surfcoat.2010.10.057.
17. Svechnikov N.Yu., Stankevich V.G., Sukhanov L.P., Lebedev A.M., Menshikov K.A. Detection of the Iron Impurity in CDx Films Formed in the T-10 Tokamak and its Influence on the $sp^3 \rightarrow sp^2$ Conversion. *J. Surf. Investig. X-ray, Synch. Neut. Techniq.* 2015. V. 9. N 6. P. 1221–1227. DOI: 10.1134/S1027451015060397.
18. Svechnikov N.Yu., Stankevich V.G., Lebedev A.M., Sukhanov L.P., Menshikov K.A. EPR and photoluminescence spectra of smooth CDx films from T-10 Tokamak: The effect of iron impurity. *J. Surf. Investig. X-ray, Synch. Neut. Techniq.* 2016. V. 10. N 1. P. 23–34. DOI: 10.1134/S1027451016010183.
19. Свечников Н.Ю., Станкевич В.Г., Архипов И.И., Грашин С.А., Маслаков К.И., Лебедев А.М., Суханов Л.П., Меньшиков К.А. Исследование электронной структуры углеводородных пленок, полученных в контролируемых плазменных условиях токамака Т-10. *ВАНТ. Сер. Термоядер. синтез.* 2012. Вып. 3. С. 3–18.
20. Свечников Н.Ю., Станкевич В.Г., Колбасов Б.Н., Зубавичус Я.В., Велигжанин А.А., Соменков В.А., Суханов Л.П., Лебедев А.М., Меньшиков К.А. Кластерная структура аморфных гладких углеводородных пленок CDx ($x \sim 0.5$) из токамака Т-10. Поверхность. Рентгеновские, синхротронные и нейтронные исследования. 2017. № 12. С. 3–11. DOI: 10.7868/S0207352817120010.
21. Bruzzi M., Piseri P., Miglio S., Bongiorno G., Barborini E., Ducati C., Robertson J., Milani P. Electrical conduction in nanostructured carbon and carbon-metal films grown by supersonic cluster beam deposition. *Europ. Phys. J. B.* 2003. V. 36. P. 3–13. DOI: 10.1140/epjb/e2003-00311-4.
22. Xiaoyan Wang, Yuqing Zhao. Study of electrical conductivity and microcosmic structure of tetrahedral amorphous carbon films doped by boron. *Advan. Mater. Sci. Eng.* 2015. V. 2015. Article ID 727285. 6 p. DOI: 10.1155/2015/727285.
23. Sikora A., Paolino P., Ftouni H., Guerret-Piécourt C., Garden J.-L., Loir A.-S., Garrelie F., Donnet C., Bourgeois O. Depth-dependence of electrical conductivity of diamondlike carbon films. *Appl. Phys. Lett.* 2010. V. 96. P. 16211.1. DOI: 10.1063/1.340767.
24. Georgakilas V., Koutsoukias A., Petr M., Tucek J., Zboril R. Remarkable enhancement of the electrical conductivity of carbon nanostructured thin films after compression. *Nanoscale.* 2016. V. 8. P. 11413. DOI: 10.1039/c5nr09025c.
25. Ламперт М., Марк П. Инжекционные токи в твердых телах. М.: МИР. 1973. 413 с.
26. Мотт Н., Дэвис Э. Электронные процессы в некристаллических веществах. М.: МИР. 1982. 664 с.
13. Neeraj Dwivedia, Sushil Kumara, Careyc J.D., Hitendra K. Malikb, Govinda. Photoconductivity and Characterization of Nitrogen Incorporated Hydrogenated Amorphous Carbon Thin Films. *J. Appl. Phys.* 2012. V. 112. P. 113706. DOI: 10.1063/1.4768286.
14. Vadali V.S.S. Srikanth, P. Sampath Kumar, Vijay Bhooshan Kumar. A Brief Review on the In situ synthesis of boron-doped diamond thin films. *Internat. J. Electrochem.* 2011. V. 2012. Article ID 218393. 7 p. DOI: 10.1155/2012/218393.
15. Heon Woong Choi, Reinhold H. Dauskardt, Seung-Cheol Lee. Characteristic of silver doped DLC films on surface properties and protein adsorption. *Diamond Related Mater.* 2008. V. 17. P. 252–257. DOI: 10.1016/j.diamond.2007.12.034.
16. Wei Dai, Aiyang Wang. Synthesis, characterization and properties of the DLC films with low Cr concentration doping by a hybrid linear ion beam system. *Surf. Coat. Technol.* 2011. V. 205. P. 2882–2886. DOI: 10.1016/j.surfcoat.2010.10.057.
17. Svechnikov N.Yu., Stankevich V.G., Sukhanov L.P., Lebedev A.M., Menshikov K.A. Detection of the Iron Impurity in CDx Films Formed in the T-10 Tokamak and its Influence on the $sp^3 \rightarrow sp^2$ Conversion. *J. Surf. Investig. X-ray, Synch. Neut. Techniq.* 2015. V. 9. N 6. P. 1221–1227. DOI: 10.1134/S1027451015060397.
18. Svechnikov N.Yu., Stankevich V.G., Lebedev A.M., Sukhanov L.P., Menshikov K.A. EPR and photoluminescence spectra of smooth CDx films from T-10 Tokamak: The effect of iron impurity. *J. Surf. Investig. X-ray, Synch. Neut. Techniq.* 2016. V. 10. N 1. P. 23–34. DOI: 10.1134/S1027451016010183.
19. Svechnikov N.Yu., Stankevich V.G., Arkhipov I.I., Grashin S.A., Maslakov K.I., Lebedev A.M., Sukhanov L.P., Menshikov K.A. Electronic structure investigations of hydrocarbon films obtained in controllable conditions of the tokamak T-10. *VANT. Ser. Termoyader. sintez.* 2012. N 3. P. 3–18 (in Russian).
20. Svechnikov N.Yu., Stankevich V.G., Kolbasov B. N., Zubavichus Y.V., Veligzhanin A.A., Somenkov V.A., Sukhanov L.P., Lebedev A.M., Sukhanov L.P., Menshikov K.A. Cluster-type structure of amorphous smooth hydrocarbon CDx films ($x \sim 0.5$) from T-10 Tokamak. *J. Surf. Investig. X-ray, Synch. Neut. Techniq.* 2017. V. 11. N 6. P. 1208–1215. DOI: 10.1134/S1027451017060349.
21. Bruzzi M., Piseri P., Miglio S., Bongiorno G., Barborini E., Ducati C., Robertson J., Milani P. Electrical conduction in nanostructured carbon and carbon-metal films grown by supersonic cluster beam deposition. *Europ. Phys. J. B.* 2003. V. 36. P. 3–13. DOI: 10.1140/epjb/e2003-00311-4.
22. Xiaoyan Wang, Yuqing Zhao. Study of electrical conductivity and microcosmic structure of tetrahedral amorphous carbon films doped by boron. *Advan. Mater. Sci. Eng.* 2015. V. 2015. Article ID 727285. 6 p. DOI: 10.1155/2015/727285.
23. Sikora A., Paolino P., Ftouni H., Guerret-Piécourt C., Garden J.-L., Loir A.-S., Garrelie F., Donnet C., Bourgeois O. Depth-dependence of electrical conductivity of diamondlike carbon films. *Appl. Phys. Lett.* 2010. V. 96. P. 16211.1. DOI: 10.1063/1.340767.
24. Georgakilas V., Koutsoukias A., Petr M., Tucek J., Zboril R. Remarkable enhancement of the electrical conductivity of carbon nanostructured thin films after compression. *Nanoscale.* 2016. V. 8. P. 11413. DOI: 10.1039/c5nr09025c.
25. Lampert M., Mark P. Current injection in solids. М.: Mir. 1973. 413 p. (in Russian).
26. Mott N.F., Davis E.A. Electron processes in non-crystalline materials. М.: Mir. 1982. 664 p. (in Russian).

Поступила в редакцию (Received) 15.06.2018

Принята к опубликованию (Accepted) 08.10.2018

МЕХАНИЧЕСКИЕ И ТРИБОТЕХНИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ МНОГОКОМПОНЕНТНЫХ ТВЕРДОСМАЗОЧНЫХ КОМПОЗИТОВ НА МАТРИЦЕ СВЕРХВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНОГО ПОЛИЭТИЛЕНА

С.В. Панин, В.О. Алексенко, Л.А. Корниенко, Д.Г. Буслович, Н.Н. Валентюкевич

Сергей Викторович Панин*, Владислав Олегович Алексенко, Дмитрий Геннадьевич Буслович
Лаборатория механики полимерных композиционных материалов, Институт физики прочности и материаловедения СО РАН, пр. Академический, 2/4, Томск, Российская Федерация, 634055
Отделение материаловедения Инженерной школы новых производственных технологий, Национальный исследовательский Томский политехнический университет, пр. Ленина, 30, Томск, Российская Федерация, 634050

E-mail: svp@ispms.tsc.ru*, vl.aleksenko@mail.ru, dgb2@tpu.ru

Людмила Александровна Корниенко

Лаборатория механики полимерных композиционных материалов, Институт физики прочности и материаловедения СО РАН, пр. Академический, 2/4, Томск, Российская Федерация, 634055

E-mail: rosmc@ispms.tsc.ru

Наталья Николаевна Валентюкевич

Отделение материаловедения Инженерной школы новых производственных технологий, Национальный исследовательский Томский политехнический университет, пр. Ленина, 30, Томск, Российская Федерация, 634050

E-mail: natalya.valentyukevich@mail.ru

Исследованы многокомпонентные композиты на матрице сверхвысокомолекулярного полиэтилена (СВМПЭ), армированные короткими углеродными волокнами (КУВ) и наполненные твердосмазочными частицами мелкодисперсного политетрафторэтилена (ПТФЭ). Показано, что введение сразу двух микронаполнителей (твердосмазочного и армирующего) в матрицу СВМПЭ позволяет одновременно обеспечить повышение механических характеристик (модуль упругости, предел текучести, твердость по Шору D) и сопротивления изнашиванию трехкомпонентных композитов на основе СВМПЭ в различных условиях трибонагружения. Показано, что при умеренных скорости скольжения ($V=0,3$ м/с) и нагрузке ($P=60$ Н) рациональным составом композита для обеспечения максимального сопротивления изнашиванию в условиях сухого трения скольжения является “СВМПЭ+5 вес.% флуралита+5 вес. % КУВ” (износостойкость повышается вдвое). Это обусловлено тем, что сформированная структура и отклик материала на поверхности трибоконтакта (поверхности трения) на триботехническое нагружение за счет формирования пленки переноса позволяют повысить сопротивление изнашивающему воздействию скользящего стального контртела. В жестких условиях трибоиспытаний ($P=140$ Н× $V=0,5$ м/с) двукратное увеличение износостойкости показывает композит “СВМПЭ+5 вес. % флуралита+10 вес. % КУВ”. Это обусловлено армирующим действием коротких углеродных микроволокон, которые в условиях повышенных температур, вызванных фрикционным нагревом, стимулирующих подплавление и пластификацию поверхностного слоя трибоконтакта, позволяют лучше защитить поверхность трения от комбинированного воздействия сжимающих и сдвигающих нагрузок, передаваемых от стального контртела. С учетом данных о формировании структуры, а также температуре в трибоконтакте, изменении коэффициента трения и топографии поверхностей износа обсуждаются механизмы изнашивания многокомпонентных композитов на основе СВМПЭ.

Ключевые слова: сверхвысокомолекулярный полиэтилен, твердосмазочный наполнитель, политетрафторэтилен, углеродные волокна, износостойкость, надмолекулярная структура

MECHANICAL AND TRIBOTECHNICAL PROPERTIES OF MULTICOMPONENT SOLID LUBRICANT COMPOSITES BASED ON ULTRA HIGH MOLECULAR WEIGHT POLYETHYLENE

S.V. Panin, V.O. Alexenko, L.A. Kornienko, D.G. Buslovich, N.N. Valentyukevich

Sergey V. Panin*, Vladislav O. Alexenko, Dmitry G. Buslovich

Laboratory of Mechanics of Composite Polymer Coatings, Institute of Strength Physics and Materials Science of SB of RAS, Academicheskii pr., 2/4, Tomsk, 634055, Russia
Division for Materials Science, School of Advanced Manufacturing Technologies, National Research Tomsk Polytechnic University, Lenina pr., 30, Tomsk, 634050, Russia
E-mail: svp@ispms.tsc.ru*, vl.aleksenko@mail.ru, dgb2@tpu.ru

Lyudmila A. Kornienko

Laboratory of Mechanics of Composite Polymer Coatings, Institute of Strength Physics and Materials Science of SB of RAS, Academicheskii pr., 2/4, Tomsk, 634055, Russia
E-mail: rosmc@ispms.tsc.ru

Natalya N. Valentyukevich

Division for Materials Science, School of Advanced Manufacturing Technologies, National Research Tomsk Polytechnic University, Lenina pr., 30, Tomsk, 634050, Russia
E-mail: natalya.valentyukevich@mail.ru

Multicomponent composites with ultra-high molecular weight polyethylene (UHMWPE) matrix reinforced by short carbon fibers (CF) and filled with solid lubricant particles of finely dispersed polytetrafluoroethylene (PTFE) have been studied. It is shown that simultaneous loading of two kinds of microfillers (enforcing and solid lubricant) ensures increasing both mechanical properties (elastic modulus, yield point, shore D hardness) and wear resistance of three-component UHMWPE composites at variation of triboloading conditions. It is shown that at moderate sliding velocity ($V = 0.3$ m/s) and load ($P = 60$ N) the rational composition providing maximum wear resistance under dry sliding friction is “UHMWPE + 5 wt. % fluorolite + 5 wt. % CF” (wear resistance is doubled). The latter results from the pattern of the formed permolecular structure and friction surface material response onto tribotechnical loading (due to formation of transfer film). Under severe tribotesting conditions ($P = 140$ N \times $V = 0.5$ m/s) the two-fold increase in wear resistance demonstrates the composite “UHMWPE + 5 wt. % fluorolite + 10 wt. % CF”. This effect is mostly governed by enforcing action of short carbon fibers. The mechanism of this improvement might be explained in the following way. Friction heating induced increase of the temperature gives rise to local melting and surface layer plasticization. Presence of enforcing fibers ensures better protection of the friction surface from combined action of compressive and shear forces transferred from rotating steel counterface. Friction coefficient, topography of wear track surfaces and wear mechanisms of multicomponent UHMWPE composites are discussed taking into account the data on permolecular structure formation and the temperature in the tribocontact zone.

Key words: ultrahigh molecular weight polyethylene (UHMWPE), solid lubricant filler, Teflon, short carbon fibers, wear resistance, permolecular structure

Для цитирования:

Панин С.В., Алексенко В.О., Корниенко Л.А., Буслович Д.Г., Валентюкевич Н.Н. Механические и триботехнические характеристики многокомпонентных твердосмазочных композитов на матрице сверхвысокомолекулярного полиэтилена. *Изв. вузов. Химия и хим. технология*. 2018. Т. 61. Вып. 11. С. 88–95

For citation:

Panin S.V., Alexenko V.O., Kornienko L.A., Buslovich D.G., Valentyukevich N.N. Mechanical and tribotechnical properties of multicomponent solid lubricant composites based on ultra high molecular weight polyethylene. *Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol.* 2018. V. 61. N 11. P. 88–95

ВВЕДЕНИЕ

Антифрикционные полимерные композиционные материалы широко применяются в составе узлов трения, а также в качестве уплотнительных элементов в различных видах современной техники и медицине, определяя их надежность и долговечность. Сверхвысокомолекулярный полиэтилен (СВМПЭ) занимает особое место среди полимерных смол благодаря хорошим деформационно-прочностным показателям, низкому коэффициенту трения, высокой износостойкости, химической стойкости к агрессивным средам, широкому температурному интервалу формостабильности. Этот комплекс свойств позволяет применять СВМПЭ в изделиях, обладающих стойкостью к ударным воздействиям, растрескиванию и истиранию.

Выбором наполнителей можно целенаправленно изменять функциональные свойства и расширять область использования СВМПЭ в машиностроении, химических технологиях, сельском хозяйстве и других областях техники. При разработке композиционных материалов на основе СВМПЭ, как правило, ориентируются на преимущественные условия их эксплуатации: сухое трение, трение в граничной смазке либо жидкой среде, абразивный износ и др. Поэтому разработка трех- и более компонентных композитов на СВМПЭ-матрице позволяет одновременно повысить прочностные свойства и износостойкость, в частности за счет введения армирующих волокон и твердосмазочных наполнителей. Так углеродные микроволокна позволяют повысить модуль упругости и предел текучести, а мелкодисперсный политетрафторэтилен обеспечить твердосмазочные свойства композита [1-7].

В настоящей работе исследованы механические и триботехнические характеристики двух- и трехкомпонентных композитов на основе сверхвысокомолекулярного полиэтилена, наполненного короткими углеродными микроволокнами и мелкодисперсным политетрафторэтиленом в условиях различных нагрузок и скоростей скольжения (60 Н×0,3 м/с, 60 Н×0,5 м/с, 140 Н×0,3 м/с, 140 Н×0,5 м/с) в металло-полимерных трибоузлах.

МАТЕРИАЛ И МЕТОДИКА ИССЛЕДОВАНИЙ

В работе использовали порошок СВМПЭ GUR-2122 (Ticona, Германия) молекулярной массой 4,0 млн. и размером частиц 5÷15 мкм, порошок ПТФЭ марки Ф-4 «Флуралит» (ООО - Флуралит синтез) размером менее 3 мкм, короткие углеродные микроволокна средней длиной ~65 мкм (Ø 7,5 мкм), привитый полиэтилен высокой

плотности HDPE-g-SMA, размер частиц ~150 мкм (ООО «Новые полимерные технологии»).

Перемешивание порошков полимерного связующего СВМПЭ и наполнителей проводили в планетарной шаровой мельнице MP/0,5·4 (ООО «Техноцентр») с предварительным диспергированием в ультразвуковой ванне взвеси компонентов в этиловом спирте.

Механические характеристики определяли при разрывных испытаниях на электромеханической испытательной машине Instron 5582 при растяжении образцов в форме двойной лопатки (ГОСТ 11262-80).

Износостойкость образцов в режиме сухого трения определяли по схеме «вал-колодка» при нагрузках на образец, закрепленный в держателе, $P = 60$ и 140 Н и скоростях скольжения $V = 0,3$ и $0,5$ м/с на машине трения 2070 СМТ-1 (ПО «Точприбор») в соответствии с ASTM G99/DIN 50324. Размер образцов равнялся $15,8 \times 6,4 \times 10,0$ мм³. Диаметр контртела, выполненного из стали ШХ15, составлял 35 мм. Величину износа определяли по глубине дорожки трения с помощью контактного профилометра Alpha-Step IQ (KLA-Tencor).

Степень кристалличности оценивали на совмещенном анализаторе SDT Q600 (Thermo Fisher Scientific). Структурные исследования проводили на растровом электронном микроскопе LEO EVO 50 (Carl Zeiss) при ускоряющем напряжении 20 кВ по поверхностям скола, полученным механическим разрушением образцов с надрезом, предварительно выдержанных в жидком азоте.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Первоначально исследовали механические свойства и надмолекулярную структуру двухкомпонентных композитов на основе СВМПЭ с различным количеством мелкодисперсного политетрафторэтилена (флуралита) с целью определения оптимального его содержания. При этом было необходимо в максимальной степени сохранить сферолитную надмолекулярную структуру при минимальном снижении прочностных свойств относительно ненаполненного полимера. В табл. 1 приведены механические характеристики композитов «СВМПЭ + n вес% Ф-4». Видно, что они снижаются по мере увеличения содержания флуралита.

Исходя из этих соображений, оптимальным содержанием указанного наполнителя следует выбрать 5 вес. %. Коэффициент трения также минимален при указанной степени наполнения флуралитом (табл. 1).

Таблица 1
Механические характеристики СВМПЭ и компози-
тов “СВМПЭ + n вес.% Ф-4”
Table 1. Mechanical properties of UHMWPE and com-
posites “UHMWPE + n wt. % fluorite”

Наполнитель Ф-4, вес.%,	ρ , г/см ³	Твердость Шор D	Модуль упругости E, МПа	Предел текучести $\sigma_{0,2}$, МПа	Предел прочности $\sigma_{в}$, МПа	Удлинение ϵ , %	Коеф.тр.тр.
0	0,93	57,5 ±0,1	711 ±40	22,1 ±0,4	42,9 ±3,1	485 ±28	0,102
5	0,95	54,2 ±0,3	474 ±22	20,3 ±0,2	33,9 ±2	422 ±41	0,077
10	0,98	54,4 ±0,3	372 ±43	19,4 ±0,6	31,7 ±3,8	397 ±48	0,085
20	1,01	55,6 ±0,6	306 ±29	17,1 ±0,9	22,2 ±1,5	267 ±29	0,081

При исследовании надмолекулярной структуры композитов, наполненных флуоритом, было показано, что при его содержании 5 вес. % сферолитный характер структуры композита сохраняется. При этом в силу мелкодисперсной природы наполнителя удается равномерно распределить его в СВМПЭ–матрице (рис. 1).

