

**КОНФЕРЕНЦИЯ МОЛОДЫХ УЧЕНЫХ УРАЛЬСКОГО РЕГИОНА ПО ТЕМЕ:
«УЧАСТИЕ МОЛОДЫХ УЧЕНЫХ В ФУНДАМЕНТАЛЬНЫХ, ПОИСКОВЫХ
И ПРИКЛАДНЫХ ИССЛЕДОВАНИЯХ ПО СОЗДАНИЮ НОВЫХ УГЛЕРОДНЫХ
И НАНОУГЛЕРОДНЫХ МАТЕРИАЛОВ»**

Конференция молодых ученых Уральского региона на тему: «Участие молодых ученых в фундаментальных, поисковых и прикладных исследованиях по созданию новых углеродных и нанокристаллических углеродных материалов» была организована Общероссийской общественной организацией специалистов в области углерода и углеродных материалов «Углеродное общество» (УГО), Научным центром порошкового материаловедения Пермского государственного технологического университета, Федеральным государственным бюджетным научным учреждением «Технологический институт сверхтвердых и новых углеродных материалов» (ФГБНУ ТИСНУМ) и ОАО «НИИГрафит» и проведена в соответствии с программой конференции в г. Пермь 6-7 октября 2011 г.

В работе конференции приняли участие 34 представителя Уральского, Сибирского и Московского регионов России.

На конференции 23 доклада сделаны молодыми учеными, 3 пленарных доклада – ведущими специалистами «Углеродного общества», а также были выступления, посвященные проблемам производства на заводе «СИЛУР».

Проведенная конференция показала высокую заинтересованность молодых ученых в обмене мнениями с коллегами и с ведущими специалистами.

По ходу проведения конференции внимательно рассматривались вопросы, замечания и предложения выступавших. В Решении Конференции были отмечены доклады молодых ученых «Новые направления в технологии изготовления герметичных изделий из КМ» (Бутузов С.Е.), «Поиск подходов к синтезу волокнистого депозита на основе углеродных нанотрубок методом газозольного осаждения» (Хасков М.А.), «Технологические характеристики углеродных порошков на основе углеродных нанотрубок и связующих различной природы» (Данилов Е.А.), «Наноструктурирование поверхности углеродных волокон для создания композиционных материалов с улучшенными сдвиговыми характеристиками» (Толбин А.Ю.).

В ходе работы конференции были отобраны статьи для публикации, которые предлагаются вашему вниманию на страницах этого выпуска журнала.

*Президент Общероссийской общественной
организацией специалистов в области углерода
и углеродных материалов «Углеродное общество»*

В.Д. Бланк

УДК 538.975

А.Г. Квашнин, П.Б. Сорокин

ИССЛЕДОВАНИЕ ОСОБЕННОСТЕЙ ФАЗОВЫХ ПЕРЕХОДОВ В СВЕРХТОНКИХ АЛМАЗАХ

(Технологический институт сверхтвердых и новых углеродных материалов)
e-mail: agkvashnin@gmail.com, pbsorokin@gmail.com

Исследована атомная структура и физические свойства алмазных пленок нанометровой толщины с поверхностью (111). С использованием метода теории функционала электронной плотности исследована стабильность пленок с чистой поверхностью и с поверхностью, пассивированной атомами водорода. Изучен процесс фазового превращения «многослойный графен – алмазная пленка». Рассчитано давление фазового перехода в зависимости от толщины структуры. Полученные результаты находятся в хорошем соответствии с экспериментальными данными.

Ключевые слова: DFT, графен, алмаз, фазовые переходы

Двумерный материал графен привлек к себе внимание задолго до его экспериментального получения: первое теоретическое изучение графена было датировано 1946 годом, когда впервые была изучена его зонная структура [1]. Успешные эксперименты по получению графена, проведенные в 2004 г. [2], дали начало комплексному исследованию этого материала. Баллистическая проводимость, псевдохиральная дираковская природа носителей заряда, аномальный эффект Холла [3] позволили графену стать одним из самых перспективных материалов для применения в нанотехнологии.

Частичное гидрирование графена увеличило количество возможных применений его в нанoeлектронике. Регулярная адсорбция водорода изменяет электронную структуру графена, открывая запрещенную зону, зависящую от расстояния между гидрированными участками на графене [4-8]. Полное гидрирование графена меняет природу электронных состояний из-за изменения sp^2 гибридизации орбиталей атома С на sp^3 и открывает диэлектрическую запрещенную зону в полученном материале, который был назван графаном [9,10]. Вскоре теоретическое предсказание было подтверждено в эксперименте [11].

Графан можно назвать первым представителем семейства сверхтонких алмазных пленок (алмазов) с sp^3 -связями, состоящих из конечного количества $\langle 111 \rangle$ - ориентированных углеродных

слоев, проявляющих уникальные физические свойства. Изначально структура алмаза была предложена Л.А. Чернозатонским и др. в 2009 г. [12].

Последовательное изучение графена, графана и предложенных алмазов может быть рассмотрено как подход «снизу-вверх», в котором конечный материал (алмаз) собирается из более мелких элементов (графенов). Такой подход противоположен стандартному подходу «сверху-вниз» применяемому в настоящее время. Основной целью данной работы является изучение энергетической стабильности и фазовых переходов из многослойного графена в алмаз.

Атомная структура алмазов, представляющая собой ковалентно-связанную стопку графеновых слоев с различным их количеством, изображена на рис. 1. Изменение типа упаковки приводит к возможности получения различных поли типов алмазовых структур. Таким образом, алмазы могут быть классифицированы как $D(ijk...l)$, где индексы i, j, k, l обозначают тип смещения атомных плоскостей. Каждый из этих индексов может быть равен А, В или С. Например, двух- и трехслойные алмазы с алмазными типами упаковки (ABCABC...) обозначаются как D(AB) и D(ABC), соответственно. Двух- и трехслойные алмазы с лонсдейлитовой упаковкой типа (AAA...) обозначаются как D(AA) и D(AAA) соответственно.

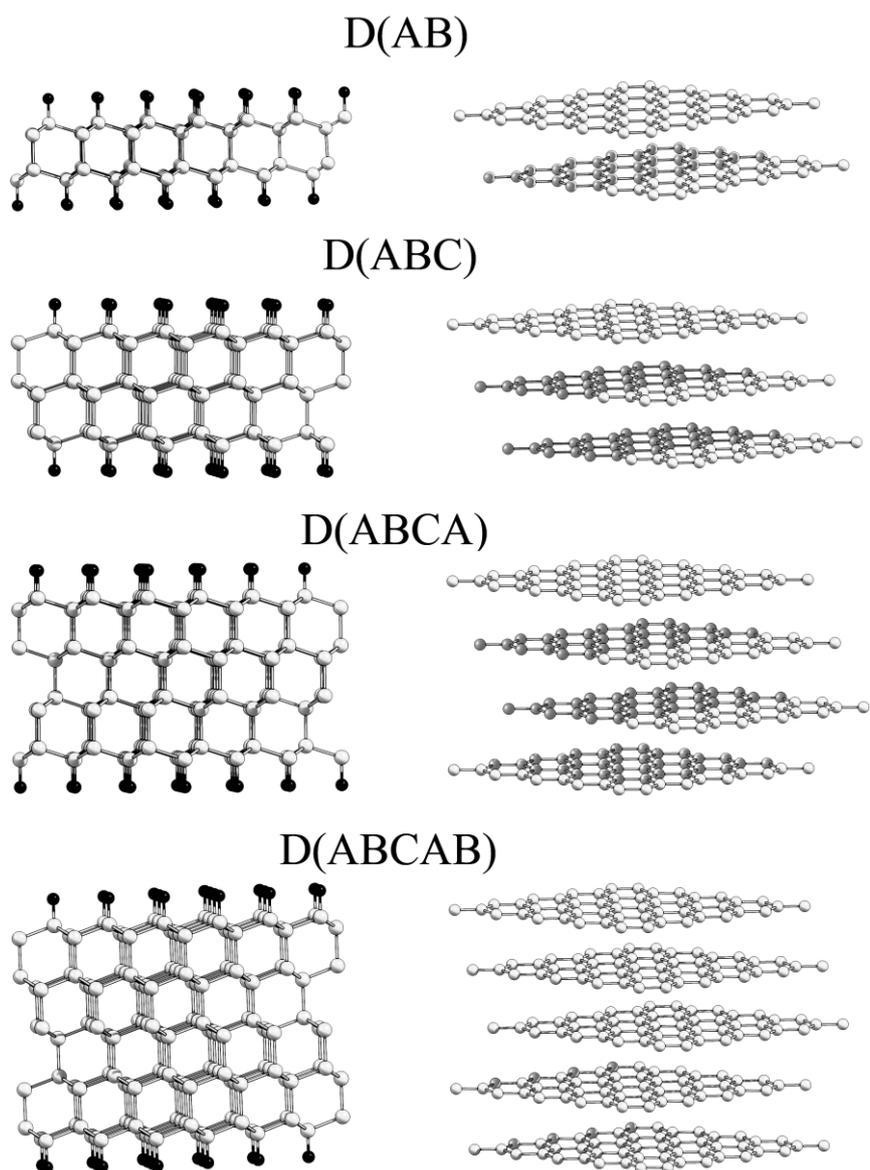


Рис. 1. Атомная структура диаманов с гидрированной поверхностью с различным количеством слоев, и соответствующие им атомные структуры многослойных графенов. D(AB), D(ABC), D(ABCA), D(ABCAB) – двух, трех, четырех и пятислойные диаманты с упаковкой типа ABC

Fig. 1. Atomic structure of diamanes with hydrogenated surface with different number of layers and corresponding to them atomic structures of multilayer graphenes. D(AB), D(ABC), D(ABCA), D(ABCAB) – two, three, four and five layer diamanes with ABC packing

С помощью первопринципных методов теории функционала электронной плотности была исследована стабильность диаманов с гидрированной и чистой поверхностями. Расчеты были проведены с помощью программного пакета Quantum ESPRESSO¹³ в приближении локальной электронной плотности с использованием ультрамягкого псевдопотенциала Вандербиля [14]. Были исследованы диаманты как с чистой поверхностью, так и с поверхностью, пассивированной атомами водорода. Найдено, что в стабильности сверхтонких алмазных пленок определяющую роль играют поверхностные эффекты. Так, отсутствие пассивирующего слоя в диамантах D(AB),

D(ABC), D(ABCA) приводит к расслоению структур и трансформации их в многослойный графен. Данный результат связан с эффектом графитизации, обусловленной, в свою очередь, энергетической выгодностью графита по сравнению с алмазом. Так, было получено, что в углеродных алмазных нанокластерах поверхность (111) трансформируется в графеноподобную структуру [15]. С другой стороны, многослойный графен с адсорбированными атомами водорода на поверхности может безбарьерно переходить в сверхтонкую алмазную пленку, что объясняется повышением химической активности атомов углерода поверхности из-за изменения их гибридизации с sp^2 на sp^3 .

Атом углерода поверхности, стремясь компенсировать появившуюся σ -связь, стремится соединиться с внутренними слоями графена, трансформируя всю структуру в алмазную пленку. На рис. 2 приведены зависимости энергии всех изученных в работе алмазов от размера структуры. При увеличении числа слоев энергия алмазов для обоих типов стремится к значению для кристалла алмаза. Видно, что энергии алмазных пленок с чистой поверхностью выше, чем у соответствующих им графеновых структур, однако пассивация поверхности обращает ситуацию – в этом случае графен с адсорбированными атомами водорода на поверхности становится менее энергетически выгодным, чем алмазные пленки. Таким образом, можно говорить о возможности получения алмазных пленок путем химической адсорбции атомов водорода на поверхности графена, что будет стимулировать эту трансформацию. Мы назвали этот эффект «химически индуцированным фазовым переходом».

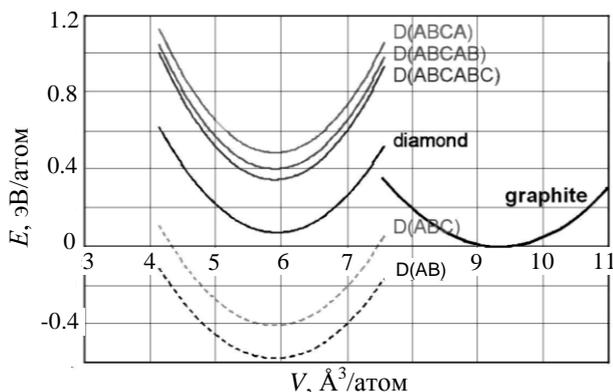


Рис. 2. Зависимость энергии напряжения алмазов от объема элементарной ячейки. Энергии графеновых структур, соответствующие каждой алмазной пленке, взяты за ноль. Кривые для алмазов с пассивированной поверхностью изображены штриховыми линиями

Fig. 2. The dependence of strain energy of diamanes upon the unit cell volume. The energy of graphene structures corresponding to each diamond film was taken as zero. The curves for the passivated diamanes are shown by dashed lines

Из зависимостей энергии пленок от объема были получены значения давлений фазового перехода алмаз-многослойный графен (рис. 3). Из рисунка видно, что давление фазового перехода нелинейно уменьшается с ~ 20 ГПа для алмазов с чистой поверхностью и стремится к значению давления фазового перехода графит-алмаз (4 ГПа). Следует отметить, что величина давления фазового перехода для гидрированных алмазов отрицательная, что напрямую связано с тем, что данные структуры являются энергетически более выгодными, чем графен, и превращение происходит безбарьерно.

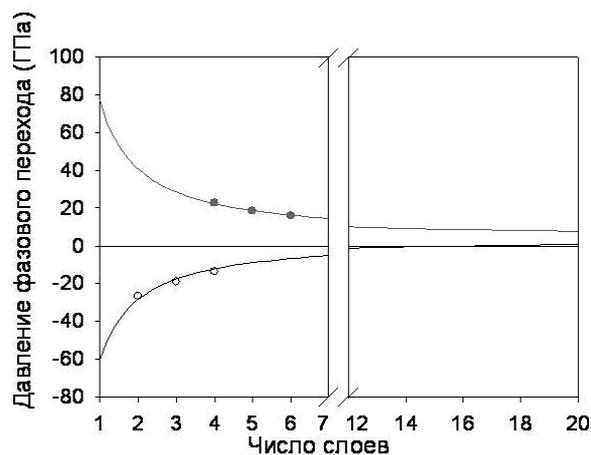


Рис. 3. Зависимость давления фазового перехода от числа слоев в алмазе

Fig. 3. The dependence of phase transition pressure upon the number of layers in diamane

Аппроксимируя полученную зависимость уравнением типа

$$P = \frac{a}{N} + P_{bulk},$$

где a – константа, N – количество слоев, P_{bulk} – давление фазового перехода графит – алмаз, можно рассчитать критическое количество слоев, при котором многослойный графен с пассивированной поверхностью будет переходить в алмаз безбарьерно, только посредством химической адсорбции атомов водорода. Получено, что такой фазовый переход может быть осуществлен для алмазов с количеством слоев ~ 15 .

Работа проводилась при финансовой поддержке Министерства образования и науки Российской Федерации ГК № 16.552.11.7014. АГК благодарит за финансовую поддержку Фонд некоммерческих программ «Династия».

ЛИТЕРАТУРА

- Wallace P.R. // Phys. Rev. B. 1946. V. 71. P. 622-634.
- Novoselov K.S., Jiang D., Schedin F., Booth T.J., Khotkevich V.V., Morozov S.V., Geim A.K. // Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.A. 2005. V. 102. P. 10451-10453.
- Neto A.H.C., Guinea F., Peres N.M.R., Novoselov K.S., Geim A.K. // Rev. Mod. Phys. 2009. V. 81. P. 109.
- Duplock E.J., Scheffler M., Lindan P.J.D. // Phys. Rev. Lett. 2004. V. 92. P. 225502.
- Chernozatonskiy L.A., Sorokin P.B. // J. Phys. Chem. C. 2010. V. 114. P. 3225.
- Chernozatonskiy L.A., Sorokin P.B., Brüning J.W. // Appl. Phys. Lett. 2007. N 91. P. 183103.
- Singh A.K., Yakobson B.I. // Nano Lett. 2009. V. 9. P. 1540-1543.
- Balog R., Jørgensen B., Nilsson L., Andersen M., Rients E., Bianchi M., Fanetti M., Lægsgaard E., Baraldi A., Lizzit S., Slijivancanin Z., Besenbacher F., Hammer B., Pedersen T.G., Hornekær P.H. // Nat. Mater. 2010. V. 9. P. 315-319.
- Sluiter M.H.F., Kawazoe Y. // Phys. Rev. B. 2003. V. 68. P. 085410.

10. Sofo J.O., Chaudhari A.S., Barber G.D. // Phys. Rev. B. 2007. V. 75. P. 153401.
11. Elias D.C., Nair R.R., Mohiuddin T.M.G., Morozov S.V., Blake P., Halsall M.P., Ferrari A.C., Boukhalov D.W., Katsnelson M.I., Geim A.K. // Science. 2009. V. 323. P. 610.
12. Chernozatonskiy L.A., Sorokin P.B., Kvashnin A.G., Kvashnin D.G. // JETP Lett. 2009. V. 90. P. 134–138.
13. Giannozzi P., Baroni S., Bonini N., Calandra M., Car R., Cavazzoni C., Ceresoli D., Chiarotti G.L., Cococcioni M., Dabo I., Corso A.D., de Gironcoli S., Fabris S., Fratessi G., Gebauer R., Gerstmann U., Gougoussis C., Kokalj A., Lazzeri M., Martin-Samos L., Marzari N., Mauri F., Mazzarello R., Paolini S., Pasquarello A., Paulatto L., Sbraccia C., Scandolo S., Sclauzero G., Seitsonen A.P., Smogunov A., Umari P., Wentzcovitch R.M. // J. Phys.: Condens. Matter. 2009. V. 21. P. 395502.
14. Vanderbilt D. // Phys. Rev. B. 1990. V. 41. P. 7892-7895.
15. Kuznetsov V.L., Butenko Y.V. // Synthesis, Properties and Applications of Ultrananocrystalline Diamond. 2005. V. 192. P. 199-216.

УДК 661.666

А.Г. Докучаев*, В.М. Бушуев*, А.Г. Щурик*, Ю.В. Соколкин**

О ВЛИЯНИИ ПИРОУГЛЕРОДНОГО ПОКРЫТИЯ ТОНКОСТЕННЫХ УГЛЕРОД-УГЛЕРОДНЫХ КОМПОЗИЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ НА СТЕПЕНЬ ИХ СИЛИЦИРОВАНИЯ

(*ОАО «УНИИКМ»,

**Пермский государственный технический университет)

e-mail: uniikm@yandex.ru, mkmk@pstu.ru

Описаны результаты исследований парофазного силицирования тонких пластин УУКМ структуры 2D+1, имеющих пироуглеродное покрытие разной толщины. Рост плотности УУКМ и толщины пироуглеродного покрытия на них ведут к снижению содержания кремния в УККМ. Максимальное содержание кремния в УККМ не превышает 13 масс. %, если толщина покрытия и плотность УУКМ составляют, соответственно, более 20 мкм и выше 1,53 г/см³. Близкие значения предела прочности при растяжении и изгибе образцов исходного УУКМ и полученного УККМ свидетельствуют о сохранности после силицирования углеродных волокон каркаса.

Ключевые слова: углерод-углеродный композиционный материал, пироуглерод, силицирование, углерод-карбидокремниевый материал, прочность

ВВЕДЕНИЕ

При изготовлении продукции из углерод-карбидокремниевых материалов (УККМ) используют нередко заготовки из углерод-углеродных композитов (УУКМ), подвергая их парофазному силицированию. Здесь приведены результаты силицирования УУКМ с матрицей из кокса, связующего и пироуглерода газофазного изотермического осаждения.

Пироуглерод обладает наибольшей химической стойкостью к кремнию среди других разновидностей углерода (С) [1]. В этой работе была изучена степень силицирования и сделана опытная оценка свойств тонких пластин из УУКМ и УККМ, имеющих пироуглеродные покрытия разной толщины и близкие значения плотности.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Пластины из УУКМ, использованные в работе, состояли из армирующего тканопрошивного каркаса из углеродных волокон на основе полиакрилонитрила и матрицы из кокса, фенолформальдегидного связующего и пиролитического углерода. Пластины из УУКМ с плотностью в пределах 1,33÷1,60 г/см³ обычно имеют на поверхности слой пироуглерода толщиной от 10 до 30 мкм.

Две пластины из УУКМ размерами 690×220×3 мм стали объектами изучения. Одна с плотностью 1,54 г/см³ (№ 72) после определения толщины пироуглеродного покрытия на шлифах методом оптической микроскопии была разрезана на три равные части. Две из них были затем до-

полнительно покрыты пироуглеродом так, чтобы в объеме материала частей осаждение пироуглерода было минимальным. Одну часть пироуплотняли 45 ч, другую – 90 ч при 1000°C.

Другая пластина (№ 85) с плотностью 1,53 г/см³ после определения толщины пироуглеродного покрытия и разрезки на три равные части также была подвергнута на двух частях дополнительному осаждению пироуглерода, чтобы уточнить затем характер силицирования УУКМ с повышенной плотностью и низкой пористостью. Одна из ее частей уплотнялась пироуглеродом 135 ч, другая – 180 ч.

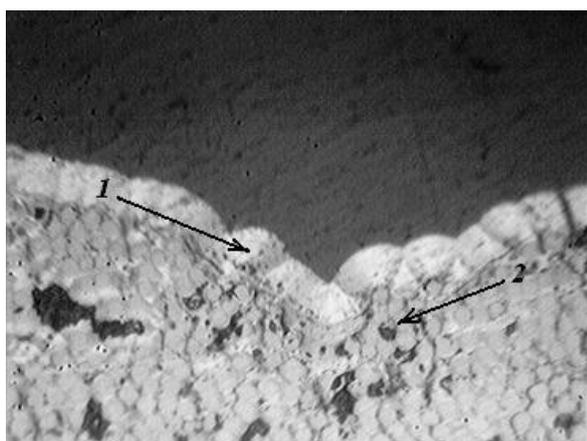


Рис. 1. Микроструктура края образца (x1000) УУКМ-пластины 72-2-3-1 (контрольного): 1 – пироуглеродный слой толщиной 12÷32 мкм на поверхности образца; 2 – углеродные волокна

Fig. 1. Microstructure (x1000) of sample border of C/C CM plate 72-2-3-1 (reference): 1 – pyrocarbon layer of thickness from $1.2 \cdot 10^{-2}$ to $3.2 \cdot 10^{-2}$ mm on sample surface; 2 – carbon fibers

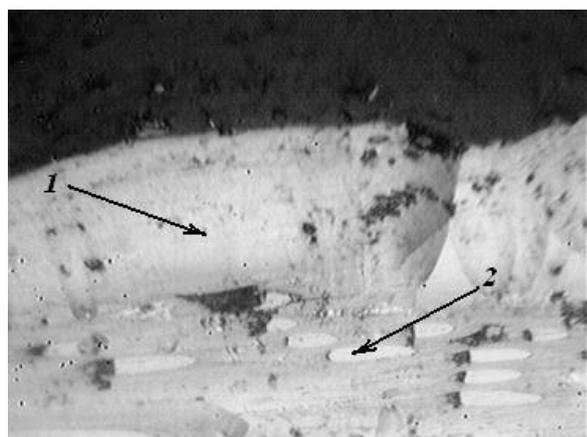


Рис. 2. Микроструктура края образца (x1000) УУКМ-пластины 72-2-1-1 (контрольного): 1 – пироуглеродный слой толщиной 30÷64 мкм на поверхности образца; 2 – углеродные волокна

Fig. 2. Microstructure (x1000) of sample border of C/C CM plate 72-2-1-1 (reference): 1 – pyrocarbon layer of thickness from $3 \cdot 10^{-2}$ to $6.4 \cdot 10^{-2}$ mm on sample surface; 2 – carbon fibers

Толщина пироуглеродного покрытия на исходных пластинах УУКМ, использованных в

работе, находилась в пределах от 8 до 32 мкм (рис. 1). После дополнительного осаждения пироуглерода на части одной пластины (№ 72) в течение 45 ч она возросла до 16÷48 мкм, а после 90 ч – до 30÷64 мкм (рис. 2).

Затем все подготовленные части пластин (включая контрольные части УУКМ №№ 72 и 85 в исходном состоянии) были подвергнуты парофазному силицированию. Две реализованные циклограммы термообработки при силицировании отличались следующим. В одном случае осуществлялся ступенчатый подъем температуры до ~1580°C и ~1780°C с изотермическими выдержками. В другом – реализовали два цикла нагрева до указанных температур с последующим охлаждением. Суммарная высокотемпературная выдержка составляла 2 ч.

Плотность (γ) и пористость открытая (P_o) изучаемых материалов были определены методом гидростатического взвешивания, содержание кремния – по изменению массы частей пластин и по изменению их плотности. Изменение прочностных свойств материала образцов при испытании их на растяжение, изгиб и сжатие было проведено по стандартным методикам.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Характеристики всех частей пластин: контрольных, дополнительно подвергнутых осаждению пироуглерода, а затем подвергнутых силицированию, приведены в табл. 1. Особенности структуры и технологии получения изученных пластин УУКМ обусловили при достигнутом уровне плотности их материала пониженное содержание пироуглерода внутри пластин в сравнении с поверхностными слоями.

Последующее силицирование этих пластин УУКМ завершилось также пониженным содержанием кремния внутри пластин.

После силицирования контрольных пластин УУКМ зарегистрированы близкие значения содержания в них кремния, проникающего в материал, как по доступным порам, так и по дополнительно вскрытым в ходе силицирования. В опытах силицирования, где был удален пироуглерод механическим способом с одной поверхности пластины, что обусловило дополнительное вскрытие пор, доступных для проникновения кремния при силицировании, найдено повышенное содержание кремния.

В пластинах УУКМ с увеличенной толщиной пироуглеродного покрытия вскрытие закрытых пор материала пластин затруднено при силицировании. В итоге это ведет к уменьшению потока паров кремния (или конденсата паров кремния) в поры материала.

Таблица 1

Свойства материала пластин УУКМ и УККМ
Table 1. Material properties of C/C CM and C/C-SiC
CM plates

№ части пластины	УУКМ		УККМ	
	γ , г/см ³	S _{пу} , мкм	γ , г/см ³	Si, % масс.
72-2-1-1	1,55 ³⁾	30-64	1,67 ⁷⁾	7,2
72-2-2-1	1,53 ²⁾	16-48	1,72 ⁷⁾	11,0
72-2-3-1	1,54 ¹⁾	12-32	1,72 ⁷⁾	11,7
72-2-1-2	1,55 ³⁾	30-64	1,70 ⁸⁾	8,8
72-2-2-2	1,53 ²⁾	16-48	1,72 ⁸⁾	11,0
72-2-3-2	1,54 ¹⁾	12-32	1,70 ⁸⁾	9,4
85-1-1-1	1,60 ⁵⁾	26-45	1,65 ⁷⁾	3,0
85-2-1-1	1,59 ⁴⁾	13-39	1,69 ⁷⁾	5,9
85-3-3-1	1,54 ¹⁾	6-36 ⁶⁾	1,70 ⁷⁾	10,5
85-3-3-2	1,54 ¹⁾	6-36	1,70 ⁷⁾	10,5
85-2-1-2	1,57 ⁴⁾	13-39	1,70 ⁸⁾	7,6
85-2-1-3	1,57 ⁴⁾	13-39	1,71 ⁸⁾	8,2
85-3-3-3	1,54 ¹⁾	6-36 ⁶⁾	1,80 ⁸⁾	13,0
85-3-3-4	1,53 ¹⁾	6-36	1,70 ⁸⁾	11,5

Примечание: ¹⁾Исходное состояние УУКМ. Время дополнительного уплотнения пироуглеродом: ²⁾45 ч, ³⁾90 ч, ⁴⁾135 ч, ⁵⁾180 ч. ⁶⁾Пироуглеродное покрытие механически удалено с одной грани пластины. Циклограммы силицирования: ⁷⁾ступенчатый нагрев и изотермические выдержки; ⁸⁾циклический нагрев с изотермическими выдержками и охлаждением

Note: ¹⁾C/C CM initial state. The time of additional compaction with pyrocarbon: ²⁾45 h, ³⁾90 h, ⁴⁾135 h, ⁵⁾180 h. ⁶⁾Pyrocarbon coating was removed from the one plate border. LSI diagram: ⁷⁾stepwise heating and isothermal expositions; ⁸⁾cyclic heating with the isothermal expositions and cooling

На поверхности силицированных пластин, имевших пироуглеродное покрытие толщиной более 30 мкм, имеются слои покрытий. Это карбид кремния (иногда со слоем свободного кремния сверху), а под ним сохранившийся слой пироуглерода, не вступившего в реакцию карбидообразования (рис. 3, 4). Наличие пироуглеродного слоя под внешним слоем покрытия из карбида кремния и свободного кремния является одним из свидетельств отсутствия карбидизации углеродных волокон, лежащих в поверхностных слоях пластин УККМ.

Анализ результатов силицирования пластин УУКМ с близкими значениями плотности в зависимости от толщины поверхностных слоев пироуглерода на пластинах (табл. 1) свидетельствует о практически линейном характере снижения количества осажденного кремния с ростом толщины пироуглеродного покрытия.

Это, по-видимому, непосредственно связано со снижением количества и размера транспортных пор в УУКМ с более толстым поверхностным слоем пироуглерода. Тем самым при силицировании доступ кремния к углероду матрицы в

объеме материала затрудняется, а реакция его с поверхностным пироуглеродом хотя и происходит, но с меньшей скоростью, чем с коксом.