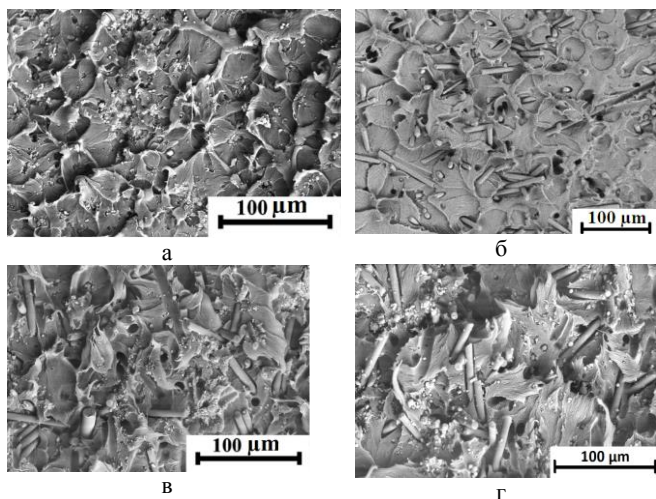


Рис. 1. РЭМ-изображения надмолекулярной структуры композитов “СВМПЭ + 5 вес. % Ф-4” (а), “СВМПЭ + 10 вес. % КУВ” (б), “СВМПЭ + 5 вес. % Ф-4 + 10 вес. % КУВ” (в), “СВМПЭ + 5 вес. % Ф-4 + 10 вес. % КУВ + 10% HDPE-g-SMA” (г)
 Fig. 1. SEM micrographs of permolecular structure of composites “UHMWPE + 5 wt. % fl.” (a), “UHMWPE + 10 wt. % CF” (б), “UHMWPE + 5 wt. % fl. + 10 wt. % CF” (в), “UHMWPE + 5 wt. % fl. + 10 wt. % HDPE + 10 % HDPE-g-SMA” (г)

Тем не менее, наличие мелкодисперсных частиц Ф-4, имеющего температуру плавления, значительно превосходящую температуру, ис-

пользованную при горячем прессовании СВМПЭ, сопровождается уменьшением до нескольких раз характерного размера сферолитов (рис. 1 а).

На рис. 2 а показаны результаты испытаний на изнашивание композитов на основе СВМПЭ с различным содержанием флуорита в условиях различных нагрузок и скоростей скольжения. Видно, что при умеренной нагрузке $P = 60$ Н и скоростях $V = 0,3$ м/с и $V = 0,5$ м/с ($P \cdot V = 16$ и 30 Н·м/с) достаточно введения 5 вес. % флуорита для обеспечения минимального значения износа композиции (снижение составляет два раза по сравнению с исходным СВМПЭ: $\sim 0,5$ мм³/ч).

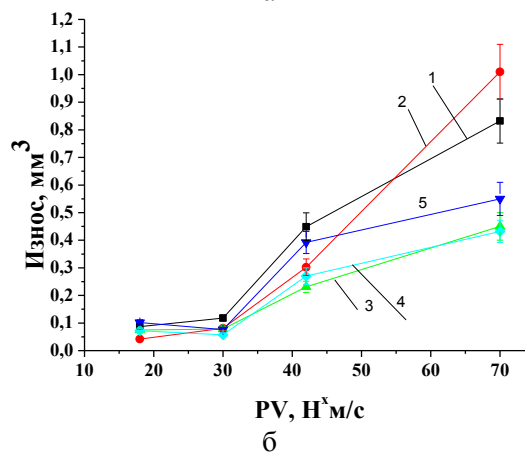
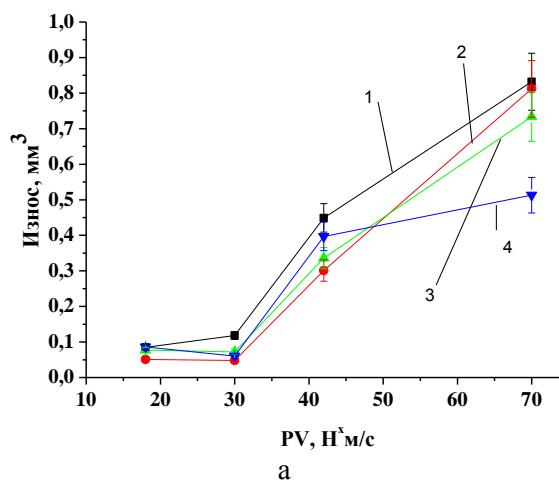


Рис. 2. Величина объемного износа (мм³) в течение 1 ч после трибоиспытаний: (а) СВМПЭ (1), “СВМПЭ+5 вес. % Ф-4” (2), “СВМПЭ+10 вес. % Ф-4” (3), “СВМПЭ+20 вес. % Ф-4” (4); (б) СВМПЭ (1), “СВМПЭ+5 вес. % Ф-4+5 вес. % КУВ” (2), “СВМПЭ+5 вес. % Ф-4+10 вес. % КУВ” (3), “СВМПЭ+5 вес. % Ф-4+20 вес. % КУВ” (4), “СВМПЭ+5 вес. % Ф-4+10 вес. % КУВ+10 % HDPE-g-SMA” (5)

Fig. 2. Volumetric wear in mm³ /h measured after tribotesting: (a) UHMWPE (1), “UHMWPE + 5 wt. % fl.” (2), “UHMWPE + 10 wt. % fl.” (3), “UHMWPE + 20 wt. % fl.” (4); (b) UHMWPE (1), “UHMWPE + 5 wt. % fl. + 5 wt. % CF” (2), “UHMWPE + 5 wt. % fl. + 10 wt. % CF” (3), “UHMWPE + 5 wt. % fl. + 20 wt. % CF” (4), “UHMWPE + 5 wt. % fl. + 10 wt. % HDPE + 10 % HDPE-g-SMA” (5)

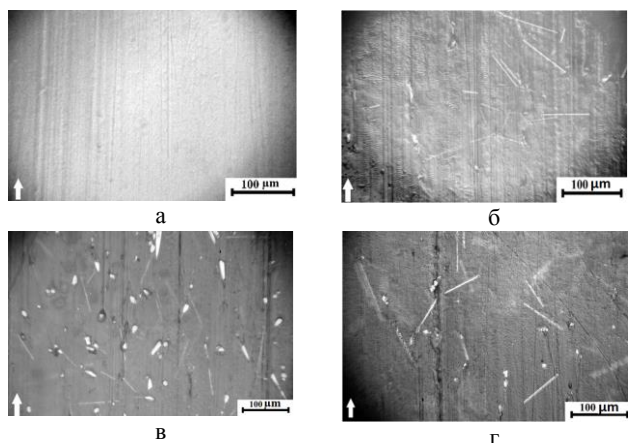


Рис. 3. Оптические изображения поверхностей трения композитов “СВМПЭ + 5 вес. % Ф-4” (а), “СВМПЭ + 10 вес. % КУВ” (б), “СВМПЭ + 5 вес. % Ф-4 + 10 вес. % КУВ” (в), “СВМПЭ + 5 вес. % Ф-4 + 10 вес. % КУВ + 10 вес. % HDPE-g-SMA” (г)

Fig. 3. Optical images of wear track surfaces for the composites “UHMWPE + 5 wt. % fl.” (a), “UHMWPE + 10 wt. % CF” (б), “UHMWPE + 5 wt. % fl. + 10 wt. % CF” (в), “UHMWPE + 5 wt. % fl. + 10 wt. % HDPE + 10 wt. % HDPE-g-SMA” (г)

При этом поверхность трения такого композита выглядит более гладкой (рис. 3 а). В наиболее жестких условиях испытаний ($P = 140$ Н и $V = 0,5$ м/с) введение лишь 20 вес % флуоралита

обеспечивает двукратное снижение износа, однако при этом механические свойства значительно снижаются (табл. 1). По этой причине только трехкомпонентные смеси могут обеспечить достижение необходимого уровня прочности и износостойкости композитов на матрице СВМПЭ, когда армирующие короткие углеродные волокна способны придать прочность, а микрочастицы флуоралита – износостойкость [8-12].

Далее исследовали механические и триботехнические свойства трехкомпонентных композиций на основе СВМПЭ с модифицированной за счет введения привитого малеиновым ангидридом полиэтилена высокой плотности (компатибилизатор) матрицей “СВМПЭ + 10 вес. % HDPE-g-SMA” [13]. Содержание (оптимальное количество) флуоралита было определено выше (5 вес. %), в то время как варьировали количество углеродных микроволокон (в диапазоне 5–20 вес. %).

В табл. 2 приведены триботехнические и механические свойства трехкомпонентных композитов на основе СВМПЭ с различным содержанием КУВ.

Таблица 2

Механические характеристики СВМПЭ и композитов СВМПЭ + 5 вес. % Ф + n вес. % КУВ
Table 2. Mechanical characteristics of neat UHMWPE and composites “UHMWPE + 5 wt. % fl. + n wt. % CF”

Содержание наполнителя, вес. %	ρ , г/см ³	Твердость по Шору D	Модуль упругости E, МПа	Предел текучести $\sigma_{0,2}$, МПа	Предел прочности σ_B , МПа	Удл. до разруш., ϵ , %	Коэфф. трения, $f_{тр}$
5%Ф+5% КУВ	0,99	57,2±0,7	750±59	20,8±1	35±4	405±26	0,083
5 % Ф +10 % КУВ	1,01	58,9±1,1	887±50	21±2,3	34±3	403±30	0,086
5 % Ф +20 % КУВ	1,06	61,6±0,8	1253±101	25,7±0,5	27,5±0,9	287±23	0,090
5 % Ф +10 % КУВ +10% HDPE-g-SMA	1,01	60,3±0,6	698±54	23,9±0,5	29,2±0,6	360±16	0,096

Из табл. 2 следует, что по мере увеличения содержания волокон возрастают все прочностные характеристики композитов (плотность, твердость, модуль упругости, предел текучести). При этом пластичность остается высокой вплоть до степени наполнения 20 вес. %. Рис. 1 в и г иллюстрируют надмолекулярную структуру трехкомпонентных композитов “СВМПЭ + 5 вес. % Ф-4 + +10 вес. % УВ” и компатибилизированной матрицы “СВМПЭ + 5 вес. % Ф-4 + 10 вес. % КУВ +

+ 10 вес. % HDPE-g-SMA”. Видно, что сферолитная структура композита сохраняется, флуоралит и углеродное волокно достаточно равномерно распределены по объему образца. Для сравнения на рис. 1 б приведена надмолекулярная структура двухкомпонентного композита “СВМПЭ + 10 вес. % КУВ”, которая указывает на подобие надмолекулярных структур двух- и трехкомпонентного композитов. Также следует отметить факт снижения характерного размера сферолитов при одновременном вве-

дении обоих наполнителей. При дальнейшем увеличении степени наполнения композиции короткими углеродными волокнами надмолекулярная структура перестает носить сферолитный характер, представляя скорее механическую смесь компонентов. Согласно данным РЭМ, адгезия между углеволокном и матрицей отсутствует.

На рис. 2 б приведены результаты триботехнических испытаний композитов “СВМПЭ + 5 вес. % Ф-4 + n вес. % КУВ” в различных условиях трибонагружения (60 Н×0,3 м/с, 60 Н×0,5 м/с, 140 Н×0,3 м/с, 140 Н×0,5 м/с). Из рис. 2 б следует, что при умеренной нагрузке $P = 60$ Н и обеих скоростях скольжения $V = 0,3$ и $0,5$ м/с трехкомпонентные смеси, содержащие 5, 10 и 20 вес. % углеволокна показывают интенсивность изнашивания, близкую к таковой для двухкомпонентной смеси “СВМПЭ + 5 вес. % Ф-4”, а также композита на модифицированной (компатибилизированной) матрице “СВМПЭ + 10 вес. % HDPE-g-SMA”. Это подтверждает положительную роль флуоралита как твердой смазки в трехкомпонентной композиции. В наиболее жестких условиях трибоиспытаний ($P = 140$ Н и $V = 0,5$ м/с) интенсивность износа возрастает. Причиной этого, по мнению авторов, является неспособность флуоралита обеспечить формирование и длительное сохранение постоянной равномерной пленки переноса на контртеле [14-16]. Подтверждением «жесткости» условий трибоиспытаний является температура на поверхности контртела, измеренная сразу после окончания испытаний (табл. 3). Видно что при соотношении $P \cdot V = 70$ Н·м/с температура значительно повышается. Иллюстрацией выше сказанного являются данные, приведенные на рис. 3, где показаны фотографии поверхности изнашивания образцов двух- (а и б) и трехкомпонентных (в и г) смесей при умеренных ($P \cdot V = 30$ Н·м/с) условиях трибонагружения. На рис. 3 г приведены оптические фотографии, характеризующие морфологию поверхностей изнашивания для композита с модифицированной за счет введения привитого полиэтилена высокой плотности матрицей “СВМПЭ + 5 вес. % Ф-4 + 10 вес. % КУВ + 10 вес. % HDPE-g-SMA” [17-20]. Целью добавления привитого полимера являлось обеспечение совместимости компонентов смеси (компатибилизация).

Из рис. 3 следует, что при наполнении композита КУВ в количестве до 10 вес. % и мелкодисперсным флуоралитом в содержании до 5 вес. % обеспечивается формирование равномер-

ной (однородной) пленки переноса на контртеле. В результате поверхность трения становится более гладкой (рис. 3 а и г), чем заметно и выгодно отличается от двухкомпонентного композита (рис. 3 б) и композита на компатибилизированной (более мягкой за счет введения привитого ПЭВП) СВМПЭ–матрице. Кроме того, короткие углеродные волокна не только способствуют повышению прочностных характеристик трехкомпонентного композита, но принимают на себя действие сжимающей (P) и сдвигающей (V) нагрузки от контртела, защищая поверхность трибосопряжения от интенсивного изнашивания.

Таблица 3

Температура контртела в процессе изнашивания СВМПЭ и композитов на его основе
Table 3. Counterface temperature during the wear of UHMWPE and its composites

Наполнитель, вес. %	Режим испытания			
	60 Н×0,3 м/с	60 Н×0,5 м/с	140 Н×0,3 м/с	140 Н×0,5 м/с
Температура контртела, °С				
-	31,4	34,9	37,2	61
5 %Ф-4	26,3	34	33,6	58,7
10 % КУВ	28,6	33,6	40,1	51,8
5 % Ф-4 + 10 % КУВ	30,4	32,4	35,7	53,1
5 % Ф-4 + 10 % КУВ + 10 % HDPE-g-SMA	29,6	30,8	35,4	54,3

При высокой степени наполнения короткими углеродными волокнами (20 вес. %) механические характеристики трехкомпонентного композита возрастают (табл. 2), однако износостойкость снижается. По мнению авторов это связано с тем, что разрушенные фрагменты твердых углеродных волокон, отделяющиеся из зоны трибоконтакта, начинают играть роль абразива. Это, в том числе, способствует удалению пленки переноса политетрафторэтилена с поверхности контртела. В пользу данного предположения свидетельствуют и изменения коэффициента трения (табл. 2). Данный вывод согласуется с фактом постепенного повышения коэффициента трения с увеличением содержания углеволокна.

ВЫВОДЫ

Одновременное введение двух микронаполнителей (твердосмазочного и армирующего) в сверхвысокомолекулярную ПЭ-матрицу позволяет одновременно обеспечить повышение механических характеристик (модуль упругости, предел текучести, твердость) и износостойкости трехкомпонентных композитов на основе СВМПЭ в различных условиях трибонагружения.

При умеренной скорости и нагрузке ($P = 60 \text{ Н} \times V = 0,3 \text{ м/с}$) оптимальным составом композита для антифрикционных приложений следует считать “СВМПЭ + 5 вес. % Ф-4 + 5 вес. % КУВ”, поскольку сформированная структура и отклик поверхности трения на триботехническое нагружение (за счет формирования пленки переноса) позволяют повысить сопротивление изнашиванию вдвое. В наиболее жестких условиях трибоиспытаний ($P = 140 \text{ Н} \times V = 0,5 \text{ м/с}$) двукратное увели-

чение износостойкости показывает композит “СВМПЭ + 5 вес. % Ф-4 + 10 вес. % КУВ”. Это обусловлено армирующим действием коротких углеродных микроволокон, которые в условиях повышенных температур, вызванных фрикционным нагревом, стимулирующих подплавление и пластификацию поверхностного слоя трибоконтакта, позволяют лучше защитить поверхность трения от комбинированного воздействия сжимающих и сдвигающих нагрузок, передаваемых от стального контртела.

Работа выполнена в рамках Программы «Исследования и разработки по приоритетным направлениям развития научно-технологического комплекса России на 2014–2020 гг» Минобрнауки РФ; Соглашение № 14.604.21.0154, идентификатор проекта RFMEFI60417X0154.

Статья издана при финансовой поддержке РФФИ, проект № 18-03-20012.

ЛИТЕРАТУРА

1. Zoo V.S., An J.-W., Lim D.-Ph., Lim D.-S. Effect of carbon nanotube addition on tribological behavior of UHMWPE. *Tribolog. Lett.* 2004. V. 16. N 4. P. 305-309.
2. Wei Z., Zhao Ya-Pu, Ruan S.L., Gao P. A study of the tribological behavior of carbon-nanotube-reinforced ultrahigh molecular weight polyethylene composites. *Surf. Interface Anal.* 2006. V. 38. P. 883–886.
3. Myshkin N.K., Kovalev A.V. Adhesion and Friction of Polymers of Polymer Tribology. Eds: S.K. Sinha, B.J. Briscoe. Imperial College Press. 2009. P. 3-32.
4. Гоголева О.В., Охлопкова А.А., Петрова П.Н. Износостойкие композиционные материалы на основе сверхвысокомолекулярного полиэтилена для эксплуатации в экстремальных условиях. *Материаловедение*. 2011. № 9. С. 10-13.
5. Galetz M.C., Blar T., Ruckdaschel H., Sandler K.W., Alstadt V. Carbon nanofibre-reinforced ultrahigh molecular weight polyethylene for tribological applications. *J. Appl. Polymer Sci.* 2007. V. 104. P. 4173-4181.
6. Panin S.V., Kornienko L.A., Sergeev V.P., Sonjaitham N., Tchaikina M.V. Wear-Resistant Ultrahigh-Molecular-Weight Polyethylene-Based Nano- and Microcomposites for Implants. *J. Nanotechnol.* 2012. Article ID 729756. 7 p.
7. Юдин А.С., Буяев Д.И., Краснов А.П., Сачек Б.Я., Афоничева О.В., Баженова В.Б. Дисперсные наполнители в трибологических полимерных волокноармированных материалах (поисковое исследование). *Вопр. материаловед.* 2012. Т. 72. № 4. P. 231-239.
8. Панин С.В., Корниенко Л.А., Алексенко В.О., Иванова Л.Р., Шилько С.В. Сравнение эффективности углеродных нано и микроволокон в формировании физико-механических и триботехнических характеристик полимерных композитов на основе высокомолекулярной матрицы. *Изв. вузов. Химия и хим. технология*. 2016. Т. 59. Вып. 9. С. 99-105.
9. Panin S.V., Shilko S.V., Kornienko L.A., Chernous D.A., Aleksenko V.O. Biomechanical properties of dispersed ar-

REFERENCES

1. Zoo V.S., An J.-W., Lim D.-Ph., Lim D.-S. Effect of carbon nanotube addition on tribological behavior of UHMWPE. *Tribolog. Lett.* 2004. V. 16. N 4. P. 305-309.
2. Wei Z., Zhao Ya-Pu, Ruan S.L., Gao P. A study of the tribological behavior of carbon-nanotube-reinforced ultrahigh molecular weight polyethylene composites. *Surf. Interface Anal.* 2006. V. 38. P. 883–886.
3. Myshkin N.K., Kovalev A.V. Adhesion and Friction of Polymers of Polymer Tribology. Eds: S.K. Sinha, B.J. Briscoe. Imperial College Press. 2009. P. 3-32.
4. Gogoleva O.V., Okhlopkova A.A., Petrova P.N. Wear-resistant composite materials based on ultrahigh molecular weight polyethylene and basalt fibers. *J. Friction and Wear.* 2015. V. 36. N 4. P. 301–305. DOI: 10.3103/S1068366615040054.
5. Galetz M.C., Blar T., Ruckdaschel H., Sandler K.W., Alstadt V. Carbon nanofibre-reinforced ultrahigh molecular weight polyethylene for tribological applications. *J. Appl. Polymer Sci.* 2007. V. 104. P. 4173-4181.
6. Panin S.V., Kornienko L.A., Sergeev V.P., Sonjaitham N., Tchaikina M.V. Wear-Resistant Ultrahigh-Molecular-Weight Polyethylene-Based Nano- and Microcomposites for Implants. *J. Nanotechnol.* 2012. Article ID 729756. 7 p.
7. Yudin A.S., Buyaev D.I., Krasnov A.P., Sachek B.Ya., Afonicheva O.V., Bazhenova V.B. Disperse fillers in tribological fiber-reinforced polymer materials. Exploratory research. *Vopr. Materialoved.* 2012. V 72. N 4. P. 231–239 (in Russian).
8. Panin S.V., Kornienko L.A., Alexenko V.O., Ivanova L.R., Shil'ko S.V. Comparison on efficiency of carbon nano- and microfibers in formation physical-mechanical and tribotechnical properties of polymer composites based on highmolecular weight matrix. *Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol.* 2016. V. 59. N 9. P. 99–105 (in Russian).
9. Panin S.V., Shilko S.V., Kornienko L.A., Chernous D.A., Aleksenko V.O. Biomechanical properties of dispersed ar-

- ticle reinforced polymer composites on ultrahigh molecular weight polyethylene (UHMWPE). *MOJ App. Bio. Biomech.* 2017. 1(5). P. 00030.
10. **Панин С.В., Корниенко Л.А., Нгуен Суан Т., Иванова Л.Р., Корчагин М.А., Шилько С.В., Плескачевский Ю.М.** Износостойкость композитов на гибридной матрице СВМПЭ-ПТФЭ: механические и триботехнические свойства матрицы. *Трение и износ.* 2015. Т. 36. № 3. С. 244-251.
 11. **Краснов А.П., Адери́ха В.Н., Афоничева О.В., Мить В.А., Тихонов Н.Н., Васильков А.Ю., Саид-Галиев Э.Е., Наумкин А.В., Николаев А.Ю.** О систематизации нанонаполнителей полимерных композитов. *Трение и износ.* 2010. Т. 31. № 1. С. 93-108.
 12. **Briscoe B.J., Sinha S.K.** Tribological applications of polymers and composites: Past, present and future prospects. Elsevier. 2008. P. 1–14.
 13. **Panin S.V., Kornienko L.A., Alexenko V.O., Ivanova L.R., Shilko S.V.** Influence of nano- and microfillers on the mechanical and tribotechnical properties of «UHMWPE-PTFE» composites. *Key Eng. Mater.* 2016. V. 712. P. 161-165. DOI: 10.4028/www.scientific.net/KEM.712.161.
 14. **Панин С.В., Корниенко Л.А., Алексенко В.О., Буслевич Д.Г., Донцов Ю.В.** Экструдруемые полимер-полимерные композиты на основе сверхвысокомолекулярного полиэтилена (СВМПЭ). *Сборка в машиностр., приборостр.* 2018. Т. 19. № 1. С. 16–23.
 15. **Kornienko L.A., Panin S.V.** Antifriction nanocomposites based on the chemically modified ultra-high molecular weight polyethylene. In: *Characterization of Nanocomposites: Technology and Industrial Applications.* Ed. by F. Abdi, M. Garg. Pan Stanford Publishing Pte. Ltd. 2017. 486 p.
 16. **Kurtz S.M.** The UHMWPE handbook: ultra-high molecular weight polyethylene in total joint replacement. Academic press. 2009. 379 p.
 17. **Panin S.V., Kornienko L.A., Alexenko V.O., Ivanova L.R., Shilko S.V.** Extrudable composites based on UHMWPE: Prospects of application in additive technologies. *Nanosciene and Technology.* 2017. V. 8. Iss. 2. P. 85-94.
 18. **Lee E.M., Oh Y.S., Ha H.S., Kim B.K.** Rheological properties of UHMWPE/iPP blends. *Polym. Adv. Technol.* 2009. 20. P. 1121-1126.
 19. **Liu G., Xiang M., Li X.** A Study on Sliding Wear of Ultra-high Molecular Weight Polyethylene/Polypropylene Blends. *Polymer Eng. Sci.* 2004. 44 (1). P. 197-208.
 20. **Chang N., Naik A.M., Khaira H.K.** Development of UHMWPE Modified PP/PET Blends and Their Mechanical and Abrasive Wear Behavior. *Polymer Composit.* 2007. 5. P. 267-272.
 10. **Panin S.V., Kornienko L.A., Nguen Suan T., Ivanova L.R., Korchagin M.A., Shil'ko S.V., Pleskachevskii Yu.M.** Wear resistance of composites based on hybrid UHMWPE–PTFE matrix: Mechanical and tribotechnical properties of the matrix. *J. Friction and Wear.* 2015. V. 36. N 3. P. 249-256.
 11. **Krasnov A.P., Aderikha V.N., Afonicheva O.V., Mit V.A., Tikhonov N.N., Vasilkov A.Yu., Said-Galiev E.E., Naumkin A.V., Nikolaev A.Yu.** Categorization system of nanofillers to polymer composites. *J. Friction and Wear.* 2010. V. 31. N 1. P. 68-80.
 12. **Briscoe B.J., Sinha S.K.** Tribological applications of polymers and composites: Past, present and future prospects. Elsevier. 2008. P. 1–14.
 13. **Panin S.V., Kornienko L.A., Alexenko V.O., Ivanova L.R., Shilko S.V.** Influence of nano- and microfillers on the mechanical and tribotechnical properties of «UHMWPE-PTFE» composites. *Key Eng. Mater.* 2016. V. 712. P. 161-165. DOI: 10.4028/www.scientific.net/KEM.712.161.
 14. **Panin S.V., Kornienko L.A., Alexsenko V.O., Buslovich D.G., Dontsov Yu.V.** Extrudable polymer-polymeric composites of ultrahigh molecular weight polyethylene. *Sborka v Mashinostr., Priborostr.* 2018. V. 19. N 1. P. 16–23 (in Russian).
 15. **Kornienko L.A., Panin S.V.** Antifriction nanocomposites based on the chemically modified ultra-high molecular weight polyethylene. In: *Characterization of Nanocomposites: Technology and Industrial Applications.* Ed. by F. Abdi, M. Garg. Pan Stanford Publishing Pte. Ltd. 2017. 486 p.
 16. **Kurtz S.M.** The UHMWPE handbook: ultra-high molecular weight polyethylene in total joint replacement. Academic press. 2009. 379 p.
 17. **Panin S.V., Kornienko L.A., Alexenko V.O., Ivanova L.R., Shilko S.V.** Extrudable composites based on UHMWPE: Prospects of application in additive technologies. *Nanosciene and Technology.* 2017. V. 8. Iss. 2. P. 85-94.
 18. **Lee E.M., Oh Y.S., Ha H.S., Kim B.K.** Rheological properties of UHMWPE/iPP blends. *Polym. Adv. Technol.* 2009. 20. P. 1121-1126.
 19. **Liu G., Xiang M., Li X.** A Study on Sliding Wear of Ultra-high Molecular Weight Polyethylene/Polypropylene Blends. *Polymer Eng. Sci.* 2004. 44 (1). P. 197-208.
 20. **Chang N., Naik A.M., Khaira H.K.** Development of UHMWPE Modified PP/PET Blends and Their Mechanical and Abrasive Wear Behavior. *Polymer Composit.* 2007. 5. P. 267-272.

Поступила в редакцию 15.06.2018
Принята к опубликованию 10.10.2018

Received 15.06.2018
Accepted 10.10.2018

ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССА ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОГО РАССЛАИВАНИЯ ГРАФИТА**И.В. Братков, Т.Ф. Юдина, А.Г. Мельников, А.В. Братков**

Илья Викторович Братков*, Татьяна Федоровна Юдина, Алексей Георгиевич Мельников,
Артем Викторович Братков

Ивановский государственный химико-технологический университет, просп. Шереметевский, 7, Иваново,
Российская Федерация, 153000

E-mail: bratkov37@bk.ru*, yudina@isuct.ru, originalraccoon@gmail.com, goalkeeper37ru@gmail.com

В работе исследованы процессы, протекающие при электрохимическом диспергировании графита в растворе серной кислоты. Показана возможность получения коллоидных растворов графена посредством сочетания электрохимического и ультразвукового диспергирования графита. Установлено, что увеличение рабочего напряжения на ячейке приводит к образованию большего количества поверхностных кислородсодержащих групп. Это позволяет увеличить выход наноразмерных частиц. Ультразвуковая обработка приводит к дополнительному расщеплению графеновых пластин и отделению наноразмерных частиц от недостаточно окисленных частиц графита. Методом рентгеноструктурного анализа исследована толщина частиц графита на каждой стадии получения наночастиц. Установлено, что в результате электрохимического расслаивания образуется смесь крупных, неразбившихся частиц графита и наноразмерных пластин графита. Посредством ультразвукового диспергирования с последующей классификацией частиц удастся получить коллоидные растворы малослойного графена с толщиной пластины порядка 1 нм. При рабочем напряжении ячейки равному 10 В достигается выход наночастиц 10%, изменение рабочего напряжения не оказывает существенного влияния на концентрацию получаемого коллоида. Исследовано влияние добавки поверхностно-активных веществ неионогенного и анионогенного типов при ультразвуковой обработке электрохимически диспергированного графита на выход наноразмерной фазы и концентрацию получаемого коллоида. Применение неионогенного ПАВ (ОП-10) негативно влияет как на выход наночастиц, так и на концентрацию получаемого коллоида. Применение додецилсульфоната натрия на стадии ультразвукового диспергирования позволяет увеличить выход наночастиц до 22% и концентрацию графеновых частиц в коллоиде до 2,7 г/л. Полученные коллоидные растворы стабильны более года, за это время не наблюдалось какого-либо выпадения осадка.

Ключевые слова: графен, коллоидные растворы, электрохимическое расслаивание

INVESTIGATION OF PROCESS OF ELECTROCHEMICAL GRAPHITE DELAMINATION**I.V. Bratkov, T.F. Yudina, A.G. Melnikov, A.V. Bratkov**

Iliya V. Bratkov*, Tatiana F. Yudina, Aleksey G. Melnikov, Artyom V. Bratkov

Department of Technology of Electrochemical Production, Ivanovo State University of Chemistry and Technology,
Sheremetievskiy ave., 7, Ivanovo, 153000, Russia

E-mail: bratkov37@bk.ru*, yudina@isuct.ru, originalraccoon@gmail.com, goalkeeper37ru@gmail.com

In this work, the processes occurring during the electrochemical dispersion of graphite in a solution of sulfuric acid are investigated. The possibility of obtaining colloidal graphene solutions by combining electrochemical and ultrasonic graphite dispersion is shown. It is established

that an increase in the operating voltage on the cell leads to the formation of a larger number of surface oxygen-containing groups. This allows increasing the yield of nanoscale particles. Ultrasonic treatment leads to an additional splitting of graphene plates and separation of nanosized particles from insufficiently oxidized particles of graphite. The thickness of graphite particles at each stage of obtaining nanoparticles was studied by X-ray diffraction analysis. It is established that as a result of electrochemical stratification a mixture of large undecomposed graphite particles and nano-sized graphite plates is formed. By ultrasonic dispersion with the subsequent classification of particles, it is possible to obtain colloidal solutions of low-layer graphene with a plate thickness of the order of 1 nm. At a working voltage of the cell equals to 10 V, the yield of nanoparticles is 10%, the change in the operating voltage does not significantly affect the concentration of the resulting colloid. The effect of adding nonionic and anionic surfactants to ultrasonic treatment of electrochemically dispersed graphite on the yield of a nanosized phase and the concentration of the resulting colloid is studied. The use of a nonionic surfactant (OP-10) negatively affects both the yield of nanoparticles and the concentration of the resulting colloid. The use of sodium dodecyl sulfonate in the stage of ultrasonic dispersion makes it possible to increase the yield of nanoparticles to 22% and the concentration of graphene particles in the colloid to 2.7 g/l. The obtained colloidal solutions are stable for more than a year. During this time there was no precipitation observed.

Key words: graphene, colloidal solutions, electrochemical exfoliation

Для цитирования:

Братков И.В., Юдина Т.Ф., Мельников А.Г., Братков А.В. Исследование процесса электрохимического расслаивания графита. *Изв. вузов. Химия и хим. технология.* 2018. Т. 61. Вып. 11. С. 96–102

For citation:

Bratkov I.V., Yudina T.F., Melnikov A.G., Bratkov A.V. Investigation of process of electrochemical graphite delamination. *Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol.* 2018. V. 61. N 11. P. 96–102

ВВЕДЕНИЕ

Графен представляет собой пленку, состоящую из атомов углерода в состоянии sp^2 гибридизации толщиной в один атом. Этот материал, благодаря своим уникальным электронным, оптическим и механическим свойствам, представляет собой возможную основу электроники будущего. Он является предметом неослабевающего внимания исследователей, а число публикуемых работ по теоретическим и экспериментальным исследованиям свойств графена постоянно увеличивается [1].

Важным фактором для промышленного применения графена является возможность его синтеза в больших объемах, а также использование и нанесение его на больших площадях и различных видах подложек [2]. На сегодняшний день существует ряд методов синтеза графена, среди которых можно выделить основные:

- микромеханическое отслаивание графита (скотч-метод) [3-5];
- химическое расслаивание графита [6];
- выращивание графена методом химического осаждения из газовой фазы [7];
- жидкофазное расслаивание графита с использованием ультразвука [8-11].

Недавно к хорошо известным и уже детально описанным в литературе методам прибавился еще один, получивший название электрохимическая эксфолиация. Этот метод основан на использовании электрохимических реакций, происходящих в пространстве между слоями графита, заполненного электролитом. Выделение газов, образующихся в результате протекания таких реакций, приводит к расщеплению (эксфолиации) графеновых листов, которые при этом окисляются выделяющимся в процессе анодных реакций кислородом [12]. Таким образом, электролитическое отшелушивание сочетает в себе преимущества химического и механического методов проведения процесса.

В целом электролитическое диспергирование может быть проведено в смеси растворителей, содержащей жидкость с узким электрохимическим окном (например, вода) и жидкость с широким электрохимическим окном [13].

Существует множество работ, в которых авторы [14-18] исследуют влияние основных параметров, таких как тип электролита, режим электролиза и температура, на выход и структуру получаемого материала. Используется огромное разнообразие электролитов, таких как серная кис-

лота, хлорная кислота, азотная кислота и соответствующие соли, сахарин натрия, бензоат натрия, цитрат натрия, гидроксид натрия, тетрафторборат 1-бутил-3-метилимидазолия ([BMIM][BF₄]), метилсульфат триэтилметиламмония (TEMAMS) и т.д. Эти электролиты могут интеркалировать и отслаивать слоисто-структурированный материал анода в двумерные нанослои [14]. Собственные свойства электролита могут существенно влиять на качество расслоенных двумерных нанослоев и эффективность отшелушивания. Согласно наблюдениям автора [14], при протекании электролиза на электроде образуются гидроксильный и кислородный радикалы. Кислородные радикалы инициируют коррозию графитового анода и приводят к открытию граничных слоёв графита. Жидкость с большим электрохимическим окном интеркалирует крайние слои графита и вызывает их отщепление. Наконец, отщепление графитовых слоёв приводит к образованию графеновых частиц.

В ходе данной работы, опираясь на приведенные выше исследования, был исследован процесс получения коллоидных растворов окисленного графена.

МЕТОДИКА ЭКСПРИМЕНТА

В качестве электролита для электрохимической эксфолиации использовалась 2,5% H₂SO₄ (х.ч.) (ГОСТ 2184-77). В качестве стабилизирующей добавки коллоидных растворов использовали растворы аммиака 25% (ГОСТ 24147-80).

Рабочим электродом служили графитовые материалы различной плотности. В роли катода выступала никелевая фольга. В качестве поверхностно-активных веществ, добавляемых на этапе УЗ обработки, использовались ОП-10 (ГОСТ 8433-81) и додецилсульфат натрия (ТУ 6-09-07-1563-86).

Процесс электрохимического расслаивания осуществляли в 2% растворе серной кислоты при постоянном значении напряжения на электролизере. В качестве рабочего электрода (анод) использовали графитовый стержень, вспомогательным электродом служила графитовая фольга [19]. Вначале в течение 2 мин. прикладывали напряжение равное 2,5 В, затем повышали напряжение до рабочего значения, равного 7-10 В. Полученный осадок промывали на воронке Бюхнера от кислоты, переносили в кварцевый сосуд и добавляли раствор гидроксида аммония с рН равным 10-12. Далее проводили ультразвуковую обработку полученной суспензии с принудительным охлаждением, частота излучения 22,1 кГц, удельная мощность 4 Вт/мл. Неразбившиеся крупные частицы графита отделяли центрифугированием при 4000 об/мин в течение 60 мин.

Кристаллическую структуру образцов определяли с помощью анализа рентгеновских дифрактограмм, полученных на приборе ДРОН-3М (CuK_α-излучение), скорость съемки составляла 2 °/мин. Межслоевые расстояния определялись по центру тяжести дифракционных линий, полученных обработкой экспериментальных данных PearsonVII.

Среднюю толщину первичных частиц графита определяли согласно уравнению Селякова-Шеррера для кристаллографической плоскости 002:

$$H_{cp} = \frac{\alpha}{\cos \theta \cdot b_s},$$

где α – длина волны излучения (для CuK_α излучения равная 1,54 нм), θ – угол максимума на дифракционной картине, b_s – уширение профиля образца.

В качестве эталона использовался α -оксид алюминия.

Средний диаметр сложенных блоков графита (D_{cp}) определяли согласно уравнению Селякова-Шеррера для 2D-кристаллографической плоскости 10, коэффициент Уоррена принимали равным 1,84 [20].

Степень графитации γ углеродных материалов рассчитывали по формуле:

$$\gamma = (dt - 2 \cdot d_{002}) / (dt - dc),$$

где d_{002} – межплоскостное расстояние, соответствующее основной плоскости графита (002); dt – период решетки слабо упорядоченного (турбостратного) углеродного материала (6,88 Å); dc – период решетки «цейлонского» графита (6,708 Å).

Исследование элементного состава порошков диспергированного графита определяли методом рентгеновской энергодисперсионной спектроскопии (EDS) на приборе TESCAN VEGA3.

Размер частиц в коллоидном растворе определяли методом динамического рассеивания света, на анализаторе Zetasizer Nano ZS (Malvern Instruments). Результаты обработаны с помощью программного обеспечения Dispersion Technology Software (Malvern Instruments).

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Процесс электрохимической эксфолиации проводился в псевдопотенциостатическом режиме, в две стадии. На первой стадии на ячейку подавалось напряжение в 2,5 В с целью обеспечить смачиваемость поверхности углеродного анода, увеличить межплоскостное расстояние, чтобы облегчить дальнейшую интеркаляцию кислорода. По прошествии 10 мин предварительного окисления графитового анода, устанавливалось рабочее значение напряжения на ячейке. Исследован диапа-

зон напряжений на ячейке от 3 до 12 В. В диапазоне напряжений от 3 до 7 В не наблюдалось значительного расслаивания графитового анода. При превышении 10 В происходит чрезмерный нагрев и вскипание электролита, препятствующие эффективному диспергированию графита. В связи с этим исследование проводилось в диапазоне от 7 до 10 В.

Влияние напряжения на ячейке на содержание кислорода в образце и, следовательно, степень окисленности образца исследовали методом рентгеновской энергодисперсионной спектроскопии. По результатам элементного анализа определены атомные соотношения углерода и кислорода, находящегося в виде сульфат ионов и в виде функциональных групп (табл. 1).

В результате изменения сообщаемого системе напряжения значительно меняется содержание кислорода в образцах графита. С ростом напряжения наблюдается значительное увеличение кислорода, как общего, так и в виде кислородсодержащих функциональных групп, что особенно характерно выражено в случае образца, полученного при $U_{яч} = 10$ В. Таким образом видно протекание процессов и интеркаляции и окисления графитовой поверхности. С ростом напряжения на ячейке происходит увеличение доли реакций окисления графита.

Таблица 1

Результаты элементного анализа образцов, полученных при различном напряжении, и атомное соотношение углерода и кислорода, находящегося в виде сульфат ионов и в виде функциональных групп

Table 1. The results of elemental analysis of samples obtained under various voltages and the atomic ratio of carbon and oxygen in the form of ion sulfate and in the form of functional groups

U, В	C, % масс	S, % масс	O, % масс	C:O (ПФГ)	C:O (Общ)
7	87,6	1,93	10,36	18	11
8	84,65	1,16	13,92	10	8
9	86,33	0,9	12,55	11	9
10	85,45	0,85	13,39	10	9

Можно предположить феноменологическую модель протекающих процессов. На первой стадии процесса при напряжении на ячейке 2,5 В основными реакциями будут являться электрохимическое окисление графита с образованием интеркалированных соединений различных степеней внедрения, а также выделение небольшого количества молекулярного кислорода. В результате образования интеркалированных соединений происходит следующее: увеличение межплоскостного расстояния между графеновыми слоями, а также

увеличение гидрофильности поверхности. За счет этого, при увеличении напряжения до рабочего, становится возможным адсорбция гидроксид-ионов в межплоскостном расстоянии кристалла графита, где происходит его окисление до молекулярного кислорода. Эти процессы приводят к механическому отшелушиванию графеновых частиц и дальнейшему окислению графитового материала.