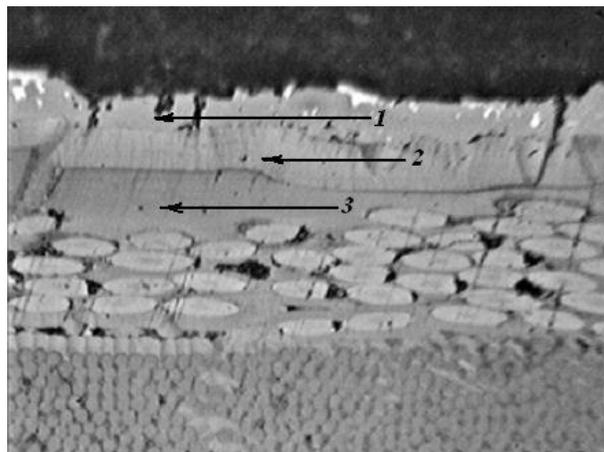


Рис. 3. Микроструктура края образца (x625) УККМ-пластины 72-2-3-1: 1 – покрытие толщиной $6 \div 28$ мкм из карбида кремния и свободного кремния; 2 – пироуглеродный слой толщиной $9 \div 25$ мкм; 3 – кокс

Fig. 3. Microstructure (x625) of sample border of C/C-SiC CM plate 72-2-3-1: 1 – SiC and Si coating of thickness from $6 \cdot 10^{-3}$ to $2.8 \cdot 10^{-2}$ mm; 2 – pyrocarbon layer of thickness from $9 \cdot 10^{-3}$ to $2.5 \cdot 10^{-2}$ mm; 3 – coke

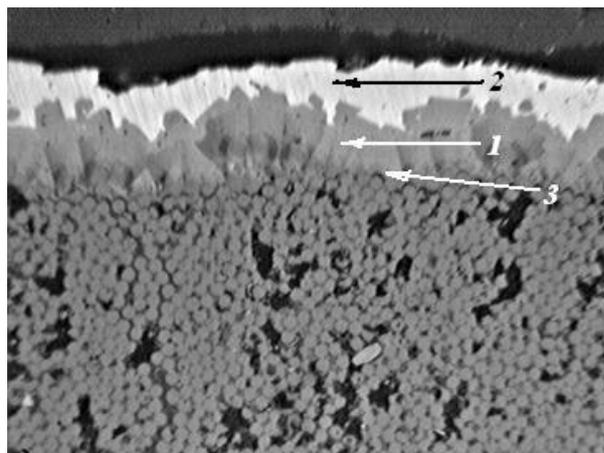


Рис. 4. Микроструктура края образца (x625) УККМ-пластины 72-2-1-2: 1 – на поверхности покрытие из карбида кремния толщиной $16 \div 45$ мкм; 2 – слой свободного кремния; 3 – фрагменты пироуглеродного слоя толщиной $3 \div 16$ мкм

Fig. 4. Microstructure (x625) of sample border of C/C-SiC CM plate 72-2-1-2: 1 – SiC surface coating of thickness from $1.6 \cdot 10^{-2}$ to $4.5 \cdot 10^{-2}$ mm; 2 – Si layer; 3 – fragments of pyrocarbon layer of thickness from $3 \cdot 10^{-3}$ to $1.6 \cdot 10^{-2}$ mm

Называя процесс силицирования парофазным мы, в отличие от представлений, изложенных в работе [2], при анализе результатов, полученных нами, рассматриваем его как паро-жидкофазный. В соответствии с нашими представлениями, массоперенос кремния в поры УУКМ осуществляется путем капиллярной конденсации и/или пропитки конденсатом паров кремния [3].

При силицировании в материале увеличивается содержание комбинированной матрицы

C-SiC-Si. Следствием этого может явиться увеличение его прочностных характеристик, если не происходит карбидизации углеродных волокон.

При силицировании пластин с близкими по величине значениями толщин пироуглеродного покрытия более высокую степень силицирования в отдельных опытах обеспечил режим с циклическим вариантом изменения температуры в реакционной зоне в ходе силицирования. В таком режиме осаждается слой покрытия SiC-Si большей толщины, чем при ступенчатом режиме нагрева при силицировании. Вместе с тем, если такое силицирование сопровождается блокированием устьев поверхностных пор в толстом пироуглеродном покрытии на стадии охлаждения с 1600°C, то содержание кремния в объеме силицируемой пластины оказывается низким. Поэтому в пределах погрешностей опытов не выявлено однозначных отличий в степени силицирования УУКМ с использованием ступенчатого и циклического вариантов изменения температуры в реакционной зоне в ходе силицирования.

Таблица 2

Прочностные свойства материала пластин УККМ и УУКМ

Table 2. Strength properties of C/C CM and C/C-SiC CM plates

№ части пластины	$\sigma_p, \text{о/у}$	$\sigma_{\text{н}}, \text{о/у}$	$\sigma_c, \text{о/у}$
Образцы из пластин УККМ			
72-2-1-1 ¹⁾	210/–	–	–
72-2-2-1	257/–	–	–
72-2-3-1 ²⁾	206/–	–	–
72-2-1-2 ³⁾	214/–	–	–
72-2-2-2 ⁴⁾	220/–	–	–
72-2-3-2	212/–	–	–
85-1-1-1	–/112	144/124	–/51,2
85-2-1-1	–/87,9	158/120	–/52,1
85-3-3-1	–/87,7	132/122	–/54,7
85-3-3-2	–/98,3	147/126	–/56,6
85-2-1-2	–/109	–/121	–/51,3
85-2-1-3	–/97,8	–/119	–/52,7
85-3-3-3	–/92,2	–/127	–/51,7
85-3-3-4	–/104	156/126	–/61,1
Образцы из пластин УУКМ			
20-2	–/112	144/137	–
85-1-1	255/123	148/111	–
85-1-2	203/113	135/108	–
85-2-1	230/92,3	145/105	–
85-2-2	212/90,8	134/111	–

Примечание: Толщины слоев SiC-Si/оставшегося пироуглерода, мкм: ¹⁾3÷32/16÷35; ²⁾6÷28/9÷25; ³⁾16÷45/3÷16; ⁴⁾1÷10/3÷12

Note: Remaining SiC-Si/pyrocarbon coating thickness, μm : ¹⁾3÷32/16÷35; ²⁾6÷28/9÷25; ³⁾16÷45/3÷16; ⁴⁾1÷10/3÷12

Анализ результатов измерений характеристик УККМ, полученных в разных вариантах силицирования пластин, взятых из двух исходных пластин УУКМ, показывает следующее. Общее содержание кремния в пластинах УККМ в количестве не менее 13% масс. может быть получено, если плотность исходной пластины УУКМ не превышает 1,53 г/см³ при толщине пироуглеродного покрытия порядка 20 мкм. Увеличение толщины пироуглеродного покрытия и плотности исходного УУКМ выше названных значений ведут к линейному снижению степени силицирования тонкостенных пластин УУКМ.

В табл. 2 приведены измеренные на образцах УККМ и УУКМ прочностные показатели при испытаниях на растяжение, изгиб и сжатие. Повышенная плотность пластин УУКМ и большая толщина пироуглеродных покрытий (рис. 1 и 2) обуславливают защищенность армирующих углеродных волокон от карбидизации при силицировании. Это подтверждается достаточно высокими значениями прочности образцов УККМ при растяжении и изгибе. Об этом же свидетельствуют и близкие значения прочности при растяжении и изгибе образцов УККМ и предшествующих им образцов УУКМ (табл. 2).

Характерно, что прочность при изгибе и растяжении на образцах уточного (γ) направления вырезки в пределах погрешности измерений меняется незначительно с ростом плотности. По результатам испытаний образцов материала тех же пластин, вырезанных в направлении нитей основы (σ) ткани, установлена определенная зависимость прочности при растяжении и изгибе от плотности (как и после испытаний предшествующих им образцов из пластины УУКМ – рис. 5). Аналогичная зависимость выявлена и при испытании УККМ при сжатии (рис. 5).

Изменение толщины пироуглеродного покрытия на пластинах УУКМ не сказывается на результатах прочностных испытаний ввиду пренебрежимо малой доли его возможного влияния.

Незначительное изменение прочности при разной плотности УККМ может быть обусловлено воздействием двух факторов. Если при силицировании утрачивается часть армирующих углеродных волокон с образованием карбида кремния, то прочность композита снизится. А растущая с добавкой кремния плотность композита может привести к увеличению прочности.

При этом отмеченный рост прочности при растяжении, изгибе и сжатии с ростом плотности, зафиксированный при испытаниях, свидетельствует о сохранности большей части армирующих волокон композита в процессе роста его плотно-

сти при силицировании. По данным рис. 5 видна утрата части армирующих волокон в УУКМ. Об этом свидетельствует, прежде всего, близость величин измеренных значений прочности УУКМ и УУКМ, а также уменьшенный угол наклона прямых, усредняющих прочность при растяжении и изгибе в сравнении с их значениями для УУКМ.

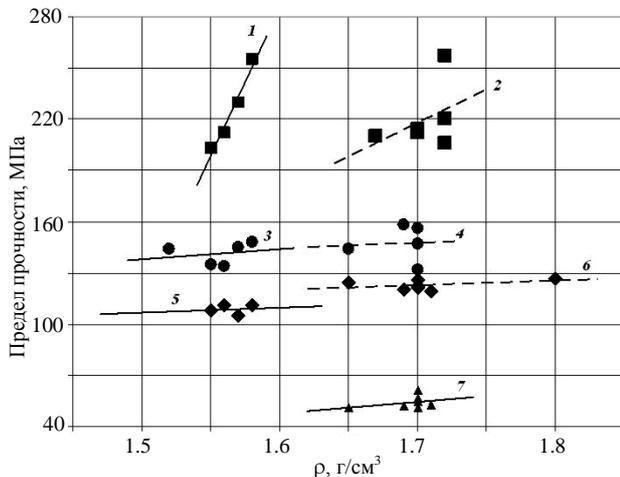


Рис. 5. Зависимость прочности (МПа) композита от плотности (г/см^3): 1 – σ_p УУКМ по основе; 2 – σ_p УУКМ по основе; 3 – $\sigma_{изг}$ УУКМ по основе; 4 – $\sigma_{изг}$ УУКМ по основе; 5 – $\sigma_{изг}$ УУКМ по утку; 6 – $\sigma_{изг}$ УУКМ по утку; 7 – $\sigma_{сж}$ УУКМ по утку

ВЫВОДЫ

Основная часть кремния, осажденного при силицировании тонких пластин УУКМ с разной толщиной пироуглеродного покрытия, находится в приповерхностных слоях материала.

Количество осажденного в УУКМ кремния практически линейно падает с ростом толщины пироуглеродного покрытия на УУКМ, имеющих близкие значения плотности. Такое же снижение количества осажденного в УУКМ кремния наблюдается и при увеличении плотности УУКМ.

При плотности УУКМ выше $1,53 \text{ г/см}^3$ и толщине пироуглеродного покрытия на них более 20 мкм максимальное содержание кремния в УУКМ не превышает 13% масс.

Не выявлено однозначных отличий в степени силицирования УУКМ при ступенчатом и циклическом вариантах термообработки при силицировании.

О сохранности большей части армирующих углеродных волокон при силицировании свидетельствуют близкие значения прочности при растяжении и изгибе образцов УУКМ и предшествующих им образцов УУКМ. На утрату части армирующих волокон указывает уменьшенный угол наклона прямых, усредняющих прочность УУКМ при растяжении и изгибе в зависимости от плотности композита.

ЛИТЕРАТУРА

1. Дергунова В.С., Левинский Ю.В. Взаимодействие углерода с тугоплавкими металлами. М.: Металлургия. 1974. 288 с.;
Dergunova V.S., Levinskiy Yu.V. Interaction of carbon and refractory metals. M.: Metallurgia. 1974. 288 p. (in Russian).
2. Кравецкий Г.А., Кокушкин Б.Я., Шульчева И.И., Шуршаков А.Н. Патент РФ № 1834839. 1991;
Kravetskiy G.A., Kokushkin B.Ya., Shulcheva I.I., Shurshakov A.N. RU Patent N 1834839. 1991 (in Russian).
3. Бушуев В.М., Ларькова Л.Е. // Перспективные материалы. 2011. № 9а. С. 65-69;
Bushuev V.M., Lar'kova E.V. // Perspektivnyye materialy. 2011. N 9a. P. 65-69 (in Russian).

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

РАЗРАБОТКА МЕЛКОЗЕРНИСТОГО СИЛИЦИРОВАННОГО ГРАФИТА С УЛУЧШЕННЫМИ СВОЙСТВАМИ

(ОАО «НИИГрафит»)
e-mail: os1981@list.ru

Рассматриваются основные технологические сложности, связанные с созданием перспективного материала – мелкозернистого силицированного графита. Показано, что тщательный выбор углеродного наполнителя и создание оптимальной пористой структуры для ее пропитки расплавом жидкого кремния позволяет создать углеродкарбидокремниевый материал, превосходящий по своим характеристикам существующие в России силицированные графиты и не уступающий мировым аналогам.

Ключевые слова: силицированный графит, пропитка, пористая углеродная основа, реакционная способность, карбидообразование

ВВЕДЕНИЕ

Обладая высокой химической и абразивной стойкостью, низким коэффициентом термического расширения, относительно высоким коэффициентом теплопроводности, карбидокремниевые материалы находят широкое применение в таких областях техники, как металлургия, нефтехимия и нефтепереработка, машиностроение и др. Одним из основных способов улучшения эксплуатационных свойств материалов данного класса является повышение содержания карбида кремния в его составе. Тем не менее, как следует из данных, полученных компанией Schunk [1], в ряде случаев, например, в условиях трения, содержание углерода в количестве от 15% до 35% в материале, увеличивает срок службы пар трения практически в 2 раза по сравнению с аналогичными испытаниями со спеченным и самосвязанным карбидом кремния.

В России одним из представителей углеродкарбидокремниевых материалов является силицированный графит, получаемый пропиткой жидким кремнием пористых графитов, либо специально подготовленной пористой углеродной основы. Силицирование является комплексом сложных физико-химических процессов, таких как смачивание и растекание жидкого кремния по поверхности углеродного материала, пропитка пористой системы, карбидообразование. Согласно выводам, сделанным в работе [2] более 50 лет остается открытым вопрос о механизме зародышеобразования карбида кремния. Авторы работы [3] считают, что зародышеобразование SiC происходит из пересыщенного углеродом расплава кремния по механизму растворения-осаждения. Другие исследователи полагают, что лимитирующим

фактором процесса образования SiC на стенках капилляров пористой углеродной основы является диффузия реагентов через слой образовавшегося SiC при проведении процесса силицирования [4, 5]. Очевидно, что понимание превалирующих факторов в механизме карбидообразования в системе C-Si-SiC позволило бы решить многие технологические проблемы, связанные с разработкой материалов данного класса.

Математические модели, представленные в работах [6, 7], нацелены на возможное описание лишь некоторых физико-химических явлений, которые по мнению авторов смогли бы помочь управлять сложным процессом силицирования и, в конечном итоге, получать бездефектный материал с заданным комплексом физико-механических свойств. Однако результаты, полученные с помощью данных математических моделей, по всей видимости, могут быть применены лишь для волокнистых углеродкарбидокремниевых материалов. Только в этом случае пористая структура углеродной основы может быть описана в виде параллельных капилляров разного поперечного сечения. В действительности, как следует из рис. 1, пористая структура специально подготовленной углеродной основы для силицирования состоит преимущественно из пор сложной конфигурации.

Кроме того, приведенные в работах [6, 7] математические модели не учитывают изменение вязкости расплава жидкого кремния вследствие его науглероживания, нуклеацию карбида кремния, изменение краевого угла смачивания при образовании карбидной фазы, разности температур периферии и центра пропитываемой углеродной заготовки при силицировании.

Авторы статьи [8] показали, что при увеличении суммарного количества примесей в крем-

нии и графите от 0,05% до 3% происходит смещение линии равновесия на диаграмме состояния C-SiC в сторону более низких температур на несколько сотен градусов. Так, например, температура, при которой начинается диссоциация карбида кремния с выделением молекул SiC₂ и Si₂C снижается с 2200±2300 К до 1900±2000 К при 3% и 0,05% суммарного количества примесей в кремнии и графите соответственно.

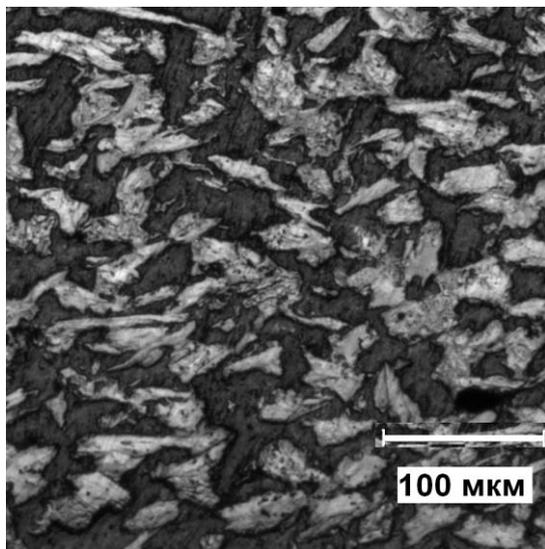


Рис. 1. Макроструктура пористой углеродной основы для силицирования, полученная в ОАО «НИИГрафит» (серый цвет – графит; черный цвет – поры, заполненные смолой для лучшей контрастности)

Fig. 1. Microstructure of porous carbon base for silicizing obtained in ОАО «НИИграфит» (grey color – graphite, black color – pores filled with resin for better contrast)

Не менее важной особенностью реакции карбидообразования является ее ярко выраженный экзотермический характер. Данное обстоятельство может приводить к локальному перегреву пористой углеродной основы до 200°C выше температуры проведения процесса силицирования [9]. По всей видимости, это может являться одной из причин появления дефектов в крупногабаритных силицированных изделиях.

В настоящее время одной из приоритетных технологических задач при создании силицированных графитов является выбор альтернативного углеродного сырья взамен коксу КНПС (кокс нефтяной пиролизный специальный), на основе которого ранее производились все марки силицированных графитов. Углеродный наполнитель для создания пористой углеродной основы должен удовлетворять следующим критериям:

1) растекание расплава жидкого кремния по стенкам пор пористой углеродной основы должно проходить таким образом, чтобы время полной ее пропитки не превышало времени проведения процесса силицирования [10];

2) реакционная способность* углеродного наполнителя по отношению к кремнию должна быть оптимальной, что позволяет получить минимальное количество свободного кремния и отсутствие недопропитанных областей в силицированном графите [11, 12]. Это означает, что время перекрытия капилляров пористой углеродной основы образовавшимся слоем карбида кремния должно быть больше времени полной пропитки пористой углеродной основы.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Для исследования влияния реакционной способности углеродного наполнителя по отношению к кремнию при силицировании, а также зависимости степени пропитки углеродной основы от ее пористой структуры использовались 3 вида искусственного графита на основе нефтяного, пекового и сланцевого коксов. Кусковой графит предварительно измельчали на щековой, а затем молотковой дробилке с его последующим рассевом на промышленных ситах для получения порошка графита размером менее 100 мкм. Фракционный состав полученных порошков контролировали методом ситового анализа на вибрационном грохоте «Analyzette-3» фирмы Fritsch (Германия). Полученные после ситового анализа узкие фракции порошка графита (-20/0, -32/+20, -40/+32, -50/+40, -63/+50, -80/+63, -100/+80 мкм) использовались для изготовления модельных образцов при изучении влияния фракционного состава на химический состав силицированного графита.

Смешивание порошка графита (фракция менее 100 мкм) со связующим проводили в смесильной машине с Z-образными лопастями. Для получения лабораторных образцов с одинаковой открытой пористостью прессование проводили на гидравлическом прессе ПСУ-10 при давлении 20±22 МПа. Полимеризацию образцов осуществляли в термощкафу при температуре (180 ± 10)°C и выдержкой при данной температуре в течение четырех часов. Обжиг образцов проводили в лабораторной электропечи сопротивления СНОЛ 10/10 по графику, позволяющему исключить их растрескивание. В случае образцов диаметром 160 мм и высотой 30 мм обжиг проводили в промышленной обжиговой печи по более длительному графику. Пропитку образцов жидким кремнием осуществляли в электровакуумной печи силицирования при температуре выше 1800°C.

* Здесь и далее под реакционной способностью материала будем понимать склонность вещества вступать во взаимодействие с жидким кремнием

Полученные силицированные образцы подвергались механической обработке для снятия наплывов кремния, а также изготовления образцов для испытаний следующих габаритов: 10×10×20 мм (предел прочности при сжатии), 5×10×47 мм (предел прочности на изгиб, удельное электросопротивление). Измерение удельного электрического сопротивления углеродного наполнителя проводили 4-х зондовым методом согласно ГОСТ 4668-75. Определение предела прочности при сжатии и изгибе силицированного графита проводилось на испытательной машине ZWICK (Германия) по методике, разработанной в ОАО «НИИГрафит».

Рентгеноструктурный анализ материалов проводили на рентгеновской установке ДРОН-3М со сцинтилляционным счетчиком и автоматической записью рефлексов отражения и их интенсивности в режиме шагового сканирования. Съемку проводили на CoK_α излучении с применением графитового монохроматора для ослабления β -излучения этой серии. Дифрактограммы регистрировались в дискретном режиме с отметкой углового интервала через $0,02^\circ$ с экспозицией 3. Точность отсчета углов по шкале «ГУР» $\pm 0,005^\circ$.

Подготовку и анализ образцов силицированного графита осуществляли на шлифовально-полировальном оборудовании фирмы «Struers» (Дания) и микроскопе Axio Observer компании Carl Zeiss (Германия).

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Как было показано ранее, для получения бездефектных силицированных изделий необходимо использование специально подготовленной углеродной основы со строго контролируемой пористой структурой. Согласно работе [2], ее оптимальная теоретическая кажущаяся плотность d_k должна быть равной $0,963 \text{ г/см}^3$, значение общей пористости -58% . Тем не менее, поскольку в силицированном графите всегда присутствует некоторое количество свободного кремния, то значение d_k оказывается немного выше указанного оптимального значения и составляет $(1,0 \div 1,1) \text{ г/см}^3$ [13], в этом случае значение общей пористости углеродной основы для силицирования снижается до уровня $50 \div 53\%$. В дальнейшем при изготовлении пористых углеродных основ диаметром и высотой 50 мм, а также диаметром 160 мм и высотой 30 мм значения кажущейся плотности и общей пористости строго контролировались и находились в пределах указанных диапазонов.

Использование углеродного наполнителя с малым размером зерна для создания пористой углеродной основы позволяет решить следующие

технологические задачи. С одной стороны, за счет уменьшения среднего размера частиц возможно получение пористой углеродной основы, для которой еще возможна ее полная пропитка расплавом кремния, и содержание свободного кремния минимально. В этом случае коррозионная стойкость силицированного графита в агрессивных средах (щелочах и кислотах) самая высокая. С другой стороны, данный технологический прием позволяет улучшить физико-механические характеристики мелкозернистого силицированного графита по сравнению с выпускаемыми в настоящее время марками силицированного графита [14].

Как следует из данных, представленных на рис. 2, содержание карбида кремния в силицированном графите увеличивается с 56 до 84 масс. % по мере уменьшения размера зерна используемого углеродного наполнителя.

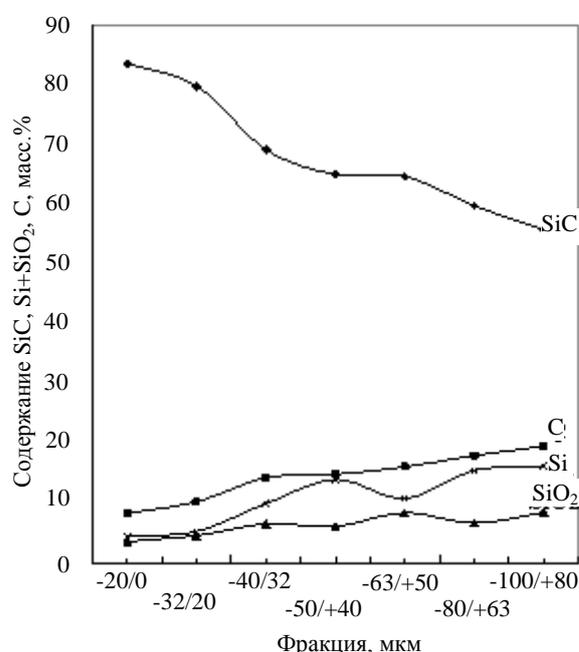


Рис. 2. Зависимость химического состава силицированного графита от размера фракции используемого углеродного наполнителя

Fig. 2. Chemical composition dependence of siliconized graphite on a particle size distribution of carbon filler

Одновременно происходит снижение количества свободного кремния в силицированном графите, что свидетельствует об увеличении полноты протекания реакции карбидообразования за счет роста поверхности взаимодействия кремния с порошком углеродного наполнителя ($S_{уд}$). Необходимо отметить, что использование тонких фракций углеродного наполнителя менее 32 мкм для получения углеродной основы не позволяет получить полностью пропитанные силицированные образцы, что свидетельствует о превышении

критического диаметра капилляра для углеродной основы на данном углеродном наполнителе. По этой причине в дальнейшем для исследования влияния реакционной способности различных углеродных материалов по отношению к кремнию использовали углеродные наполнители, полученные на промышленных ситах с максимальным размером зерна не более 100 мкм и со средним размером зерна не менее 32 мкм.

Рентгеноскопические снимки полученных силицированных образцов представлены на рис. 3. Очевидно, что реакционная способность используемых углеродных наполнителей из графитов на основе различных коксов по отношению к кремнию отличается.

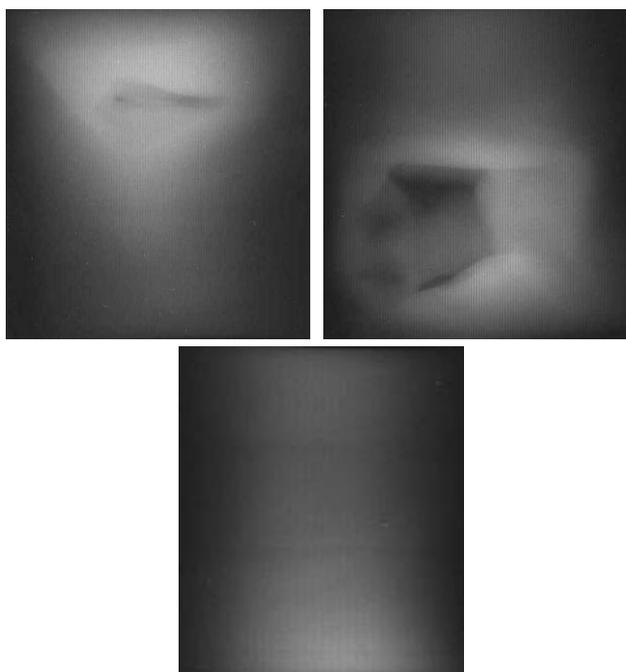


Рис. 3. Рентгеноскопические снимки, показывающие влияние реакционной способности различных углеродных наполнителей на полноту пропитки пористой углеродной основы, изготовленной из (слева направо) пекового, нефтяного и сланцевого коксов

Fig. 3. X-ray pictures showing the influence of reactivity of different carbon fillers on impregnation fullness of porous carbon base prepared from (from left to right): pitch, petroleum and shale cokes

Рентгеноскопические снимки образцов силицированного графита с использованием углеродных наполнителей, полученных из графитов на основе пекового и нефтяного коксов, имеют в своей структуре неоднородные области, которые выглядят светлее и темнее основного фона. Полностью пропитанным образцом, как это можно видеть из рис. 3, является тот, который был получен из графита на основе сланцевого кокса.

Для выяснения причин столь сильной зависимости полноты пропитки от типа используе-

мого углеродного материала использовали рентгеноструктурные данные, а именно степень графитации, характеризующую степень трехмерной упорядоченности углеродного наполнителя. Значение данной величины может быть вычислено по следующей формуле:

$$\gamma = \frac{0,344 - d_{002}}{0,344 - 0,3354},$$

где d_{002} – межплоскостное расстояние между графеновыми слоями углеродного наполнителя.

Сопоставление полученных данных по степени графитации с рентгеноскопическими снимками силицированных образцов на основе различных углеродных наполнителей, представленных на рис. 3, показало, что при степени графитации $\gamma = 0,62$ (для углеродного наполнителя на основе нефтяного кокса) и выше наблюдается улучшение качества пропитки углеродной основы. Вместе с тем, как отмечалось нами ранее в работе [13], использование в качестве добавки природного графита со степенью графитации $\gamma \approx 1$ к углеродному наполнителю может ухудшать глубину пропитки вследствие его высокой реакционной способности по отношению к кремнию.

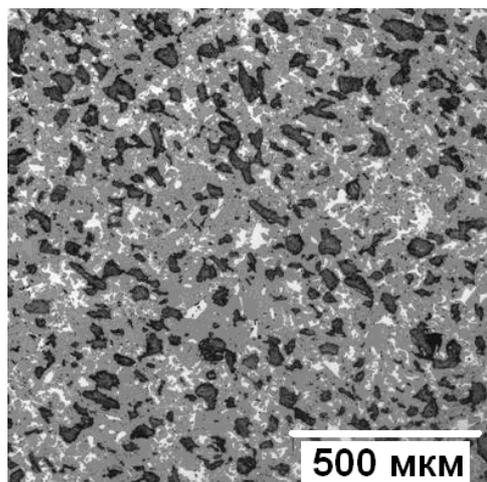


Рис. 4. Микроструктура мелкозернистого силицированного графита, разработанного в ОАО «НИИГрафит», (серый цвет – SiC, белый – Si, черный – C)

Fig. 4. Microstructure of fine-grain siliconized graphite developed in OAO «НИИГрафит» (grey color – SiC, white color – Si, black color – C)

Таким образом, соблюдение указанных требований к углеродному наполнителю по степени графитации ($\gamma > 0,62$), а также пористой структуре углеродной основы для силицирования позволили получить бездефектные силицированные диски больших габаритов диаметром 160 мм и высотой 30 мм. Как можно видеть из рис. 4, полученный в ОАО «НИИГрафит» материал обладает монолитным каркасом из карбида кремния с не-

большими включениями углерода и кремния. Микроструктура мелкозернистого силицированного графита равномерная, что обеспечивает однородность его физико-механических свойств по всему объему образцов. Как следует из таблицы, мелкозернистый силицированный графит, разработанный в ОАО «НИИГрафит» превышает по своим свойствам существующие отечественные материалы и не уступает по основным характеристикам зарубежным аналогам таких фирм как CoorsTek (США), Schunk (Германия), Morgan AM&T (Великобритания).

Таблица

Некоторые физико-механические характеристики мелкозернистого силицированного графита в сравнении с зарубежными аналогами

Table. Some physical-mechanical properties of fine grain siliconized graphite in comparison with the foreign Si-C-SiC analogies

Свойства	Силицированный графит (ОАО «НИИГрафит»)	СТП-0,5	CarSiK-CT (Schunk)	SC-DSG (SC-35) (CoorsTek)	PG-9725 (Morgan AM&T)
Плотность, г/см ³	2,75–2,80	2,5–2,6	2,90	2,80	2,80
Предел прочности, МПа: при сжатии при изгибе	950–1000 140–160	420 100	650 120	650 220	550 130
Коэффициент теплопроводности, Вт/м·К, 20°C	110–120	120–140	120	125	90
Химический состав, %:					
SiC	70–75	> 45	75	–	–
Si	10–15	< 20	10		
C	остальное	остальное	15		

ВЫВОДЫ

Показано, что реакционная способность используемого углеродного материала для получения пористой углеродной основы для силицирования по отношению к кремнию значительно влияет на качество силицированных графитов.

Полученный мелкозернистый силицированный графит в ОАО «НИИГрафит» не уступает по своим свойствам мировым аналогам.

Работа выполнена в соответствии с государственным контрактом № Н.4ф.45.90.11.1119.

ЛИТЕРАТУРА

1. **Wahl G.** URL: <http://www.schunkgraphite.com/sixcms/media.php>.
2. **Wang Y., Tan S., Jiang D.** // Carbon. 2004. N 42. P. 1833-1839.
3. **Pumpuch R., Bialoskorski J., Walasek E.** // Ceram. Int. 1987. N 13. P. 63-68.
4. **Zhou H., Singh R.N.** // J. Am. Ceram. Soc. 1995. V. 78. N 9. P. 2456-2462.
5. **Fitzer E., Gadow R.** // Am. Ceram. Soc. Bull. 1986. V. 65. N 2. P. 326-335.
6. **Gern F.H., Kochendörfer R.** // Composites Part A. 1997. N 28. P. 355-364.
7. **Скачков В.А., Воденников С.А., Бережная О.Р., Иванов В.И.** // Сб. тр. «Прогрессивные технологии и системы машиностроения». Донецк. 2011. Вып. 42. С. 293-296;
Skachkov V.A., Vodennikov S.A., Berezhnaya O.R., Ivanov V.I. // Proceedings Progressive Technologies and Systems of Machinery Building. Donetsk. 2011. N 42. P. 293-296 (in Russian).
8. **Шмакова Е.С., Лебедев Ю.Н., Михин Ю.И., Золкин П.И.** Конструкционные материалы на основе углерода. М.: Металлургия. 1976. С. 38–46;
Shmakova E.S., Lebedev Yu.N., Mikhin Yu.I., Zolkin P.I. Constructional materials on the base of carbon. M.: Metallurgiya. 1976. P. 38-46 (in Russian).
9. **Sangsuwan P., Tewari S.N., Gatica J.E., Singh M., Dickerson R.** // Metal. Mater. Trans. B. 1999. V. 30B. P. 933-944.
10. **Елисеев Ю.С., Крымов В.В., Колесников С.А., Васильев Ю.Н.** Неметаллические композиционные материалы в элементах конструкций и производстве авиационных газотурбинных двигателей. М.: Изд-во МГТУ им. Н.Э. Баумана. 2007. 365 с.;
Eliseev Yu.S., Krymov V.V., Kolesnikov S.A., Vasiliev Yu.N. Non-metallic composite materials in constructions and manufacturing gas turbine engines. M. Bauman MSTU. 2007. 365 p. (in Russian).
11. **Margiotta J., Zhang D., Negle D., Feeser C.** // Mat. Res. Soc. 2008. V. 23. N 5. P. 1237-1248.
12. **Бауэр К.В., Нонишнева Н.П., Подкопаев С.А., Свиридов А.А., Тюменцев В.А.** // Тез. докл. научн. конф. «Керамика и композиционные материалы». Сыктывкар. 2004. С. 38-39;
Bauer K.V., Nonishneva N.P., Podkopaev S.A., Sviridov A.A., Tyumentsev V.A. // Theses of presentations of Sci. Conf. Ceramics and Composites. Syktyvkar. 2004. P. 38-39 (in Russian).
13. **Коселев Ю.И., Бубненко И.А., Чеблакова Е.Г., Сорокин О.Ю., Сорокин А.И.** // Цвет. мет. 2007. Вып. 12. С. 61-63;
Koshelev Yu.I., Bubnenkov I.A., Cheblakova E.G., Sorokin O.Yu., Sorokin A.I. // Tsvet. Met. 2007. N 12. P. 61-63 (in Russian).
14. **Костиков В.И., Смирнов Л.Н., Скибневская О.С.** Патент РФ № 2370435. 2009;
Kostikov V.I., Smirnov L.N., Skibnevskaya O.S. RF Patent N 2370435.2009 (in Russian).

К.С. Хорьков, М.Н. Герке, В.Г. Прокошев, С.М. Аракелян

ОБРАЗОВАНИЕ ТОНКИХ УГЛЕРОДНЫХ ПЛЕНОК ПРИ ВОЗДЕЙСТВИИ ФЕМТОСЕКУНДНОГО ЛАЗЕРНОГО ИЗЛУЧЕНИЯ В ВАКУУМЕ

(Владимирский государственный университет им. А.Г. и Н.Г. Столетовых)
e-mail: freeod@mail.ru, laser@vlsu.ru

Рассмотрено получение тонкопленочных углеродных покрытий методом лазерной абляции стеклоуглерода в вакууме 10^{-4} Торр. Показаны результаты напыления при использовании Yb:KGW лазерной системы, которая имеет следующие параметры: центральная длина волны излучения 1030 нм, частота повторения импульсов 10 кГц, длительность импульса 280 фс, энергия в импульсе 150 мкДж и диаметр сфокусированного пятна порядка 50 мкм.

Ключевые слова: лазерная абляция, ультракороткие лазерные импульсы, наноструктуры, стеклоуглерод, алмазоподобные пленки

ВВЕДЕНИЕ

В настоящее время исследование проводящих материалов под действием ультракоротких импульсов лазерного излучения представляет значительный интерес с точки зрения разнообразных практических применений. Вызвано это возможностью получения наноструктур и наноразмерных пленок с уникальными свойствами [1]. Стеклоуглерод – изотропный, газонепроницаемый, твердый и прочный материал, сочетающий в себе свойства графита и стекла, способный выдерживать многократный быстрый нагрев с последующим быстрым охлаждением [2]. Пленочные материалы обладают рядом достоинств по сравнению с объемными. Поверхность имеет большую энергию, чем объем, и при этом стабильно сохраняет свои свойства. При этом порой затруднительно точно определить границу раздела поверхности и объема. Однако считается, что поверхностные свойства твердого тела начинают проявляться на границе раздела двух сред и кончаются на глубине материала порядка 100 нм [3]. Свойства пленочных материалов в диапазоне 0,5-100 нм также характеризуются сильной зависимостью от толщины. Поэтому поверхность можно рассматривать как некий физический объект, свойства которого определяются совокупностью физических явлений трехмерного объема, двумерной плоскости, а в некоторых случаях и одномерной составляющей. Получение углеродных пленок, в том числе и алмазоподобных, позволяет более подробно изучить физические основы образования пленок для их внедрения в технологические процессы.

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Среди физических методов получения тонких пленок следует выделить метод осаждения

продуктов лазерной абляции мишени на подложку. Этот метод достаточно широко используется при изготовлении различных наноструктурированных материалов.

Использование фемтосекундных лазеров имеет ряд преимуществ по сравнению с лазерами большей длительности. Связано это с тем, что процесс передачи энергии веществу осуществляется более эффективно, а использование в качестве мишеней углеродных материалов позволяет получить уникальные оптические и проводящие свойства [1].

Для формирования тонких пленок использовалась фемтосекундная Yb:KGW лазерная система, которая имеет следующие параметры: центральная длина волны излучения 1030 нм, частота повторения импульсов 10 кГц, длительность импульсов 280 фс, энергия в импульсе 150 мкДж и диаметр сфокусированного пятна порядка 50 мкм. Геометрия эксперимента подобна схеме, представленной в работе [4]. Вакуумная камера откачивалась турбомолекулярным насосом до давления 10^{-4} Торр. Сфокусированное излучение направлено на мишень под углом 45° к поверхности (рис. 1).

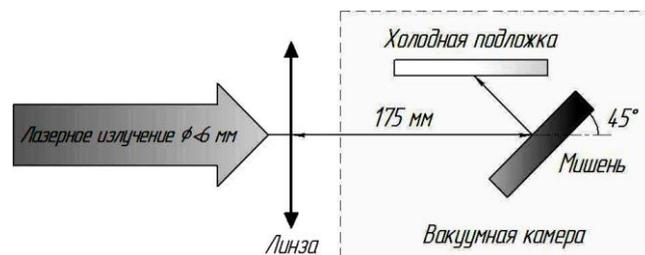


Рис. 1. Геометрия эксперимента
Fig. 1. The experiment geometry

Конструкция системы крепления мишени внутри вакуумной камеры предусматривает возможность изменения расстояния от ее поверхности до подложки, что в совокупности с изменяемой длительностью воздействия позволяет управлять толщиной напыления пленки [5]. Варьирование расстояния от мишени до подложки осуществлялось в диапазоне от 3 до 10 мм. Соответственно площадь осаждения также менялась из-за расширения испаренного вещества в вакууме при фемтосекундных лазерных импульсах. Наибольшее расстояние от мишени до подложки ограничивалось размерами подложек, что в дальнейшем может быть усовершенствовано для получения больших площадей напыления. В качестве подложек использовались кремниевые пластины.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Воздействие на мишень осуществлялось в режиме сканирования лазерным лучом ее поверхности, что позволило напылить на подложку протяженную пленку площадью около 2 см^2 . Данный режим интересен тем, что скорость движения лазерного пучка составляет 150 мм/с , а импульсы имеют фемтосекундную длительность, поэтому материал мишени испаряется равномерно, образуя почти непрерывный поток разлета материала в вакууме. При рассмотрении структуры полученной углеродной пленки с помощью растровой электронной микроскопии и атомно-силовой сканирующей микроскопии было выявлено, что напыление является однородным и наноструктурированным во всех зонах напыления (рис. 2).

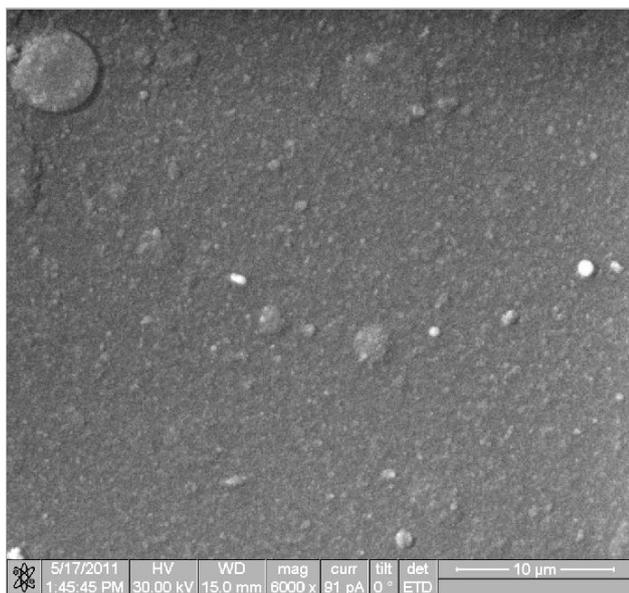


Рис. 2. РЭМ изображение осажденной углеродной пленки
Fig. 2. SEM-image of deposited carbon film

Для определения толщины осажденной пленки с помощью ионного пучка был произведен ее разрез. По результатам измерения толщина пленки приблизительно равна 190 нм в центре области напыления и плавно уменьшается до нуля к краю подложки.

Определение модификации осажденной углеродной пленки осуществлялось с помощью спектроскопии комбинационного рассеяния света. В [6] рассмотрены все возможные комбинационные спектры модификаций углерода с характерными пиками. Алмаз (D) имеет единственный характерный узкий пик на 1332 см^{-1} . Для монокристалла графита (G) пик проявляется на 1580 см^{-1} , хотя он уже и не такой узкий как у алмаза. У микрокристаллического графита (pG) характерными являются два пика на 1580 см^{-1} и 1360 см^{-1} . Пик на 1360 см^{-1} появляется вследствие нарушения дальней зоны упорядоченности, поэтому эти пики обозначаются в литературе как G и D пики. Существует такая модификация, как разупорядоченный углерод с пиками на 1500 см^{-1} и 1360 см^{-1} . Этот материал назвали "подобным алмазу" из-за его относительной прозрачности и отсутствия электрической проводимости, эти свойства следуют из ограниченного диапазона размеров графитных структур и их π -связей. Спектр стеклоглерода имеет характерные пики G и D, соответствующие 1580 см^{-1} и 1360 см^{-1} .

На экспериментальных спектрах, полученных для пленок, присутствует мощный монотонно меняющийся фон, который отсутствует в спектрах комбинационного рассеяния от массивных образцов. Данное обстоятельство объясняется тем, что углеродные пленки могут люминесцировать [6]. Фотолюминесценция происходит из-за рекомбинации электронных пар sp^2 в sp^3 связывающих аморфную матрицу. Спектр, полученный с использованием лазера на длине волны 473 нм показывает люминесценцию, достигающую максимума приблизительно в области 600 нм . При возбуждении на $632,8 \text{ нм}$ комбинационный спектр находится ближе к вершине широкого пика люминесценции, приводя к возникновению равномерного фона.

На всех полученных спектрах углеродных пленок на длине волны возбуждения 473 нм присутствуют характерные широкие пики D 1360 см^{-1} и G 1580 см^{-1} , характерные для аморфного углерода. На спектрах, зарегистрированных при возбуждении $632,8 \text{ нм}$, четко виден пик в области $1100\text{--}1200 \text{ см}^{-1}$ (рис. 3).

В работе [7] показано, что такой пик дают алмазные кластеры – малые элементы структуры, имеющие кристаллическую решетку как у алмаза.

Анализируя комбинационные спектры полученных углеродных пленок, и сравнивая их с похожими в опубликованных работах, можно прийти к выводу о том, что осажденные пленки являются «смешанными», так как в них присутствуют как пики, характерные для аморфного углерода (D 1360 см^{-1} и G 1580 см^{-1}), так и пики в области $1000\text{-}1200\text{ см}^{-1}$, свидетельствующие о наличии алмазных кластеров. Пики в области комбинационного сдвига менее 1000 см^{-1} являются сигналом от кремниевой подложки.

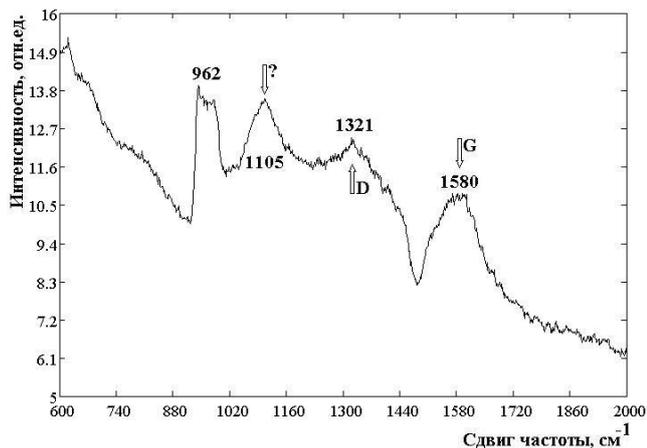


Рис. 3. Комбинационный спектр углеродного напыления (длина волны зондирующего излучения $632,8\text{ нм}$)

Fig. 3. Raman spectrum of carbon sputtering (wavelength of probe radiation is 632.8 nm)

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Полученные результаты осаждения продуктов фемтосекундной лазерной абляции представляют интерес с точки зрения исследования процессов взаимодействия лазерного излучения с веществом и образования углеродных пленок. Полученные пленки имеют толщину около 200 нм . На основании результатов спектроскопии комби-

национного рассеяния выдвинуто предположение, что наряду с аморфной фазой в напыляемой пленке присутствует фаза алмазных кластеров, что требует более детального изучения. Дальнейшие эксперименты и подбор параметров для осаждения пленок могут привести к более интенсивному росту алмазных кластеров и большей площади образованной пленки.

ЛИТЕРАТУРА

1. **Булгаков А.В., Булгакова Н.М., Бураков И.М.** Синтез наноразмерных материалов при воздействии мощных потоков энергии на вещество. Новосибирск: Институт теплофизики СО РАН. 2009. 462 с.;
Bulgakov A.V., Bulgakova N.M., Burakov I.M. Nano size materials synthesis by action of high-power energy fluxes on matter. Novosibirsk: Institute of Thermophysics RAS SB. 2009. 462 p. (in Russian).
2. **Фялков А.С.** Углерод, межслоевые соединения и композиты на его основе. М.: Аспект пресс. 1997. 718 с.;
Fialkov A.S. Carbon, Interlayer Compounds and Composites Based on It. M.: Aspekt Press. 1997. 718 p. (in Russian).
3. **Слепцов В.В., Диеперова И.И., Бизюков А.А., Дмитриев С.Н.** // Микросистемн. Техника. 2002. Ч. 1. Вып. 1. С. 16-27;
Sleptsov V.V., Diesperova I.I., Bizyukov A.A., Dmitriev S.N. // *Microsistemn. Tekhnika*. 2002. V. 1. N 1. P. 16-27 (in Russian).
4. **Eliezer S., Eliaz N., Grossman E., Fisher D., Gouzman I., Henis Z., Pecker S., Horovitz Y., Fraenkel M., Maman S., Ezersky V., Eliezar D.** // *Laser and Particle Beams*. 2005. V. 23. P. 15-19.
5. **Gerke M.N., Khorkov K.S., Telushko O.B., Bolshakova O.N., Prokoshev V.G., Arakelian S.M.** // *Physics Procedia*. 2010. V. 5. N 1. P. 213-219.
6. **Horiba J.** // *Raman Application Note*. P. 4.
7. **Новиков В.П., Матвеев А.Т., Климович Л.Л.** Актуальные проблемы физики твердого тела. Минск. 2003. С. 732-757;
Novikov V.P., Matveev A.T., Klimovich L.L. Actual problems of solid state physics. Minsk. 2003. P. 732-757 (in Russian).

А.Р. Караева***, В.З. Мордкович***, М.А. Хасков***, Э.Б. Митберг***, Б.А. Кульницкий*,
А.Н. Кириченко*, В.Н. Денисов*, И.А. Пережогин*

КАТАЛИТИЧЕСКИЙ РОСТ УГЛЕРОДНЫХ НАНОТРУБОК В ПРИСУТСТВИИ ПАРОВ ВОДЫ

(*Технологический институт сверхтвердых и новых углеродных материалов,

**ИНФРА Технологии)

e-mail: mordkovich@tisnum.ru

Одной из важнейших проблем в синтезе углеродных нанотрубок является контроль их морфологии: длины, аспектного соотношения, взаимной ориентации и т.д. Каталитический синтез углеродных нанотрубок во взвешенном слое позволил изучить возможности управления ростом нанотрубок путем введения определенного количества водяного пара и углеродсодержащего сырья в реакционную зону. Полученные длинные углеродные нанотрубки исследовали методами КРС, ТЕМ и SEM.

Ключевые слова: углеродные нанотрубки, синтез, катализ, электронная микроскопия

Контроль морфологии (длины, аспектного соотношения, взаимной ориентации и т.д.) углеродных нанотрубок (УНТ) является одной из трех важнейших проблем, которые встают перед современными исследователями в этой области наряду с селективным синтезом УНТ определенной морфологии и хиральности, а также с повышением выхода в массовом синтезе коротких УНТ [1].

Проблема роста длинных, миллиметровых или сантиметровых нанотрубок, заключается в оптимизации нескольких параметров, таких как химический состав катализатора, химический состав исходной газовой смеси, ее объемная и линейная скорости, температура синтеза и, наконец, продолжительность синтеза [2, 3]. Другим важным фактором является использование различных активаторов роста (тиофен, пары воды и другие кислородсодержащие соединения) [2] и периодическая реактивация катализатора химическим путем, лазерным или микроволновым облучением [4–6]. В зависимости от формы катализатора все перечисленные факторы могут работать по-разному, поэтому необходимо оптимизировать процесс для того, чтобы преодолеть основные ограничения [7, 8], которые не позволяют углеродным нанотрубкам достигать большой длины, а именно:

- а) медленную скорость роста нанотрубок (миллиметры в час);
- б) остановку роста нанотрубок вследствие закапсулирования или отравления катализатора;
- в) конкуренцию между процессами осевого и радиального роста (удлинения и утолщения) УНТ.

В литературе показано, что одним из важнейших инструментов увеличения длины УНТ является контроль над временем контакта в реак-

торе. При этом имеются указания, в том числе и в ранних работах 1970-х гг. [9, 10], что при длинном времени контакта преобладающим может стать радиальный рост, что может привести (и часто приводит) к образованию углеродных микроволокон, а не УНТ. Образование углеродных микроволокон является нежелательным процессом, так как по своим свойствам они кардинально отличаются от углеродных нанотрубок, несмотря на схожее внутреннее строение [1, 5–11]. Возможно предложить различные пути подавления радиального роста УНТ, основанные как на догадках о различиях в механизме осевого и радиального роста, так и на более простых соображениях, например на выведении выросших в длину участков нанотрубок из зоны высокой температуры [12]. Анализ литературных данных [13–15] и нашего собственного экспериментального опыта показывает, что контролируемое введение в реакционную зону кислородсодержащих соединений, таких, как вода или низшие спирты, может быть одним из таких путей. Кроме того, пары воды при повышенных температурах подавляют образование аморфного углерода и стимулируют рост ровных УНТ [16, 17].

В данной работе изучали возможности управления ростом УНТ при помощи введения определенного количества водяного пара и смеси углеродсодержащего сырья в реакционную зону. Условия синтеза подбирали исходя из анализа данных литературного обзора [18–24] и ранее проведенных нами экспериментальных работ [1, 25].

УНТ получали из смеси углеродсодержащих реагентов (этанол, этилен) и металлоорганического катализатора при температуре синтеза 1150°C, времени роста нанотрубок 5÷60 мин в

проточном кварцевом реакторе вертикального типа. В качестве металлоорганического катализатора применили ферроцен, который одновременно является источником и катализатора, и углерода. Кроме того, ферроцен имеет сравнительно низкую температуру испарения (249°C), в горячей зоне реактора разлагается, образуя наночастицы металлоорганического железа, являющиеся собственно прекурсором для роста УНТ.

Вместе с потоком реакционного газа в реактор вводили контролируемое количество раствора ферроцена в смеси углеродсодержащего сырья при помощи дозирочного перистальтического микронасоса. Также использовали методику, основанную на прохождении исходного газового потока через приспособления для фракционной подачи газов, где газ насыщался реагентами до необходимых концентраций. С помощью системы термостатирования поддерживали давление насыщенных паров реагентов и катализатора. В качестве газа-носителя применяли чистый водород, скорость подачи потока водорода поддерживали на уровне 600÷800 см³/мин.

Активаторами роста УНТ являлись тиофен и пары воды. Тиофен предварительно растворяли в реакционной смеси, концентрация тиофена составляла 1,0÷1,5 % масс. Основным продуктом термического распада тиофена является сероводород, который, в свою очередь, разлагается на серу и водород. Согласно литературным данным [26], сера понижает температуру плавления железа через образование промежуточных соединений Fe_xS_y. Соотношение H₂O/C варьировали в диапазоне от 0,4/1 до 2/1. Пары воды поступали в реактор в смеси с углеводородами. Применяемая система позволяла проводить синтез при времени контакта от нескольких секунд до 1 мин.

Таблица 1

Выход углеродного депозита в зависимости от количества водяного пара в сырье

Table 1. The yield of the carbon deposit depending on the amount of water vapor in the feed

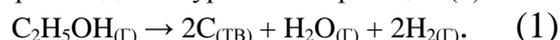
№	Соотношение H ₂ O/C, мольн.	Выход углеродного депозита	
		мг	%
1	2,0/1	0	0
2	0,77/1	2,0	0,08
3	0,64/1	7,0	0,27
4	0,57/1	38,1	1,44
5	0,52/1	61,8	2,3
6*	0,45/1	91,9	3,3
7**	0,37/1	219	7,9

Примечание: * с добавкой этилена (5 мл/мин); ** с добавкой этилена (15 мл/мин)

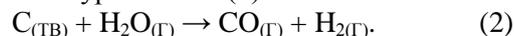
Note: * with the ethylene addition (5 ml/min); ** with the ethylene addition (15 ml/min)

Экспериментальные данные по выходу углеродного депозита и соотношению H₂O/C в сырье приведены в табл. 1. Видно, что чем меньше количество водяного пара в смеси сырья, тем больше выход углеродного продукта, а добавка этилена приводит к еще большему осаждению углерода. Таким образом, уменьшение соотношения H₂O/C приводит к увеличению выхода по углероду.

Объяснить причину наблюдаемого явления возможно следующим образом. Каталитический синтез углеродных наноструктур в зоне реакции происходит по уравнению реакции (1):



Можно предположить, что уменьшение выхода по углероду при увеличении соотношения H₂O/C является результатом газификации твердого углеродного продукта парами воды в зоне реактора согласно уравнению (2):



Также, вследствие наличия железного катализатора в реакционной смеси, возможно, наблюдается равновесие реакции водяного пара (3) [27]:



Вероятно, что это создает некоторое количество оксида углерода (IV), которое вследствие существенного смещения равновесия Белла-Будуара (4) в сторону образования СО при T > 1000°C [28], также приводит к уменьшению количества твердого продукта:



Для характеристики полученного продукта использовали спектроскопию комбинационного рассеяния, сканирующую и просвечивающую электронную микроскопию.

Для исследования образцов углеродных нанотрубок использовалась установка для получения спектров комбинационного рассеяния света (КРС) с микроскопической приставкой на базе спектрометра TRIAX 552 (Jobin Yvon) и детектора CCD Spec-10, 2KBUV (2048x512) (Princeton Instruments), с notch-фильтрами для подавления возбуждающих лазерных линий. Источником возбуждающего света служит лазер STABILITE 2016. Образцы были исследованы при возбуждении лазером с длиной волны 514 нм в спектральном диапазоне 200÷700 нм.

На рис. 1 представлен типичный спектр комбинационного рассеяния света для углеродного образца, полученного при соотношении C/H₂O = 0,77/1. Спектр содержит несколько характеристических линий. Наличие линий в области 120÷160 см⁻¹, которые отвечают за радиальную «дыхательную» моду, связанную с коллективным сжатием и растяжением нанотрубок перпендику-

лярно ее оси, говорит о том, что в образце присутствуют многостенные углеродные нанотрубки разного диаметра. Линия в области 1350 см^{-1} (D-мода) связана с разупорядочением структуры графита, а линия в области 1580 см^{-1} (G-мода) связана с колебанием атомов углерода в шестичленных кольцах. Интенсивности D и G-мод практически одинаковы для данного образца, линии достаточно узкие и не перекрываются. Все это вместе свидетельствует о наличии нанографита или его аналогов, например УНТ. Соотношение интенсивностей D/G равно единице, что соответствует условному наименьшему размеру наночастиц 5 нм [29]. Плечо в области 1610 см^{-1} (Dэ-мода) связано с наличием концевых атомов на графеновых плоскостях [30], кроме того, оно также может быть связано с окислением ароматических углеводородов – образованием связей C=O [31].

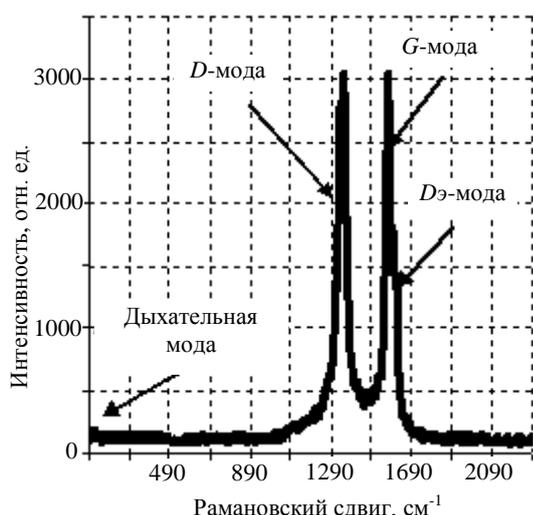


Рис. 1. Типичный спектр комбинационного рассеяния света: спектр образца углеродной нанотрубки, полученной при соотношении $\text{C}/\text{H}_2\text{O} = 0,77/1$

Fig. 1. A typical Raman spectrum: the spectrum of a sample of the carbon nano tube obtained at a ratio of $\text{C}/\text{H}_2\text{O} = 0.77/1$

Сравнительный анализ спектров всех полученных образцов углеродных нанотрубок позволил исследовать влияние паров воды на характеристики КРС (табл. 2). Видно, что с увеличением соотношения $\text{H}_2\text{O}/\text{C}$ увеличивается соотношение D/G, что свидетельствует об уменьшении условного размера наночастиц [29]. Интенсивность линии «дыхательной моды» уменьшается, что связано с увеличением многослойности нанотрубок.

Исследование морфологии и структурных характеристик полученных образцов проводили с использованием сканирующей и просвечивающей электронной микроскопии. Исследование с помощью сканирующей электронной микроскопии

проводили на приборе JEOL JSM-7600F с ускоряющим напряжением 15 кВ, с разрешением до 1 нм и с термополевой эмиссией. На просвечивающем электронном микроскопе JEM-2010 при ускоряющем напряжении 160 кВ изображения частиц снимались при увеличении микроскопа 100000, изображения высокого разрешения отдельных частиц сняты при увеличениях $300000\div 600000$.