Следующей стадией получения коллоидных растворов является ультразвуковое диспергирование. Под действием УЗ-излучения происходит образование кавитационных волн, т.е. областей высокого, низкого и сверхнизкого давления, что способствует дополнительному диспергированию окисленного материала. В результате УЗ обработки образуется суспензия, состоящая из крупных и мелких частиц, практически не разделяющихся под действием силы тяжести. Для эффективного выделения наноразмерных частиц использовали метод гравитационного разделения.

В ходе перечисленных выше физико-химических воздействий на графит происходит сильное изменение его кристаллической структуры (рис. 1, табл. 2).

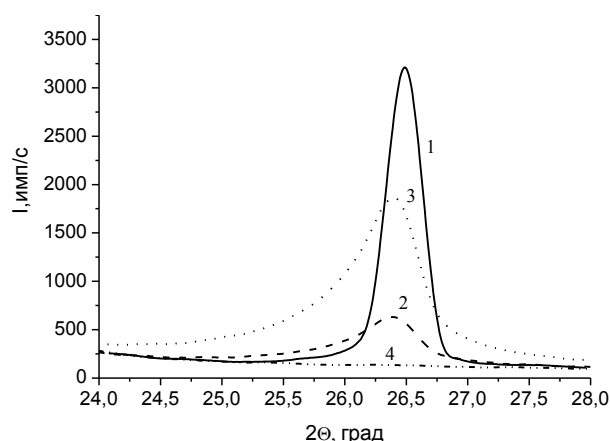


Рис. 1. Сравнение дифрактограмм отражения от кристаллографической плоскости 002 образцов: 1 - исходный графитовый материал до проведения процесса эксфолиации 2 - графитовый материал после проведения процесса эксфолиации 3 - осадок после седиментационного разделения 4 - полученная после седиментации наноразмерная фаза оксида графена

Fig. 1. Comparison of diffraction patterns of reflection from the crystallographic plane of 002 samples: 1 - initial graphite material prior to the exfoliation process 2 - graphite material after the process of exfoliation 3 - sediment after sedimentation separation 4 - nanodimensional graphene oxide phase after sedimentation

В результате электрохимической эксфолиации наблюдается резкое снижение интегральной интенсивности дифракционного максимума, соответствующего плоскости 002, а также уменьшение размеров области когерентного рассеяния, свидетельствующее об уменьшении размеров высоты

кристаллитов, т.е. уменьшение количества графеновых слоев в пластине. Материал после стадии электрохимической эксфолиации представляет собой смесь разбившихся и не разбившихся частиц. Под действием ультразвуковой обработки и центрифугирования происходит разделение на наноразмерные частицы и практически не диспергированную фракцию. Также стоит отметить, что падение степени графитации материала связано с повреждением гексагональной структуры за счет внедрения кислорода и разрыва связи С-С. Рентгеноструктурный анализ показал, что удастся получить малослойный графен с количеством слоев не более 2.

Таблица 2

Рентгеноструктурный анализ образцов диспергированного графита

Table 2. X-ray diffraction analysis of samples of dispersed graphite

	2 θ , град	d ₀₀₂ , нм	H _{ср} , нм	n, слоев	γ , %
Образец 1	26,48	0,336	38,6	96	89,4
Образец 2	26,31	0,338	15,8	39	64,6
Образец 3	26,32	0,338	15,1	37	66,1
Образец 4	-	-	≤1	1-2	-

Латеральные размеры частиц в коллоидном растворе были проанализированы методом динамического рассеяния света. Анализ показал, что средний диаметр эквивалентной сферы составляет 430 нм. Присутствуют два незначительных пика на 100 нм и 5 мкм. Наличие крупных частиц может говорить как о единично встречающихся неразбившихся частицах графита, так и об образовании довольно крупных пластин нанографита.

Полученные значения характерны для частиц графена, получаемых методами химического и электрохимического диспергирования.

Важной задачей при получении коллоидных растворов графена является получение как можно более концентрированных растворов. Задачу можно решить несколькими способами: применением неводных органических растворителей, таких как диметилформамид и пр., или же применением поверхностно-активных веществ при диспергировании в водной среде. Ввиду достаточно высокой токсичности органических растворителей и необходимости получения специального разрешения на работу с ними, получали только коллоидные растворы в водной среде. Для повышения выхода и концентрации наноразмерных частиц были применены ПАВы двух типов:

неионогенные (ОП-10) и анионоактивные (натриевая соль додецилсульфонат). Поверхностно-активные вещества добавлялись на стадии ультразвуковой обработки в равных молярных пропорциях.

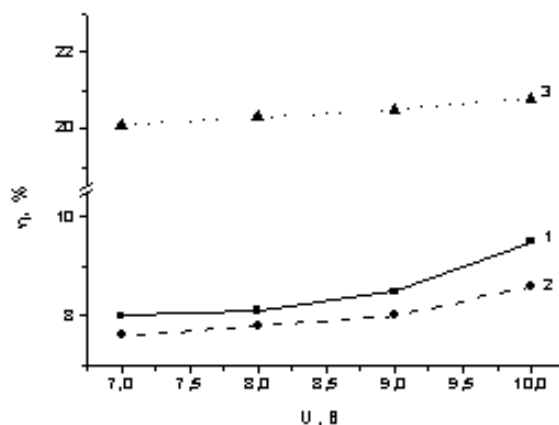


Рис. 2. Сравнение зависимости выхода конечного продукта от напряжения: 1 - образец без добавок; 2 - образец + 1 ммоль/л ОП-10; 3 - образец + 1 ммоль/л додецилсульфоната натрия
Fig. 2. Comparison of the dependence of the yield of the final product on the voltage: 1 - sample without additives; 2 - sample + 1 mmol/l of OP-10; 3 - sample + 1 mmol/L of sodium dodecylsulfonate

Введение додецилсульфоната натрия приводит к увеличению концентрации коллоидного раствора в 3 раза по сравнению с образцом без добавки. Выход продукта также увеличивается в 2,5 раза (рис. 3).

ВЫВОДЫ

В ходе исследовательской работы проведено изучение процессов, протекающих при электрохимическом диспергировании графитовых электродов в растворе серной кислоты. Предложены способы получения коллоидных растворов графена. Установлено, что:

1. Увеличение рабочего напряжения на ячейке приводит к росту степени окисленности поверхности графита, выражаемое в увеличении соотношения С:О от 18 до 10;

2. Ультразвуковая обработка суспензии электрохимически диспергированных графитов способствует более глубокой эксфолиации слоев графена, введение анионоактивного ПАВ позволяет увеличить как концентрацию частиц графена в получаемом коллоидном растворе, так и повысить выход наноразмерных частиц;

3. Наибольшая концентрация полученных растворов достигается при рабочем напряжении на ячейке равному 10 В и использовании додецилсульфата натрия на стадии УЗ-обработки;

4. Размеры частиц в полученных коллоидных растворах достигают размера порядка 1-3 нм, что соответствует малослойным графенам, максимальная концентрация полученных растворов

составила 2,7 мг/мл, а наибольший выход наночастиц 22%.

Статья издана при финансовой поддержке РФФИ, проект № 18-03-20012.

ЛИТЕРАТУРА

1. **Chung D.D.L.** Review graphite. *J. Mater. Sci.* 2002. 37. P. 1475-1489. DOI: 10.5402/2012/852405.
2. **Zheng Q.** Transparent conductive films consisting of ultra-large graphene sheets produced by Langmuir-Blodgett assembly. *ACS Nano*. 2011. V. 5. N 7. P. 6039–6051. DOI: 10.1021/nn2018683.
3. **Novoselov K.S., Geim A.K., Morozov S.V., Jiang D., Zhang Y., Dubonos S.V., Grigorieva I.V., Firsov A.A.** Electric field effect in atomically thin carbon films. *Science*. 2004. V. 306. N 5696. P. 666-669. DOI: 10.1126/science.1102896.
4. **Novoselov K.S., Jiang D., Schedin F., Booth T.J., Khotkevich V.V., Morozov S.V., Geim A.K.** Two-dimensional atomic crystals. *Proc. Natl. Acad. Sci. USA*. 2005. V. 102. N 30. P. 10451-10453. DOI: 10.1073/pnas.0502848102.
5. **Meyer J.C., Geim A.K., Katsnelson M.I., Novoselov K.S., Booth T.J., Roth S.** The structure of suspended graphene sheets. *Nature*. 2007. V. 446. N 7131. P. 60-63. DOI: 10.1038/nature05545.
6. **Park S., Ruoff R.S.** Chemical methods for the production of graphenes. *Nat. Nanotechnol.* 2009. V. 4. N 4. P. 217-224. DOI: 10.1038/nnano.2009.58.
7. **Hass J., de Heer W.A., Conrad E.H.** The growth and morphology of epitaxial multilayer graphene. *J. Phys.: Condens. Matter*. 2008. V. 20. P. 323202. DOI: 10.1088/0953-8984/20/32/323202.
8. **Paredes J.I., Villar-Rodil S., MartõÁñez-Alonso A., Tascon J.M.D.** Graphene oxide dispersions in organic solvents. *Langmuir*. 2008. V. 24. N 19. P. 10560-10564. DOI: 10.1021/la801744a.
9. **Zhu Y., Stoller M.D., Cai W., Velamakanni A., Piner R.D., Chen D., Ruoff R.S.** Exfoliation of graphite oxide in propylene carbonate and thermal reduction of the resulting graphene oxide platelets. *ACS Nano*. 2007. V. 4. N 2. P. 1227-1233. DOI: 10.1021/nn901689k.
10. **Park S., An J., Jung I., Piner R.D., An S.J., Li X., Velamakanni A., Ruoff R.S.** Colloidal suspensions of highly reduced graphene oxide in a wide variety of organic solvents. *Nano Lett.* 2009. V. 9. N 4. P. 1593-1597. DOI: 10.1021/nl803798y.
11. **Liang Y., Wu D., Feng X., MuÈllen K.** Dispersion of graphene sheets in organic solvent supported by ionic interactions. *Adv. Mater.* 2009. V. 21. N 17. P. 1679-1683. DOI: 10.1002/adma.200803160.
12. **Liu J.** Improved synthesis of graphene flakes from the multiple electrochemical exfoliation of graphite rod. *NanoEnergy*. 2013. V. 2. P. 377-386. DOI: 10.1016/nn201211003.
13. **Stoller D.M.** Best practice methods for determining an electrode material's performance for ultracapacitors. *Energ. Environ. Sci.* 2010. V. 3. P. 1294 - 1301. DOI: 10.1039/C0EE00074D.
14. **Parvez, K.** Electrochemically exfoliated graphene as solution-processable, highly conductive electrodes for organic electronics. *ACS Nano*. 2013. V. 7. P. 3598-3606. DOI: 10.1021/nn400576v.

REFERENCES

1. **Chung D.D.L.** Review graphite. *J. Mater. Sci.* 2002. 37. P. 1475-1489. DOI: 10.5402/2012/852405.
2. **Zheng Q.** Transparent conductive films consisting of ultra-large graphene sheets produced by Langmuir-Blodgett assembly. *ACS Nano*. 2011. V. 5. N 7. P. 6039–6051. DOI: 10.1021/nn2018683.
3. **Novoselov K.S., Geim A.K., Morozov S.V., Jiang D., Zhang Y., Dubonos S.V., Grigorieva I.V., Firsov A.A.** Electric field effect in atomically thin carbon films. *Science*. 2004. V. 306. N 5696. P. 666-669. DOI: 10.1126/science.1102896.
4. **Novoselov K.S., Jiang D., Schedin F., Booth T.J., Khotkevich V.V., Morozov S.V., Geim A.K.** Two-dimensional atomic crystals. *Proc. Natl. Acad. Sci. USA*. 2005. V. 102. N 30. P. 10451-10453. DOI: 10.1073/pnas.0502848102.
5. **Meyer J.C., Geim A.K., Katsnelson M.I., Novoselov K.S., Booth T.J., Roth S.** The structure of suspended graphene sheets. *Nature*. 2007. V. 446. N 7131. P. 60-63. DOI: 10.1038/nature05545.
6. **Park S., Ruoff R.S.** Chemical methods for the production of graphenes. *Nat. Nanotechnol.* 2009. V. 4. N 4. P. 217-224. DOI: 10.1038/nnano.2009.58.
7. **Hass J., de Heer W.A., Conrad E.H.** The growth and morphology of epitaxial multilayer graphene. *J. Phys.: Condens. Matter*. 2008. V. 20. P. 323202. DOI: 10.1088/0953-8984/20/32/323202.
8. **Paredes J.I., Villar-Rodil S., MartõÁñez-Alonso A., Tascon J.M.D.** Graphene oxide dispersions in organic solvents. *Langmuir*. 2008. V. 24. N 19. P. 10560-10564. DOI: 10.1021/la801744a.
9. **Zhu Y., Stoller M.D., Cai W., Velamakanni A., Piner R.D., Chen D., Ruoff R.S.** Exfoliation of graphite oxide in propylene carbonate and thermal reduction of the resulting graphene oxide platelets. *ACS Nano*. 2007. V. 4. N 2. P. 1227-1233. DOI: 10.1021/nn901689k.
10. **Park S., An J., Jung I., Piner R.D., An S.J., Li X., Velamakanni A., Ruoff R.S.** Colloidal suspensions of highly reduced graphene oxide in a wide variety of organic solvents. *Nano Lett.* 2009. V. 9. N 4. P. 1593-1597. DOI: 10.1021/nl803798y.
11. **Liang Y., Wu D., Feng X., MuÈllen K.** Dispersion of graphene sheets in organic solvent supported by ionic interactions. *Adv. Mater.* 2009. V. 21. N 17. P. 1679-1683. DOI: 10.1002/adma.200803160.
12. **Liu J.** Improved synthesis of graphene flakes from the multiple electrochemical exfoliation of graphite rod. *NanoEnergy*. 2013. V. 2. P. 377-386. DOI: 10.1016/nn201211003.
13. **Stoller D.M.** Best practice methods for determining an electrode material's performance for ultracapacitors. *Energ. Environ. Sci.* 2010. V. 3. P. 1294 - 1301. DOI: 10.1039/C0EE00074D.
14. **Parvez, K.** Electrochemically exfoliated graphene as solution-processable, highly conductive electrodes for organic electronics. *ACS Nano*. 2013. V. 7. P. 3598-3606. DOI: 10.1021/nn400576v.

15. **Cooper A.J., Wilson N.R., Kinloch I.A., Dryfe R.A.W.** Single stage electrochemical exfoliation method for the production of few-layer graphene via intercalation of tetraalkylammonium cations. *Carbon*. 2014. V. 66. P. 340-350. DOI: 10.1016/j.carbon.2013.09.009.
16. **Alanyahoğlu M., Segura J.J., Oró-Solè J., Casañ-Pastor N.** The synthesis of graphene sheets with controlled thickness and order using surfactant-assisted electrochemical processes. *Carbon*. V. 50. I. 1. P. 142-152. DOI: 10.1016/j.carbon.2011.07.064.
17. **Najafabadi A.N., Gyenge E.** High-yield graphene production by electrochemical exfoliation of graphite: Novel ionic liquid (IL)-acetonitrile electrolyte with low IL content. *Carbon*. V. 71. P. 58-69. DOI: 10.1016/j.carbon.2014.01.012.
18. **Zhang K.** Engineering graphene for high-performance supercapacitors: Enabling role of colloidal chemistry. *J. Energ. Chem.* 2018. V. 27. Iss. 1. P. 1-5. DOI: 10.1016/j.jechem.2017.11.027.
19. **Братков И.В., Юдина Т.Ф., Мельников А.Г., Ершова Т.В., Филимонов Д.А.** Электрофоретическое осаждение диспергированного графита и электрохимические свойства полученных пленок. *Изв. вузов. Химия и хим. технология*. 2017. Т. 60. Вып. 3. С. 77-82. DOI: 10.6060/tcct.2017603.5451.
20. **Stobinski L., Lesiak B., Malolepszy A., Mazurkiewicz M., Mierzwa B., Zemek J., Jiricek P., Bieloshapka I.** Graphene oxide and reduced graphene oxide studied by the XRD, TEM and electron spectroscopy methods. *J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom.* 2014. V. 195. P. 145-54. DOI: 10.1016/j.elspec.2014.07.003.
15. **Cooper A.J., Wilson N.R., Kinloch I.A., Dryfe R.A.W.** Single stage electrochemical exfoliation method for the production of few-layer graphene via intercalation of tetraalkylammonium cations. *Carbon*. 2014. V. 66. P. 340-350. DOI: 10.1016/j.carbon.2013.09.009.
16. **Alanyahoğlu M., Segura J.J., Oró-Solè J., Casañ-Pastor N.** The synthesis of graphene sheets with controlled thickness and order using surfactant-assisted electrochemical processes. *Carbon*. V. 50. I. 1. P. 142-152. DOI: 10.1016/j.carbon.2011.07.064.
17. **Najafabadi A.N., Gyenge E.** High-yield graphene production by electrochemical exfoliation of graphite: Novel ionic liquid (IL)-acetonitrile electrolyte with low IL content. *Carbon*. V. 71. P. 58-69. DOI: 10.1016/j.carbon.2014.01.012.
18. **Zhang K.** Engineering graphene for high-performance supercapacitors: Enabling role of colloidal chemistry. *J. Energ. Chem.* 2018. V. 27. Iss. 1. P. 1-5. DOI: 10.1016/j.jechem.2017.11.027.
19. **Bratkov I.V., Yudina T.F., Mel'nikov A.G., Yershova T.V., Filimonov D.A.** Electrophoretic deposition of dispersed graphite and electrochemical properties of the obtained films. *Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol.* 2017. V. 60. N 3. P. 77-82 (in Russian). DOI: 10.6060/tcct.2017603.5451.
20. **Stobinski L., Lesiak B., Malolepszy A., Mazurkiewicz M., Mierzwa B., Zemek J., Jiricek P., Bieloshapka I.** Graphene oxide and reduced graphene oxide studied by the XRD, TEM and electron spectroscopy methods. *J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom.* 2014. V. 195. P. 145-54. DOI: 10.1016/j.elspec.2014.07.003.

Поступила в редакцию 09.07.2018

Принята к опубликованию 17.10.2018

Received 09.07.2018

Accepted 17.10.2018

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

Э.Р. Валинурова, Г.Ф. Шаймухаметова, А.А. Кожанова, Е.О. Фокина

Эльвира Рафиковна Валинурова*, Гульназ Фларитовна Шаймухаметова, Алена Александровна Кожанова
Кафедра аналитической химии, Башкирский государственный университет, ул. Заки Валиди, 32, Уфа,
Российская Федерация, 450076
E-mail: valinurova_elvira@mail.ru*, gulnazf87@mail.ru, alena_kozhanova@mail.ru

Екатерина Олеговна Фокина

Кафедра физической химии, Башкирский государственный университет, ул. Заки Валиди, 32, Уфа,
Российская Федерация, 450076
E-mail: fokina.katya2013@yandex.ru

Исследованы адсорбционные свойства активированного и графитированного углеродных волокон к ионам тяжелых металлов, фенолам и анилинам. Показано, что модифицированные окислением концентрированными азотной и серной кислотами углеродные волокна количественно извлекают ионы тяжелых металлов из воды. Рассчитаны коэффициенты распределения и селективности адсорбции ионов тяжелых металлов на активированном углеродном волокне и его окисленных образцах, представлены ряды селективности адсорбции. Проведена предварительная обработка углеродных волокон органическими реагентами, содержащими гетероатомы-доноры активности и селективности. Предварительное нанесение на поверхность углеродного волокна мочевины сокращает время установления адсорбционного равновесия с 1,5 – 2 ч до 40 мин, и повышает степень извлечения висмута до 64%. Модифицирование углеродного волокна тиомочевинной позволяет количественно (99%) извлекать висмут из воды за 20 мин. Степень извлечения олова модифицированным тиомочевинной волокном возрастает на 14% и достигает 53%. Молибден (VI) и ртуть (II) извлекаются активированным углеродным волокном, модифицированным 15%-ным раствором тиомочевины на 80% и 99%, соответственно. Модифицирование поверхности активированного и графитированного углеродных волокон фуллеренами C₆₀ повышает адсорбционную способность активированного углеродного волокна к ионам кадмия до 69%, а графитированного углеродного волокна – до 64%. Из спрямленных в координатах уравнения Лэнгмюра изотерм адсорбции органических и неорганических адсорбатов рассчитаны емкости монослоя, константы сорбционного равновесия. Статические обменные емкости углеродных адсорбентов по ионам тяжелых металлов изменяются в пределах от 2,8 до 23,0 мг/г, константы адсорбционного равновесия – от 0,1·10³ до 9,0·10³. Показано, что адсорбция фенолов и анилинов зависит от взаимного расположения функциональных групп в молекулах адсорбатов. Константы адсорбционного равновесия пара-замещенных производных фенола и анилина несколько ниже, чем мета- и орто-производных, функциональные группы которых связаны внутримолекулярной водородной связью и не могут в полной мере принимать участие в адсорбции.