Таблица 2

Влияние паров воды на характеристики спектров комбинационного рассеяния образцов углеродных нанотрубок

Table 2. Effect of water vapor on the characteristics of the Raman spectra of carbon nano tubes samples

№	$\text{H}_2\text{O}/\text{C}$, мольн.	D/G ¹	Std. Dev. ² D/G	Br. mode ³	FWHM D-mode ⁴	Std. Dev FWHM D-mode
1	0,77/1	1,0	0,1	да	44,7	2,8
2	0,64/1	1,3	0,0	да	43,9	2,1
3	0,57/1	1,7	0,1	да	50,4	2,4
4	0,52/1	1,7	0,1	среднее	49,5	1,1
5	0,45/1	1,5	0,1	мало	47,2	2,0
6	0,37/1	1,9	0,2	очень мало	59,9	7,5

Примечание: ¹Отношение интенсивностей D- и G-пиков; ²стандартное отклонение; ³наличие «дыхательной моды»; ⁴полуширина на полувысоте D-моды

Note: ¹The intensity ratio of D- and G-modes; ²the standard deviation; ³the appearance of the radial breathing mode; ⁴the full width at half maximum of D-mode

Фотографии, полученные с помощью электронной микроскопии, представлены на рис. 2–4. Сравнительный анализ микрофотографий на рис. 2а показал, что изменение соотношения вода/углерод в сырье не влияет на размер УНТ, их длина и диаметр не меняются, внешний диаметр варьирует в пределах $10\div 40$ нм. Однако, по мере убывания количества воды в ряду $\text{H}_2\text{O}/\text{C} = 0,77/1 \rightarrow \text{H}_2\text{O}/\text{C} = 0,64/1 \rightarrow \text{H}_2\text{O}/\text{C} = 0,57/1 \rightarrow \text{H}_2\text{O}/\text{C} = 0,52/1$ наблюдается увеличение доли углеродных кластеров, не являющихся нанотрубками и увеличивается доля выровненных ориентированных пучков УНТ, что хорошо иллюстрируют микрофотографии на рис. 2б. Таким образом, уменьшение количества водяного пара в сырье приводит к росту ориентированных пучков УНТ, одновременно увеличивается и доля углеродных кластеров, не являющихся нанотрубками.

Методом просвечивающей электронной микроскопии обнаружены малослойные (2–4 слоя) ориентированные УНТ, их наличие также подтверждено методом КРС. На рис. 3а показана типичная малослойная УНТ, внутренний диаметр составляет 6 нм, а внешний – 7 нм. Из таких мало-

слоистых УНТ состоят ориентированные пучки нанотрубок, один из которых представлен на рис. 3б.

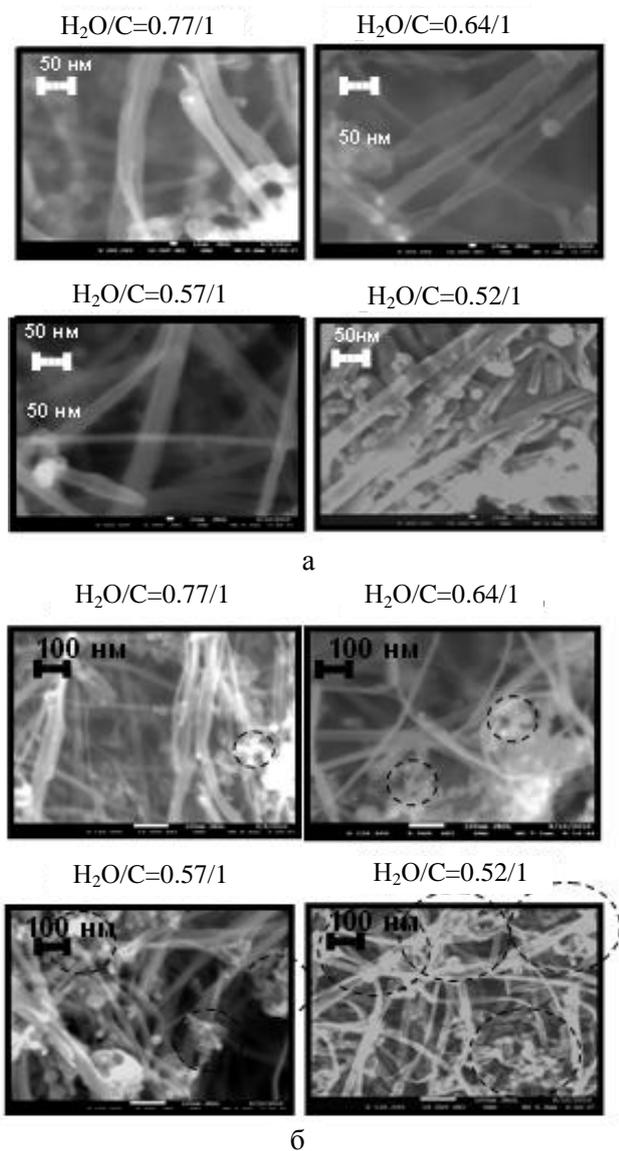


Рис. 2. Фотографии, полученные с помощью сканирующей электронной микроскопии для УНТ, образовавшихся при различном соотношении вода/углерод
Fig. 2. Photographs obtained by scanning electron microscopy for CNTs at different ratios of water:carbon

Анализ электронных микрофотографий показал также, что уменьшение соотношения H_2O/C приводит к образованию в определенных частях депозита причудливых форм УНТ, которые мы условно назвали «Медуза», «Мимоза» и «Гирлянда» (рис. 4). Нужно отметить, что причудливые формы углерода, в основном, образуются при разбавлении смеси газов этиленом.

Полученные результаты позволили установить, что в зависимости от места осаждения депозита образуются различные по морфологии и

структуре углеродные нанотрубки, в том числе прямые ориентированные углеродные нанотрубки. Анализ влияния паров воды на выход, морфологию и структуру образца показал, что уменьшение количества водяного пара в сырье и, соответственно, соотношения H_2O/C приводят к появлению ориентированных пучков УНТ и увеличению их выхода, не влияя на общую длину и диаметр УНТ, при этом увеличивается доля углеродных кластеров, не являющихся нанотрубками, а в определенных частях депозита образуются причудливые формы УНТ типа «Мимоза», «Медуза», «Гирлянда» и др. Методом просвечивающей электронной микроскопии обнаружены малослойные (2÷4 слоя) ориентированные УНТ, наличие которых подтверждено методом КРС.

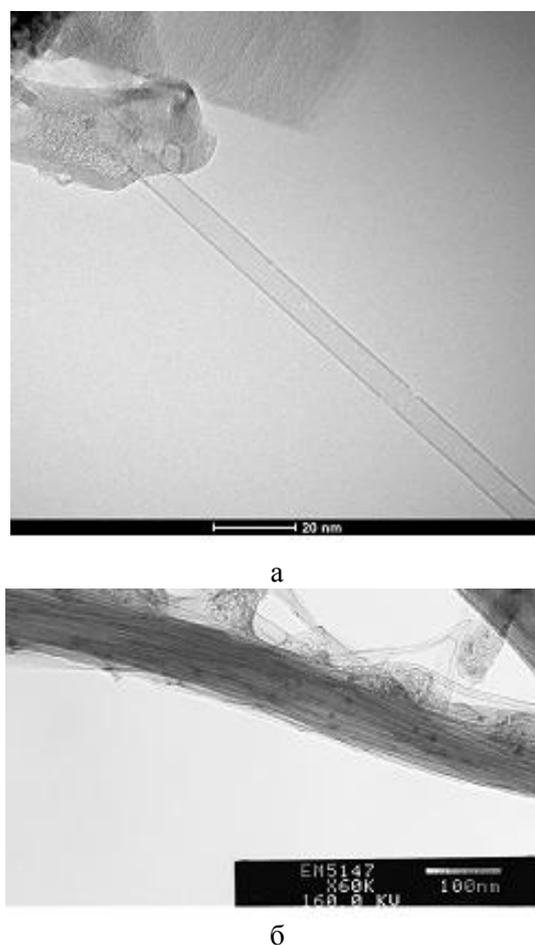
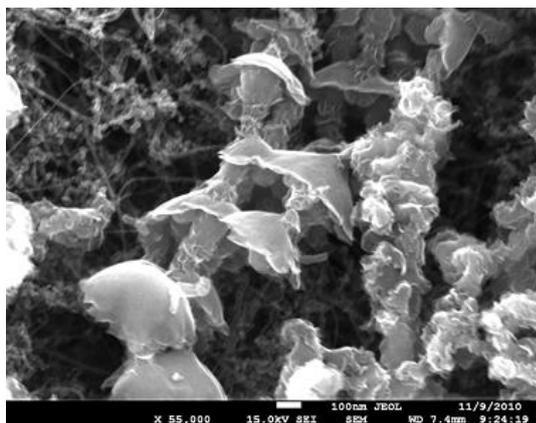
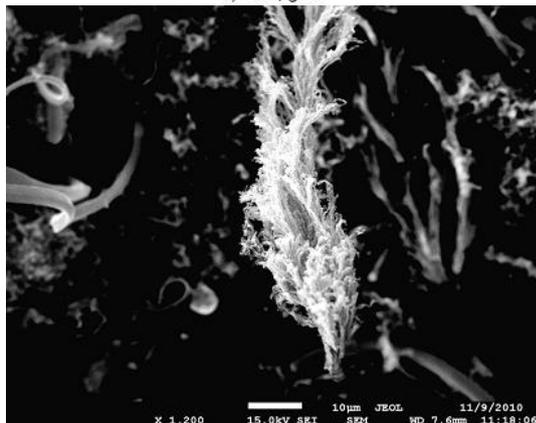


Рис. 3. Фотографии УНТ, полученные с помощью просвечивающей электронной микроскопии: а – типичная малослойная УНТ; б – ориентированный пучок из малослойных углеродных нанотрубок
Fig. 3. Photographs of CNTs obtained by transmission electron microscopy: а) typical thin-walled CNT, and б) orientated bundle of thin-walled carbon nanotubes

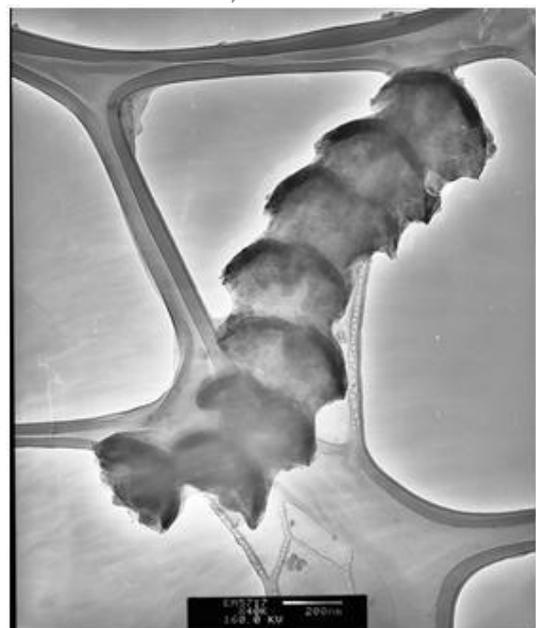
Проведенный параметрический анализ процесса роста УНТ открывает перспективу синтеза длинных нанотрубок, которые могут найти



а) «Медуза»



б) «Мимоза»



в) «Гирлянда»

Рис. 4. Причудливые формы УНТ: а) и б) – микрофотографии «Медуза» и «Мимоза», полученные с помощью сканирующей электронной микроскопии; в) микрофотография «Гирлянда», полученная с помощью просвечивающей электронной микроскопии

Fig. 4. Bizarre forms of CNTs: а) and б) – microphotographs «Medusa» and «Mimosa» obtained by scanning electron microscopy, and с) microphotograph of «Garland» obtained by transmission electron microscopy

свое применение в различных современных технологиях, а именно как прекурсоры для получения сверхпрочных углеродных нитей, новых видов функциональных нанокомпозитов, как армирующие волокна, в качестве наполнителей и др.

ЛИТЕРАТУРА

1. Mordkovich V.Z., Karaeva A.R., Zaglyadova S.V., Maslov I.A., Don A.K., Mitberg E.B., Kharitonov D.N. // Mat. Res. Soc. Symp. Proc. 2009. V. 1142. P. 05-1-10.
2. Мордкович В.З., Караева А.Р. и др. Патент РФ № 2393276. 2010; Mordkovich V.Z., Karaeva A.R. et al. Patent RU № 2393276. 2010 (in Russian).
3. Mordkovich V.Z., Karaeva A.R. // Fullerenes, Nanotubes and Carbon Nanostructures. 2010. V. 18. N 4. P. 516-522.
4. Мордкович В.З. // Хим. пром. сегодня. 2003. № 2. С. 12; Mordkovich V.Z. // Khim. prom. segodnya. 2003. N 2. P. 12 (in Russian).
5. Thostenson E.T., Zhifeng R., Chou T.-W. // Comp. Sci. and Technol. 2001. V. 6. P. 1899-1912.
6. Endo M., Kim Y.A., Hayashi T., Nishimura K., Matusita T., Miyashita K., Dresselhaus M.S. // Carbon. 2001. V. 39. P. 1287-1297.
7. Cheng J., Zou X., Li F., Zhang H., Ren P., Zhu G., Cheng J. // Synthesis and Reactivity in Inorganic, Metal-Organic, and Nano-Metal Chemistry. 2008. V. 38. N 2. P. 201-203.
8. Мордкович В.З., Караева А.Р., Хасков М.А., Ермолаев И.С. // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 2010. Т. 53. Вып. 10. С. 84-89; Mordkovich V.Z., Karaeva A.R., Khaskov M.A., Yermolaev I.S. // Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol. 2010. V. 53. N 10. P. 84-89 (in Russian).
9. Endo M., Oberlin A., Koyama T. // Jpn. J. Appl. Phys. 1977. V. 16. P. 1519.
10. Tibbets G.G. // J. Crystal Growth. 1985. V. 73. P. 431.
11. Morgan P. Carbon Fiber and their Composites. CRC Press. 2005. 1153 p.
12. Hofmann M. Synthesis and Fluid Interaction of Ultra-long Carbon Nanotubes. Massachusetts Institute of Technology. Thesis. 2008. 50 p.
13. Siemens W. Transactions of Chemical Society. V. 21. N 279. 1868 p.
14. Wang H., Feng J., Hu X., Ng K.M. // J. Phys. Chem. C. 2007. V. 111. P. 12617-12624.
15. Chakrabarti S., Kume H., Pan L., Nagasaka T., Nakayama Y. // J. Phys. Chem. 2007. V. 111. P. 1929.
16. Hata K., Futaba D.N., Mizuno K.H., Namai T., Yumura M., Iijima S. // Science. 2004. V. 306. P. 1362-1364 (www.sciencemag.org).
17. Li X.K., Westwood A., Brown A., Brydson R., Rand B. // New Carbon Mater. 2008. V. 23(4), P. 351-355.
18. Li Ya-Li, Kinloch I.A., Windle A.H. Direct Spinning of Carbon Nanotube Fibers from Chemical Vapor Deposition Synthesis // Science. 2004.
19. Rao C.N.R., Sen R. // Chem. Commun. 1998. P. 1525-1526.
20. Le Q.T., Schouler M.C., Garden J., Gabelle P. // Carbon. 1999. V. 37. P. 505-514.
21. Lee C.J., Park J., Yu J.A. // Chem.Phys.Lett. 2002. V. 360. P. 250-255.
22. Zhang Y.F., Gamo M.N., Xiao C.Y., Ando T. // Physica B. 2002. V. 323. P. 293-295.
23. Zhu H.W., Xu C.L., Wu D.H., Wei B.Q., Vajtai R., Ajayan P.M. // Science. 2002. P. 884-886.

24. Atkinson K.R., Hawkins S.C., Huynh C., Skourtis C. [et al.] // Physica B: Condensed Matter. 2007. V. 394. P. 339-343.
25. Караева А.Р., Мордкович В.З., Хасков М.А., Митберг Э.Б., Кульницкий Б.А., Пережогин И.А. Каталитический рост углеродных нанотрубок в присутствии паров воды // Тез. докл. VII межд. конф. «Углерод: фундаментальные проблемы науки, материаловедение, технология, конструкционные и функциональные материалы (в т.ч. наноматериалы) и технологии их производства», 17-19 ноября 2010 г. Владимир: Изд-во ВлГУ. 2010. С. 163-164; Karaeva A.R., Mordkovich V.Z., Khaskov M.A., Mitberg E.B., Kulnitsky B.A., Perezhogin I.A. Catalytic growth of carbon nanotubes in the presence of water vapor // Tez. dokl. VII mezhd. konf. «Uglerod: fundamentalnyye problemy nauki, materialovedeniye, tekhnologiya, konstruksionnyye i funktsionalnyye materialy (v t.ch. nanomaterialy) i tekhnologii ikh proizvodstva», 17-19 noyabrya 2010 g. Bladimir: Izdatelstvo VIGU. 2010. P. 163-164 (in Russian).
26. Титов Н.Д., Степанов Ю.А. Технология литейного производства. М.: Машиностроение. 1974. 472 с.; Titov N.D., Stepanov Yu.A. Tekhnologiya liteynogo proizvodstva. M.: Mashinostroeniye. 1974. 472 p. (in Russian).
27. Bustamante F., Enick R.M., Cugini A., Killmeyer R., Howard B.H., Rothenberger K.S., Ciocco M., Morreale B., Chattopadhyay S. // AIChE Journal, April 2004.
28. <http://gasifiers.bioenergylists.org/files/Boudouard%20Reaction.xls>.
29. Tuinstra F., Koenig J.L. // J. Chem. Phys. 1970. V. 53. P. 1126-1130.
30. Kim Y.A., Muramatsu H., Hayashi T., Endo M., Terrores M., Dresselhaus M.S. // Chemical Physics Letters. 2004. V. 398. P. 87-92.
31. Wen C., Jin Z.H., Liu X.X., Li X., Guan J.Q., Sun D.Y., Lin Y.R., Tang S.Y., Zhou G., Lin J.D. // Studies on nanodiamond prepared by explosive detonation by Raman and infrared spectroscopy. 2005. V. 25(05). P. 681-684.

УДК 546.26:544.03

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

ИССЛЕДОВАНИЕ СТРУКТУРЫ И СВОЙСТВ МАТЕРИАЛА С ЛУКОВИЧНОЙ СТРУКТУРОЙ, СИНТЕЗИРОВАННОГО ИЗ ФУЛЛЕРИТА C₇₀

(Технологический институт сверхтвёрдых и новых углеродных материалов)
e-mail: bagramov@ntcstm.troitsk.ru

В газостате в атмосфере азота при 220 МПа в температурном диапазоне 900÷1750 °С обнаружено превращение фуллерита C₇₀ в наноуглерод с луковичной структурой, представляющей собой искривленные фрагментированные слои углерода, содержащие азот. При дальнейшей обработке такого материала в условиях высокого статического давления 7.7 ГПа и температуры 1350 °С луковичная структура сохраняется. Проведены исследования структуры и свойств этого материала.

Ключевые слова: фуллерит C₇₀, наноуглерод, луковичная структура, высокие давления и температуры, рентгеновская дифракция, упругое восстановление

Попытки синтезировать углерод-азотные, или C-N материалы, предпринимались с использованием различных подходов. В настоящее время получено значительное число углерод-азотных композиций с различными составом и структурой. Можно отметить, что получение и изучение свойств углерод-азотных наноматериалов сложилось в отдельное самостоятельное направление [1-4].

Среди методов синтеза углерод-азотных материалов значительное место занимают методы,

позволяющие синтезировать материал в виде пленок или покрытий [4]. Развиваются химические [1] и сольвотермические методы синтеза [5]. Несмотря на то, что пока нет убедительного подтверждения синтеза кристаллического нитрида углерода C₃N₄, который по прогнозам может иметь уникально высокие упругие модули [6, 7], изучение ряда других C-N материалов представляет значительный интерес, в связи с тем, что многие из них имеют интересные свойства. Со-

общается [8], что методом магнетронного распыления углеродной мишени в Ar/10%N₂ разряде при 0.4 Па на подложки из Si(001) и NaCl при температурах 200÷450°C может быть получен фуллерено-подобный материал, содержащий «сшитые» (cross-linked) фуллерено-подобные структуры из C и N. Причем в центре луковичных наноструктур концентрация азота может составлять 20%. Твердость такого материала 7 ГПа, модуль Юнга 37 ГПа, при этом наблюдалось полное упругое восстановление (complete elastic recovery) после индентирования нагрузкой 0.5 мН на глубину 75 нм.

Метод высоких давлений и температур рассматривается как один из самых эффективных для создания объемных плотных материалов [9, 10]. Ранее нами было найдено [11], что при обработке в газостате фуллерита C₆₀ при 180 МПа и 600°C молекулярный азот входит в структуру C₆₀, заполняя октаэдрические пустоты. При более высокой температуре 1600÷1800°C в газостате при давлении газа 225÷280 МПа молекулярная структура C₆₀ разрушается и преобразуется в углерод-азотную луковичную структуру, в которой молекулярный азот внедряется между слоями углерода. Нами установлено, что при воздействии высоких давлений и температур (13-15 ГПа 1350-1450°C) углерод-азотные луковичные структуры не разрушаются, а атомы азота внедряются в графеноподобные слои.

В настоящей работе мы приводим результаты исследования материалов, полученных из фуллерита C₇₀ после обработки в газостате в атмосфере азота 220 МПа и температурах 900, 1400 и 1750°C. Было найдено, что при всех температурах происходит синтез углерод-азотного материала с луковичной структурой. Затем все полученные в газостате материалы были обработаны в условиях высоких давлений и высоких температур (ВДВТ) при 7.7 ГПа и температуре 1350°C. Приводятся результаты исследования структуры образцов после обработки в газостате и после обработки в условиях высоких давлений и температур, а также содержания азота в них. Кроме того, была проведена оценка механических свойств с использованием сканирующего наноиндентора Наноскан, включая микротвердость, модуль Юнга и параметр упругого восстановления.

В статье мы используем термин «луковичная структура» чтобы указать на наличие искривленных фрагментированных слоев углерода. В литературе встречаются также названия: баки луковичи (bucky onions), луко-подобный фуллерен (onion-like fullerene) и луко-подобный графит

(onion-like graphite), гигантские фуллерены (giant fullerenes) и другие, обозначающие материалы, имеющие схожие особенности структуры.

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Порошок фуллерита C₇₀ (98 %) в стеклянных вакуумированных ампулах был куплен в ЗАО «Фуллерен-Центр» (г. Чкаловск, Нижегородской области).

Работу выполняли в два этапа. На первом этапе проводили обработку в газостате в среде высокочистого азота. Устройство аппарата и методика проведения экспериментов описаны в публикации [12].

На втором этапе порошки азотсодержащих материалов, полученные в газостате, подвергали воздействию высоких давлений и температур (ВДВТ), используя улучшенный вариант аппарата типа наковальни с лунками [10].

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

Исследования методами сканирующей электронной микроскопии проводили на установке JSM-7600F с приставкой INCA для анализа элементного состава методом WDX.

Исследования образцов методами высоко-разрешающей электронной микроскопии проводили на установке JEM-2010, ускоряющее напряжение 200 кВ.

Механические свойства: модуль Юнга, твердость и восстановление образцов исследовали с помощью сканирующего зондового нанотвердомера НаноСкан с индентором типа Берковича при нагрузке до 15 мН [13].

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

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Дифрактограммы образцов C₇₀, насыщенных в газостате азотом при температурах 900°C (образец № 2), 1400°C (образец № 3) и 1750°C (образец №4) приведены на рис. 1. Там же для сравнения дана дифрактограмма (№ 1) исходного образца фуллерита C₇₀. При температуре 900°C молекулярная структура фуллерита C₇₀ разрушается, дифракционные пики исчезают и образуются широкие асимметричные гало с косым фоном и межплоскостными расстояниями 3.85 Å (№2, рис. 1) и 3.70 Å (№ 3 и 4, рис. 1), характерные для луковичных структур углерода (ЛСУ). Похожие дифрактограммы наблюдались для образцов ЛСУ, полученных из наноалмазов [14, 15]. Ранее в рабо-

те [11], посвященной исследованию углерод-азотных материалов, полученных из C_{60} , было отмечено, что при температуре насыщения ниже $1000\text{ }^\circ\text{C}$ молекулярная структура фуллерита C_{60} сохраняется, а при более высокой температуре насыщения азотом образуется луковичная структура с характерной дифрактограммой. Для образца №3 получена аналогичная дифрактограмма (рис. 1, № 3). Для образца № 4, кроме характерных для луковичных структур гало, появляется острый пик с межплоскостным расстоянием 3.42 \AA , наблюдается резкая асимметрия пика в области $2\theta=43.5^\circ$. Это расстояние (3.42 \AA) и асимметрия пика $2\theta=43.5^\circ$ характерны для многостенных нанотрубок и, как показали электронно-микроскопические исследования, в этом образце были обнаружены и луковичные структуры, и нанотрубки (рис. 1).

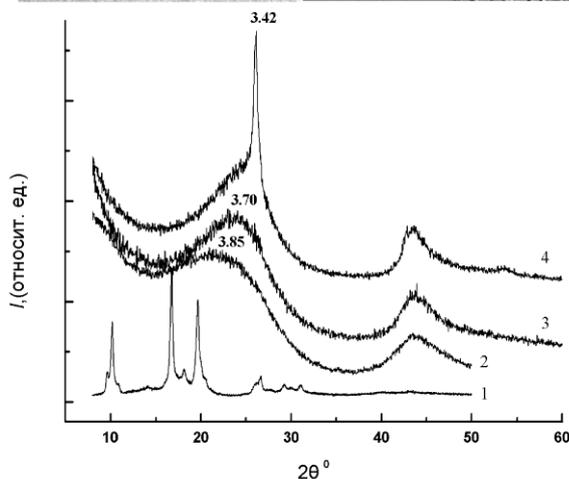
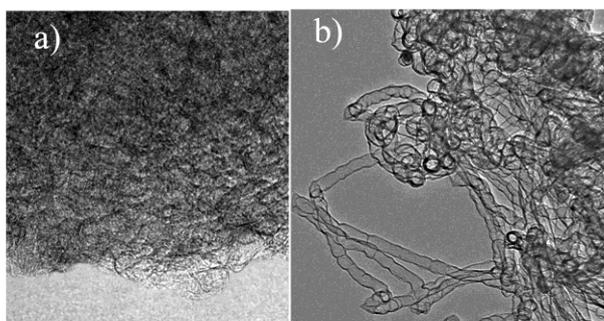


Рис. 1. Дифрактограммы образцов C_{70} , обработанных в газостате. № 1 - C_{70} исходный; № 2 - C_{70} (азот/220 МПа/900 $^\circ\text{C}$ /50мин); № 3 - C_{70} (азот/220 МПа/1400 $^\circ\text{C}$ /50мин); № 4 - C_{70} (азот/220 МПа/1750 $^\circ\text{C}$ /50мин). На вкладке а) приведено изображение участка образца №4 с луковичной, графитоподобной структурой; на вкладке б) участок образца №4 с нанотрубками

Fig. 1. X-ray patterns of the C_{70} samples treated in gazostat. N 1 - virgin C_{70} ; N 2 - C_{70} (nitrogen/220 MPa/900 $^\circ\text{C}$ /50min); N 3 - C_{70} (nitrogen/220 MPa/1400 $^\circ\text{C}$ /50min); N 4 - C_{70} (nitrogen/220 MPa/1750 $^\circ\text{C}$ /50min). Insert a) image of N 4 sample part with onion-like structure. Insert b) image of N 4 sample part which contain nano tubes

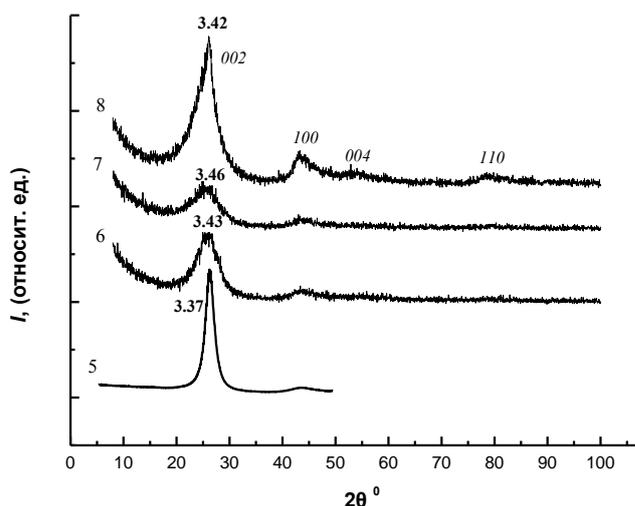


Рис. 2. Дифрактограммы образцов № 5-8, полученных из образцов №1-4 (рис.1) воздействием высоким давлением $P = 7.7\text{ ГПа}$ и температурой $1350\text{ }^\circ\text{C}$. №5 - получен из №1; №6 - из №2; №7 - из №3; №8 - из №4. На дифрактограмме № 8 проставлены индексы отражений для гексагональной структуры графита. На вершинах дифракционных пиков 002 цифры обозначают межплоскостные расстояния в ангстремах
Fig. 2. X-ray patterns of the samples NN 5-8 obtained from the samples NN 1-4 by 7.7 GPa pressure and 1350 C temperature treatment. N 5 was obtained from N 1; N 6 - from N 2; N 7 - from N 3; N 8 - from N 4. Indexes of reflections for graphite hexagonal structure were shown on the N 8 diffractogram. The numbers on the tops of the 002 peaks denote the interlayer distance (angstroms)

Для исследования влияния высоких давлений и высоких температур на структуру полученных в газостате углерод-азотных материалов все образцы были подвергнуты воздействию высокого статического давления $P=7.7\text{ ГПа}$ и температуры $1350\text{ }^\circ\text{C}$. На рис. 2 приведены дифрактограммы этих образцов. Дифрактограмма № 5 получена от исходного образца C_{70} после воздействия тех же параметров давления и температуры. Для всех образцов наблюдается сжатие межплоскостного расстояния первого дифракционного пика до $\sim 3.45\text{ \AA}$, сужение дифракционных пиков и некоторое выравнивание фона. Эти обстоятельства свидетельствуют о тенденции к графитизации, т.е. структура приближается к слоистой структуре типа графита, но межплоскостное расстояние $3.43\text{-}3.46\text{ \AA}$ еще очень далеко от межслоевого расстояния $d_{002}=3.37\text{ \AA}$ структуры графита. Наиболее сильно графитизация проявляется в образце № 8, в котором даже проявляется пик (004), который свидетельствует о появлении второго порядка от отражения 002, другими словами, об увеличении области когерентного рассеяния со слоистой структурой. В этом же образце № 8 наблюдается резкое сужение верхней части дифракционного пика и межплоскостное расстояние в максимуме равно 3.42 \AA , т.е. нанотрубки еще сохраняются, а на се-

редине высоты пика межплоскостное расстояние, характерное для луковичных наноструктур, равно $\sim 3.46 \text{ \AA}$. В этом же образце № 8 на дифрактограмме наблюдается характерная асимметрия пика 100, указывающая на неравномерность распределения нанотрубок в образце. Следует отметить, что на дифрактограммах проявляются дифракционные пики с индексами, содержащими $l=0$ и нет пиков с индексами hkl , свидетельствующих о двумерной области когерентного рассеяния и об отсутствии упорядочения в чередовании слоев в третьем измерении. Молекулярная структура исходного C_{70} (дифрактограмма № 5) после воздействия высокого давления и температуры полностью разрушилась и преобразовалась в слоистую графитоподобную структуру.