Ключевые слова: адсорбция, углеродное волокно, тяжелые металлы, фенолы, анилины

MODIFIED CARBON FIBER. USING THEM TO REMOVE METAL AND ORGANIC IMPURITIES FROM AQUATIC ENVIRONMENTS

E.R. Valinurova, G.F. Shaymukhametova, A.A. Kozhanova, E.O. Fokina

Elvira R. Valinurova*, Gulnaz F. Shaymukhametova, Alena A. Kozhanova

Department of Analytical Chemistry, Bashkir State University, Zaki Validi st., 32, Ufa, 450076, Russia

E-mail: valinurova_elvira@mail.ru*, gulnazf87@mail.ru, alena_kozhanova@mail.ru

Ekaterina O. Fokina

Department of Physical Chemistry, Bashkir State University, Zaki Validi str., 32, Ufa, 450076, Russia

E-mail: fokina.katya2013@yandex.ru

The adsorption properties of activated and graphitized carbon fibers to heavy metal ions, phenols and anilines have been studied. It is shown that carbon fibers, modified by oxidation with concentrated nitric and sulfuric acids, quantitatively extract ions of heavy metals from water. The distribution and selectivity coefficients of adsorption of heavy metal ions on an activated carbon fiber and its oxidized samples are calculated, and selectivity series of adsorption are presented. Preliminary treatment of carbon fibers with organic reagents containing heteroatoms-donors of activity and selectivity was carried out. Preliminary application of urea to the surface of the carbon fiber, reduces the time of establishment of adsorption equilibrium from 1.5 - 2 h to 40 min, and increases the recovery of bismuth to 64%. Modification of the carbon fiber with thiourea allows quantitatively (99%) to recover bismuth from water in 20 min. The degree of extraction of tin by modified thiourea fiber increases by 14% and reaches 53%. Molybdenum (VI) and mercury (II) are recovered by activated carbon fiber modified with a 15% solution of thiourea by 80% and 99%, respectively. Modification of the surface of activated and graphitized carbon fibers with C₆₀ fullerenes increases the adsorption capacity of the activated carbon fiber to cadmium ions to 69%, and of graphitized carbon fiber to 64%. From the Langmuir equation rectified in the coordinates of the adsorption isotherms of organic and inorganic adsorbates, the monolayer capacitances and the sorption equilibrium constants are calculated. Static exchange capacities of carbon adsorbents for ions of heavy metals vary in the range from 2.8 to 23.0 mg/g. The adsorption equilibrium constants range from $0.1 \cdot 10^3$ to $9.0 \cdot 10^3$. It is shown that the adsorption of phenols and anilines depends on the mutual arrangement of the functional groups in the adsorbate molecules. The adsorption equilibrium constants of para-substituted derivatives of phenol and aniline are somewhat lower than those of meta- and ortho-derivatives, the functional groups of which are bound by intramolecular hydrogen bonds and can't participate fully in adsorption.

Key words: adsorption, carbon fiber, heavy metals, phenols, anilines

Для цитирования:

Валинурова Э.Р., Шаймухаметова Г.Ф., Кожанова А.А., Фокина Е.О. Модифицированные углеродные волокна. Использование их для извлечения металлов и органических примесей из водных сред. *Изв. вузов. Химия и хим. технология*. 2018. Т. 61. Вып. 11. С. 103–108

For citation:

Valinurova E.R., Shaymukhametova G.F., Kozhanova A.A., Fokina E.O. Modified carbon fiber. using them to remove metal and organic impurities from aquatic environments. *Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol.* 2018. V. 61. N 11. P. 103–108

ВВЕДЕНИЕ

Углеродные волокнистые материалы, обладающие высокой пористостью и удельной поверхностью, широко применяются для извлечения из водных сред как органических, так и неорганических токсикантов [1-6]. Для усиления селективности адсорбции их можно подвергать направленной

модификации. Химическое модифицирование преимущественно основано на окислении поверхности различными окислителями. Это способствует появлению новых функциональных групп, обеспечивающих ионообменные свойства углеродных адсорбентов [7-9]. Метод импрегнирования углеволоконистых материалов различными органическими реагентами – более удобный и про-

стой способ получения новых адсорбентов [10-14], поскольку спектр применяемых веществ с различными функционально-аналитическими группами в качестве модификаторов достаточно широк, а высокая пористость и проницаемость волокнистых углеродных материалов как исходной матрицы обеспечивает хорошее закрепление модификаторов на ее поверхности.

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

В качестве адсорбентов использовали активированное (АУВ), графитированное углеродное гидратцеллюлозное волокно (ГУВ), окисленные концентрированными азотной и серной кислотами активированное углеродное волокно (ОАУВ), углеродные волокна, пропитанные растворами мочевины, тиомочевины (5, 10, 15% масс.) и фуллеренов (0,02% масс. в толуоле). Для сравнения был взят березовый активированный уголь БАУ-А. Сорбционную способность адсорбатов изучали в статическом режиме при комнатной температуре из модельных водных растворов.

Навески углеродных адсорбентов по 0,1 г, доведенные до постоянной массы, вносили в растворы нитратов металлов с концентрацией 0,005-0,05 мг/мл и перемешивали в течение установленного времени и рН. Фильтраты и исходные растворы анализировали методом ААС.

Для изучения адсорбции фенолов и анилинов навески адсорбентов 0,02 г, доведенные до постоянной массы, вносили в водные растворы адсорбатов концентрацией 0,02-0,8 мг/мл, перемешивали не более 30 мин. Анализ растворов до и после адсорбции проводили методом ВЭЖХ на хроматографе Hewlett Packard с колонкой Hypersil ODS (200 мм × 2,1 мм, 5 мкм); подвижная фаза – ацетонитрил-вода 80:20 об.%; диодно-матричный детектор HP 1090, диапазон длин волн 230-276 нм.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Полученные изотермы адсорбции металлов имеют Лэнгмюровский вид. В качестве примера на рис. 1 приведены изотермы адсорбции ионов кадмия и их спрямление.

Из спрямленных изотерм были рассчитаны параметры адсорбции – емкость моно слоя (a_m , мг/г), константа адсорбционного равновесия (K). Статические обменные емкости углеродных адсорбентов по ионам тяжелых металлов изменяются в пределах от 2,8 до 23,0 мг/г, константы адсорбционного равновесия – от $0,1 \cdot 10^3$ до $9,0 \cdot 10^3$.

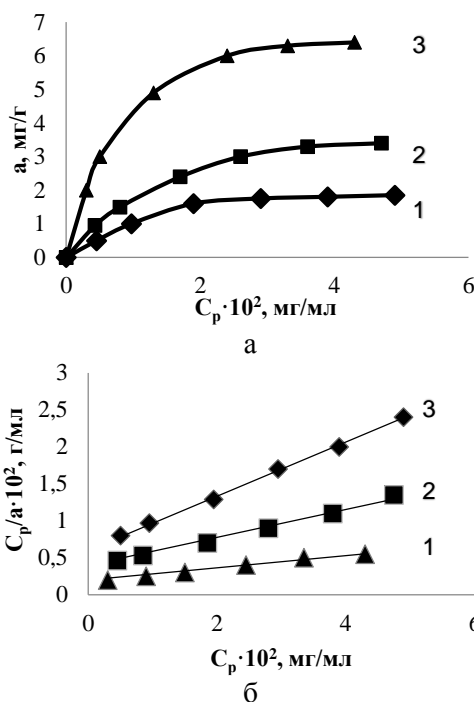


Рисунок. Изотермы адсорбции (а): 1 – АУВ, 2 – ОАУВ (H₂SO₄), 3 – ОАУВ (HNO₃) и спрямленные изотермы адсорбции (б): 1 – АУВ, 2 – ОАУВ (H₂SO₄), 3 – ОАУВ (HNO₃) ионов Cd²⁺ на углеродных волокнах

Figure. Adsorption isotherms (a): 1 – AUUV, 2 – OAUUV (H₂SO₄), 3 – OAUUV (HNO₃) and rectified adsorption isotherms (b): 1 – AUUV, 2 – OAUUV (H₂SO₄), 3 – OAUUV (HNO₃) of Cd²⁺ ions on carbon fibers

Таблица 1

Параметры уравнения Лэнгмюра для адсорбции ионов металлов на углеродных волокнистых материалах и БАУ-А

Table 1. Parameters of the Langmuir equation for adsorption of metal ions on carbon fiber materials and BAU-A

Ион металла	БАУ-А		АУВ		ОАУВ _{серн}		ОАУВ _{азотн}	
	a_m , мг/г	$K \cdot 10^3$	a_m , мг/г	$K \cdot 10^3$	a_m , мг/г	$K \cdot 10^3$	a_m , мг/г	$K \cdot 10^3$
Cr ³⁺ (Cr ₂ O ₇ ²⁻)	13,0	0,1	16,0	0,2	16,7	0,4	20,4	0,9
Fe ²⁺ (Fe ³⁺)	-	-	-	-	9,8	0,1	10,2	7,0
Pb ²⁺	-	-	-	-	5,2	0,6	23,0	9,0
Cd ²⁺	-	-	2,8	0,1	8,4	0,3	18,0	3,0
Cu ²⁺	3,3	0,1	10,2	0,1	12,2	0,2	16,6	2,0
Ni ²⁺	3,5	0,1	7,1	0,1	8,6	0,2	13,2	2,0
Co ²⁺	-	0,1	4,0	0,1	5,6	0,2	10,3	0,6
Zn ²⁺	-	-	-	-	5,6	0,4	12,0	0,4

Для характеристики селективности ионно-го обмена ионов тяжелых металлов на модифицированных углеродных волокнах рассчитали коэффициенты распределения (K_P) и коэффициенты селективности (K_C) (табл. 2).

Установлено, что ионы тяжелых металлов с высоким значением ионного радиуса проявляют высокую селективность к активированному углеродному волокну, окисленному азотной кислотой.

Таблица 2

Коэффициенты селективности ОАУВ (HNO₃) к ионам тяжелых металлов ($C_0=0,01$ мг/мл, $V_{p-pa}=100$ мл, $m_{сорб}=0,1$ г, $T=293$ К)

Table 2. Selectivity coefficients of OAUV (HNO₃) to heavy metal ions ($C_0=0.01$ mg/ml, $V_{sol}=100$ ml, $m_{sorb}=0.1$ g, $T=293$ K)

Бинарная смесь	Ион металла	K_P	K_C
Pb ²⁺ : Cd ²⁺	Pb ²⁺	16,3	14,8
	Cd ²⁺	1,1	
Pb ²⁺ : Cu ²⁺	Pb ²⁺	18,1	16,5
	Cu ²⁺	1,1	
Pb ²⁺ : Ni ²⁺	Pb ²⁺	21,5	19,5
	Ni ²⁺	1,1	
Pb ²⁺ : Co ²⁺	Pb ²⁺	25,0	19,2
	Co ²⁺	1,3	
Pb ²⁺ : Zn ²⁺	Pb ²⁺	29,0	20,7
	Zn ²⁺	1,4	
Cd ²⁺ : Cu ²⁺	Cd ²⁺	0,8	8,0
	Cu ²⁺	0,1	
Cd ²⁺ : Ni ²⁺	Ni ²⁺	1,2	9,5
	Cu ²⁺	0,6	
Cd ²⁺ : Co ²⁺	Cd ²⁺	1,2	12,0
	Co ²⁺	0,1	
Cd ²⁺ : Zn ²⁺	Cd ²⁺	2,4	12,0
	Zn ²⁺	0,2	
Cu ²⁺ : Ni ²⁺	Cu ²⁺	1,3	2,0
	Ni ²⁺	0,8	
Cu ²⁺ : Co ²⁺	Cu ²⁺	1,9	3,2
	Co ²⁺	0,6	
Cu ²⁺ : Zn ²⁺	Cu ²⁺	5,3	4,4
	Zn ²⁺	1,2	
Ni ²⁺ : Co ²⁺	Ni ²⁺	1,1	1,2
	Co ²⁺	0,9	
Ni ²⁺ : Zn ²⁺	Ni ²⁺	1,2	2,0
	Zn ²⁺	0,6	
Co ²⁺ : Zn ²⁺	Co ²⁺	0,3	1,1
	Zn ²⁺	0,2	

Коэффициенты селективности ионов металлов к адсорбенту уменьшаются в следующем ряду:

Pb²⁺ > Cd²⁺ > Cu²⁺ > Ni²⁺ > Co²⁺ > Zn²⁺.
(0,126 нм) (0,099) (0,080) (0,074) (0,078) (0,083)

Ряд селективности ионов тяжелых металлов к исходному активированному углеродному волокну: Cr₂O₇²⁻ > Cu²⁺ > Ni²⁺ > Co²⁺ > Cd²⁺; ряд селективности ионов тяжелых металлов к углеродному волокну, окисленному концентрированной серной кислотой: Cr₂O₇²⁻ > Cu²⁺ > Fe³⁺ > Ni²⁺ > Cd²⁺ > Zn²⁺ > Co²⁺ > Pb²⁺. Установлено, что адсорбция ионов тяжелых металлов на углеродных волокнах проходит по смешанно-диффузионному механизму и не зависит от температуры [1].

Предварительное нанесение на поверхность углеродного волокна мочевины сокращает время установления адсорбционного равновесия с 1,5-2 ч до 40 мин, и повышает степень извлечения висмута до 64%. Модифицирование углеродного волокна тиомочевинной позволяет количественно (99%) извлекать висмут из воды за 20 мин. Степень извлечения олова модифицированным тиомочевинной, волокном возрастает на 14% и достигает 53%. Молибден (VI) и ртуть (II) извлекаются активированным углеродным волокном, модифицированным 15%-ным раствором тиомочевины на 80% и 99%, соответственно. Показано, что 100-кратный избыток щелочных и щелочноземельных металлов не мешает эффективному извлечению металлов из воды. То есть введение на поверхность углеродных волокон гетероатомов-доноров электронной плотности способствует усилению электростатических взаимодействий ионов металлов с модифицированной поверхностью адсорбентов.

Введение в качестве модификаторов в углеродную матрицу фуллеренов посредством импрегнирования также позволяет повысить адсорбционную активность углеродных материалов к металлам [15-19]. Было установлено, что степень извлечения ионов кадмия модифицированными фуллереном C₆₀ активированным и графитированным углеродными волокнами при комнатной температуре и pH=6 составляет 69% и 64%, соответственно, в то время как активированное углеродное волокно извлекает только на 35%, а графитированное волокно не проявляет адсорбционной активности. Улучшение адсорбционных свойств модифицированных углеродных волокон, по сравнению с исходными, обусловлено увеличением количества адсорбционных центров и удельной поверхности адсорбентов.

Таблица 3

Параметры адсорбции фенолов и анилинов на активированном углеродном волокне
Table 3. The parameters of adsorption of phenols and anilines on activated carbon fiber

Адсорбат	a_m , ммоль/г	K	r^2
Фенол	$4,3 \pm 0,2$	3909	0,98
<i>o</i> -Нитрофенол	$6,5 \pm 0,3$	25687	0,99
<i>o</i> -Хлорфенол	$6,5 \pm 0,3$	18026	0,99
<i>o</i> -Метилфенол	$3,9 \pm 0,2$	11464	0,99
<i>n</i> -Нитрофенол	$6,7 \pm 0,3$	19486	0,99
<i>n</i> -Хлорфенол	$6,3 \pm 0,3$	6761	0,99
2,4-Динитрофенол	$11,4 \pm 0,6$	5572	0,98
2,4-Дихлорфенол	$7,2 \pm 0,4$	28233	0,99
2,6-Диметилфенол	$7,6 \pm 0,4$	12871	0,98
3,5-Диметилфенол	$3,6 \pm 0,2$	5929	0,96
<i>o</i> -Нитроанилин	$5,9 \pm 0,3$	80500	0,99
<i>m</i> -Нитроанилин	$6,3 \pm 0,3$	51242	0,99
<i>n</i> -Нитроанилин	$6,8 \pm 0,3$	28256	0,98
<i>o</i> -Хлоранилин	$5,8 \pm 0,3$	42212	0,97
<i>m</i> -Хлоранилин	$7,6 \pm 0,4$	6223	0,99
<i>n</i> -Хлоранилин	$7,5 \pm 0,4$	41641	0,99
2,4-Динитроанилин	$7,9 \pm 0,4$	5118	0,99

Изучение физико-химических закономерностей адсорбции фенолов и анилинов из воды на активированном углеродном волокне показало, что на адсорбцию существенно влияет строение органических молекул адсорбатов, взаимное расположение функциональных групп, способных к физическому взаимодействию с адсорбционными

центрами адсорбента. Установлено, что активированное углеродное волокно обладает высокой адсорбционной активностью к изученным адсорбатам (табл. 3).

Константы адсорбционного равновесия *para*-замещенных производных фенола и анилина несколько ниже, чем *meta*- и *ortho*-производных, функциональные группы которых связаны внутримолекулярной водородной связью и не могут в полной мере принимать участие в адсорбции [20-22].

ВЫВОДЫ

Окисление серной и азотной кислотами АУВ существенно повышает эффективность и селективность извлечения ионов тяжелых металлов из их смесей, а также из минерализованных солями щелочных и щелочноземельных металлов водных сред.

Модифицирование поверхности АУВ и ГУВ органическими модификаторами способствует повышению адсорбционной активности адсорбентов.

Извлечение фенолов и анилинов из воды с помощью АУВ происходит количественно, зависит от взаимного расположения функциональных групп.

Статья издана при финансовой поддержке РФФИ, проект № 18-03-20012.

ЛИТЕРАТУРА

- Валинурова Э.Р., Гимаева А.Р., Кудашева Ф.Х., Игдавлетова Д.К. Сорбция ионов тяжелых металлов из воды активированными углеродными адсорбентами. *Сорбцион. и хроматограф. проц.* 2011. Т. 11. № 3. С. 350-356.
- Валинурова Э.Р., Кудашева Ф.Х., Григорьева А.В., Камалтдинов И.М., Мавлетов М.В., Ковалева Л.А., Ахатов И.Ш. Исследование процесса комплексообразования хрома с модифицированными углеродными волокнами. *Физикохим. пов-ти и защ. мат-лов.* 2015. Т. 51. № 5. С. 483-486. DOI: 10.7868/S0044185615050277.
- Варшавский В.Я. Углеродные волокна. М.: Варшавский. 2007. 500 с.
- Беляева О.В., Голубева Н.С., Великанова Е.С., Гора Н.В. Использование новых углеродных адсорбентов для очистки воды от фенола. *Техн. и технол. пещ. произв-в.* 2012. № 1. С. 1-4.
- Краснова Т.А., Аникина А.В., Беляева О.В. Очистка сточных вод от анилина с использованием углеродных адсорбентов. *Ползунов. вестн.* 2011. № 4-2. С. 152-154.
- Котел Л.Ю., Брчка А.В., Чернявская Т.В. Адсорбция фенола модифицированными многослойными углеродными нанотрубками. *Вестн. Харьков. национал. ун-та.* 2011. № 976. Химия. Вып. 20 (43). С. 192-199.

REFERENCES

- Valinurova E.R., Gimaeva A.R., Kudashева F.Kh., Ig-davletova D.K. Sorption of ions of heavy metals from water by activated carbon adsorbents. *Sorb. Khromatograf. Processy.* 2011. V. 11. N 3. P. 350-356 (in Russian).
- Valinurova E.R., Kudashева F.Kh., Grigorieva A.V., Kamaltdinov I.M., Mavletov M.V., Kovaleva L.A., Akhatov I.Sh. Investigation of the process of chromium complexation with modified carbon fibers. *Fizikokhim. Poverkh. Zashch. Mater.* 2015. V. 51. N 5. P. 483-486 (in Russian) DOI: 10.7868 / S0044185615050277
- Varshavsky V.Ya. Carbon fibers. M.: Varshavsky. 2007. 500 p. (in Russian).
- Belyaeva O.V., Golubeva N.S., Velikanova E.S., Gora N.V. Use of new carbon adsorbents for purification of water from phenol. *Tekh. Tekhnol. Pishchev. Proizv.* 2012. N 1. P. 1-4 (in Russian).
- Krasnova T.A., Anikina A.V., Belyaeva O.V. Wastewater treatment from aniline using carbon adsorbents. *Polzunov. vestn.* 2011. N 4-2. P. 152-154 (in Russian).
- Kotel L.Yu., Brichka A.V., Chernyavskaya T.V. Adsorption of phenol by modified multilayer carbon nanotubes. *Vestn. Kharkov Natsional. Un-ta.* 2011. V. 42. N 20. P. 192-199 (in Russian).
- Zemskova L.A. Modified carbon fibers: sorbents, electrode materials, catalysts. *Vestn. LVO RAN.* 2009. N 2. P. 39-52 (in Russian).