В табл. 1 приведены результаты оценки содержания азота и кислорода, полученные методом WDX, в образцах: 1) после обработки C_{70} в газостате в азоте в течение 50 минут при давлении 220 МПа и различных температурах; 2) дальнейшей обработки в условиях высоких давлений и температур в течение 1 минуты при 7.7 ГПа и 1350°C. Следует отметить, что погрешность измерений достаточно высока. Она варьировалась от образца к образцу, но не превышала 25%. Возможно, значения содержания газов несколько занижены при применении метода WDX, поскольку в молекулярном виде и азот, и кислород могут достаточно легко десорбироваться из зоны анализа. Анализируя результаты, можно отметить, что содержание азота в образцах, полученных обработкой в газостате, увеличивается с 1.8 до 3.0 атомных процента при увеличении температуры обработки с 900 до 1750°C.

Таблица 1

Оценка содержания азота и кислорода после обработки в газостате в азоте в течение 50 мин при давлении 220 МПа и различных температурах, и дальнейшей обработки в условиях высоких давлений и температур (ВДВТ) в течение 1 мин при 7.7 ГПа и 1350 °С

Table 1. Estimation of the nitrogen and oxygen contents after the gasostat treatment at 220 MPa and different temperatures for 50 min and after further treatment at 7.7 GPa and 1350 °C for 1 min

Газостат N_2 , 220МПа, 50 мин	Азот, % ат.	Кислород, % ат.	Обработка ВДВТ	Азот, % ат.	Кислород, % ат.
900 °С	1.8	1.0	7.7 ГПа	1.67	1.36
1400 °С	2.0	0.8	1350°C	2.80	1.71
1750 °С	3.0	0.9	1 мин	3.02	1.44

Результаты исследования образцов с помощью методик, реализованных в сканирующем

зондовом нанотвердомере НаноСкан, приведены в табл. 2. Образец, полученный в результате обработки (азот/220 МПа/50 мин + 7.7 ГПа/1350 °С/1 мин) имел модуль Юнга 64.5 ± 5.5 ; твердость 9.3 ± 1.0 ГПа. При этом образец имел также высокую способность к упругому восстановлению после экспериментов по индентированию при нагрузках до 15 мН (96 %). С увеличением температуры обработки в газостате с 1400 °С до 1750 °С значения модуля Юнга и твердости (модуль Юнга 43.2 ± 5.2 ГПа; твердость 5.4 ± 1.0 ГПа). Снижается и параметр упругого восстановления (93 %). По-видимому, такое снижение механических свойств связано со степенью упорядочения графитоподобных слоев.

Таблица 2

Плотность, модуль Юнга, твердость и упругое восстановление образцов после обработки в газостате в азоте в течение 50 мин при давлении 220 МПа и различных температурах и после дальнейшей обработки в условиях высоких давлений и температур (ВДВТ) в течение 1 мин при 7.7 ГПа и 1350 °С

Table 2. Density, Young's modulus, hardness and elastic recovery of the samples after the gasostat treatment at 220 MPa and different temperatures for 50 min and further treatment at 7.7 GPa and 1350 °C for 1 min

Газостат N_2 , 220МПа, 50 мин	Обработка ВДВТ	Плотность, г/см ³	Модуль Юнга, ГПа	Твердость, ГПа	Восстановление, %
900 °С	7.7 ГПа	2.07 ±0.03			
1400 °С	1350°C	2.01 ±0.03	64.5 ±5.5	9.3 ±1.0	96
1750 °С	1 мин	2.00 ±0.03	43.2 ±5.2	5.4 ±1.0	93

ВЫВОДЫ

Проведены исследования структуры образцов, полученных из фуллерита C_{70} после обработки в газостате в течение 50 минут при давлении 220 МПа и различных температурах и после дальнейшей обработки в условиях высоких давлений и температур в течение 1 минуты при 7.7 ГПа и 1350°C.

Найдено, что обработка C_{70} в газостате в атмосфере азота при 220 МПа и температурах в диапазоне 900 – 1750°C приводит частично или полностью к образованию материала с луковичной структурой, содержащего азот.

Найдено, что после обработки в условиях высоких давлений и температур (7.7 ГПа/1350°C/1 минута) признаки луковичной структуры сохраняются. При этом образцы имеют достаточно высокую твердость и высокую способность

к упругому восстановлению после индентирования нагрузкой до 15 мН.

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

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

ЛИТЕРАТУРА

1. Thomas A., Fischer A., Goettmann F., Antonietti M., Muller J.-O., Schlogl R., Carlsson J.M. // J. Mater. Chem. 2008. V 18. P. 4893–4908.
2. Horvath-Bordon E., Riedel R., Zerr A., McMillan P.F., Auffermann G., Prots Y., Bronger W., Kniep R., Kroll P. // Chem. Soc. Rev. 2006. V. 35. P. 987-1014.
3. Kroke E., Schwarz M. // Coord. Chem. Rev. 2004. V. 248 P. 493-532.
4. Muhl S., Mendez J.M. // Diamond Relat. Mater. 1999. V. 8. P. 1809–1830
5. Demazeau G., Goglio G., Denis A., Largeteau A. // J. Phys.: Condens. Matter. 2002. V. 14. P. 1-4.
6. Cohen M.L. // Phys. Rev. B. 1985. V. 32. N 12. P. 7988-7991.
7. Liu A.L., Cohen M.L. // Science. 1989. V. 245. P. 841.
8. Hultman L., Stafstrom S., Czigany Z., Neidhardt J., Hellgren N., Brunell I.F., Suenaga K., Colliex C. // Phys. Rev. Lett. 2001. V. 87. N 22. P. 225503-1-225503-4.
9. Goglio G., Foy D., Demazeau G. // Mater. Sci. Eng.: R: Reports. 2008. V. 58. N 6. P. 195-227.
10. Blank V.D., Buga S.G., Dubitsky G.A., Gogolinsky K.V., Prokhorov V.M., Serebryanaya N.R., Popov M.Yu. //In "Molecular Building Blocks for Nanotechnology". Ed. Mansoori A., George T., Assoufid L., Zhang G. Springer. 2007. P 425.
11. Серебряная Н.Р., Дубицкий Г.А., Бланк В.Д., Баграмов Р.Х., Скрылева Е.А., Кульницкий Б.А., Пахомов И.В. // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 2011. Т. 54. Вып. 7. С. 73-78; Serebryanaya N.R., Dubitsky G.A., Blank G.A., Bagramov R.Kh., Skryleva E.A., Kulnitskiy B.A., Pakhomov I.V. // Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol. 2011. V. 54. N 7. P. 73-78 (in Russian).
12. Lee Y.D., Blank V.D., Batov D.V., Buga S.G., Lee Y.-H., Nahm S., Ju B.-K. // J. Nanosci. Nanotechnol. 2007. V. 7. N 2. P. 570-574.
13. <http://www.nanoscan.info>.
14. Дубицкий Г.А., Серебряная Н.Р., Бланк В.Д., Скрылева Е.А., Кульницкий Б.А., Маврин Б.Н., Аксененков В.В., Баграмов Р.Х., Денисов В.Н., Пережогин И.А. // Изв. Акад. Наук. Хим. 2011. Вып. 3. С. 404-409; Dubitskiy G.A., Serebryanaya N.R., Blank V.D., Skryleva E.A., Kulnitskiy B.A., Mavrin B.N., Akсененков V.V., Bagramov R.Kh., Denisov V.N., Perezhogin I.A. // Izvest. Akad. Nauk. Khim. 2011. N 3. P. 404-409 (in Russian).
15. Ястребов С.Г., Иванов-Омский В.И. // Физика и техника полупроводников. 2007. Т. 41. Вып. 12. С.1451-1454; Yastrebov S.G., Ivanov-Omskiy V.I. // Fiz. Tekhn. Poluprovodnikov. 2007. V. 41. N 12. P. 1451-1454 (in Russian).

УДК 661.666.23:544.46

Т.Ф. Юдина*, Т.В. Ершова*, Н.Ю. Бейлина**, Н.Н. Смирнов*, И.В. Братков*, Д.В. Щенников*

МЕХАНОХИМИЧЕСКАЯ АКТИВАЦИЯ ГРАФИТОВЫХ МАТЕРИАЛОВ

(*Ивановский государственный химико-технологический университет,

**ОАО «НИИГрафит»)

e-mail: yudina@isuct.ru

Исследовано влияние механохимической активации слоистого графита марки ГСМ-1 на свойства его поверхности. Установлено, что механохимическая обработка приводит к образованию на поверхности большого числа кислотных активных центров, природа и концентрация которых оказывают значительное влияние на химическое поведение графитовых материалов.

Ключевые слова: механохимическая активация, поверхностные функциональные группы, слоистый графит

ВВЕДЕНИЕ

В настоящее время с развитием техники возрастают требования к эксплуатационным характеристикам конструкционных материалов для различных отраслей промышленности. Существенно

улучшить физико-механические характеристики изделий, значительно снизить их вес, сэкономить дефицитные материалы, а также получить новые функциональные свойства позволяет использование композитов. Наибольшее распро-

странение в различных отраслях техники, особенно авиации и космической отрасли, получили углерод-углеродные композиционные материалы, содержащие углерод в виде армирующего наполнителя или матричного материала [1], а также металл-углеродные композиционные материалы, в том числе композиционные химические и электрохимические покрытия [2, 3]. Включение в состав таких материалов углерода, обладающего уникальными свойствами в различных его состояниях, позволяет повысить их жаропрочность, твердость, прочностные характеристики [4], улучшить фрикционные, антифрикционные, электрические свойства, химическую стойкость в агрессивных средах [1].

Известно [5, 6], что механохимическая активация (МХА) существенно влияет на физико-химические свойства дисперсных материалов и, соответственно, свойства наполняемых ими композитов. Еще более сильное воздействие на характеристики порошков оказывает комплексная механохимическая активация [7]. Однако существующая в настоящее время база экспериментальных данных не позволяет однозначно судить о механизме влияния активации наполнителя на свойства композитов и о механизме самой активации.

Известно, что на поверхности углеродных порошковых материалов присутствуют различные функциональные группы (ПФГ), в основном это кислородсодержащие кислотные и основные центры: карбоксильные, карбонильные и фенольные группировки. В зависимости от состава и концентрации ПФГ будут меняться такие свойства поверхности как гидрофильность и потенциал, которые влияют на поведение углеродного порошка и содержащего его композиционного материала в различных средах.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В качестве исходного материала использовали малозольный природный слоистый графит марки ГСМ-1. Для измельчения использовали ролико-кольцевую вибромельницу VM-4 с частотой колебаний 930 мин^{-1} и энергонапряженностью $5,4 \text{ кВт/кг}$ ударно-сдвигового характера нагружения. Время помола исходного графита составляло 10 и 30 мин.

Для химической обработки использовали следующие окисляющие композиции:

- 1) $\text{H}_2\text{SO}_4 + \text{KMnO}_4$ (система 1);
- 2) $\text{H}_2\text{SO}_4 + \text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ (система 2);
- 3) $\text{H}_2\text{SO}_4 +$ азотсодержащий окислитель (АСО) + азотсодержащий восстановитель (АСВ) (система 3).

Окисление проводили в течение 30 мин по

методике [8]. О ходе процесса окисления судили по изменению Red/Ox потенциала исследуемых систем «графит – окисляющая композиция». Параллельно отслеживалось изменение Red-Ox потенциала в окисляющей композиции без графита (холостой опыт).

Для установления состава и концентрации ПФГ использованы методики ИК- и рК-спектроскопии.

Об изменении электрохимической активности углеродных материалов судили по значению максимального тока коррозии, полученного из модельной коррозионной диаграммы пары «ламельное железо – графит». Испытание проводили в 5%-ом растворе NaCl, потенциал рабочих электродов определяли с помощью комбинированного цифрового прибора Щ-4313, значение тока коррозии определяли с помощью комбинированного цифрового прибора Щ-300. В качестве электрода сравнения использовали хлорид-серебряный электрод. Рабочие электроды – Fe (ламель) и графит. Для изготовления графитового электрода брали около 2 г порошка и прессовали при нагрузке $1,5 \text{ т/см}^2$.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Как известно Red/Ox потенциал окисляющей системы определяет степень внедрения образующихся интеркалирующих соединений, чем выше его значение, тем больше концентрация внедренного в межслоевые пространства вещества [9]. На рис. 1 представлены графики изменения Red/Ox потенциала исследуемых окисляющих композиций с момента смешения всех составляющих их компонентов.

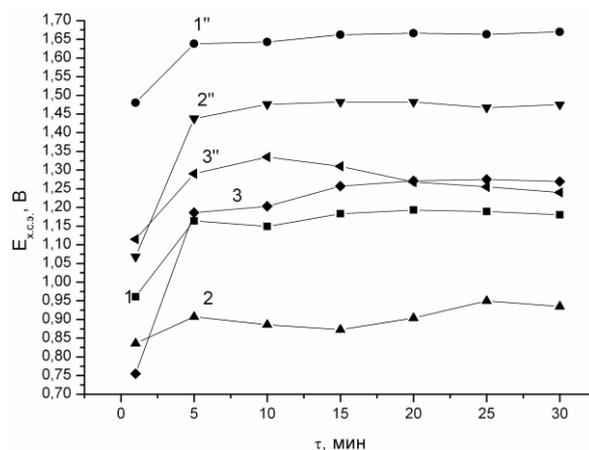


Рис. 1. Зависимость Red/Ox потенциала системы от времени окисления: 1 – система 1; 1'' – холостой опыт (система 1); 2 – система 2; 2'' – холостой опыт (система 2); 3 – система 3; 3'' – холостой опыт (система 3)

Fig. 1. System Red/Ox potential dependence on oxidation time: 1 – system 1; 1'' – blank experiment (system 1); 2 – system 2; 2'' – blank experiment (system 2); 3 – system 3; 3'' – blank experiment (system 3)

Максимальное значение потенциала во всех системах устанавливается через 5÷10 мин с момента смешения компонентов и затем практически не изменяется со временем. При введении в окисляющие композиции графита Red/Ox потенциал систем сдвигается в область отрицательных значений, причем величина сдвига зависит от типа системы. В отсутствие графита наибольшее значение Red/Ox потенциала достигается в системе 1 (с KMnO_4). Падение потенциала в системах 1 и 2 при добавлении графита примерно одинаково, ход кривых «Red/Ox потенциал – время окисления» аналогичен, что может являться косвенным подтверждением о схожих механизмах окисления. В системе 3 наблюдается несколько иное поведение Red/Ox потенциала, как в холостом опыте, так и в системе с графитом. В этом случае происходит дополнительное газофазное окисление графита [10].

На результат химической активации оказывает влияние не только природа применяемых окислителей, но и дисперсность исходного материала, а также его структура [11, 12].

На рис. 2 представлены зависимости Red/Ox потенциала от времени окисления для графита с различной степенью помола.

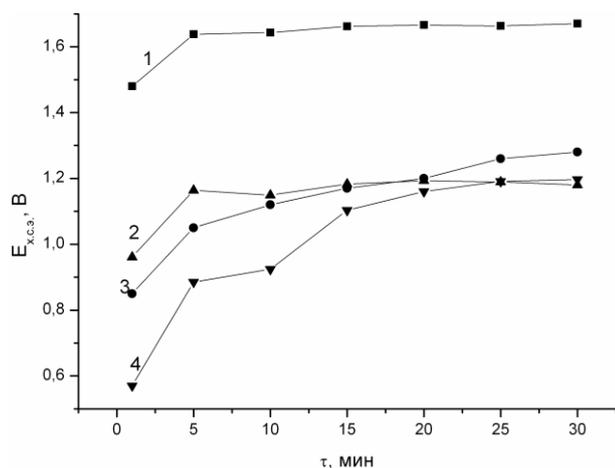


Рис. 2. Зависимость Red/Ox потенциала от времени (система 1): 1 – без графита; 2 – GSM-1; 3 – GSM-1 (время помола 10 мин); 4 – GSM-1 (время помола 30 мин)
Fig.2. System Red/Ox potential dependence on time (system 1): 1 – no graphite; 2 – GSM-1; 3 – GSM-1 (grinding time is 10 min); 4 – GSM-1 (grinding time is 30 min)

Как видно, длительность механической обработки оказывает существенное влияние на ход окисления только первые 10÷15 мин процесса, когда вероятнее всего протекают процессы поверхностного окисления графита. С увеличением времени помола происходит снижение начального значения Red/Ox потенциала, которое свидетельствует об увеличении степени окисленности поверхности материала после механической обра-

ботки. Последнее положение подтверждается и результатами ИК-спектрометрии (рис. 3). Несмотря на более высокий Red/Ox потенциал в системе с перманганатом калия, для дальнейших исследований была выбрана система 3 с АСО и АСВ. Такой выбор обусловливается достаточно высоким Red-Ox потенциалом системы в присутствии графита, обеспечивающим образование соединений внедрения I и II степени, а также отсутствием необходимости очистки сточных вод от оксидов Mn и Cr, образующихся в процессе окисления.

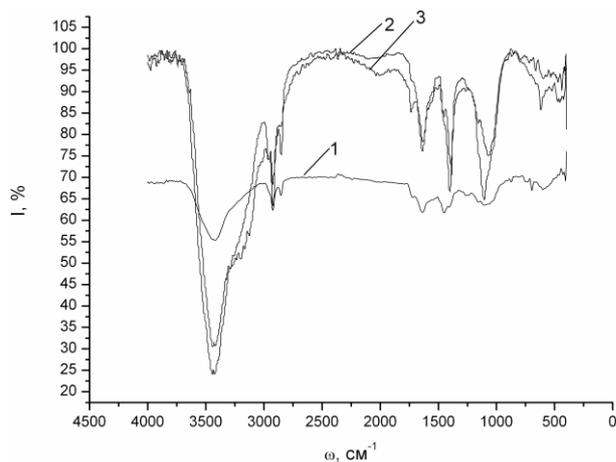


Рис. 3. ИК спектр графита GSM-1 до и после помола: 1 – исходный материал; 2 – помол 10 мин; 3 – помол 30 мин
Fig. 3. GSM-1 graphite IR spectrum before and after grinding: 1 – starting material; 2 – grinding is 10 min; 3 – grinding is 30 min

Как видно из полученных ИК-спектров образцов механическая обработка оказывает заметное влияние на состав ПФГ.

При увеличении подводимой энергии происходит увеличение интенсивности полосы 3430 см^{-1} (колебания $-\text{OH}$ группы), полос $2930\div 2850\text{ см}^{-1}$ (валентные колебания алканов $-\text{CH}_3$, $-\text{CH}_2-$), полос 1640 , $1440\div 1380\text{ см}^{-1}$ (колебания карбоксильных и карбонильных группировок: 1640 – квионовые группы; $1440\div 1380$ – $\text{C}=\text{O}$, $-\text{COO}$ группы), появляется полоса 1740 см^{-1} , усиливается пик $1100\div 1080\text{ см}^{-1}$ (кислородсодержащие группы $\text{C}-\text{O}$). Полученные результаты согласуются с данными рК-спектроскопии образцов (табл. 1).

На поверхности исходного графита присутствуют фенольные группы, его размол в течение 10 мин приводит к увеличению их концентрации. После 30 мин размолы природа функциональных групп изменяется – щелочные (фенольные) группы исчезают, появляются кислые карбонильные и карбоксильные группы, поверхность активизируется. Последующая химическая обработка серной кислотой в исследуемых окисляющих композициях приводит к резкому росту суммарной концентрации ПФГ, а также появлению сульфогрупп.

Таблица 1

Данные рК-спектроскопии
Table 1. pK-spectroscopy data

Вид материала	Тип группы	pK _i	Концентрация групп, ммоль/г	Суммарная концентрация ПФГ, ммоль/г
ГСМ-1	фенольные	9,426 9,382	$8,08 \cdot 10^{-3}$ $9,057 \cdot 10^{-3}$	0,017
ГСМ-1 (помол 10 мин)	фенольные	9,382 9,519 9,956	0,012 0,013 $5 \cdot 10^{-3}$	0,074
ГСМ-1 (помол 30 мин)	карбоксильные и карбонильные	4,187 4,324 5,691	$4,741 \cdot 10^{-3}$ $3,812 \cdot 10^{-3}$ $4,968 \cdot 10^{-3}$	0,022
ОГ ГСМ-1 (помол 10 мин)	сульфогруппы, карбоксильные и карбонильные, фенольные	2,957 3,094 3,23 3,367 6,238 6,375 8,152	$9,537 \cdot 10^{-3}$ 0,013 0,012 $6,691 \cdot 10^{-3}$ $5,095 \cdot 10^{-3}$ $6,735 \cdot 10^{-3}$ 0,022	0,097
ОГ ГСМ-1 (помол 30 мин)	сульфогруппы, карбоксильные и карбонильные, фенольные	2,137 3,914 5,008 5,144 7,468 7,605	0,048 $5,337 \cdot 10^{-3}$ $7,617 \cdot 10^{-3}$ $8,603 \cdot 10^{-3}$ $7,03 \cdot 10^{-3}$ 0,025	0,118

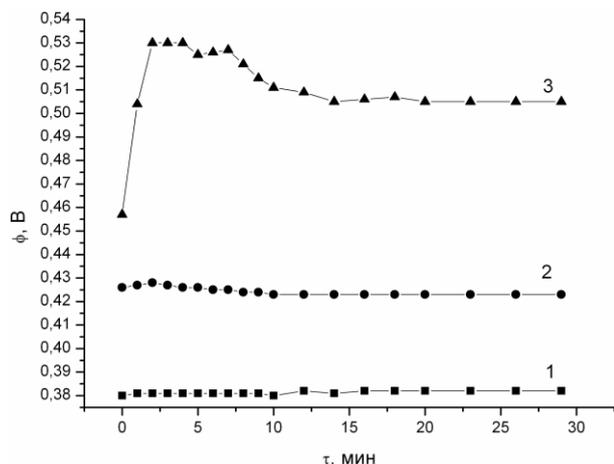


Рис. 4. Изменение в 5%-м растворе NaCl потенциала электродов, спрессованных из: 1 – ГСМ-1; 2 – ГСМ-1 (помол 10 мин + хим.окисление); 3 – ГСМ-1 (помол 30 мин + хим.окисление)

Fig. 4. Electrodes potential change in sodium chloride solution (5%), pressed from: 1 – GSM-1; 2 – GSM-1 (grinding is 10 min + chemical oxidation); 3 – GSM-1 (grinding is 30 min + chemical oxidation)

Изменение свойств поверхности графита в процессе механохимической обработки должно оказывать влияние на строение двойного электрического слоя, возникающего при погружении графитового электрода в раствор какого-либо электролита, а значит и на его электрохимическое поведение. Увеличение длительности механической обработки графита с последующим химическим окислением приводит к смещению его потенциала в положительную сторону (рис. 4). В соответствии

с этим увеличивается и коррозионная активность графита.

Увеличение скорости коррозии вызвано увеличением концентрации кислотных центров на поверхности. Кроме того, окисленный графит всегда содержит некоторое количество адсорбированной кислоты и воды, которые довольно прочно удерживаются на дефектах графитовой матрицы, а также кислоты в виде остаточных соединений внедрения, которые способствуют коррозии металлического электрода, находящегося в контакте с графитом (табл. 2).

Таблица 2

Значения максимального тока коррозии в диаграммах «ламелльное железо – графит»

Table 2. Corrosion maximum current value in diagrams «lamellar iron – graphite»

Вид графита	I , мА/см ²
ГСМ-1	0,380
ГСМ-1 (помол 10 мин)	0,420
ГСМ-1 (помол 30 мин)	2,920
ОГ ГСМ-1 (помол 10 мин)	4,100
ОГ ГСМ-1 (помол 30 мин)	5,000

Таким образом, тип и концентрация ПФГ значительно влияет на электрохимическую активность графита. Стоит отметить, что наибольший вклад в увеличение тока коррозии оказывает появление кислородсодержащих кислотных групп (карбоксильных и карбонильных). После механохимической обработки наблюдается увеличение количества функциональных групп. Появляются брэнстедовские кислотные центры (рК 2-7) за счет окисления как уже существующих групп, так и боковых граней размолотых кристаллов графита. Изменяя режимы МХА можно получить поверхность углеродного материала с заданным составом и концентрацией ПФГ. При этом становится возможным проведение дальнейшей модификации органическими молекулами.

Таким образом, существует возможность направленного изменения свойств поверхности природных и искусственных углеродных материалов путем формирования нужных органических, металлоорганических, металлических соединений (групп). Подобные изменения открывают перспективы получения новых композиционных материалов на основе графитов с улучшенными физико-химическими и функциональными свойствами.

ЛИТЕРАТУРА

1. Комарова Т.В. Получение углеродных материалов. М.: РХТУ. 2001. 95 с.;
Komarova T.V. Carbon materials obtaining. M.: RKhTU. 2001. 95 p. (in Russian).

2. **Целуйкин В.Н.** Электролитическое осаждение композиционных покрытий на основе никеля и меди: кинетические закономерности и свойства осадков. Автореферат дисс. ... д.т.н. Саратов. 2009;
Tseluykin V.N. Nickel and copper composite coating electroplating: kinetic regularities and deposit properties. Extended abstract of doctor dissertation on technical science. Saratov. 2009. (in Russian).
3. **Вигдорович В.И., Соцкая Н.В., Шель Н.В., Алексашина Е.В., Цыганкова Л.Е., Долгих О.В.** // Конденсированные среды и межфазные границы 2008. Т. 10. Вып. 2. С. 85-94;
Vigdorovich V.I., Sotskaya N.V., Shel N.V., Aleksashina E.V., Tsygankova L.E., Dolgikh O.V. // Kondensirovannyye sredy i mezhfaznyye granitsy. 2008. V.10. N 2. P. 85-94 (in Russian).
4. **Дмитриев А.В.** // Сб. мат. IV Международ. конф. «Деформация и разрушение материалов и наноматериалов». М.: ИМЕТ РАН. 2011. С. 660-661;
Dmitriev A.V. // Collected papers of IV International Conference «Deformation and destruction of materials and nanomaterials». M.: IMET RAN. 2011. P. 660-661 (in Russian).
5. **Болдырев В.В.** Фундаментальные основы механической активации, механосинтеза и механохимических технологий. Новосибирск: СО РАН. 2009. 343 с.;
Boldyrev V.V. Fundamentals of mechanical activation, mechanosynthesis and mechanochemical technologies. Novosibirsk: CO RAN. 2009. 343 p. (in Russian).
6. **Малкин А.И., Киселев М.Р., Клюев В.А., Лознецова Н.Н., Топоров Ю.П.** // Сб. мат. IV Международ. конф. «Деформация и разрушение материалов и наноматериалов». М.: ИМЕТ РАН. 2011. С. 610;
Malkin A.I., Kiselev M.R., Klyuev V.A., Loznetsova N.N., Toporov Yu.P. // Collected papers of IV International Conference «Deformation and destruction of materials and nanomaterials». M.: IMET RAN. 2011. P. 610 (in Russian).
7. **Братков И.В., Щенников Д.В., Ершова Т.В., Бейлина Н.Ю., Юдина Т.Ф.** // Тез. докл. конф. молодых ученых Уральского региона с междунаро. участием» Участие молодых ученых в фундаментальных, поисковых и прикладных исследованиях по созданию новых углеродных и наноуглеродных материалов». Пермь: Изд-во Пермского национального исследовательского политехнического университета. 2011. С. 49-51;
Bratkov I.V., Shchennikov D.V., Ershova T.V., Beiyliina N.Yu., Yudina T.F. // Thesis reports of young scientists conference with international participation «Young scientists participation in fundamentals, search and applied investigations on new carbon and nanocarbon materials creation». Perm: Permskiy national scientific research polytechnic university. 2011. P. 49-51 (in Russian).
8. **Ершова Т.В., Скурихин А.А., Юдина Т.Ф.** // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 2008. Т. 51. Вып. 10. С. 87-89;
Ershova T.V., Skurikhin A.A., Yudina T.F. // Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Tekhnol. 2008. V. 51. N 10. P. 87-89 (in Russian).
9. **Фиалков А.С.** Углерод, межслоевые соединения и композиты на его основе. М.: Аспект-Пресс. 1997. 718 с.;
Fialkov A.S. Carbon, interfacial compounds and composites on its base. M.: Aspekt-Press. 1997. 718 p. (in Russian)
10. **Ершова Т.В., Бейлина Н.Ю., Щенников Д.В., Юдина Т.Ф.** // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 2011. Т. 54. Вып. 7. С. 62-66;
Ershova T.V., Beiyliina N.Yu., Shchennikov D.V., Yudina T.F. // Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol. 2011. V. 54. N 7. P. 62-66 (in Russian).
11. **Компан М.Е.** // ЖТФ. 2010. Т. 36. Вып. 13. С. 81-88;
Korpan M.E. // Zhurn. Tekh. Phys. 2010. V. 36. N 13. P. 81-88 (in Russian).
12. **Братков И.В., Смирнов Н.Н., Ершова Т.В., Бейлина Н.Ю., Юдина Т.Ф.** // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 2012. Т. 55. Вып. 2. С. 52-54;
Bratkov I.V., Smirnov N.N., Ershova T.V., Beiyliina N.Yu., Yudina T.F. // Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol. 2012. V. 55. N 2. P. 52-54 (in Russian).

Т.Ф. Юдина*, Г.М. Строгая*, Т.В. Ершова*, Л.Л. Сусова**, Н.Ю. Бейлина**

ХИМИЧЕСКАЯ МЕТАЛЛИЗАЦИЯ УГЛЕРОДНЫХ МАТЕРИАЛОВ С РАЗВИТОЙ ПОВЕРХНОСТЬЮ

(*Ивановский государственный химико-технологический университет,

**ОАО «НИИГрафит»)

e-mail: yudina@isuct.ru

Обобщены многолетние исследования химического восстановления металлов (никеля, меди и др., а также сплавов на их основе) из растворов их солей на материалах с развитой поверхностью, в том числе на порошковых материалах. Показана возможность проведения процесса металлизации при различных вариантах подготовки поверхности порошков, позволяющих исключить активацию в растворах солей олова, палладия, серебра. Выяснено, что на содержание фосфора в Ni-P покрытиях оказывает влияние способ подготовки поверхности покрываемого материала.

Ключевые слова: химическое восстановление металлов, порошкообразные материалы, графит

Решению задач повышения физических и механических характеристик конструкционных материалов и улучшения технологических и экономических параметров процессов способствуют исследования процессов нанесения металлических покрытий, в первую очередь, никеля, меди, серебра и различных сплавов на их основе, а также кобальта, железа и пр.

Металлизация может быть осуществлена различными способами: электрохимическими, термодиффузионными и другими. Однако наибольший интерес представляет химическое восстановление металлов из растворов, что объясняется целым рядом преимуществ. Химическая металлизация позволяет придать неметаллам, наряду с сохранением основных свойств, новые свойства, улучшающие их характеристики.

Процессы химического осаждения металлов на компактные изделия получили широкое распространение. Работ, посвященных осаждению металлических покрытий на материалы с развитой поверхностью, в том числе порошковые, значительно меньше [1, 2]. Это связано с тем, что общепринятые технологии и используемые при этом растворы предусматривают плотность загрузки покрываемой поверхности в раствор металлизации в пределах 0,5÷1,5 дм²/л, а удельные поверхности дисперсных материалов исчисляются десятками и сотнями квадратных метров.

Авторы данной статьи в качестве материалов с развитой поверхностью в своих исследованиях использовали различные порошки (графиты, искусственные алмазы, бориды, селениды, карбиды, оксиды металлов, полимеры, металлы), всевозможные гранулы, ткани и войлоки (в том числе графитизированные), пористые полимерные и ке-

рамические материалы и др. Перечисленные материалы имеют большую удельную поверхность вплоть до 1000 м²/г (коллоидный графит). Содержание осаждаемых металлов варьировали, в зависимости от поставленной задачи, от 1÷2% до 85% от массы готового металлизированного материала. Накоплен большой опыт изучения теоретических и практических проблем металлизации вышеперечисленных материалов.

В этой статье остановимся лишь на некоторых аспектах экспериментального материала, не углубляясь в теоретические проблемы химической металлизации. Ниже изложены также основные предпосылки постановки эксперимента.

Процесс химического осаждения металлов является автокаталитическим, так как образующийся металл катализирует реакцию восстановления ионов. Движущей силой этого автокаталитического процесса является каталитическое окисление восстановителя, которое с достаточной интенсивностью протекает лишь на некоторых металлах, обладающих каталитическими свойствами. В отсутствие автокатализа реакция восстановления если и протекает, то во всем объеме раствора и приводит к образованию металлического порошка, т.е. происходит саморазложение раствора.

Так как процессы химической металлизации являются автокаталитическими, то требуется предварительное придание поверхности неметаллов каталитических свойств, т.е. ее активация. Существует ряд различных способов активации. Большинство из них заключается в нанесении металла-катализатора на активизируемую поверхность. На нее чаще всего химическими способами наносят малые количества катализаторов реакции восстановления или насыщают поверхностные слои

сильным восстановителем, способным в растворе химической металлизации легко восстановить ионы осаждаемого металла.

Именно поэтому первые наши разработки технологии химического меднения и никелирования инертных дисперсных материалов, внедренные на предприятиях электротехнической промышленности, имели много стадий. Технологии включали предварительную обработку с целью придания каталитических свойств поверхности в растворах солей олова и драгоценных металлов (палладия и серебра). При этом большие трудности были связаны с многочисленными промывками, фильтрациями и перегрузкой порошков из реактора в реактор. С учетом центрифугирования и сушки вся схема была сложной, громоздкой и требовала продолжительного времени для полного проведения технологического цикла. Преимущества разработанной технологии [3, 4] заключались в использовании высококонцентрированных растворов металлизации и проведении процесса практически до полного выделения металла из раствора на поверхности дисперсного материала за одну операцию. Такое ведение процесса позволяет:

- получать на порошках различных партий осадки с определенной толщиной и свойствами;
- регулировать определенное содержание металла в композиционном материале, например, графит-металл;
- экономить соли цветных металлов;
- упростить очистку сточных вод.

При дальнейших исследованиях и разработках процессов химического восстановления металлов нами применялся комплексный подход к решению проблем, затрудняющих широкое применение вышеуказанных технологий, а именно, за основу были приняты следующие положения:

- полное восстановление металлов из растворов за одну операцию;
- исключение обработки в растворах солей олова и благородных металлов;
- создание мало операционных технологических процессов;
- использование небольших производственных площадей.

Для большинства процессов была решена проблема активации обрабатываемой поверхности без использования солей олова, серебра, палладия, а в некоторых случаях операции активирования и нанесения металла совмещались. При этом исключалось из технологической цепочки около десяти операций. Такое ведение процесса позволило иметь компактные реакторы, не проводить корректировки и стабилизацию растворов, значи-

тельно облегчить обслуживание оборудования и утилизацию отработанных растворов, сократить потери солей цветных металлов.

Сущность некоторых из вариантов технологий заключается во введении непосредственно в раствор химической металлизации природных графитов небольших количеств активирующих органических добавок (например, класса фенолов) [5–8] или добавок сильного восстановителя, вводимого в виде специального раствора сложного состава. В некоторых случаях желаемого результата добивались, используя в растворах нетрадиционные лиганды для ионов металла, неорганические добавки и определенные поверхностно-активные вещества [9, 10]. Были разработаны технологии нанесения никеля, меди, кобальта, железа на графитовые порошки с помощью твердого восстановителя, в этом случае предварительная активация порошка также проводилась в основном реакторе и отсутствовали промежуточные операции промывки и фильтрации [11].

Конечно, не во всех случаях можно совместить в одной операции активацию и химическое восстановление металлов. Поэтому для металлизации самых различных материалов были разработаны несколько способов и растворов активирования, в которых отсутствовали соли драгоценных металлов, а основным компонентом являлся один из сильных восстановителей. Этот способ использовали при металлизации графитов [12, 13], нитридов бора графитоподобной альфа-модификации и алмазоподобного нитрида бора, так называемого гексанита R или эль-бора, а также искусственных алмазов.

Интересно отметить, что в зависимости от способа осуществления химической металлизации, в частности никелирования с гипофосфитом натрия, изменяется не только скорость осаждения металла на порошке [5, 7, 13], но и содержание фосфора в покрытии. На рисунке представлены данные о содержании фосфора в Ni-P покрытиях, нанесенных различными способами на графитовый порошок с удельной поверхностью 2,1 м²/г. В качестве основы электролита никелирования использовался один и тот же раствор, а масса восстановленного металла была одинакова.

В случае, когда в раствор вводятся «активирующие» органические добавки класса фенолов, содержание фосфора в покрытии, по сравнению с другими способами никелирования, больше в 1,5÷2 раза. Это подтверждают выводы работы [6] о модификации поверхности графита, т.е. о создании на поверхности углерода активной фосфорсодержащей «пленки» за счет образования элементарного фосфора по реакции диспропор-

ционирования, протекающей на графите в растворе с вышеуказанными добавками.

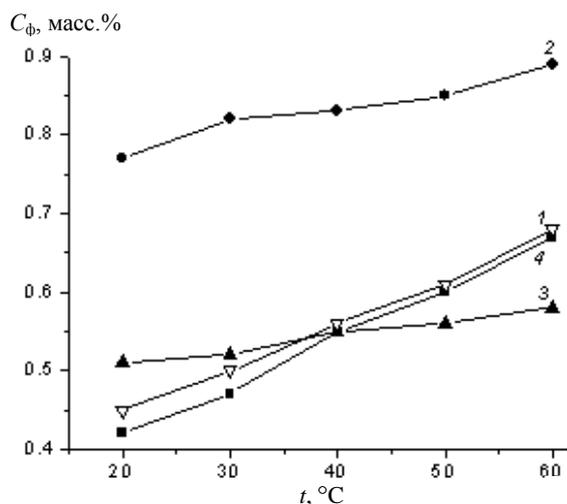


Рис. Зависимость содержания фосфора в Ni-P осадке от температуры раствора никелирования. Способ никелирования: 1 – с активированием в растворах солей олова и палладия; 2 – в растворе никелирования с добавлением органических добавок класса фенолов; 3 – в растворе никелирования с добавлением борогидрида натрия; 4 – с борогидридной активацией перед никелированием

Fig. The dependence of phosphorus content in Ni-P coating on nickel-plating solution temperature. Nickel-plating method: 1 – with activation in salt solution of tin and palladium; 2 – in nickel-plating solution with addition of phenol class organic additives; 3 – in nickel-plating solution with addition of sodium borohydride; 4 – with borohydride activation before nickel-plating

Кроме того, на содержание фосфора в Ni-P осадке оказывает влияние и плотность загрузки графитового порошка в раствор никелирования, но только в том случае, когда используются графиты, имеющие различные удельные поверхности. Так, при плотности загрузки в раствор (25°C) 58 м²/л на графите с удельной поверхностью 2,1 м²/г осадок содержит 0,55% фосфора, а на графите с удельной поверхностью 2,9 м²/г осаждается никель с содержанием фосфора 0,73%. Выяснено, что плотность загрузки порошка в раствор не оказывает влияния на состав никелевого покрытия. Так, если плотность загрузки одного и того же порошка (ГЭК-2) в раствор увеличивается от 25 до 58 м²/л, то содержание фосфора в осадке практически не меняется.

В последние годы по проблеме металлизации порошковых и волокнистых материалов ведутся совместные работы с ОАО «НИИГрафит». При поиске решения поставленных задач, а именно, нанесения различных металлов и сплавов на искусственные графиты (ранее мы работали, в основном, с природными графитами) не только в виде сплошного покрытия, но и «островкового» характера, равномерно распределенного по всей

развитой поверхности, необходимо было, по мере возможности, использовать технологические приемы, разработанные ранее.

Выяснена возможность осаждения Ni-Co-P на волокна ВМВ (основа вискоза), УНК-5000 (основа ПАН-нить), углеродную ВМН-4-нить, Ровилон и др. Для этого был разработан «комбинированный» по составу раствор, содержащий лиганды для образования двух различных комплексных соединений никеля и кобальта.

В результате исследования прямого меднения и никелирования различных модификаций порошкообразного графитизированного материала АГ-1500 разработаны растворы для осуществления металлизации без предварительной активации поверхности углеродного материала и без использования драгоценных металлов-катализаторов. В полученных из этих растворов порошках содержание металла можно варьировать от 2 до 10 масс. % [14]. Степень равномерности покрытия частиц углеродного материала подтверждена исследованиями с помощью сканирующего зондового микроскопа Solver P47Pro и металлографического микроскопа ММР-2Р.

ЛИТЕРАТУРА

1. **Омельченко В.Я., Плотникова Т.А., Кузьмин Л.Л.** // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 1973. Т. 16. Вып. 8. С. 1299-1301;
Omelchenko V.Ya., Plotnikova T.A., Kuzmin L.L. // *Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol.* 1973. V. 16. N 8. P. 1299-1301 (in Russian).
2. **Чорночук Л.В.** // Технология и организация производства. Научно-производственный сборник. Киев. № 4. С. 58-59;
Chornochuk L.V. // *Technology and production organization. Scientific production collection. Kiev.* N 4. P. 58-59 (in Russian).
3. **Юдина Т.Ф., Омельченко В.Я., Кузьмин Л.Л.** // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 1970. Т. 13. Вып. 9. С. 1331-1335;
Yudina T.F., Omelchenko V.Ya., Kuzmin L.L. // *Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol.* 1970. V. 13. N 9. P. 1331-1335 (in Russian).
4. **Юдина Т.Ф., Кузьмин Л.Л.** // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 1973. Т. 16. Вып. 9. С. 1453-1454;
Yudina T.F., Kuzmin L.L. // *Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol.* 1973. V. 16. N 9. P. 1453-1454 (in Russian).
5. **Шорина И.В., Строгая Г.М., Юдина Т.Ф.** // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 2005. Т. 48. Вып. 1. С. 48-52;
Shorina I.V., Strogaya G.M., Yudina T.F. // *Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Tekhnol.* 2005. V. 48. N 1. P. 48-52 (in Russian).
6. **Строгая Г.М., Юдина Т.Ф., Шорина И.В., Бейлина Н.Ю.** // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 2011. Т. 54. Вып. 7. С. 79-83;
Strogaya G.M., Yudina T.F., Shorina I.V., Beilyina N.Yu. // *Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim.* 2011. V. 54. N 7. P. 79-83 (in Russian).
7. **Юдина Т.Ф., Строгая Г.М., Мухина А.Е., Симунова С.С.** // Радиопромышленность. 2005. Вып. 2. С. 115-120;

- Yudina T.F., Strogaya G.M., Mukhina A.E., Simunova S.S.** // Radiopromyshlennost. 2005. N 2. P. 115-120 (in Russian).
8. **Yudina T.F., Strogaya G.M., Shorina I.V.** // 8 th International Frumkin's Symposium «Kinetics of electrode process. Abstracts. Moscow. 18-22 October 2005». P. 274.
9. **Юдина Т.Ф., Уварова Г.А.** // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 1989. Т. 32. Вып. 4. С. 87-91;
Yudina T.F., Uvarova G.A. // Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol. 1989. V. 32. N 4. P. 87-91 (in Russian).
10. **Юдина Т.Ф., Уварова Г.А.** // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 1990. Т. 33. Вып. 6. С. 93-96;
Yudina T.F., Uvarova G.A. // Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol. 1990. V. 33. N 6. P. 93-96 (in Russian).
11. **Мухина А.Е., Строгая Г.М., Юдина Т.Ф.** // Радиопромышленность. 2001. Вып. 2. С. 121-126;
Mukhina A.E., Strogaya G.M., Yudina T.F. // Radiopromyshlennost. 2005. N 2. P. 121-126 (in Russian).
12. **Юдина Т.Ф., Строгая Г.М.** // Гальванотехника и обработка поверхности. 1996. Т. 4. № 3. С. 24-29;
Yudina T.F., Strogaya G.M. // Galvanotekhnika I obrabotka poverkhnosti. 1996. V. 4. N 43. P. 24-29 (in Russian).
13. **Строгая Г.М., Юдина Т.Ф., Мельников В.Г.** // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 1998. Т. 41. Вып. 3. С. 39-42;
Strogaya G.M., Yudina T.F., Melnikov V.G. // Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol 1998. V. 41. N 3. P. 39-42 (in Russian).
14. **Юдина Т.Ф., Бейлина Н.Ю., Ершова Т.В., Гусева М.И.** // Тез. докл. II Междунар. научн.-техн. конф. «Современные методы в теоретической и экспериментальной химии». Плес. 2010. С. 67;
Yudina T.F., Beilylina N.Yu., Ershova T.V., Guseva M.I. // Thesis of reports of II International scientific technical conference Modern methods in theoretical and experimental electrochemistry. Plyos. 2010. P. 67 (in Russian).

УДК 546.26-162

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

МИКРОАЛМАЗЫ ДЕТОНАЦИОННОГО СИНТЕЗА

(*Технологический институт сверхтвёрдых и новых углеродных материалов,
**ЗАО «Петровский научный центр «ФУГАС»
e-mail: pncfugas.ru

Исследованы характеристики и свойства микрокристаллов алмаза, полученных путем детонационного синтеза во взрывной камере (ВК). Синтез микроразмерных алмазных порошков происходит в водной среде при использовании тринитротолуола (ТНТ) в качестве взрывчатого вещества (ВВ).

Ключевые слова: детонационный синтез, углерод, микроалмазы, порошки, взрывчатое вещество, рентгенофазовый анализ, комбинационное рассеяние света, алмазные компакты

ВВЕДЕНИЕ

Доминирующими направлениями исследований последних лет являются динамический синтез детонационных алмазов, имеющих наноразмерные характеристики, а также статический и динамический синтез алмазных микропорошков и изучение их свойств [1–6]. Дополнительно изучаются возможные направления применения данных структур в промышленном производстве, материаловедении, медицине.

Технология синтеза микропорошков алмаза базируется на методах статического и динамического нагружения графита или углеродсодержащего вещества. Алмазные микрочастицы образуются в условиях, соответствующих нижней границе области стабильности алмаза на фазовой диаграмме углерода. Данный подход на протяжении длительного периода используется фирмой «Du Pont de Nemours» для детонационного промышленного производства с использованием ВВ

алмазного микропорошка Muralex с поликристаллическими частицами размером до нескольких десятков микрометров [1]. Рассматриваемая технология хотя и позволяет получить ряд фракций алмазных частиц в микронном диапазоне размерности, однако имеет недостатки, так как требует использования большого количества взрывчатки (до 5 т) при однократном подрыве и ограничения по выходу продукта при синтезе алмазного микропорошка.

Наряду с ударноволновым нагружением, при синтезе алмазов широкое распространение имеет другое направление получения искусственных «взрывных» алмазов – синтез углеродных наноконструкций непосредственно при детонации твердых ВВ [2, 3]. При взрыве ВВ, в частности смеси тротила и гексагена, происходит синтез алмаза. Однако, чтобы предотвратить окисление и графитизацию алмаза необходимо охлаждение продуктов взрыва при их локализации в прочных взрывных камерах. В качестве охлаждающей среды используются вода, инертный газ или продукты взрыва предыдущего заряда. Из оставшегося после взрыва твердого остатка (шихты) путем механической и химической очистки выделяются наноразмерные алмазы – детонационные наноалмазы (ДНА).

Свойства детонационных алмазов, связанные с нанокристаллической структурой частиц предполагают разнообразные области применения и перспективы производства данных структур. Несмотря на это, круг применения ДНА в настоящее время ограничен высокой стоимостью производства и очистки наноалмазов. Возможным выходом из создавшегося положения является использование в качестве сырья для детонационного синтеза взрывчатых веществ, полученных при утилизации боеприпасов [6]. Еще одним перспективным направлением является разработка технологии производства детонационных алмазов в диапазоне размеров частиц от нано до микрометров, обеспечивая данной продукцией широкий круг потребителей.

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

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Для проведения работ по детонационному синтезу углеродной шихты использовалась взрывная камера (ВК), позволяющая проводить эксперименты в различных газовых и охлаждаю-

щих средах при изменении состава оболочки заряда. В качестве ВВ использовались однокомпонентные и бинарные смеси (тротил/гексаген) в различных пропорциях [7]. Полученная в ходе проведения экспериментов по детонационному синтезу суспензия шихты собиралась для дальнейшего центрифугирования, сушки и очистки с целью проведения аналитических процедур. Характеристические особенности и свойства полученных микропорошков исследовались методами оптической и сканирующей электронной микроскопии, рентгенофазового анализа, комбинационного рассеяния света и методом комплексного анализа изображений.

Электронные микрофотографии микропорошка получены на сканирующем электронном микроскопе JEOL JSM-7600F с приставкой для определения примесей.

Рентгенофазовый анализ образцов выполнен на автоматизированном дифрактометре ARL X'TRA при использовании CuK_α -излучения и полупроводникового Si(Li) детектора.

Для получения спектров комбинационного рассеяния света (КРС) использовалась установка с микроскопической приставкой на базе спектрометра TRIAX 552 (Jobin Yvon) и детектора CCD Spec-10, 2KBUV (2048x512) (Princeton Instruments), с системой отрезающих фильтров для подавления возбуждающих лазерных линий. Источником возбуждающего света служат лазеры STABILITE 2017. Спектральный диапазон 200–800 нм, спектральное разрешение 1 см^{-1} , лазерное возбуждение спектра 514 нм, пространственное разрешение 1–2 мкм.

Распределение микрочастиц по размерам и форме исследовалось с помощью комплексного аппаратно-программного анализа изображений NEXSYS Image Expert.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Проведенные предварительные исследования по детонационному синтезу с использованием смесей ВВ при различных соотношениях тротил-гексаген, с газовой средой в ВК (углекислый газ, азот) при применении различных оболочек испытуемых ВВ (вода, лед, растворы различных солей) подтвердили эффективное образование нанодисперсных углеродных частиц и практически полное отсутствие микроразмерных алмазов. Алмазные частицы микронного размера были обнаружены только в ходе проведения детонационного синтеза в водной среде при использовании в качестве ВВ тринитротолуола. На рис. 1 представлена микрофотография типичных детонационных микрокристаллов алмаза.

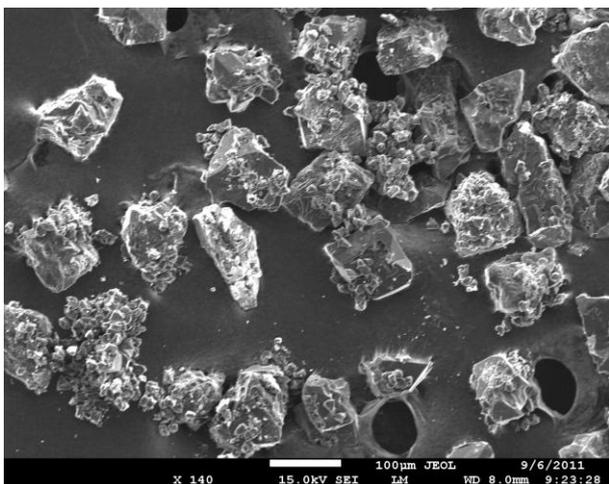


Рис. 1. Микрофотография типичных детонационных микрокристаллов алмаза

Fig. 1. Micro photo of the typical detonation diamond micro crystals

Порошок детонационной шихты микроалмазов имеет черный цвет, алмазные частицы распределяются по размерам в микронном диапазоне и представляют собой однородную массу кристаллов с характерным алмазным блеском. На рис. 2 представлено распределение по размерам микродисперсного порошка алмаза от общего числа частиц.

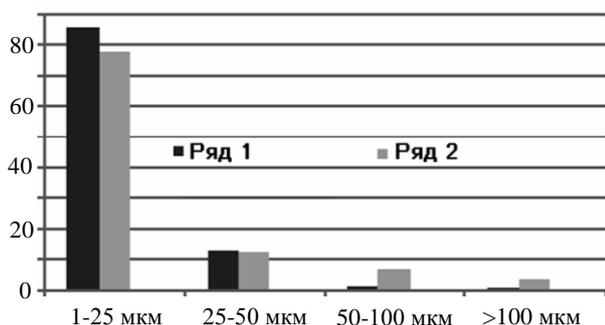


Рис. 2. Распределение по размерам микродисперсного порошка алмаза, % от общего числа частиц: ряд 1 – распределение по размерам частиц микродисперсного порошка, полученное при проведении оптических измерений; ряд 2 – распределение по размерам частиц микродисперсного порошка, полученное при проведении электронно-микроскопических измерений

Fig. 2. The distribution on sizes of micro dispersed diamond powder, % from total number of particles: column 1 – distribution on sizes of particles of micro dispersed powder obtained by optical measurements; column 2 – distribution on sizes of particles of micro dispersed powder obtained by electron microscopic measurements

Оптические и электронно-микроскопические исследования позволили оценить размеры, форму, распределение по размерам и другие характерные особенности, включая форму граней детонационных микропорошков алмазов. Большинство исследованных образований являются микрокристаллическими образованиями, имею-

щими правильную форму с четкими гранями на поверхности (рис. 3).

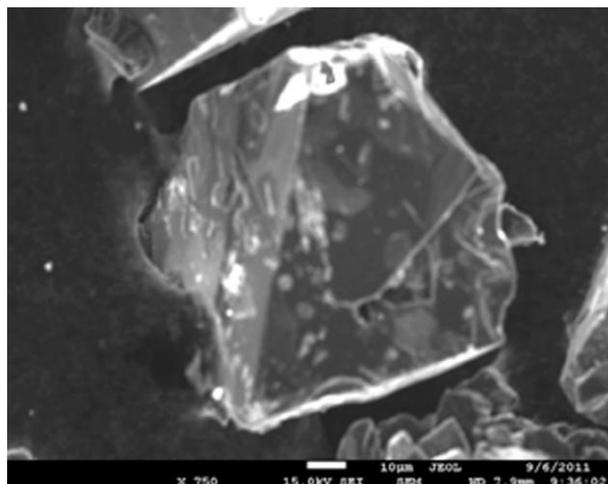


Рис. 3. Микрофотография образца детонационного микроалмаза

Fig. 3. Micro photo of detonation micro diamond

Основная масса кристаллов распределена в диапазоне до 25 мкм (рис. 2). Значительно меньшую группу представляют собой кристаллы большего размера. Кристаллы размером более 100 мкм присутствуют в еще меньшем количестве.

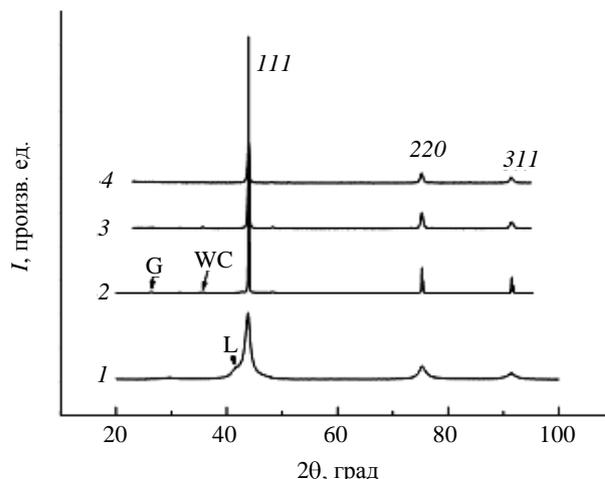


Рис. 4. Дифрактограммы детонационных алмазов: 1 – детонационный наноалмаз типа Далан; 2 – детонационный микроалмаз, полученный в настоящей работе; 3 – компакт детонационного микроалмаза после ВДВТ (7 ГПа и 1400°C); 4 – компакт детонационного микроалмаза после ВДВТ (12 ГПа и 1400°C)

Fig. 4. X-ray patterns of detonation diamonds: 1 – detonation nano diamond of Dalan type; 2 – detonation micro diamond manufactured in the present article; 3 – compact of detonation micro diamond after HPHT (7 GPa, 1400°C); 4 – compact of detonation micro diamond after HPHT (12 GPa, 1400°C)

Анализ дифрактограмм детонационных микропорошков алмазов позволил выявить структурные особенности данных образований и их характерные отличия от детонационных наноалмазов (рис. 4). Узкие дифракционные пики на ди-

фрактограмме № 2 свидетельствуют о практически бездефектных кристаллах с размером ОКР порядка 100 мкм. Ширина дифракционного отражения 111 неоднородна: большая часть по высоте пика имеет $2\theta_{FWHM} \sim 0,30^\circ$, а, примерно третья часть – $2\theta_{FWHM} \sim 0,10^\circ$, что указывает на разброс по размерам кристаллитов алмаза, получаемых детонационным способом.

О совершенстве структуры полученных алмазов свидетельствует четкое разделение Ka_1 и Ka_2 дублетов, начиная с отражения 111 ($2\theta = 44^\circ$). Рентгенофазовый и спектральный анализ свидетельствуют о минимальном содержании примесей: буквами G и WC обозначены соответственно дифракционные пики графита и карбида вольфрама, содержание которых, оцененное по их интенсивности, составляет не больше 1%. По данным сканирующей электронной микроскопии, примеси тяжелых элементов Mn, Fe, Ni, W составляют менее 0,5 массового процента каждый.

Дифрактограмма наноалмаза типа Далан (№ 1, рис. 4) приведена в качестве типичной дифрактограммы для наноалмазов. На дифракционной картине наноалмазов дифракционные пики имеют значительно большую ширину не только в области больших, но и малых углов отражений 2θ , что указывает на огромную разницу в размерах кристаллов. Кроме того, дифрактограммы детонационных наноразмерных алмазов почти всегда содержат дифракционные пики гексагональной формы алмаза (лонсдейлита), отмеченные буквой L на рис. 4, что свидетельствует о дефектах упаковки в кристаллической структуре наноалмазов, тогда как дифрактограммы микроалмазов не содержат этих пиков, т.е. микроалмазы имеют более совершенную структуру.

Результаты исследования комбинационного рассеяния света (КРС) показаны на рис. 5.

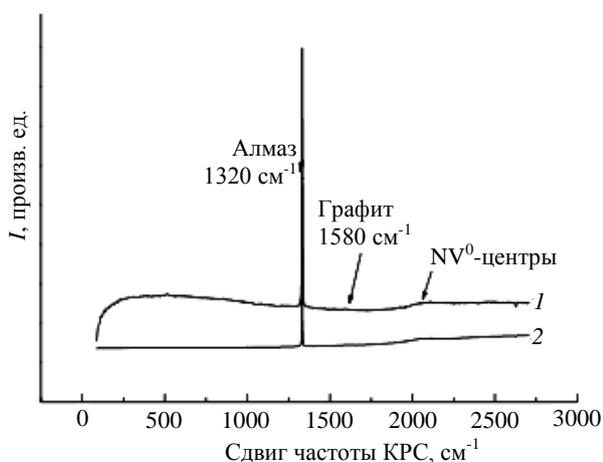


Рис. 5. Спектр КРС образцов детонационных микроалмазов
Fig. 5. Raman spectra of detonation micro diamonds

Образец неоднородный. Линия алмаза (1332 см^{-1}) наблюдается во всех точках образца, в некоторых случаях она сопровождается слабой линией графита и линиями фотолюминесценции NV^0 -центров (спектр 1 на рис. 5), которые свидетельствуют о присутствии азотных примесей в вакансиях алмазной решетки и всегда приводят к повышению люминесцентного фона (спектр (1) справа имеет заметное возвышение) [8]. Попадаются точки со спектром, похожим на спектр 1 – алмаз на сильном люминесцентном фоне (спектр 2, рис. 5). В этих точках не обнаружено присутствия графита, люминесцентный фон может объясняться остатками органических соединений в образце.