7. **Земскова Л.А.** Модифицированные углеродные волокна: сорбенты, электродные материалы, катализаторы. *Вестн. ДВО РАН*. 2009. № 2. С. 39-52.
8. **Солдатов А.И.** Изучение возможности целевого формирования центров основного характера на углеродной поверхности. *Вестн. ЮУрГУ*. 2008. № 7. С. 105-110.
9. **Тарковская И.А.** Окисленный уголь. Киев: Наукова думка. 1981. 200 с.
10. **Мясоедова Г.В., Саввин С.Б.** Хелатообразующие сорбенты. М.: Наука. 1984. 171 с.
11. **Земскова Л.А., Войт А.В., Шевелева И.В., Миронова Л.Н.** Сорбционные свойства хитозан-углеродных волокнистых материалов. *Журн. физ. химии*. 2007. Т. 81. № 10. С. 1856-1859.
12. **Земскова Л.А., Авраменко В.А., Черных В.В.** Извлечение ионов кадмия (II) серосодержащим углеродным сорбентом. *Журн. прикл. химии*. 2004. Т. 77. № 7. С. 1116-1119.
13. **Басаргин Н.Н., Розовский Ю.Г., Жарова В.М.** Органические реагенты и хелатные сорбенты в анализе минеральных объектов. М.: Наука. 1980. 254 с.
14. **Ревина А.А., Суворова О.В.** Влияние модифицирования поверхности углеродных материалов на адсорбцию наночастиц металлов. Актуальные проблемы адсорбции: (к 115-летию акад. М.М. Дубинина): III Всерос. конф. с междунар. уч. 17-21 октября 2016 г. Москва-Клязьма.
15. **Самонин В.В., Никонова В.Ю., Подвизников М.Л.** Сорбционные свойства модифицированных фуллеренами активных углей по отношению к катионам меди, серебра и свинца в водных растворах. *Журн. физ. химии*. 2008. Т. 82. № 8. С. 1542-1546.
16. **Самонин В.В., Никонова В.Ю., Подвизников М.Л.** Селективность модифицированных фуллеренами активных углей по отношению к смесям катионов цветных металлов в водных растворах. *Журн. физ. химии*. 2008. Т. 82. № 8. С. 1547-1551.
17. **Подвизников М.Л., Самонин В.В., Никонова В.Ю.** Влияние модифицирования поверхности адсорбентов фуллеренами на их сорбционные свойства. *Хим. пром-т сегодня*. 2008. № 11. С. 35-41.
18. **Алексеева О.В., Багровская Н.А., Носков А.В., Кузнецов В.В.** Структурные и адсорбционные свойства полистирола, модифицированного фуллереном. *Изв. вузов. Химия и хим. технология*. 2012. Т. 55. Вып. 10. С. 108-111.
19. **Багровская Н.А., Алексеева О.В.** Сорбционные свойства целлюлозы, модифицированной фуллеренами. *Жидк. крист. и их практич. использ.* 2009. Вып. 2 (28). С. 52-59.
20. **Фазылова Г.Ф., Валинурова Э.Р., Хамитов Э.М., Кудашева Ф.Х.** Сорбция производных анилина на углеродной ткани. *Журн. физ. химии*. 2015. Т. 89. № 6. С. 1020-1024. DOI: 10.7868/S0044453715060096.
21. **Фазылова Г.Ф., Валинурова Э.Р., Хатмуллина Р.М., Кудашева Ф.Х.** Сорбционные параметры производных фенолов на различных углеродных материалах. *Сорбцион. и хроматограф. проц.* 2013. № 5. С. 728-735.
22. **Валинурова Э.Р., Фазылова Г.Ф., Хатмуллина Р.М., Кудашева Ф.Х.** Сорбция анилинов из воды углеродными материалами. *Вестн. Башкир. ун-та*. 2010. Т. 15. № 3. С. 604-606.
8. **Soldatov A.I.** Study of the possibility of target formation of centers of a basic character on the carbon surface. *Vestn. SUSU*. 2008. N 7. P. 105-110 (in Russian).
9. **Tarkovskaya I.A.** Oxidized coal. Kiev: Naukova Dumka. 1981. 200 p. (in Russian).
10. **Myasoedova G.V., Savvin S.B.** Chelating-forming sorbents. M.: Nauka. 1984. 171 p. (in Russian).
11. **Zemskova L.A., Voit A.V., Sheveleva I.V., Mironova L.N.** Sorption properties of chitosan-carbon fibrous materials. *Zhurn. Fizich. Khim.* 2007. V. 81. N 10. P. 1856-1859 (in Russian).
12. **Zemskova L.A., Avramenko V.A., Chernykh V.V.** Extraction of cadmium (II) ions with a sulfur-containing carbon sorbent. *Zhurn. Prikl. Khim.* 2004. V. 77. N 7. P. 1116-1119 (in Russian).
13. **Basargin N.N., Rozovsky Yu.G., Zharova V.M.** Organic reagents and chelating sorbents in the analysis of mineral objects. M.: Nauka. 1980. 254 p. (in Russian).
14. **Revina A.A., Suvorova O.V.** Influence of modifying the surface of carbon materials on adsorption of metal nanoparticles // Actual problems of adsorption: (to the 115 th anniversary of Academician M.M. Dubinin): III All-Russian Conference with International Participation, October 17-21, 2016, Moscow-Klyazma. (in Russian).
15. **Samonin V.V., Nikonova V.Yu., Podvayznikov M.L.** Sorption properties of active carbons modified with fullerenes in relation to cations of copper, silver and lead in aqueous solutions. *Zhurn. Fizich. Khim.* 2008. V. 82. N 8. P. 1542-1546 (in Russian).
16. **Samonin V.V., Nikonova V.Yu., Podvayznikov M.L.** The selectivity of active carbon modified with fullerenes relative to mixtures of cations of non-ferrous metals in aqueous solutions. *Zhurn. Fizich. Khim.* 2008. V. 82. N 8. P. 1547-1551 (in Russian).
17. **Podvayznikov M.L., Samonin V.V., Nikonova V.Yu.** Influence of surface adsorbents surface modification on their sorption properties. *Khim..Promysh. Segodnya*. 2008. N 11. P. 35-41 (in Russian).
18. **Alekseeva O.V., Bagrovskaya N.A., Noskov A.V., Kuznetsov V.V.** Structural and adsorption properties of polystyrene modified with fullerene. *Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol.* 2012. V. 55. N 10. P. 108-111 (in Russian).
19. **Bagrovskaya N.A., Alekseeva O.V.** Sorption properties of cellulose modified with fullerenes. *Zhid. Krist. Prakt. Ispolz.* 2009. V. 28. N 2. P. 52 - 59 (in Russian).
20. **Fazylova G.F., Valinurova E.R., Khamitov E.M., Kudasheva F.Kh.** Sorption of aniline derivatives on carbon fabric. *Zhurn. Fizich. Khim.* 2015. V. 89. N 6. P. 1020-1024 (in Russian). DOI: 10.7868/S0044453715060096.
21. **Fazylova G.F., Valinurova E.R., Khatmullina R.M., Kudasheva F.Kh.** Sorption parameters of phenol derivatives on various carbon materials. *Sorp. Khromat.Prots.* 2013. N 5. P. 728-735 (in Russian).
22. **Valinurova E.R., Fazylova G.F., Khatmullina R.M., Kudasheva F.Kh.** Sorption of anilines from water by carbon materials. *Vestn. Bashkir. Un-ta*. 2010. V. 15. N 3. P. 604-606 (in Russian).

Поступила в редакцию 15.06.2018

Принята к опубликованию 08.10.2018

Received 15.06.2018

Accepted 08.10.2018

**ПЕРСПЕКТИВА ПРИМЕНЕНИЯ ОТХОДА СВЕКЛОСАХАРНОГО ПРОИЗВОДСТВА – МЕЛАССЫ
В ТЕХНОЛОГИИ ВЫДЕЛЕНИЯ КАУЧУКА ИЗ ЛАТЕКСА****Н.С. Никулина, В.Н. Вережников, С.С. Никулин, М.А. Провоторова, И.Н. Пугачева**

Надежда Сергеевна Никулина

Кафедра пожарной безопасности технологических процессов, Воронежский институт ГПС МЧС России,
ул. Краснознаменная, 231, Воронеж, Российская Федерация, 394052

E-mail: nikulina2013@yandex.ru

Виктор Николаевич Вережников

Кафедра высокомолекулярных соединений и коллоидов, Воронежский государственный университет,
Университетская пл., 1, Воронеж, Российская Федерация, 394000

E-mail: vvn@chem.vsu.ru

Сергей Саввович Никулин

Кафедра технологии органического синтеза и высокомолекулярных соединений, Воронежский
государственный университет инженерных технологий, просп. Революции, 19, Российская Федерация,
394036

E-mail: nikulin.nikuli@yandex.ru

Мария Александровна Провоторова

Учебно-методический центр «Институт практической экологии», Воронежский государственный
университет инженерных технологий, просп. Революции, 19, Российская Федерация, 394036

E-mail: provotorova-ma@yandex.ru

Инна Николаевна Пугачева *

Факультет экологии и химической технологии, Воронежский государственный университет инженерных
технологий, просп. Революции, 19, Российская Федерация, 394036

E-mail: eco-inna@yandex.ru *

В настоящее время большое внимание уделяется совершенствованию производства синтетических каучуков. Внедрение новых технологий, позволяющих повысить производительность процесса, более полно и рационально использовать ценное углеводородное сырье, снизить загрязнение окружающей среды и повысить качество получаемой продукции – важная и актуальная задача. Не менее важным при этом является подбор новых коагулирующих агентов, используемых в технологии выделения каучука из латекса. Основными требованиями, предъявляемыми к коагулирующим агентам, используемым в технологии выделения каучука из латекса, являются – доступность, невысокая стоимость, не токсичность, легкость очистки от них сточных вод, поступающих на очистные сооружения. В работе исследована возможность применения в технологии получения бутадиен-стирольного каучука СКС-30 АРК отхода свеклосахарного производства – мелассы свекловичной обедненной. Показана особенность поведения мелассы, как коагулирующего агента, при выделении каучука из латекса. Установлено, что расход мелассы при выделении бутадиен-стирольного каучука из латекса тесно связан с расходом подкисляющего агента – серной кислоты. Чем больше расход мелассы, вводимой на коагуляцию, тем выше и расход серной кислоты для поддержания рН среды на требуемом уровне. Температура процесса не оказывала существенного влияния на полноту выделения каучука из латекса. Выделяемую крошку каучука отделяли от водной фазы (серума), промывали теплой умягченной водой и сушили. На основе полученного каучука готовили резиновые смеси с использованием стандартных компонентов и вулканизовали. Резины, полученные на основе каучука СКС-30 АРК, по своим показателям отвечают предъявляемым требованиям.

Ключевые слова: отход, меласса, коагуляция, крошка каучука, сушка, показатели

PERSPECTIVE OF USE OF SUGAR BEET PRODUCTION WASTE - MOLASSES IN TECHNOLOGY OF RUBBER ISOLATION FROM LATEX

N.S. Nikulina, V.N. Verezhnikov, S.S. Nikulin, M.A. Provotorova, I.N. Pugacheva

Nadezhda S. Nikulina

Department of Fire Safety of Technological Processes, Voronezh State Institute of Fire Service, Krasnoznamennaya st., 231, Voronezh, 394052, Russia
E-mail: nikulina2013@yandex.ru

Victor N. Verezhnikov

Department of High-Molecular Compounds and Colloids, Voronezh State University, Universitetskaya sqr., 1, Voronezh, 394000, Russia
E-mail: vvn@chem.vsu.ru

Sergey S. Nikulin

Department of Technology of Organic Synthesis and High-Molecular Compounds, Voronezh State University of Engineering Technology, Revolution ave., 19, Voronezh, 394036, Russia
E-mail: nikulin.nikuli@yandex.ru

Marya A. Provotorova

Educational and Methodological Center "Institute of Practical Ecology", Voronezh State University of Engineering Technology, Revolution ave., 19, Voronezh, 394036, Russia
E-mail: provotorova-ma@yandex.ru

Inna N. Pugacheva*

Department of Ecology and Chemical Technology, Voronezh State University of Engineering Technology, Revolution ave., 19, Voronezh, 394036, Russia
E-mail: eco-inna@yandex.ru*

At present, much attention is paid to improving the production of synthetic rubbers. The introduction of new technologies to increase the productivity of the process, more fully and rationally use valuable hydrocarbon raw materials, reduce environmental pollution and improve the quality of the products is an important and urgent task. Equally important in this case is the selection of new coagulating agents used in the technology of rubber release from latex. The main requirements for coagulating agents used in the technology of rubber release from latex are: availability, low cost, non-toxicity, ease of cleaning of sewage coming to treatment facilities from them. The possibility of application of the beet-sugar production waste - molasses for beet-lean depletion - in the technology of producing butadiene-styrene rubber SKS-30 ARC has been studied. A feature of the behavior of molasses, as a coagulating agent, is shown when isolating rubber from latex. It has been established that the consumption of molasses in the isolation of butadiene-styrene rubber from latex is closely related to the consumption of acidifying agent - sulfuric acid. The higher the molasses input for coagulation, the higher the consumption of sulfuric acid to maintain the pH of the medium at the required level. The temperature of the process did not have a significant effect on the completeness of the release of rubber from latex. The extracted crumb of rubber was separated from the aqueous phase (sulfur), washed with warm softened water and dried. On the basis of the rubber obtained, rubber mixtures were prepared using standard components and vulcanized. Rubbers obtained on the basis of rubber SKS-30 ARC, in their indicators meet the requirements.

Key words: waste, molasses, coagulation, crumb rubber, drying, indicators

Для цитирования:

Никulina Н.С., Вережников В.Н., Никулин С.С., Провоторова М.А., Пугачева И.Н. Перспектива применения отхода свеклосахарного производства – мелассы в технологии выделения каучука из латекса. *Изв. вузов. Химия и хим. технология.* 2018. Т. 61. Вып. 11. С. 109–115

For citation:

Nikulina N.S., Verezhnikov V.N., Nikulin S.S., Provotorova M.A., Pugacheva I.N. Perspective of use of sugar beet production waste - molasses in technology of rubber isolation from latex. *Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol.* 2018. V. 61. N 11. P. 109–115

ВВЕДЕНИЕ

Синтетические каучуки являются одними из самых распространенных полимеров и находят широкое применение в производстве шинной и резинотехнической продукции, композиционных составах и др. [1-5].

Повышенный спрос на продукцию с использованием синтетических каучуков требует постоянного совершенствования их производства и ставит перед производителями ряд новых проблем, основными из которых являются повышенные требования к качеству получаемых полимеров при одновременном снижении себестоимости и экологической напряженности производств [6]. Одним из эффективных решений, позволяющих производству синтетических каучуков отвечать предъявляемым требованиям, является поиск и применение новых коагулирующих агентов, обладающих малой устойчивостью к биоокислению и способных как химически связывать компоненты эмульсионной системы, так и практически полностью удалять их из сточных вод, поступающих на очистные сооружения [7].

Применение для выделения каучуков из латексов низко- (ЧСА) и высокомолекулярных четвертичных солей аммония (ПЧСА) позволяет исключить применение минеральных солей и снизить загрязнение окружающей среды [8-10]. ПЧСА обладают высокой коагулирующей способностью и невысоким расходом при выделении каучука из латекса (3-5 кг/т каучука) [8]. Однако дефицитность и высокая стоимость данных продуктов приводят к удорожанию получаемого каучука. Кроме того, ПЧСА обладают высокой антисептической активностью, что требует выдерживания точных их расходных норм, исключающих возможность проскока и попадания ПЧСА на очистные сооружения [11]. Попадание ПЧСА на очистные сооружения может привести к дестабилизации их работы и сбросу в природные водоемы загрязненных (недостаточно очищенных) вод.

Поэтому поиск новых коагулирующих агентов весьма актуален [12,13]. Ежегодно на различных предприятиях во всем мире образуется колоссальное количество отходов, многие из которых и до настоящего времени не находят своего применения. В результате этого не только теряется ценное углеводородное сырье, но и значительно возрастает нагрузка на окружающую среду. Это связано с тем, что природные ресурсы в настоящее время значительно исчерпаны. Поиск новых источников по их добыче и переработке сопряжен с большими транспортными, энергетическими, экономическими затратами.

На предприятиях свеклосахарного производства образуются отходы – меласса [14]. Меласса свекловичная обедненная – негорючий, невзрывоопасный, нетоксичный продукт. По степени воздействия на организм человека меласса свекловичная обедненная в соответствии с ГОСТ 12.1.007 относится к неопасным веществам – четвертому классу опасности. Важно при этом отметить, что на данный отход имеется ТУ (9112-002-01503401-2011) и, следовательно, его состав достаточно стабилен. Меласса свекловичная обедненная содержит, %: сухих веществ не менее 68; массовая доля сахара по прямой поляризации не менее 12; массовая доля редуцирующих веществ не более 1; массовая доля сбраживаемых сахаров не менее 12; массовая доля солей кальция в пересчете на CaO 1,5; pH 12. В составе мелассы присутствуют азотсодержащие органические соединения и, в частности, бетаины, которые, по видимому, и определяют коагулирующую способность мелассы вследствие наличия в молекулярной структуре фрагмента $-N^+\equiv$, способного реагировать с анионом эмульгатора. На основе проведенного анализа состава и свойств мелассы можно сделать вывод о том, что она соответствует основным признакам коагулянтов и может служить экологичным коагулирующим агентом при выделении каучуков из латекса, а её применение – одно из новых направлений утилизации отхода пищевого производства. При использовании в качестве коагулирующего агента мелассы необходимо обратить внимание на тот факт, что бетаины образуют внутрисолевые формы, так как содержат в молекулах две противоположно заряженные группы. Положительный заряд обеспечивается аммониевой группой, а отрицательный заряд – карбоксилатной группой – $(CH_3)_3N^+CH_2COO^-$, т.е. наличие наличие двухполюсного или биполярного иона. При нагревании бетаин либо изомеризуется в эфиры диалкиламинокислот, либо претерпевает перегруппировку типа Гофмановской [15].

Интерес к использованию отхода свеклосахарного производства в технологии изготовления эмульсионных каучуков базируется также и на положительных результатах, полученных при его использовании в рецептуре резиновых смесей [16].

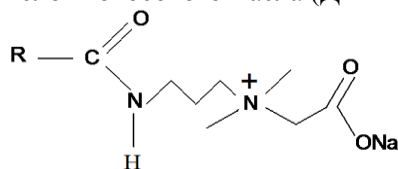
Цель данного исследования – изучение возможности применения отхода свеклосахарного производства – мелассы обедненной в качестве коагулирующего агента для выделения каучука из латекса СКС-30 АРК. При этом в задачу исследования входило также сопоставление коагулирующей способности мелассы и одного из продуктов класса бетаинов, которые предположительно составляют активное действующее начало мелассы

как коагулянта. Выявлялась также возможность снижения расхода коагулянта за счет предкоагуляционной механической обработки латекса. Определялись свойства резиновых смесей и вулканизатов, полученных на основе каучука, выделенного с помощью мелассы.

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

При изучении процесса коагуляции использовали промышленный каучуковый бутадиен-стирольный латекс СКС-30 АРК (ТУ 38.40355-99), имеющий следующие характеристики: сухой остаток – 20,5 %; поверхностное натяжение – 64,2 мН/м; радиус латексных частиц – 39 нм.

В качестве представителя класса бетаинов использовали продукт, представляющий собой смесь диметиламинопропилкарбоксиветаинов жирных кислот кокосового масла (ДМАПКБ):



Для выделения бутадиен-стирольного каучука из латекса СКС-30 АРК исходный раствор мелассы разбавляли водой до концентрации 13–20 %, а сам процесс проводили по методике, описанной в работе [17].

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Установлено закономерное повышение выхода крошки каучука с увеличением дозировки мелассы, и при этом отмечен ряд интересных закономерностей (рис. 1).

Так, при постоянном расходе серной кислоты 13–15 кг/т каучука полноту коагуляции латекса не достигали даже при расходе мелассы более 200 кг/т каучука. Кривые зависимости выхода крошки каучука от расхода мелассы во всех случаях проходят через максимум. Максимальный выход полимера (50–55 %) отмечали при расходе мелассы 50–70 кг/т каучука. Наилучшие результаты достигали при температуре, не превышающей 20 °С. Обращает на себя внимание и снижение кислотности коагулируемой системы. Величина рН повышалась с увеличением удельного расхода мелассы с 2,5–3,0 (при расходе мелассы 20 кг/т каучука) до 5,0–5,5 (при расходе мелассы 150–200 кг/т каучука). Отмеченный максимум на кривых коагуляции соответствует хорошо известной закономерности [12], связанной с перезарядкой частиц за счет образования ионно-солевого комплекса в результате взаимодействия между анионным ПАВ-эмульгатором и органическим катионом коагу-

лянта. При этом высвобождается слабая карбоксильная группа, что и вызывает некоторое смещение кислотно-основного равновесия в сторону снижения кислотности среды. Кроме того, исходный раствор коагулирующего агента, по видимому, содержит, компоненты щелочного характера, что при повышенных дозировках мелассы вызывает повышение рН среды.

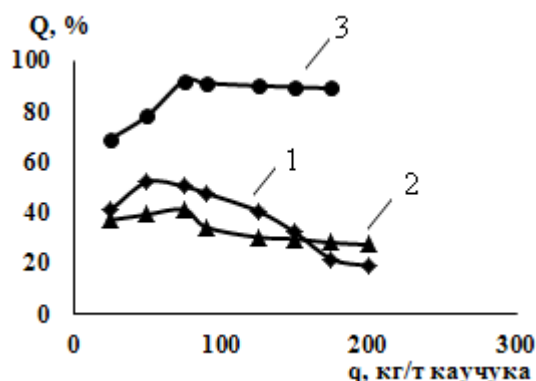


Рисунок. Влияние расхода коагулирующего агента (q) на полноту выделения каучука из латекса (Q) при постоянном расходе серной кислоты 15 кг/т каучука Коагулянт меласса, температура коагуляции, °С: 1 - 20; 2 - 60. Коагулянт ДМАПКБ, температура коагуляции, °С: 3 - 20
Figure. The influence of the consumption of the coagulating agent (q, kg/t of rubber) on the completeness of the release of rubber from latex (Q,%) with a constant consumption of sulfuric acid of 15 kg/t of rubber. Coagulant molasses, coagulation temperature, °С: 1 - 20; 2 - 60. Coagulant DMAPKB, temperature of coagulation, °С: 3 - 20

На основе полученных данных для мелассы и ДМАПКБ можно заключить, что 1) коагулирующее действие мелассы действительно связано с наличием в ее составе бетаинов; 2) эффективность коагулирующего действия ДМАПКБ выше, чем мелассы. Это обусловлено ее составом. Для поддержания кислой среды коагуляции (2,5–3,0) необходимо увеличивать расход серной кислоты. Таким образом, на процесс выделения каучука из латекса оказывают влияние как расходы мелассы, так и серной кислоты. Чем больше расход мелассы, тем выше должен быть расход серной кислоты для поддержания требуемого рН.

Эксперимент показал, что для поддержания заданной кислой среды коагуляции расход серной кислоты необходимо увеличивать с 15 до 40 кг/т каучука. Это позволяет достичь практически полного выделения каучука из латекса при расходе мелассы 120–150 кг/т каучука (табл. 1).

Данный расход соизмерим с расходом традиционного коагулянта хлорида натрия. При этом важно отметить, что повышение температуры процесса с 20 до 60 °С не оказывает существенного влияния на полноту выделения каучука из ла-

текса. Предпочтение следует отдать низким температурам, т.к. при этом можно ожидать снижения растворимости и вымываемости из крошки каучука коагулирующего агента, а также продуктов его взаимодействия с компонентами эмульсионной системы.

При невысоких температурах отмечается образование более плотного коагулюма, что приводит к захвату им компонентов эмульсионной системы и увеличению его массы, в то время как повышение температуры напротив, способствует увеличению «рыхлости» образуемой крошки каучука.

Таблица 1

Влияние расхода мелассы обедненной и температуры на полноту выделения бутадиен-стирольного каучука SKS-30 АРК из латекса

Table 1. Influence of molasses depleted and temperature on the completeness of isolation of styrene-butadiene rubber SKS-30 ARK from latex

Расход мелассы, кг/т каучука	20	50	70	90	120	150	185	200
Температура коагуляции, °С	20	20	20	20	20	20	20	20
Расход серной кислоты, кг/т каучука	15,0	16,7	18,0	19,0	21,4	26,2	33,3	38,0
рН серума	3,0	3,0	3,0	3,0	3,0	3,0	3,0	3,0
Выход каучука, %	41,5	57,5	63,4	78,6	88,9	92,8	93,0	92,2
Температура коагуляции, °С	60	60	60	60	60	60	60	60
Расход серной кислоты, кг/т каучука	15,0	18,0	21,4	23,8	27,4	33,3	38,0	40,0
рН серума	3,0	3,0	3,0	3,0	3,0	3,0	3,0	3,0
Выход каучука, %	35,7	51,6	60,1	74,4	87,0	91,5	92,0	92,3

Таким образом, в реальных технологических условиях необходимо учитывать комплексное воздействие температуры и расходов как мелассы, так и серной кислоты на полноту выделения и свойства получаемого каучука.

Ранее было найдено, что обработка латекса перед коагуляцией физическими воздействиями различной природы (магнитными, электрическими полями, ультразвуком) приводит к снижению удельного расхода коагулянтов [18-20], что открывает новые возможности повышения производительности процесса. В данной работе предпринято параллельное исследование влияния механической обработки латекса на его агрегативную устойчивость и на удельный расход ДМАПКБ. Механическую обработку проводили путем ин-

тенсивного перемешивания латекса в зазоре между коаксиальными цилиндрами в приборе Шица-Александровой [18] при скорости вращения ротора 3000 об/мин. Агрегативную устойчивость латекса оценивали по величине порога быстрой коагуляции (ПБК) электролитом (NaCl) по методике [18]. Результаты представлены в табл. 2.

Таблица 2

Влияние механической обработки латекса на ПБК и долю выделенного каучука

Table 2. The influence of mechanical treatment of latex on PBC and the fraction of the isolated rubber

Время перемешивания t, min	ПБК ммоль/л	Удельный расход коагулянта Q, кг/т		
		0,5	0,6	0,8
		Выход полимера, %		
0	960±10	89,4	90,4	90,6
60	880±7	94,3	94,3	95,2
120	880±10	-	-	-
180	840±8	-	-	-

Примечание: ширина зазора между ротором и статором 0,50 мм; градиент скорости 12,25 с⁻¹. Расход кислоты 15 кг/т
Note: the width of the gap between the rotor and stator is 0.50 mm; a velocity gradient is 12.25 s⁻¹. The consumption of acid is 15 kg/t

Таблица 3

Физико-механические показатели вулканизатов

Table 3. Physical and mechanical properties of vulcanizates

Показатели	Требования на каучук SKS-30 АРК по ТУ 38.40355-99	Контрольный (коагулянт хлорид натрия)	Экспериментальный (коагулянт меласса)
Вязкость каучука по Муни	40 – 65	55,0	53
Условная прочность при растяжении, МПа	не менее 21,5	24,5	23,7
Относительное удлинение при разрыве, %	не менее 380	520	540
Относительная остаточная деформация после разрыва, %	-	12	14
Коэффициент старения вулканизата (100 °С, 72ч)			
- по прочности	-	0,53	0,59
- по относительному удлинению	-	0,35	0,38

Можно видеть, что механическая обработка латекса в поле сдвиговых напряжений приво-

дит к заметному (на 5-6 %) повышению выхода полимера при коагуляции, что согласуется с результатами работ [12]. В нашем случае механическая обработка в градиентном потоке, по видимому, приводит к частичной дегидратации – утоньшению гидратной оболочки частиц латекса, как это наблюдалось в работах Неймана. Это приводит к снижению гидратационной составляющей потенциального барьера отталкивания, снижению агрегативной устойчивости (ПБК) и повышению эффективности коагулирующего действия реагента.

Основой коагулирующего действия мелассы являются содержащиеся в ней бетаины. Эффективность коагулянта может быть повышена за счет предкоагуляционной механической обработки латекса в поле сдвиговых напряжений.

Выделяемую крошку каучука промывали в воде, сушили и использовали для приготовления резиновых смесей и вулканизатов по общепринятой методике (ГУ 38.40355-99). Проведенными испытаниями установлено, что вулканизаты, полученные на основе каучука, выделенного мелассой, соответствуют предъявляемым требованиям и аналогичны контрольному образцу (коагулянт хлорид натрия) (табл. 3).

ВЫВОДЫ

Проведенные исследования позволили сделать следующие выводы:

- отход свеклосахарного производства может быть использован в технологии выделения каучука из латекса;
- резиновые смеси и вулканизаты соответствуют предъявляемым требованиям.

ЛИТЕРАТУРА

1. Вишницкий А.С. Перспективы проведения новых разработок в промышленности РТИ. *Каучук и резина*. 2017. № 2. С. 100-102.
2. Гришин Б.С. Материалы резиновой промышленности (информационно-аналитическая база данных). Казань.: Казан. гос. технол. ун-т. 2010. 506 с.
3. Чалдаева Д.А., Хусаинов А.Д. Применение натурального и синтетического каучука в шинной промышленности. *Вестн. Казан. технол. ун-та*. 2013. Т. 16. № 11. С. 195-198.
4. Аверко-Антонович Л.А., Аверко-Антонович Ю.О., Давлетбаева И.М., Кирпичников П.А. Химия и технология синтетического каучука. М.: Химия, КолосС. 2008. 357 с.
5. Аксенов В.И. Производство синтетических каучуков в 2015 году в России. Краткие итоги. *Промышл. произво и использ. эластомер*. 2016. № 2. С. 3-8.
6. Прошин И.А., Горячева А.А., Дяркин Р.А. Технология утилизации отходов синтетических каучуков. *Современ. пробл. науки и образован*. 2015. № 1. С. 37.
7. Колова А.Ф., Пазенко Т.Я., Федотова Ю.В. Разработка технологии локальной очистки сточных вод завода синтетического каучука. *Вестн. Иркут. гос. техн. ун-та*. 2014. № 10 (93). С. 156-162.
8. Никулина Н.С., Романюк Е.В., Никулин С.С. Влияние четвертичных солей аммония на процесс выделения наполненного маслом каучука из латекса. *Вестн. Воронеж. гос. ун-та инженер. технол.* 2016. № 1(67). С. 164-166.
9. Мисин В.М., Никулин С.С., Дюмаев К.М. Коагуляция промышленных эмульсионных каучуков в России полимерными четвертичными аммонийными солями. Хронология развития работы. *Вестн. Казан. технол. ун-та*. 2013. Т. 16. № 1. С. 97-109.
10. Один А.П., Рачинский А.В. Усовершенствованный метод выделения эмульсионных бутадиен-стирольных каучуков с использованием органических коагулянтов. *Каучук и резина*. 2009. № 3. С. 2-4.

REFERENCES

1. Vishnitsky A.S. Prospects for new developments in the rubber industry. *Kauchuk i Rezina*. 2017. N 2. P. 100-102 (in Russian).
2. Grishin B.S. Materials of the rubber industry (information and analytical database). Kazan: Kazan State Technol. Un-t. 2010. 506 p (in Russian).
3. Chaldaeve D.A., Khusainov A.D. Application of natural and synthetic rubber in the tire industry. *Vestn. Kazan Tekhnol. Un-ta*. 2013. V. 16. N 11. P. 195-198 (in Russian).
4. Averko-Antonovich L.A., Averko-Antonovich Yu.O., Davletbaeva I.M., Kirpichnikov P.A. Chemistry and technology of synthetic rubber. M.: Khimiya, Kolos. 2008. 357 p. (in Russian).
5. Aksenov V.I. Production of synthetic rubbers in 2015 in Russia. Brief results. *Industrial Production and Use of Elastomers*. 2016. N 2. P. 3-8 (in Russian).
6. Proshin I.A., Goryacheva A.A., Dyarkin R.A. Technology of utilization of synthetic rubbish waste. *Sovremen. Probl. Nauki i Obrazovan*. 2015. N 1. P. 37 (in Russian).
7. Kolova A.F., Pazenko T.Ya., Fedotova Yu.V. Development of the technology of local wastewater treatment of the plant of synthetic rubber. *Vestn. Irkut. Tekhn. Un-ta*. 2014. N 10 (93). P. 156-162 (in Russian).
8. Nikulina N.S., Romanyuk E.V., Nikulin S.S. Influence of quaternary ammonium salts on the process of isolation of oil-filled rubber from latex. *Vestn. Voronezh. Gos. Un-ta. Inzh. Yekhnol*. 2016. N 1 (67). P. 164-166 (in Russian).
9. Misin V.M., Nikulin S.S., Dumayev K.M. Coagulation of industrial emulsion rubbers in Russia with polymeric quaternary ammonium salts. Chronology of the development of work. *Vestn. Kazan Tekhnol. Un-ta*. 2013. V. 16. N 1. P. 97-109 (in Russian).
10. Odin A.P., Rachinsky A.V. An improved method for isolating emulsion styrene-butadiene rubbers using organic coagulants. *Kauchuk i Rezina*. 2009. N 3. P. 2-4 (in Russian).

11. Дюмаев К.М., Никулин С.С., Корнехо Т.Х.В., Пояркова Т.Н., Мисин В.М. Экологические и экономические аспекты внедрения полимерных коагулянтов в процесс выделения промышленных эмульсионных каучуков. *Вода: Химия и экология*. 2013. № 5(59). С. 40-44.
12. Вережников В.Н., Гермашева И.И., Крысин М.Ю. Коллоидная химия поверхностно-активных веществ. СПб.: Лань. 2015. 304 с.
13. Белопухов С.Л., Шнее Т.В., Старых С.Э. Физическая и коллоидная химия. М.: РГАУ-МСХА. 2009. С. 271.
14. Ахрименко В.Е., Пашевская Н.В. Использование мелассы в качестве пластификатора тампонажных растворов. *Строит-во нефт. и газ. скважин на суше и на море*. 2014. № 1. С. 35-37.
15. Краткая химическая энциклопедия. М.: Советская энциклопедия. 1961. Т. 1. 430 с.
16. Власова Л.А., Карманова О.В., Матюшенко И.Н., Грибанова М.А. Использование отходов свеклосахарного производства в рецептуре резиновых смесей. *Эколог. и пром-ть России*. 2011. № 10. С. 31-33.
17. Пояркова Т.Н., Никулин С.С., Пугачева И.Н., Кудрина Г.В., Филимонова О.Н. Практикум по коллоидной химии латексов. М.: Изд. дом Академии Естествознания. 2011. 124 с.
18. Шульгина Ю.Е., Никулина Н.С., Никулин С.С. Изучение влияния ультразвука и магнитного поля на процесс выделения каучука из латекса. *Современ. наукоем. технол.* 2016. № 7. С. 74-76.
19. Никулин С.С. Акустическое воздействие в производстве эмульсионных каучуков. *Изв. вузов. Химия и хим. технология*. 2015. Т. 58. Вып. 12. С. 47-51.
20. Никулин С.С., Шульгина Ю.Е., Пояркова Т.Н. Особенности выделения каучука из латекса N,N-диметил-N,N-диаллиламмоний хлоридом при воздействии магнитным полем. *Журн. приклад. химии*. 2014. Т. 87. Вып. 7. С. 974-979.
11. Dumayev K.M., Nikulin S.S., Kornekho T.H.V., Poyarkova T.N., Misin V.M. Ecological and economic aspects of introduction of polymer coagulants in the process of isolation of industrial emulsion rubbers. *Voda: Khimiya, Ekologiya*. 2013. N 5 (59). P. 40-44 (in Russian).
12. Verezhnikov V.N., Germasheva I.I., Krysin M.Yu. Colloid chemistry of surface-active substances. SPb.: Lan. 2015. 304 p. (in Russian).
13. Belopukhov S.L., Shnei T.V., Starykh S.E. Physical and colloid chemistry. M.: RGAU-MAHA. 2009. P. 271 (in Russian).
14. Akhrimenko V.E., Pashevskaya N.V. Use of molasses as plasticizer of oil wells. *Stroitelstvo Neft. Gaz Skvazhin na Sushe i na More*. 2014. N 1. P. 35-37 (in Russian).
15. A brief chemical encyclopaedia. M.: Soviet Encyclopedia. 1961. V. 1. 430 p. (in Russian).
16. Vlasova L.A., Karmanova O.V., Matyushenko I.N., Gribanova M.A. Use of beet-sugar production waste in the formulation of rubber compounds. *Ekolog. Prom. Rossii*. 2011. N 10. P. 31-33 (in Russian).
17. Poyarkova T.N., Nikulin S.S., Pugacheva I.N., Kudrina G.V., Filimonova O.N. Workshop on colloid chemistry of latex. M.: Izd. dom Akademii Estestvoznaniya. 2011. 124 p. (in Russian).
18. Shulgina Yu.E., Nikulina N.S., Nikulin S.S. Study of the influence of ultrasound and magnetic field on the process of release of rubber from latex. *Sovremen. Naukoem. Tekhnol.* 2016. N 7. P. 74-76 (in Russian).
19. Nikulin S.S. Acoustic influence in the production of emulsion rubbers. *Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol.* 2015. V. 58. N 12. P. 47-51 (in Russian).
20. Nikulin S.S., Shulgina Yu.E., Poyarkova T.N. Features of the release of rubber from latex with N, N-dimethyl-N, N-diallylammonium chloride under the action of a magnetic field. *Zhurn. Prikl. Khim.* 2014. V. 87. N 7. P. 974-979 (in Russian).