С целью получения компактов из исследуемых детонационных алмазов были проведены эксперименты при высоких статических давлениях 7,7 ГПа и 12 ГПа, высоких температурах 1400°C , выдержке 60 с в камере типа «наковальни с лункой». Используемая аппаратура описана в [9]. Дифрактограммы компактов приведены на рис. 4, (№№ 3 и 4). Количество графита и карбидов вольфрама не увеличилось, но сами дифракционные пики алмаза уширились, вероятно из-за возникающих под давлением напряжений и частичного дробления. Методом гидростатического взвешивания была определена плотность образцов $\rho = 3,340 \pm 0,004 \text{ г/см}^3$, полученных при 7,7 ГПа и $\rho = 3,389 \pm 0,015 \text{ г/см}^3$ при 12 ГПа. Трещины в компактах не обнаружены. Такая монолитность компактов при отсутствии связующих компонентов и графита, вероятно, обеспечивается возникновением прочных связей между кристаллитами алмаза.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

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

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства образования и науки Российской Федерации ГК № 16.513.11.3005.

Авторы благодарят Иванову Л.А. за про-

ведение электронно-микроскопических исследований и Кириченко А.Н. – за получение спектров комбинационного рассеяния, а также Пахомова И.В. и Данилова В.Г. – за помощь при проведении экспериментов при высоких квазигидростатических давлениях и температурах.

ЛИТЕРАТУРА

1. **Decarly P.S., Jamison T.S.** // Science. 1961. V. 133(3466). P. 1821-1823.
2. **Ставер А.М., Лямкин А.И.** Получение ультрадисперсных алмазов из взрывчатых веществ. Ультрадисперсные алмазы: получение и свойства. Красноярск. 1990. 188 с.; **Staver A.M., Lyamkin A.I.** Obtaining ultra dispersed diamonds from explosive substances. Ultra dispersed diamonds: obtaining and properties. Krasnoyarsk. 1990. 188 p. (in Russian).
3. **Galimov E.M.** // Nature. 1973. V. 243. P. 389.
4. **Даниленко В.В.** Синтез и спекание алмазов. М.: Энергоатомиздат. 2003. 272 с.; **Danilenko V.V.** Synthesis and sintetring diamonds. M.: Energoatomizdat. 2003. 272 p. (in Russian).
5. **Бугров Н.В., Захаров Н.С.** // Изв. АН СССР. Сер. Физ. 1991. Т. 55. № 7. С. 1444-1447;
6. **Гордюхин А.А., Горбачев В.А., Дерибас А.А., Чобонян В.А., Шевченко Н.В.** // Информационно-аналитический журнал. Вооружение. Политика. Конверсия. 2009. № 4(88). С. 34-39; **Gordyukhin A.A., Gorbachev V.A., Deribas A.A., Chobonyan V.A., Shevchenko N.V.** // Informatsionno-analiticheskiy zhurnal. Vooruzheniye. Politika. Konversiya. 2009. N 4(88). P. 34-39 (in Russian).
7. **Бланк В.Д., Голубев А.А., Горбачев В.А., Гордюхин А.А., Дерибас А.А., Чобонян В.А., Шевченко Н.В.** // Тез. докл. VI межд. конф. «Углерод: фундаментальные проблемы науки, материаловедение, технология». 2009. Троицк: Изд-во ТИСУМ. 2009. С. 227; **Blank V.D., Golubev A.A., Gorbachev V.A., Gordyukhin A.A., Deribas A.A., Chobonyan V.A., Shevchenko N.V.** // Theses of reports of VI Int. Conf. Carbon: fundamental problems of science, material engineering, technology. Troistk: TISNUM. 2009. P. 227 (in Russian).
8. **Zaitsev A.M.** Optical properties of diamond. A data handbook. Springer-Verlag Berlin Heidelberg New York. 2001. P. 502.
9. **Blank V.D., Dubitsky G.A., Serebryanaya N.R., Mavrin B.N., Denisov V.N., Buga S.G., Chernozatonskiy L.A.** // Physica B. 2003. V. 339. P. 39-44.

УДК 691.175.746+662.749.39+662.741.31+662.742.2

О.В. Красникова, Е.И. Андрейков, Ю.А. Диковинкина

КАРБОНИЗАЦИЯ КАМЕННОУГОЛЬНОГО И НЕФТЯНОГО ПЕКОВ, МОДИФИЦИРОВАННЫХ ТЕРМООБРАБОТКОЙ С ПОЛИСТИРОЛОМ

(Институт органического синтеза им. И.Я. Постовского УрО РАН, г. Екатеринбург)
e-mail: cc@ios.uran.ru

Весовым методом и методом оптической микроскопии изучен процесс карбонизации каменноугольного и нефтяного пеков, модифицированных термообработкой с полистиролом.

Ключевые слова: карбонизация, термообработка, каменноугольный пек, нефтяной пек, полистирол

ВВЕДЕНИЕ

Карбонизация каменноугольного пека с добавками отработанного полистирола (ПС) изучалась с целью получения различных углеродных

материалов [1–4]. Показано, что добавка ПС ускоряет образование мезофазы и влияет на ее структуру, а также увеличивает выход коксового остатка [1–3]. Медленный нагрев до 430°C толуолрас-

творимой части каменноугольного пека с добавкой ПС и с последующей термовыдержкой увеличивает количество алкильных групп в пеке и влияет на выход растворимой мезофазы и ее структурные характеристики [4]. Совместная карбонизация пека, полученного из смолы производства этилена, и отработанного ПС использована для получения игольчатого кокса [5].

В работах [1–5] смесь пека с ПС нагревали с заданной скоростью до температуры карбонизации с последующей выдержкой при этой температуре. В отличие от этих работ, в настоящей работе проводили карбонизацию модифицированных каменноугольного и нефтяного пеков, полученных совместной термообработкой с полистиролом в течение 1–2 ч в интервале температур 360–380°C, в котором происходит термическая деструкция ПС [6].

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

В работе использованы ПС марки ПСМ-115, промышленный образец каменноугольного пека (П1) и нефтяной пек (П2), полученный в лаборатории дистилляцией тяжелой смолы пиролиза этиленовых производств. Характеристики по ГОСТ 10200 «Пек электродный» исходных каменноугольного, нефтяного и модифицированных пеков, а также условия модификации (температура и продолжительность термообработки) приведены в табл. 1.

Таблица 1

Характеристика исходных и модифицированных пеков и условия модификации
Table 1. Characteristics of initial and modified pitches and modification conditions

Пек и условия модификации	Показатель				
	T_p , °C	α , %	α_1 , %	V^{daf} , %	C/H
П1	70	22,4	2,1	64,8	1,82
П2	70	9,8	0	62,0	1,26
П1-ПС 360°C, 120 мин	144	47,0	26,3	46,4	1,96
П1-ПС 380°C, 60 мин	156	49,9	27,1	44,5	2,02
П2-ПС 360°C, 120 мин	104	17,6	0,0	62,1	1,21
П2-ПС 380°C, 60 мин	172	41,0	11,7	48,8	1,40

Примечание: T_p – температура размягчения по «Кольцу и стержню»; α – массовая доля нерастворимых в толуоле веществ; α_1 – массовая доля нерастворимых в хинолине веществ; V^{daf} – выход летучих веществ при 850°C; C/H – атомное отношение углерода к водороду

Note: T_p (SP) – softening temperature on «ring and rod»; α (TI) – mass part of the toluene-insoluble substances; α_1 (QI) – mass-part of quinoline insoluble substances; V^{daf} – yield of volatile substances; C/H – atomic ratio of carbon to hydrogen

Термообработку пеков с ПС в массовом соотношении 77:23 проводили в изотермических условиях при атмосферном давлении при интенсивном перемешивании с выделением газообразных и дистиллятных продуктов [6]. Карбонизацию модифицированных пеков проводили при атмосферном давлении в закрытых фарфоровых тиглях под коксовой засыпкой при скорости нагрева 5 град·мин⁻¹ до температуры 440°C с последующей выдержкой при этой температуре в течение 0,5 и 2 ч. Выход коксового остатка при 1000°C определяли по данным термогравиметрии на дериватографе «Thermal Analysis Excellence» фирмы «Mettler Toledo». Образцы нагревали в атмосфере аргона (расход аргона 60 мл·мин⁻¹) до 1000°C со скоростью 10 град·мин⁻¹.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

При одинаковых температурах размягчения и близких значениях показателя «выход летучих веществ» каменноугольный и нефтяной пеки отличаются по содержанию нерастворимых в толуоле и хинолине веществ и отношению C/H.

При термообработке ПС в пеках идет его термическая деструкция с выделением в виде дистиллятных продуктов преимущественно алкилароматических углеводородов, этилбензола, кумола, толуола и 1,3-дифенилпропана, образующихся в результате переноса водорода от соединений пеков к промежуточным радикальным и ненасыщенным продуктам термической дегградации ПС. Одновременно инициируются процессы модификации пеков как за счет реакций дегидрирования и поликонденсации [6], так и возможного взаимодействия продуктов термической дегградации ПС с компонентами пеков [5]. При этом увеличиваются значения отношения C/H, температуры размягчения пеков, содержания веществ, нерастворимых в толуоле и хинолине, снижается выход летучих веществ.

В пеках, модифицированных при 360°C, остается некоторое количество неразложившегося ПС в виде олигомеров, при 380°C количество дистиллятных продуктов близко к массе ПС в исходных смесях, что приводит к более сильному переносу водорода от пеков с повышением степени их конденсированности.

В табл. 2 приведены значения выходов коксовых остатков при карбонизации пеков при 440°C, определенные весовым методом, и при 1000°C, определенные по термогравиметрической кривой.

Модификация каменноугольного пека термообработкой с ПС увеличивает как выход полуккокса при 440°C, так и выход коксового остатка

по данным термогравиметрического анализа. В нефтяном пеке, модифицированном при 360°C, остается значительное количество неразложившегося ПС, поэтому выход кокса из него не возрастает по сравнению с исходным пеком, в отличие от образца, модифицированного при 380°C.

Таблица 2
Значения выходов остатков при 440 °С и 1000 °С из исходных и модифицированных пеков
Table 2. The coke yields at 440 °C and 1000 °C from the initial and modified pitches

Пек	Выход остатка при 440°C		Выход остатка при 1000°C
	0,5 ч	2 ч	
П1	74	68	34
П2	62	59	42
П1-ПС 360°C, 120 мин	86	81	55
П1-ПС 380°C, 60 мин	90	79	57
П2-ПС 360°C, 120 мин	67	53	41
П2-ПС 380°C, 60 мин	—*	—*	54

Примечание: *Данные отсутствуют, образец вспучивается при карбонизации

Note: *Data are not available, the sample swells under carbonization

На рис. 1–4 приведены оптические микрофотографии полукоксов, полученных при времени коксования 0,5 ч из исходного каменноугольного пека и пеков, модифицированных при разных температурах.

В полукоксе из каменноугольного пека наблюдаются преимущественно отдельные сферические частицы мезофазы (рис. 1). Каменноугольный пек, модифицированный ПС при 360°C, образует слившиеся частицы мезофазных образований

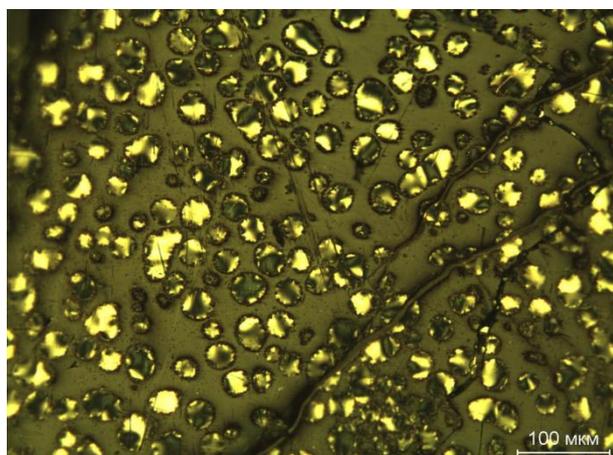


Рис. 1. Микрофотография полукокса из П1
Fig. 1. Optical micro photo of semicoke from P1

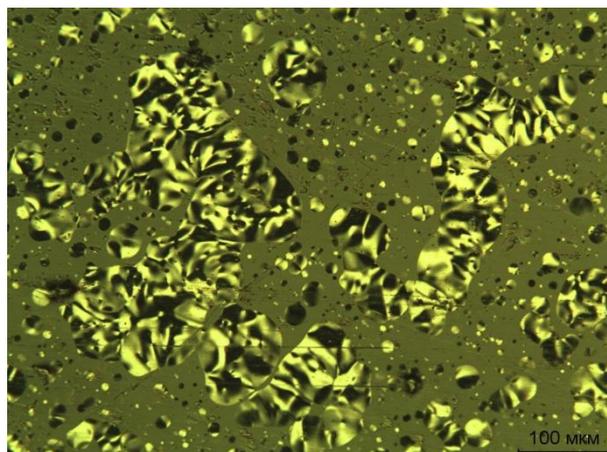


Рис. 2. Микрофотография полукокса из П1-ПС, 360 °С
Fig. 2. Optical micro photo of semicoke from P1-PS, 360 °C

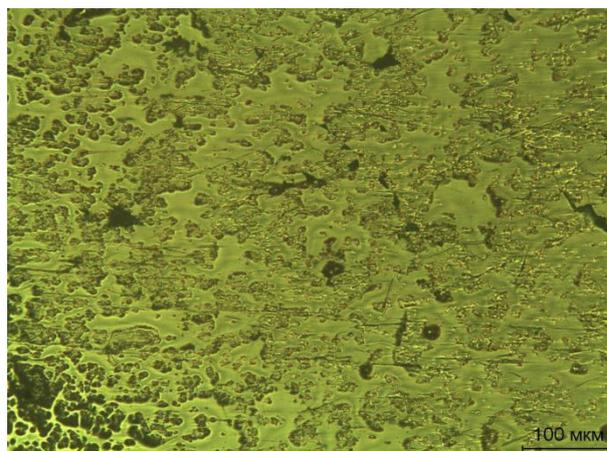


Рис. 3. Микрофотография полукокса из П1-ПС, 380 °С
Fig. 3. Optical micro photo of semicoke from P1-PS, 380 °C

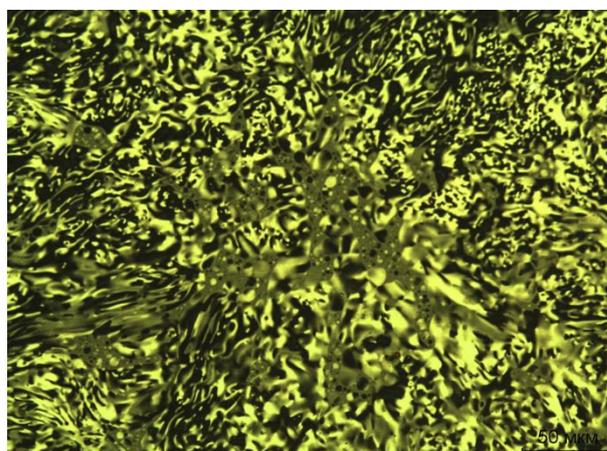


Рис. 4. Микрофотография полукокса П2-ПС, 380 °С
Fig. 4. Optical micro photo of semicoke from P2-PS, 380 °C

(рис. 2), в то время как полукокс из каменноугольного пека, модифицированного ПС при 380°C, характеризуется изотропной структурой, не содержащей мезофазных частиц (рис. 3). На микрофотографии полукокса из нефтяного пека, модифицированного при 380°C, наблюдаются анизотропные структуры удлиненной формы (рис. 4).

Таким образом, варьируя условия модификации пеков различной природы термообработкой с полистиролом, можно не только влиять на выход коксового остатка при карбонизации, но и получать углеродные материалы с различной структурой.

ЛИТЕРАТУРА

1. Brzowska T., Zielinski J., Machnikowski J. // J. Anal. Appl. Pyrolysis. 1998. V. 48. P. 45-58.
2. Ciesinska W, Zielinski J., Brzowska T. // J. Therm. Anal. Cal. 2009. V. 95. P. 193-196.
3. Machnikowski J., Machnikowska H, Brzowska T. et al. // J. Anal. Appl. Pyrolysis. 2002. V. 65. P. 147-160.
4. Cheng X., Zha Q., Li X. et al. // Fuel Proc. Technol. 2008. V. 89. P. 1436-1441.
5. Cheng X., Zha Q., Zhong J. et al. // Fuel. 2009. V. 88. P. 2188-21922.
6. Андрейков Е.И., Амосова И.С., Диковинкина Ю.А. и др. // Журн. прикл. химии. 2012. Т. 85. Вып. 1. С. 93-102; Andreiykov E.I., Amosova I.S., Dikovinkina Yu.A. et al. // Zhurnal Prikladnoy Khimii. 2012. V. 85. N 1. P. 93-102 (in Russian).

УДК 67.017

А.Ю. Толбин, А.В. Нащокин, А.В. Кепман, А.П. Малахо, Н.Е. Сорокина, В.В. Авдеев

ВЛИЯНИЕ ПОВЕРХНОСТНОГО МОДИФИЦИРОВАНИЯ АРМИРУЮЩЕГО НАПОЛНИТЕЛЯ УГЛЕРОДНЫМИ НАНОСТРУКТУРАМИ НА АДГЕЗИОННУЮ ПРОЧНОСТЬ СОЕДИНЕНИЯ ВОЛОКНО – ЭПОКСИДНОЕ СВЯЗУЮЩЕЕ

(Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова)

e-mail: alekseitolbin@gmail.com, shekastui@gmail.com, alexkep@inumit.ru, malakho@inumit.ru, nsorokina@mail.ru, avdeev@highp.chem.msu.ru

Рассмотрен способ модифицирования поверхности углеродных волокон углеродными наноструктурами методом химического осаждения из парогазовой смеси бензола и циклогексана в температурном диапазоне 600–900 °С. Исследовано влияние поверхностного модифицирования углеродных волокон на прочность адгезионного взаимодействия волокна с эпоксидной матрицей поляризационно-оптическим методом. Установлено, что во всем температурном диапазоне поверхностной обработки прочность при межслоевом сдвиге увеличивается по сравнению с необработанным волокном.

Ключевые слова: углеродные наноструктуры, углеродное волокно, поляризационно-оптический метод, адгезионная сдвиговая прочность

ВВЕДЕНИЕ

В разработке современных композиционных материалов конструкционного назначения немаловажное место, наряду с проектированием свойств армирующего наполнителя и матрицы, занимает вопрос адгезионного взаимодействия волокна с матрицей. Прочное сцепление между компонентами композиционного материала может быть достигнуто путем формирования высокоразвитой поверхности волокнистого наполнителя введением на нее углеродных наноструктур

(УНС), а именно углеродных нанотрубок (УНТ) и углеродных нановолокон (УНВ) [1-3]. Наиболее перспективным способом для получения УНВ и УНТ в промышленных масштабах в настоящее время является метод химического осаждения из газовой фазы (CVD, chemical vapor deposition), который заключается в пиролизе газообразных углеводородов на наночастицах переходных металлов [4-6].

Результаты наноструктурирования поверхности углеродного волокна (УВ) методом

CVD в значительной степени зависят от условий проведения процесса. Другими словами морфология, структурное совершенство УНС, а также степень заполнения открытой поверхности УВ углеродными структурами будут влиять на образование межфазной границы волокно-матрица. В данной работе исследовано влияние поверхностной модификации на характер адгезионного сцепления волокна с эпоксидной матрицей поляризационно-оптическим методом.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В работе использовали УВ марки УКН-М-6К (производство Балаково, ОАО «Аргон»), $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (х.ч.), среднетемпературный пек производства JSC Mittal Steel Temirtau, эпоксидная смола марки Epikote LR 285 на основе бисфенола-А и эпихлоргидрина, отвердитель марки Epikure LH 287 на основе 3,3'-диметил-4,4'-диамино-дициклогексилметана. Эпоксидное связующее готовили смешением компонентов в массовом соотношении 100:40 (смола – отвердитель). Перед началом обработки УВ аппарат удаляли отмыванием в ацетоне.

Модификация поверхности УВ углеродными структурами включала использование защитного покрытия на основе α_2 -фракции пека для нейтрализации негативного влияния частиц катализатора на свойства поверхности волокна во время синтеза углеродных структур, нанесение прекурсора катализатора методом пропитки из 0,05 М раствора нитрата никеля в ацетоне, разложение его до оксида при 400°C с последующим восстановлением до металлических частиц в потоке водорода в течение 15 минут, синтез углеродных структур методом CVD из азеотропной смеси бензола с циклогексаном в течение 30 минут в температурном диапазоне 600-900°C.

Для оценки прочности сцепления связующего с волокнистым наполнителем использовали поляризационно-оптический (или фрагментационный) метод. В экспериментах использовали плоские образцы гантелеобразной формы толщиной 2 мм, представляющие собой отдельное углеродное волокно в эпоксидной матрице. Растяжение гантелеобразных образцов проводили на разрывной машине Tinius Olsen H5KS. Скорость нагружения образца составляла 5 мм/мин. Деформационно-напряженную картину наблюдали на оптическом микроскопе в поляризованном свете OLYMPUS BX51TRF.

Адгезионную сдвиговую прочность (τ) определяли на основании допущения, принятого Келли и Тайсоном [7], о постоянстве сдвиговых напряжений по всей длине волокна по уравнению:

$$\tau = \frac{\sigma_f}{2(l_c/d)},$$

где d — диаметр УВ; σ_f — прочность УВ при критическом разрыве; l_c — критическая длина УВ, которая определяется как минимальная длина, при которой возможно разрушение УВ и напряжение достигает предела прочности на разрыв. При этом σ_f находили из статистической обработки механических данных, используя двухпараметрическое уравнение Вейбулла [8]. Прочность УВ на разрыв определяли по стандарту ISO 11566:1996. Длина рабочей части волокна – 25 мм.

Изображения исходного и прошедшего CVD обработку углеродного волокна получены методом сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) на микроскопе с катодом с полевой эмиссией Quanta 3D FEG. Ускоряющее напряжение составляло 15 кВ, длина рабочего отрезка ~ 10 мм.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Использование поляризационно-оптического метода для изучения адгезионного взаимодействия между волокном и эпоксидным связующим, в первую очередь, обусловлено свойствами матрицы. Эпоксидная смола является оптически чувствительным изотропным материалом, проявляющим свойства оптической анизотропии при деформации, основанные на эффекте двулучепреломления. Природа возникновения данного эффекта обусловлена смещением электронных оболочек атомов и электронных облаков, образующих химические связи, и приводящих к анизотропии поляризуемости элементарных звеньев макромолекул.

Таким образом, анализ оптических фотографий в поляризованном свете позволил нам судить о характере передачи нагрузки посредством сдвиговых деформаций в матрице вокруг разрыва волокна (рис. 1). В этом случае освобождаемая при разрыве волокна упругая энергия поглощается вследствие разрыва связей на границе волокна с матрицей.

Если величина критической длины волокна l_c (средняя длина фрагментированного волокна) и зона расслоения (участки двойного лучепреломления на рис. 1 показаны белым цветом) в образце невелика – это говорит о хорошем контакте между волокном и матрицей. Рассчитанные значения сдвиговой прочности, значения критического отношения длины к диаметру филамента УВ, определенные фрагментационным методом, для волокон, модифицированных при различных температурах проведения процесса CVD, в сравнении с исходным УВ, представлены в табл. 1.

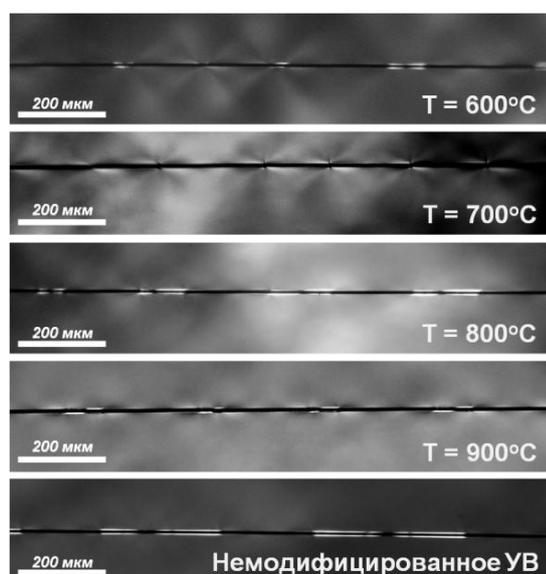


Рис. 1. Оптические фотографии в поляризованном свете фрагментированных волокон, модифицированных при разных температурах процесса CVD и немодифицированного волокна

Fig. 1. Polarized light optical images of fragmented fibers modified at different temperatures of CVD and non-modified ones

Таблица

Значения прочности при межфазном сдвиге
Table. Values of interfacial shear strength

Тип УВ, температура, °С	l_c / d	τ , МПа
$T_{CVD} = 600^\circ\text{C}$	30	60 ± 2
$T_{CVD} = 700^\circ\text{C}$	40	100 ± 5
$T_{CVD} = 800^\circ\text{C}$	35	65 ± 3
$T_{CVD} = 900^\circ\text{C}$	76	65 ± 7
Исходное УВ	102	37 ± 2

Полученные результаты говорят о том, что прочность адгезионного соединения «волокно – эпоксидная матрица» наименьшая в случае УВ с немодифицированной поверхностью. Значения критической длины УВ (700 мкм) и зоны расслоения при фрагментации необработанного УВ (200 мкм) существенно превосходят все типы модифицированных УВ. Это объясняется тем, что слабая связь между компонентами армированного полимерного материала не может обеспечить эффективное перераспределение сдвиговых напряжений через матрицу на волокно. В этом случае высокие прочностные характеристики УВ в композиционном материале не реализуются в полной мере. При приложении растягивающей нагрузки к полимерному композиту наиболее выгодным процессом с энергетической точки зрения будет являться отслоение УВ от матрицы.

При сравнении данных по различным температурам роста УНС на поверхности УВ можно отметить, что наилучших результатов удастся

достичь в случае УВ, модифицированного при 700°C . Адгезионная сдвиговая прочность для этого образца в 2,7 раза больше, чем для немодифицированного УВ, и в 1,5 раза больше, чем для остальных типов модифицирования УВ. Однако значение l_c/d почти такое же, как и для волокон, модифицированных при 600 и 800°C . При этом расслоения вокруг УВ при фрагментации практически не наблюдается, а происходит разрушение матрицы в местах разрыва УВ (темные штрихи, наблюдаемые на рис. 1). Согласно литературным данным [9], такой механизм разрушения говорит о достижении хорошего адгезионного контакта между армирующим волокном и связующим, который приводит к отсутствию расслоения. В свою очередь, отсутствие расслоения на межфазной границе говорит о том, что выросшие УНС прочно связаны с поверхностью волокна, и даже при приложении существенных сдвиговых напряжений отрыва УНС не происходит.

Деформационно-напряженная картина для полимерного образца, армированного УВ и модифицированного при 600°C , по-видимому, характеризуется крайней неоднородностью распределения УНС по поверхности УВ. Фрагментация УВ сопровождается как участками с расслоением межфазной границы, так и участками прочного контакта УВ с матрицей, характеризующиеся разрушением прилегающей к волокну матрицы. По всей видимости, такая неоднородность модифицирования поверхности УВ при низкой температуре может быть связана недостаточной активностью катализатора, принимающего участие в образовании УНС.

Особенностью модифицирования УВ при 800°C , по сравнению с остальными типами обработки, является наибольшая область эффекта двулучепреломления в месте разрушения УВ. Другими словами, полимерный композит характеризуется наименьшей степенью связывания армирующего компонента с матрицей. С другой стороны, значение l_c/d в два раза меньше, чем для УВ, модифицированного при температуре 900°C . По-видимому, контраст наблюдаемых деформационно-напряженных картин связан с морфологическими и структурными особенностями УНС, получаемыми при разных температурах.

Так как в результате наноструктурирования не происходит функционализации поверхности УВ, а получаемые углеродные структуры лиофобны к эпоксидной смоле, то возникаемые силы сцепления на границе раздела «волокно-матрица» следует рассматривать с точки зрения механической теории адгезии. Согласно этой теории увеличение площади контакта адгезива и суб-

страта приводит к увеличению прочности адгезионного соединения. Можно предположить, что адгезионный контакт между модифицированным УВ и эпоксидным связующим осуществляется за счет затекания адгезива в углубления на поверхности субстрата с последующим затвердеванием. При этом между адгезивом и субстратом, по видимому, образуются «заклепки», связывающие компоненты адгезионного соединения путем механического заклинивания.

В качестве сравнения морфологических особенностей строения поверхности на рис. 2 показаны изображения СЭМ исходного УВ и УВ с модифицированной поверхностью при температуре проведения CVD процесса 800°C.

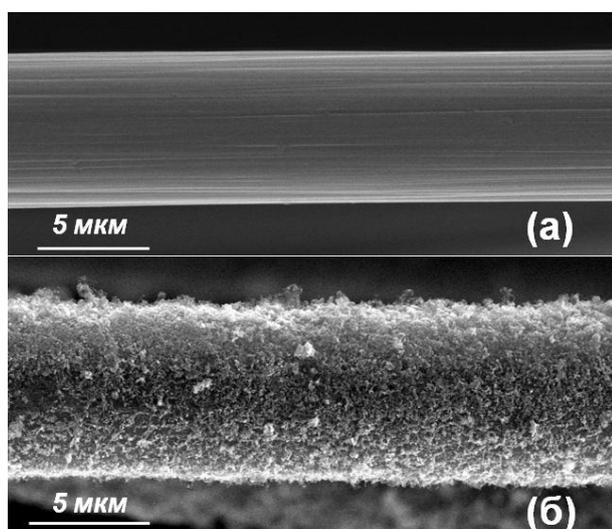


Рис. 2. Изображение сканирующей электронной микроскопии исходного волокна (а) и волокна с модифицированной поверхностью (б) при температуре 800 °С

Fig. 2. Scanning electron microscope image of initial fiber (a) and fiber surface modified (b) at 800 °C

На рис. 2б показано, что поверхность УВ полностью покрыта переплетенными между собой УНС нитевидной формы со средним размером 100 нм, направленными по направлению к оси волокна. В этом случае заполнение поверхности УВ за счет создания сплошного гидрофобного слоя

может привести к потере смачиваемости УВ эпоксидным связующим. Поэтому полное заполнение поверхности УВ углеродными структурами нежелательно, так как может возникнуть «эффект лотоса», связанный с супергидрофобностью поверхности [10].