Поступила в редакцию 15.06.2018
Принята к опубликованию 16.10.2018

Received 15.06.2018
Accepted 16.10.2018

СОДЕРЖАНИЕ

ХИМИЯ

(неорганическая, органическая, аналитическая, физическая, коллоидная и высокомолекулярных соединений)

Синтез композитов на основе модифицированных кремнием детонационных наноалмазов <i>Сенють В.Т., Витязь П.А., Валькович И.В., Парницкий А.М., Ржецкий В.А.</i>	4
Влияние условий вытяжки и газовой среды при графитации на кристаллическую структуру и свойства высокомолекулярных углеродных волокон на основе полиакрилонитрила <i>Вербей Д.Б., Самойлов В.М., Бучнев Л.М., Находнова А.В., Бубненко И.А., Степарева Н.Н.</i>	10
Структура фуллерита в механокомпозитах железо-фуллерит <i>Ларионова Н.С., Никонова Р.М., Ладьянов В.И.</i>	19
Динамика графитизации поверхности детонационных нано- и микроалмазов <i>Шевченко Н.В., Горбачев В.А., Чобанян В.А., Сигалаев С.К., Ризаханов Р.Н., Высотина Е.А., Бланк В.Д., Голубев А.А.</i>	25
Термокинетические исследования формирования углеродной матрицы - прекурсора для реактивной инфильтрации расплавом <i>Хасков М.А., Шестаков А.М., Синяков С.Д., Сорокин О.Ю., Гуляев А.И., Зеленина И.В.</i>	31

ХИМИЧЕСКАЯ ТЕХНОЛОГИЯ

(неорганических и органических веществ, теоретические основы)

Применение механохимической обработки графита в планетарных шаровых мельницах для получения легированных кремнием углекомпозиционных окатышей <i>Чайка В.А., Савин В.В., Савина Л.А., Осадчий А.В., Жеребцов И.С., Медведская П.Н.</i>	38
Ресурсная стабильность активированных углей из древесины в суперкондесаторах с органическим электролитом <i>Вервикишко Д.Е., Кочанова С.А., Долженко А.В., Липатова И.А., Школьников Е.И.</i>	43
Формирование физико-механических характеристик углерод-углеродных материалов при изостатической технологии получения углеродной матрицы <i>Колесников С.А., Максимова Д.С.</i>	50
Влияние углерода на физико-механические свойства композиционного материала на основе вольфрама с мартенситно-стареющей связкой <i>Жарченкова М.И., Перфилов С.А., Бланк В.Д.</i>	62
Разработка и исследование армированных углеродных материалов с керамической защитой от окисления в воздушных потоках <i>Колесников С.А., Бубненко И.А., Кошелев Ю.И., Меламед А.Л., Проценко А.К., Корчинский Н.А.</i>	67
Электронная структура и проводимость углеводородных пленок, полученных в плазменных разрядах токамака Т-10 <i>Соколова Г.А., Архипов И.И., Свечников Н.Ю., Грашин С.А.</i>	81

Механические и триботехнические характеристики многокомпонентных твердосмазочных композитов на матрице сверхвысокомолекулярного полиэтилена	88
<i>Панин С.В., Алексенко В.О., Корниенко Л.А., Буслович Д.Г., Валентюкевич Н.Н.</i>	
Исследование процесса электрохимического расслаивания графита	96
<i>Братков И.В., Юдина Т.Ф., Мельников А.Г., Братков А.В.</i>	

ЭКОЛОГИЧЕСКИЕ ПРОБЛЕМЫ ХИМИИ И ХИМИЧЕСКОЙ ТЕХНОЛОГИИ

Модифицированные углеродные волокна. Использование их для извлечения металлов и органических примесей из водных сред	103
<i>Валинурова Э.Р., Шаймухаметова Г.Ф., Кожанова А.А., Фокина Е.О.</i>	
Перспектива применения отхода свеклосахарного производства – мелассы в технологии выделения каучука из латекса	109
<i>Никулина Н.С., Вережников В.Н., Никулин С.С., Провоторова М.А., Пугачева И.Н.</i>	

CONTENTS

CHEMISTRY

(inorganic, organic, analytical, physical,
colloid and high-molecular compounds)

Synthesis of composites based on silicon-modified detonation nanodiamonds	4
<i>Senyut V.T., Vityaz P.A., Val'kovich I.V., Parnitsky A.M., Rzhetsky V.A.</i>	
Influence of conditions of stretching and gas media under graphitization on crystalline structure and properties of high-modulus carbon fibers based on polyacrylonitrile	10
<i>Verbets D.B., Samoylov V.M., Buchnev L.M., Nakhodnova A.V., Bubnenkov I.A., Stepanyova N.N.</i>	
Structure of fullerite in mechanocomposites of iron-fullerite	19
<i>Larionova N.S., Nikonova R.M., Ladyanov V.I.</i>	
Graphitization dynamics of surface of detonation nano and micro diamonds	25
<i>Shevchenko N.V., Gorbachev V.A., Chobanyan V.A., Sigalayev S.K., Rizakhanov R.N., Vysotina E.A., Blank V.D., Golubev A.A.</i>	
Thermo-kinetic studies for formation of carbon matrix - precursor for reactive melt infiltration.....	31
<i>Khaskov M.A., Shestakov A.M., Sinyakov S.D., Sorokin O.Yu., Gulyaev A.I., Zelenina I.V.</i>	

CHEMICAL TECHNOLOGY

(inorganic and organic substances.
Theoretical fundamentals)

Application of mechanochemical treatment of graphite in planetary ball mills for obtaining carbon composite pellets doped with silicon.....	38
<i>Chaika V.A., Savin V.V., Savina L.A., Osadchy A.V., Zherebtsov I.S., Medvedskaya P.N.</i>	
Resource stability of activated carbon from wood in supercapacitors with organic electrolyte	43
<i>Vervikishko D.E., Kochanova S.A., Dolzhenko A.V., Lipatova I.A., Shkolnikov E.I.</i>	
Formation of physical and mechanical characteristics of carbon-carbon materials in iso-static technology for producing carbon matrix.....	50
<i>Kolesnikov S.A., Maximova D.S.</i>	
Carbon content influence on physico-mechanical properties of tungsten-based composites with maraging-based binder	62
<i>Zharchenkova M.I., Perfilov S.A., Blank V.D.</i>	
Development and research of reinforced carbon material with ceramic protection from oxidation in air flows.....	67
<i>Kolesnikov S.A., Bubnenkov I.A., Koshelev Yu.I., Melamed A.L., Protsenko A.K., Korchinski N.A.</i>	
Electronic structure and conductivity of hydrocarbon films obtained in plasma discharges of tokamak T-10	81
<i>Sokolina G.A., Arkhipov I.I., Svechnikov N.Yu., Grashin S.A.</i>	

Mechanical and tribotechnical properties of multicomponent solid lubricant composites based on ultra high molecular weight polyethylene	88
<i>Panin S.V., Alexenko V.O., Kornienko L.A., Buslovich D.G., Valentyukevich N.N.</i>	
Investigation of process of electrochemical graphite delamination.....	96
<i>Bratkov I.V., Yudina T.F., Melnikov A.G., Bratkov A.V.</i>	

ECOLOGICAL PROBLEMS
OF CHEMISTRY AND CHEMICAL TECHNOLOGY

Modified carbon fiber. using them to remove metal and organic impurities from aquatic environments	103
<i>Valinurova E.R., Shaymukhametova G.F., Kozhanova A.A., Fokina E.O.</i>	
Perspective of use of sugar beet production waste - molasses in technology of rubber isolation from latex.....	109
<i>Nikulina N.S., Verezhnikov V.N., Nikulin S.S., Provotorova M.A., Pugacheva I.N.</i>	

ОСНОВНЫЕ ПРАВИЛА ОФОРМЛЕНИЯ СТАТЕЙ

В журнале "Известия высших учебных заведений" серии "Химия и химическая технология" печатаются работы сотрудников высших учебных заведений РФ и РАН, а также стран СНГ и других иностранных авторов.

Основные рубрики журнала:

1. Химия неорганическая, органическая, аналитическая, физическая, коллоидная, высокомолекулярных соединений.
2. Химическая технология неорганических и органических веществ, теоретические основы.
3. Экологические проблемы химии и химической технологии.
4. Обзорные статьи.
5. Научные и методические проблемы.
6. Письма в редакцию.
7. Персоналии.

Статьи, направляемые в журнал, должны удовлетворять следующим требованиям:

1. Работа должна отвечать профилю журнала, обладать несомненной новизной, относиться к вопросу проблемного значения, иметь прикладное значение и/или теоретическое обоснование. Вопрос об опубликовании статьи, ее отклонении решает редакционная коллегия журнала, и ее решение является окончательным.

2. Статьи должны представлять сжатое, четкое изложение полученных автором результатов, без повторения одних и тех же данных в тексте статьи, таблицах и рисунках.

3. Все представленные статьи должны быть подготовлены **14 кеглем шрифта "Times New Roman", интервал 1,5. Поля:** верхнее-2 см, левое-3 см, нижнее-2 см, правое-1,5 см. Объем статьи не должен превышать 12 страниц текста, включая список литературы, таблицы (**не более 4, ширина - 8,4 см**) и рисунки (**ширина - 8 см**), число которых - не более 4, включая рисунки, помеченные буквами, а, б и т.д. **Рисунки, таблицы**, а также подписи под рисунками, заголовки и примечания к таблицам **на русском и английском языках** должны размещаться **в тексте статьи**. В раздел "Обзорные статьи" принимается материал, объемом не более 30-и страниц. В разделе "Письма в редакцию" публикуются статьи, содержащие принципиально новые результаты заявочного характера. **В заголовок статьи и аннотацию не следует вводить формулы и сокращения**, даже общеупотребительные. Следует избегать употребления необщепринятых сокращений. При первом упоминании сокращенного термина обязательно приводится его расшифровка в полном виде. Рукописные вставки не допускаются.

4. **Структура статьи.** В верхнем правом углу необходимо проставить индекс по универсальной десятичной классификации (УДК). Статья должна начинаться с названия статьи, затем инициалы и фамилии автора (не более 6 чел.), расширенная аннотация полужирным курсивом, отражающая основное содержание статьи (**аннотация не должна полностью дублировать выводы статьи**), ключевые слова статьи. Далее указывается вся предыдущая информация (Название, ФИО авторов, расширенная аннотация, ключевые слова) на английском языке. **Аннотация не должна быть меньше 200 слов!** Затем следует текст статьи, в котором должны быть выделены следующие разделы: введение, методика эксперимента, результаты и их обсуждение, выводы. Заканчивается статья списком цитированной литературы в 2 вариантах: 1 вариант включает русские и английские источники в оригинальном написании, 2 вариант – все источники должны быть указаны на английском языке. Под списком литературы справа указываются слова: "Поступила в редакцию". Рукопись должна быть подписана всеми авторами с указанием даты отправки.

5. В редакцию представляются электронный носитель с материалами статьи и два экземпляра их распечатки. Содержание электронного носителя и распечатки должно быть идентичным. В случае обнаружения неидентичности между бумажным и электронным носителями верным считается электронная версия статьи. Электронный носитель должен быть вложен в отдельный конверт, на котором указываются авторы и название статьи.

К статье должны быть приложены:

1. Разрешение (направление) высшего учебного заведения или института Академии наук РФ на опубликование.
2. Документация, подтверждающая возможность открытого опубликования материала статьи.
3. Договор о передаче авторских прав.
4. Сведения об авторах (полностью Ф.И.О., ученая степень, звание, должность, название организации и подразделений, полный адрес организации с указанием индекса, телефон, e-mail) на русском и английском языках. Необходимо указать автора для переписки.

СТАТЬИ НА АНГЛИЙСКОМ ЯЗЫКЕ РАССМАТРИВАЮТСЯ ВНЕ ОЧЕРЕДИ

Оформление литературных ссылок

Все русскоязычные литературные источники должны быть указаны на русском и (ОТДЕЛЬНЫМ СПИСКОМ) на английском языках. Издания, которые не переводятся, необходимо указать транслитерацией в соответствии с общепринятыми международными правилами, в конце каждого такого источника должна стоять пометка (in Russian).

(см. <http://www.cas.org/expertise/cascontent/caplus/corejournals.html>).

ОБЯЗАТЕЛЬНО указание DOI для источников литературы

Для подтверждения актуальности исследований **ДОЛЖНЫ** использоваться литературные ссылки (не менее 20-30 источников) за последние 10-15 лет (более ранние ссылки не должны превышать 10%)

- Для журнальной статьи должны быть указаны фамилии и инициалы всех авторов, название статьи, *сокращенное название журнала*, год, номер тома, номер или выпуск, страницы и DOI: 10.6060/2012.01.01. Например: **Мартынов М.М.** Метод определения химического состава. *Изв. вузов. Химия и хим. технология*. 2010. Т. 53. Вып. 5. С. 123-125 DOI: 10.6060/2012.01.01. **Martynov M.M.** Method for determining of chemical composition. *Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol.* 2010. V. 53. N 5. P. 123-125 (in Russian). DOI: 10.6060/2012.01.01.
- Для книг должны быть указаны фамилии и инициалы всех авторов, название книги, место и наименование издательства, год издания, количество страниц. В английской транскрипции название книги переводится, все остальные выходные данные необходимо указывать транслитерацией. Например: **Мартынов М.М.** Рентгенография полимеров. Л.: Химия. 1972. 93 с. **Martynov M.M.** Radiography of polymers (*переводится*). L.: Khimiya. 1972. 93 p.
- Тезисы докладов и труды конференций: Например: **Мартынов М.М.** Название доклада. Тез. докл. VII Научн. конф. (полное название). М.: Изд-во. 2006. С. 259-262. **Мартынов М.М.** Название доклада. Сб. тр. Название конференции. Т. 5. М. 2000. С. 5-7.
- На диссертации и авторефераты ссылаться запрещается.

При оформлении иностранной литературы необходимо придерживаться тех же правил, что и для русскоязычных источников. Вместо символа «№» в английском языке ставится буква «N»

Например: **Martynov M.M.** Method for determining of chemical composition. *Heterocycles*. 2003. V. 7. N 11. P. 1603-1609. DOI: 10.6060/2012.01.01.

Авторы должны, по возможности, избегать ссылок на труднодоступные издания. **Не допускаются ссылки на неопубликованные работы.**

Авторам необходимо соблюдать следующие правила:

1. Статья должна быть подготовлена на компьютере в формате **MS Word for Windows**. Набор текста начинается с левого края, абзац - 15 мм.
2. **НЕ ДОПУСКАЕТСЯ:** применение стилей при формировании текста; вносить изменения в шаблон или создавать свой для формирования текста; разрядки слов; использование пробелов перед знаками (в том числе - внутри скобок) препинания, после них ставится один пробел; применение операции "Вставить конец страницы"; формирование рисунка средствами MS Word.
3. Слова внутри абзаца разделять одним пробелом; набирать текст без принудительных переносов. Просьба: избегать перегрузки статей большим количеством формул, рисунков, графиков; для набора символов в формулах редакторов MS Equation (MS Word) использовать установки (Стили/Размеры) только по умолчанию.
4. **Графические материалы выполняются черно-белыми!** Графики принимаются в редакторах **MS Excel, Origin**, структурные формулы в **ChemWind**. Другие форматы принимаются только с дистрибутивами редакторов. **Фотографии** принимаются в формате **jpg, tif, разрешением для черно-белых 300 dpi, серых 450 dpi**.

Рисунки и формулы по ширине **не должны превышать 8 см**, при этом их шрифт должен соответствовать **11 шрифту MS Word**. У рисунков не должно быть рамки и сетки. Обозначение переменных на осях (используются только символы и через запятую и пробел – размерность) следует размещать с внешней стороны рисунка (также как цифры), а не в поле рисунка, в круглых скобках необходимо указать размерность на английском языке. Например: ось следует обозначать **t, мин (min)** (а не Время, мин). Экспериментальные кривые должны быть пронумерованы (не буквами) *курсивным* шрифтом. Все пояснения необходимо дать только в подрисуночной подписи. Никакие легенды и комментарии в поле графика не допускаются. Рисунки должны быть выполнены с **толщиной линий не менее 0,75 пт**.

ОБЯЗАТЕЛЬНО: Если автор использует способ электронной подачи статьи на сайте журнала, то в редакцию необходимо представить **оригиналы документов и 1 экземпляр статьи в распечатанном виде** с пометкой «**Электронная подача**» в левом верхнем углу для предотвращения разногласий в написании математических и химических формул.

Статьи, подготовленные без соблюдения указанных требований и этики научных публикаций, редакцией не рассматриваются и не возвращаются

Информация об опубликованных номерах размещается на официальном сайте журнала:

<http://journals.isuct.ru/ctj/>

Редакционная коллегия и редакция журнала в своей деятельности руководствуются международными этическими правилами научных публикаций, включающими правила порядочности, конфиденциальности, надзора за публикациями, учет возможных конфликтов интересов и др., следуя рекомендациям Комитета по этике научных публикаций ([Committee on Publication Ethics](#))

MAIN REQUIREMENTS FOR MANUSCRIPT SUBMISSION

Journal "Izvestiya Vysshikh Uchebnykh Zavedeniy. Seriya "Khimiya I Khimicheskaya Tekhnologiya" publishes the studies of employees of Institutes and Universities of RF, RAS, and CIS and other foreign authors.

The main Journal headings:

1. Inorganic, organic, analytical, physical, and colloidal chemistry and chemistry of high-molecular compounds;
2. Chemical technology of inorganic and organic substances, theoretical foundations;
3. Ecological problems of chemistry and chemical technology;
4. Reviews;
5. Scientific and methodological problems;
6. Letters to editorial board;
7. Personals.

Manuscripts which are submitted to Journal must satisfy the following requirements:

1. The study has to correspond to Journal specialization, to have the certain novelty, to have problem meaning, to have applied value and theoretical foundation. Editorial board solves the question on publication or rejection of article. That decision is final one.

2. The articles have to present the condensed and clear description of results obtained without repetition the same data in the article text, Tables and Figures.

3. At the beginning of article (above a title) in the upper right corner it is necessary to print the index of universal decimal classification (UDC). The article must start with title of the article, then the initials and surnames of the author (not more than 6 persons). After that the organization name where study was carried out and E-mail is pointed out. Before main text the short annotation is printed with the bold italic. The annotation has to reflect the basic content of article. Under annotation it is necessary to write the article key words. The text should be included introduction, description of experimental methods, results and their discussion, and conclusions. The article is finished by the list of references. Under the list of references on the left the department title is written. On the right it is necessary to write "Received to editorial office". The manuscript should be signed by all authors.

4. All submitted papers should be printed with the 14 font of "Times New Roman". The line space is 1.5. Article volume cannot be more than 10 pages of text including references, tables (amount is not more than 4, 8.4 cm of width) and figures (8 cm of width). The amount of figures cannot be more than 4 including figures marked as a,b,c etc. Margins are the following: upper – 2 cm, left – 3 cm, lower – 2 cm, right – 1.5 cm. The volume of Reviews cannot be more than 30 pages. In Letters to editorial board the articles containing newest results are published. The article title and annotation cannot include formulae, abbreviations even in general use. It is necessary to avoid abbreviations which are not in general use. At the first use of abbreviation it is obligatory to decipher it in complete form. Handwritten inserts are not allowed. **The article abstract must not be less than 200 words.**

5. Authors send the electron carrier with the materials of paper and two printed copies. The content of electronic version and printed one should be identical. In a case of discrepancy of both versions the electron version of the article will not be considered. The electron version will be considered as the right in a case of slight discrepancy of both versions. The electron carrier should be inserted in a separate cover. Authors and article title are indicated on the cover.

To manuscript the following materials should be supplemented:

- Author's families, article title, annotation, figure captions, headlines, and notes for Tables have to be prepared using English and Russian languages! (It is necessary to prepare the separate file on electron carrier and printed copy!)
- Permission of organization for publishing
- Documents confirming the possibility of open publication of article materials
- Recommendation of appropriate department in a form of certified extract from the minutes of department
- Copyright agreement
- Data on authors (Surname, first name, patronymic, scientific degree, title, position, home address, home phone, office phone, E-mail).

Submission of references. It is necessary to submit two versions of references. One of them is Russian and another – English. In Russian version the English and Russian articles are written as is. For English version the Russian publications which are not translated are written with transliteration according to generally accepted international rules. In the end of every such publication it is necessary to write (in Russian)

(see <http://www.cas.org/expertise/cascontent/caplus/corejournals.html>)

References (no less than 20-30 sources) MUST be used for the last 10-15 years to confirm the relevance of the studies (earlier references should not exceed 10%)

• *For Journal paper* - surname, initials for all authors and article title should be pointed as well as abbreviated Journal name, year, volume number or issue, pages and DOI. For example, **Martynov V.V.** Radiography of polymers. *High Energy Chemistry*. 2010. V. 52. N 5. P. 123-125 (in Russian). DOI: 10.6060/2012.01.01. Instead of № symbol it is necessary to use symbol N for English version.

In some cases the Journal has English version. If you use this version, it is necessary to write the output data and Journal name as in English version. In this case (in Russian) is not written.

• *For books* it is necessary to write surname, initials for all authors, book title, place and publisher name, year, and amount of pages. For example, **Martynov M.M.** Radiography of polymers. L.: Khimiya. 1972. 93 p. (in Russian). (in Russian) is not written if the book was printed in foreign language (not Russian).

• *Theses of presentations and proceedings of Conference*. For example, Martynov M.M. Title of presentation. Theses of presentations of VII Scient. Conference (Full name). M.: Publisher. 2006. P. 259-262 (in Russian). **Martynov M.M.** Title of presentation. Proceedings of Name of Conference. V. 5. M. 2000. P. 5-7 (in Russian). (in Russian) is not written if the Theses or Proceedings were printed in foreign language (not Russian).

At submission of foreign literature, it is necessary to follow the rules as for Russian literature

Authors should be avoided the references on difficulty accessible publications something like extended abstracts of dissertations, Proceedings of local conferences etc. It is not allowed to use the references on unpublished works and on extended abstracts of dissertations and dissertations itself.

Authors should be used the following regulations:

1. The article has to be submitted applying MS Word for Windows. Text starts from left border. Indentation is 15 mm.
2. It is not allowed: style application at text forming; introducing the changes in template or creating the own template; word spacing; application of gaps in front of punctuation marks (including inside of brackets); after punctuation marks the one space is done; application of operation "Insert to the end of page"; making the figures by tools of MS Word.
3. The words inside paragraph necessary to separate by one space. The text should be written without forced hyphens. We ask: do not overload the article with the large amount of formulae, figures, and curves. Apply for formula making in MS Equation (MS Word) the sets (Styles/Sizes) on default only.
4. The graphic materials have to be made as black-and-white. Figures are accepted at applying of MS Excel, Origin only. For making of chemical formulae it is necessary to use ChemWind. Other systems are allowed together with author's distribution disk. Photos are accepted in tif format. Resolution for black and white photos is 300 dpi, for color one – 450 dpi. The width of figures and formulae cannot be more than 8 cm. Their font has to correspond to 10 font of MS Word. For figures the frames and nets are not allowed. Designation of axis variables (the symbols are used only, then comma, then 1 space, and dimension. For example, t, s) is placed at outer side of figure as well as the numbers. It is not allowed to make these designations into figure field. The experimental curves have to numbered with italic font. All explanations are given in figure capture only. No legends and comments are allowed in figure field. The figures have to make using line thickness of not less than 0.75.

The editorial office does not consider the articles submitted without observance of the requirements mentioned above. In this case the manuscripts are not returned.

The information on published issues is placed on Journal official site: <http://journals.isuct.ru/ctj/>

The Journal operates in accordance with the international publication ethics principles, including but not limited to privacy policy, vigilance over the publications, consideration of possible conflict of interests, etc. The editorial board follows the recommendations of the Committee on Publication Ethics