Таким образом, сравнительный анализ деформационно-напряженных картин при проведении фрагментации образцов, моделирующих элементарную ячейку композита на основе поверхностно-модифицированных УВ и эпоксидной матрицы, выявил оптимальную температуру роста УНС на поверхности УВ из парогазовой смеси бензола и циклогексана равную 700°C.

Работа выполнена при финансовой поддержке Правительства Российской Федерации (Минобрнауки России), в рамках Постановления Правительства России от 9 апреля 2010 г. N 218 “О мерах государственной поддержки развития кооперации российских высших учебных заведений и организаций, реализующих комплексные проекты по созданию высокотехнологичного производства”. Контракт № 13.G25.31.0072.

ЛИТЕРАТУРА

1. Thostenson E.T., Li W.Z., Wang D.Z., Ren Z.F., Chou T.W. // *J. Appl. Phys.* 2002. V. 91. P. 6034-6037.
2. Zhang F.H., Wang R.G., He X.D., Wang C., Ren L.N. // *J. Mater. Sci.* 2009. V. 44. P. 3574-3577.
3. Veedu V.P., Cao A.Y., Li X.S., Ma K.G., Soldano C., Kar S., Ajayan P.M. // *Nat. Mater.* 2006. V. 5. P. 457-462.
4. Sharma S.P., Lakkad S.C. // *Surface and Coatings Technology.* 2009. V. 203. P. 1329-1335.
5. Zhu S., Ci L., Cheng H., Bai J. // *Diamond and related materials.* 2003. V. 12. P. 1825-1828.
6. Xia Y., Zeng L., Wang W., Liang J., Lei D., Chen S., Zhao H. // *Applied Surface Science.* 2007. V. 253. P. 6807-6810.
7. Kelly A., Tyson W.R. // *J. Mech. Phys. Solids.* 1965. V. 13. P. 329-350.
8. Beyerlein I.J., Phoenix S.L. // *Compos. Sci. Technol.* 1996. V. 56. P. 75-92.
9. Xiaohong W., Boming Z., Shanyi D., Yufen W., Xinyang S. // *Materials and Design.* 2010. V. 31. P. 2464-2470.
10. Feng B.L. // *Adv. Mater.* 2002. V. 14. P. 1857-1860.

Ф.В. Трубин, А.Г. Докучаев, В.Ю. Чунаев

ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ ПРОЦЕССОВ ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНОЙ ОБРАБОТКИ НА СВОЙСТВА УГЛЕРОД-УГЛЕРОДНЫХ МАТЕРИАЛОВ, ПРЕДНАЗНАЧЕННЫХ ПОД ПАРОФАЗНОЕ СИЛИЦИРОВАНИЕ

(ОАО «УНИИКМ»)
e-mail: uniikm@yandex.ru

Рассматривается влияние процессов высокотемпературной обработки на свойства углерод-углеродных материалов. Изучено влияние высокотемпературной обработки на механическую прочность углерод-углеродных материалов и способность к необратимой деформации.

Ключевые слова: композиционные материалы, углеродные волокна, механическая прочность

ВВЕДЕНИЕ

Исследования проводились на образцах тканно-выкладочно-прошивного углерод-углеродного материала (УУКМ), изготовленного по стандартной технологической схеме: шитье тканевого каркаса из углеродной ткани – пропитка связующим – формование – карбонизация – высокотемпературная обработка – уплотнение углеродом из газовой фазы.

Одной из стадий производственного процесса при изготовлении деталей и сборочных единиц (ДСЕ) из УУКМ является режим высокотемпературной обработки (ВТО) до 1850°C в вакууме или инертной среде в течение 2 ч. Режим ВТО проводится на тканевых каркасах – ВТО каркаса, и на карбонизованном углепластике (УП) перед режимом пироуплотнения.

Основной причиной проведения режима высокотемпературной обработки является стремление избежать деформации ДСЕ при проведении режима парофазного силицирования, а также увеличить открытую пористость карбонизованного углепластика перед проведением режима пироуплотнения.

Целью проведения экспериментов, рассматриваемых в данной работе, было изучение влияния процесса ВТО на свойства УУКМ и его промежуточных полуфабрикатов, обоснование целесообразности проведения данного процесса.

В качестве объекта исследований использовались стандартные пластины УУКМ на различных стадиях изготовления. Каркасы пластин изготавливались из ткани УТ-900П и УТ-900ПМ, СТО 1916-502-75969440-2006, разница в марках ткани заключается в более высокой температуре карбонизации ПАН волокна при производстве углеродных нитей. У ткани УТ-900ПМ – 1850°C, у УТ-900П – 1350°C.

РЕНТГЕНОСТРУКТУРНЫЙ АНАЛИЗ

Первоначально определялось влияние ВТО на углеродные волокна ткани. Сравнение вели по следующим характеристикам: межплоскостное расстояние d_{002} и размер кристаллитов L_c (Å), по результатам рентгеноструктурного анализа – максимум пика дифракции, пикнометрическая плотность волокон ρ (г/см³). Результаты представлены в табл. 1.

Таблица 1

Рентгеноструктурные характеристики углеродных волокон

Table 1. The roentgen structure of carbon fibers

Образец	$d_{002}, \text{Å}$		$L_c, \text{Å}$		$\rho, \text{г/см}^3$	
	ВТО					
	до	после	до	после	до	после
УТ-900П, партия 33	3,55	3,43	17,21	31,92	1,79	1,82
УТ-900ПМ, партия 50	3,48	3,45	28,11	38,17	1,77	1,81

Как видно из приведенных данных, в процессе ВТО происходит упорядочение и, соответственно, некоторое уплотнение структуры материала, происходит так называемая «графитизация» материала волокон и появление структурной анизотропии. После проведения ВТО структурные характеристики волокон ткани обеих марок имеют примерно равные показатели.

ПРОЧНОСТЬ УГЛЕПЛАСТИКА

Для оценки влияния операции ВТО каркаса были изготовлены две углепластиковые пластины №№ 93443126 и 93443129 из шести слоев ткани УТ-900П. Каркас пластины № 93443129 подвергался высокотемпературной обработке. Физико-химические характеристики (ФХХ) и физико-механические характеристики (ФМХ) угле-

пластика пластин №№ 93443126 и 93443129 представлены в табл. 2.

Таблица 2

Физико-химические и механические характеристики углепластика

Table 2. Physical-chemical and mechanical parameters of carbon plastic

Характеристики	Номер пластины углепластика	
	93443126	93443129
Дефект массы, %	Без ВТО	5,7
Толщина, s, мм	3,0	3,2
Плотность, ρ , г/см ³	1,46	1,49
Изгиб, $\sigma_{из}$, МПа	171,6	89,9
Растяжение, $\sigma_{р}$, МПа	288,3	211,5
Сжатие, $\sigma_{с}$, МПа	70,3	44,6
Пористость, %	7,5	4,4
Содержание связующ., %	22,0	25,7

Как видно из приведенных данных, разница в ФХХ двух углепластиковых пластин, в общем, незначительная, а ФМХ пластины № 93443129 существенно ниже. Следовательно, и это подтверждается дальнейшими исследованиями, ВТО существенно снижает прочность углеродных волокон.

ПРОЧНОСТЬ УУКМ

После проведения карбонизации углепластиковых заготовок отдельные части карбонизованных пластин №№ 93443126 и 93443129 были подвергнуты процессу пироуплотнения без операции ВТО (насыщение углеродом из газовой фазы Т ~950°C, Р ~9÷10 мм рт. ст., 200 ч). ФХХ и ФМХ УУКМ пластин №№ 93443126 и 93443129 представлены в табл. 3.

Таблица 3

Физико-химические и механические характеристики УУКМ

Table 3. Physical-chemical and mechanical parameters of carbon-carbon composite materials

Характеристики	Номер пластины УУКМ	
	93443126	93443129
Толщина, s, мм	3,1	3,3
Плотность, ρ , г/см ³	1,51	1,52
Изгиб, $\sigma_{из}$, МПа	165,0	135,4
Растяжение, $\sigma_{р}$, МПа	160,4	177,7
Пористость, %	4,5	6,8
Пироуглерод, %	18,5	17,1
Сжатие, $\sigma_{с}$, МПа	83,3	63,4

В данном случае разница в ФХХ двух пластин также незначительная, но существенная разница в ФМХ присутствует. У пластины № 93443129 (ВТО каркаса) существенно ниже

прочность на сжатие и, что естественно на изгиб, вместе с тем несколько выше прочность на растяжение. Подобная тенденция наблюдалась и в других экспериментах. В опытах с углепластиковыми заготовками разница в ФМХ была значительно больше и увеличения или сохранения прочности на растяжение не наблюдалось. Предполагается, что причина снижения ФХХ углепластика заключается еще и в снижении смачиваемости филаментов ткани связующим, т.к. в процессе ВТО происходит разложение аппретирующих добавок.

Для оценки влияния ВТО карбонизованного углепластика, которое проводится перед проведением режима пироуплотнения, была выбрана пластина карбонизованного углепластика № 93443191, изготовленная из ткани УТ-900П без ВТО каркаса, которая была разрезана на две пластины: № 191-1 и № 191-2. Пластина № 191-2 перед пироуплотнением подвергалась режиму ВТО, затем обе пластины проходили режим пироуплотнения без ВТО. Результаты эксперимента – ФХХ и ФМХ пластин № 191-1 и № 191-2 представлены в табл. 4.

Таблица 4

Физико-химические механические характеристики УУКМ

Table 4. Physical-chemical mechanical parameters of carbon-carbon composite materials

Характеристики	Номер пластины УУКМ	
	191-1	191-2
Плотность, ρ , г/см ³	1,47	1,50
Пористость, %	5,2	6,2
Пироуглерод, %	13,6	14,7
Изгиб (уток), $\sigma_{из}$, МПа	163,0	126,4
Растяжение (основа), $\sigma_{р}$, МПа	144,8	182,3
Сжатие (основа), $\sigma_{с}$, МПа	84,3	65,6

Здесь также видна тенденция – при ВТО несколько увеличивается прочность на растяжение и падает прочность на сжатие и изгиб. При этом следует учитывать, что ВТО карбонизованного углепластика облегчает процесс насыщения пироуглеродом (ПУ), соответственно плотность и содержание пироуглерода на пластине № 191-2 получились несколько выше.

ДЕФОРМАЦИЯ МАТЕРИАЛА ПРИ ПРОВЕДЕНИИ ВТО

Склонность материала к деформации при повышенных температурах исследовалась при определении относительного изменения линейных размеров образца материала ΔL % от 20°C до 2000°C с интервалом 150÷200°C. На каждом образце проводились две серии измерений – при нагреве и при охлаждении. По разнице между зна-

чениями ΔL % при нагреве и охлаждении делались выводы о возможности появления остаточных деформаций.

Испытаниям подвергали образцы УУКМ Кама (пластины № № 191-1 и № 191-2). Пластина № 191-1 проходила режим насыщения без ВТО карбонизованного углепластика, пластина № 191-2 с ВТО, исходная заготовка одна – пластина № 93443191 из ткани УТ-900П. Из пластины № 191-1 изготовлены образцы № 141 и № 142. Из пластины № 191-2 образцы № 241 и № 242. Диаграммы изменения линейных размеров при нагревании показаны на рис. 1 и 2.

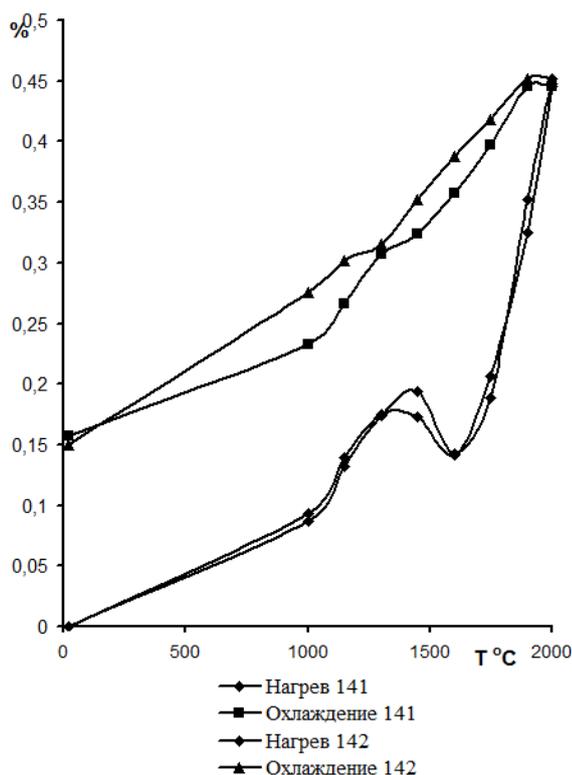


Рис. 1. Диаграмма деформирования образцов пластины № 191-1 (без ВТО карбон. УП)

Fig. 1. The diagram of deformation of samples of plate N 191-1 without high temperature treatment

Диаграммы деформирования образцов УУКМ полученного без ВТО и с применением режима ВТО резко отличаются между собой. В первом случае максимальная деформация достигает $0,445 \div 0,452\%$, КЛТР при 2000°C соответственно $2,25 \div 2,29 \text{ град}^{-1}$, во втором – $0,259 \div 0,270\%$, КЛТР при 2000°C соответственно $1,31 \div 1,37 \text{ град}^{-1}$.

Кривые деформации образцов пластины № 191-1 при нагреве и охлаждении резко отличаются по расположению, при нагреве до 1300°C наблюдается излом кривой, начинается усадка материала, а при температуре 1600°C наоборот происходит увеличение линейных размеров. На

кривых охлаждения данный эффект отсутствует. Все это свидетельствует о структурной перестройке материала при нагревании.

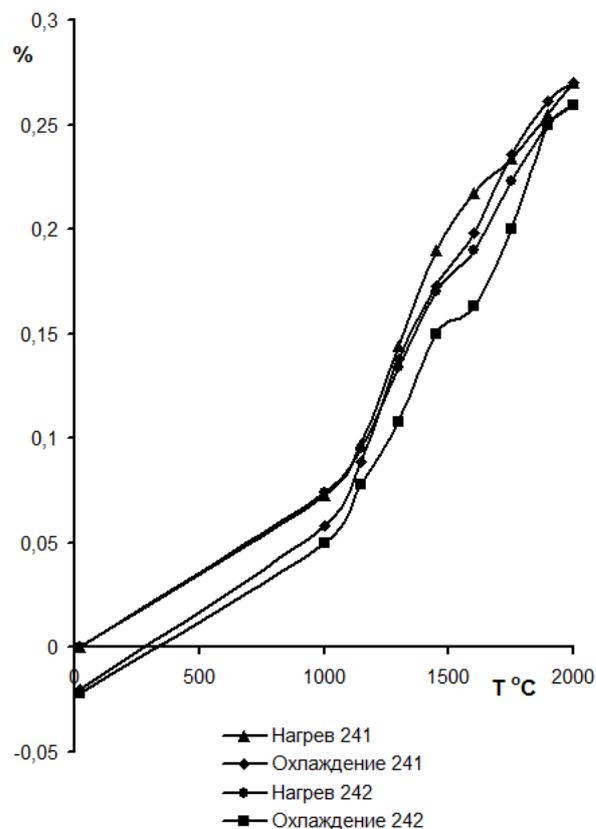


Рис. 2. Диаграмма деформирования образцов пластины № 191-2 (с ВТО карбон. УП)

Fig. 2. The diagram of deformation of samples N 191-2 with high temperature treatment

Кривые деформации образцов пластины № 191-2 при нагреве и охлаждении почти совпадают. Остаточная (необратимая) деформация в первом случае у образцов пластины № 191-1 составляет $0,150 \div 0,157\%$, а во втором случае остаточная деформация практически отсутствует ($0,020 \div -0,022\%$).

ВЫВОДЫ И ПРЕДЛОЖЕНИЯ

Процесс высокотемпературной обработки углеродных материалов существенным образом влияет на структурные параметры и механическую прочность углеродных материалов, в частности, углеродных волокон. В общем случае ВТО отрицательно влияет на прочность УУКМ – происходит снижение характеристик на сжатие и изгиб. Однократное проведение ВТО по стандартному режиму незначительно увеличивает прочность на растяжение.

Процесс ВТО обеспечивает термостабильность материала в интервале температур до 2000°C , т.е. отсутствие остаточных (необратимых)

деформаций при повторном нагреве. Тем не менее, проведение повторной термообработки также, хотя и в меньшей степени вызывает снижение ФМХ УУКМ.

Несмотря на то, что углерод-углеродные материалы, полученные без высокотемпературной обработки, не являются термостабильными, остаточная деформация линейных размеров, в общем, невелика – не более 0,15%. Большие деформации деталей в процессе производства появляются либо в результате взаимодействия деталей с фиксирующей оснасткой, либо в результате того, что при непрерывном процессе «ВТО – пироуплотнение» заготовки перед насыщением пироуглеродом просто не успевают охладиться и принять прежнюю форму.

При высокотемпературной обработке несколько увеличивается открытая пористость УУКМ, что облегчает процесс насыщения пироуглеродом.

Изделия из материала на основе углеродной ткани с температурой карбонизации ПАН-волокна до 1850°C вообще не требуют проведения ВТО в плане обеспечения термостабильности. ВТО здесь может потребоваться только для увеличения открытой пористости карбонизованного углепластика или УУКМ. Для этого достаточно проведения термообработки при температуре 1300÷1400°C, либо снижения коксового остатка связующего УП.

Это относится и к материалам на основе углеродной ткани типа УТ-900П (температура карбонизации ПАН-волокна до 1350°C). Для повышения прочностных характеристик достаточно снизить температуру процесса ВТО карбонизованного углепластика до 1300÷1400°C или, как вариант, вообще отказаться от него.

УДК 546.26:544.015.4

А.Г. Фазлитдинова, В.А. Тюменцев

СТРУКТУРНЫЕ И ХИМИЧЕСКИЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ МАТЕРИАЛА ПОЛИАКРИЛОНИТРИЛЬНОЙ НИТИ В ПРОЦЕССЕ ТЕРМОМЕХАНИЧЕСКОЙ ОБРАБОТКИ

(Челябинский государственный университет)
e-mail: fazlitdinovaag@mail.ru, tyum@csu.ru

Методом рентгеноструктурного анализа рассмотрено изменение средних размеров L областей когерентного рассеяния (ОКР) и текстуры полиакрилонитрильной (ПАН) нити в процессе изотермической термомеханической обработки, влияние температуры и величины вытягивающей нагрузки на этот процесс. Показано, что изменение размеров L зависит от угла ориентировки ОКР относительно оси нити. Переход структуры ПАН в структуру термостабилизированного волокна происходит путем формирования в локальных микрообъемах новой высокодисперсной фазы. Увеличение количества таких микрообъемов сопровождается диспергированием ОКР и нарушением текстуры полиакрилонитрила.

Ключевые слова: полиакрилонитрильные волокна, термостабилизация, текстура, область когерентного рассеяния

ВВЕДЕНИЕ

Конечная структура углеродного волокна, во многом определяющая его свойства, формируется на всех этапах получения, зависит как от условий формования полиакрилонитрильных (ПАН)

нитей, так и от режимов последующих термомеханических обработок. Одной из важнейших технологических операций, влияющих на структуру углеродных волокон, является термостабилизация. Процесс развивается в твердой фазе при темпера-

туре 200÷300°C, сопровождается как частичной рекристаллизацией и текстурированием материала, так и протеканием реакций циклизации, дегидрогенизации и окисления [1, 2]. В результате в объеме исходного ПАН прекурсора формируется новая наноструктура термостабилизированного волокна. Однако закономерности трансформации структуры исходного ПАН в структуру термостабилизированного волокна остаются недостаточно изученными.

В данной работе рассмотрена взаимосвязь изменения средних размеров областей когерентного рассеяния (ОКР) и текстуры полиакрилонитрильной нити, фазового состава и степени ароматичности материала в процессе изотермической термомеханической обработки.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Исследования выполнены на ПАН нитях (содержание метилакрилата 5 масс.%), изготовленных с применением диметилформамида, пикнометрическая плотность волокна γ равна 1,182 г/см³. Термостабилизацию жгутика, состоящего из 500 нитей диаметром ~12 мкм, проводили в изотермических условиях в атмосфере воздуха при постоянной температуре 255°C и вытягивающих нагрузках 10, 30 или 50 г, а также при постоянной нагрузке 30 г и температурах 245, 255, 265, 275 и 285°C. Жгутик, закрепленный в держателях, в течение ~2 с перемещали в предварительно нагретую печь. Точность поддержания температуры составляла ±1°C.

Структурные исследования волокон выполнены с помощью рентгеновского дифрактометра D8 ADVANCE (фильтрованное CuK α -излучение, программный пакет Diffuc Plus, анализ профиля дифракционного максимума 010 ПАН проводили используя Origin 8). По заданной программе были записаны профили дифракционного максимума 010 ПАН, формируемого ОКР, ориентированными относительно оси нити под углом $\varphi = 0, \pm 1, \pm 2, \pm 3, \pm 4$ и $\pm 5^\circ$. Для характеристики текстуры материала, аналогично [3], использовали величину $2Z$ – ширину (в градусах) на половине высоты зависимости интенсивности дифракционного максимума 010 (при значении $2\theta = 16,8^\circ$) от угла φ ориентировки ОКР относительно оси нити. Межплоскостное расстояние и средние размеры ОКР вычисляли по центру тяжести и интегральной ширине максимумов. Индекс ароматичности материала $AI = I_a / (I_a + I_k)$, где I_a, I_k – интенсивности дифракционных максимумов вновь формирующейся (ароматической) структуры и исходного полиакрилонитрила ($2\theta \sim 25,5$ и $\sim 17^\circ$ соответственно).

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Асимметрия профиля, экспериментально наблюдаемого на рентгенограмме и характерного для структуры полиакрилонитрила дифракционного максимума 010, может быть обусловлена наложением максимумов ОКР, отличающихся размерами и межслоевым расстоянием. При его разложении на минимальное число максимумов, описываемых функцией Лоренца, оказалось что кристаллическая составляющая материала исходного ПАН волокна может быть представлена двумя видами областей когерентного рассеяния, средние размеры которых ОКР1 и ОКР2 порядка 14 и 1 нм соответственно [4]. По мере увеличения угла ориентировки ОКР1 относительно оси нити φ от 0 до 5° средние размеры L уменьшаются практически линейно от 14,4 до 10,0 нм, табл. 1.

Таблица 1

Влияние вытягивающей нагрузки (P) на изменение средних размеров ОКР (L) в процессе изотермической обработки ПАН волокна при 255 °C

Table 1. The influence of tensile load (P) on the change in average coherent-scattering region dimensions (L) during isothermal treatment of PAN fiber at 255 °C

P , г	τ , мин	L (нм) ОКР, ориентированных к оси нити под углом φ :					
		0°	1°	2°	3°	4°	5°
Исходное волокно		14,4	13,9	12,9	12,0	11,2	10,4
10	10	19,1	18,6	16,2	14,2	13,0	12,1
	20	18,7	17,1	15,4	13,0	11,7	10,7
	40	17,7	16,2	15,3	13,2	12,0	11,1
	60	16,4	15,5	14,2	12,6	11,1	10,0
	120	12,6	11,3	11,0	10,6	9,0	8,5
30	10	20,3	18,9	17,2	14,9	13,7	11,9
	20	22,7	21,1	18,6	16,6	15,9	13,2
	40	21,4	19,8	17,7	15,4	13,8	12,4
	60	18,2	17,4	16,0	14,0	12,6	11,6
	120	12,4	12,0	11,1	9,9	9,7	8,3
50	10	19,6	18,2	16,1	13,7	12,6	11,4
	20	20,7	19,2	16,9	14,8	12,7	11,6
	40	19,6	17,9	15,4	13,9	11,7	10,5
	60	18,4	17,5	15,6	13,7	12,1	10,6
	120	12,0	11,3	11,3	10,6	9,4	8,6

Рассмотрим изменение средних размеров ОКР, текстуры, фазового состава и степени ароматичности материала в процессе изотермической ТМО. На начальной стадии, совпадающей с временным интервалом удлинения ПАН нити [4], находящейся в высокоэластичном состоянии, наблюдается существенное увеличение средних размеров ОКР1. Так в процессе термообработки ПАН в течение 20 мин при 255°C и вытягивающих нагрузках на жгут 10, 30 или 50 г средние

размеры $L_{\varphi=0^\circ}$, ориентированных вдоль оси нити, возрастают на ~32, ~58 и ~44% соответственно. Изменение L в процессе термостабилизации зависит от угла ориентации ОКР относительно оси нити. При $\varphi=5^\circ$ размеры $L_{\varphi=5}$ возрастают всего лишь на 15 – 20% (табл. 1).

Температура изотермической обработки (вытягивающая нагрузка на жгут постоянная – 30 г) также влияет на закономерности структурных изменений материала. В процессе ТМО при 245° временной интервал, в течение которого наблюдается постепенное увеличение размеров ОКР до 19,3 нм (на 34 %), составляет 1 час, рис. 1. Повышение температуры ТМО до 265 – 285°С существенно активизирует процесс удлинения ПАН нити (максимальная вытяжка волокна при 285°С, по сравнению с ТМО при 245°С, увеличивается в 4 раза [4]). Как было отмечено выше, максимальное увеличение размеров ОКР1 на ~58% в первые 30 минут ТМО наблюдается при температуре 255°С. Однако при более высоких температурах 265, 275 и 285°С средние размеры $L_{\varphi=0^\circ}$ на начальной стадии ТМО увеличиваются всего на 30 - 35%.

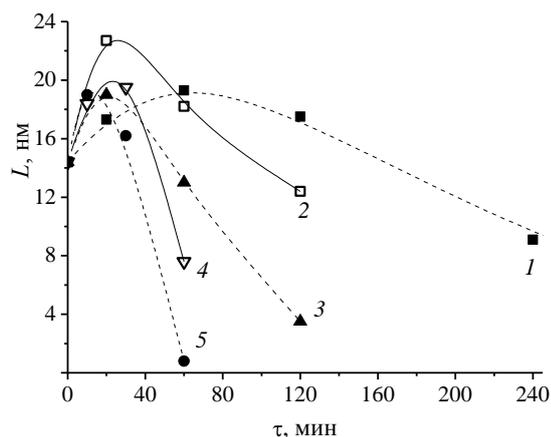


Рис. 1. Влияние температуры обработки на изменение средних размеров ОКР1 волокна, ориентированных к оси нити под углом $\varphi = 0^\circ$. Вытягивающая нагрузка 30 г. 1 – 245 °С, 2 – 255 °С, 3 – 265 °С, 4 – 275 °С, 5 – 285 °С

Fig. 1. The influence of temperature treatment on the changes in average coherent-scattering region sizes oriented parallel to the fiber axis. The tensile load is 30 g. 1 – 245 °С, 2 – 255 °С, 3 – 265 °С, 4 – 275 °С, 5 – 285 °С

Продолжение ТМО стимулирует процессы, приводящие к диспергированию ОКР1, причем уменьшение средних размеров зависит от ориентировки φ относительно оси нити и развивается более активно в материале, находящемся под нагрузкой 50 г. Так, $L_{\varphi=0}$ и $L_{\varphi=5}$ после ТМО при 255°С в течение двух часов уменьшаются до 12,0 и 8,6 нм. В волокне, прошедшем такую же термообработку при действии вытягивающей нагрузки на жгут 30 и 10 г средние размеры $L_{\varphi=0}$ плавно

уменьшаются до 12,4 и 12,6 нм соответственно. При тех же значениях вытягивающей нагрузки значения $L_{\varphi=5}$ уменьшаются до 8,3 и 8,5 нм (табл. 1).

Дальнейшее продолжение ТМО обуславливает развитие циклизации ПАН, индекс ароматичности материала при нагрузке на жгут 10 г через 4 часа достигает 44% (табл. 2). Увеличение вытягивающей нагрузки до 30 и 50 г стимулирует процесс, AI возрастает до ~46%. При этом происходит полное диспергирование ОКР1, в термостабилизированном волокне наблюдаются только две наиболее дисперсные фазы – ОКР2 и вновь образовавшаяся фаза – ОКР3.

Таблица 2

Изменение значения индекса ароматичности (AI) полиакрилонитрильного волокна в процессе изотермической обработки

Table 2. The change in aromatization index (AI) of polyacrylonitrile fiber during isothermal treatment

T, °C	P, г	Индекс ароматичности после термообработки в течение времени, ч					
		0,5	1	2	4	6	8
245	30	-	-	-	23	35	54
255		-	-	14	50	53	-
265		-	-	42	55	-	-
275		-	32	54	-	-	-
285		-	39	56	-	-	-
255	10	-	-	-	26	-	-
	50	-	-	40	56	-	-

Увеличение средних размеров ОКР1 на начальной стадии ТМО и последующее уменьшение L на более поздних этапах термостабилизации сопровождаются изменением текстуры волокна. Параметр Z , характеризующий текстуру исходной ПАН нити, равен 4,35°, рис. 2а. В процессе ТМО при 255°С и нагрузке на жгут 10, 30 или 50 г максимальная текстура ПАН волокна достигается после термостабилизации в течение ~20 мин (значение Z зависит от нагрузки и уменьшается до 3,85, 3,65 или 3,45° соответственно). Продолжение термообработки стимулирует развитие перехода структуры ПАН в структуру термостабилизированного волокна, который сопровождается диспергированием ОКР1. В результате параметр текстуры Z материала ПАН нити, не испытывавшего к этому моменту времени фазового перехода, начинает увеличиваться. После двух часов ТМО Z находится в пределах от 4,4 до 4,65° (рис. 2а). В этом же временном интервале отчетливо регистрируется появление областей когерентного рассеяния новой фазы – ОКР3, средние размеры которых составляют 1÷1,5 нм (на рентгенограмме начинает формироваться широкий дифракционный макси-

мум при $2\theta \sim 25,5^\circ$). Индекс ароматичности материала термостабилизируемой нити составляет ~53%. Количество вещества ОКР1, содержащегося в термостабилизируемом волокне при нагрузках на жгут 10, 30 и 50 г, уменьшается на 61, 58 и 60% соответственно.

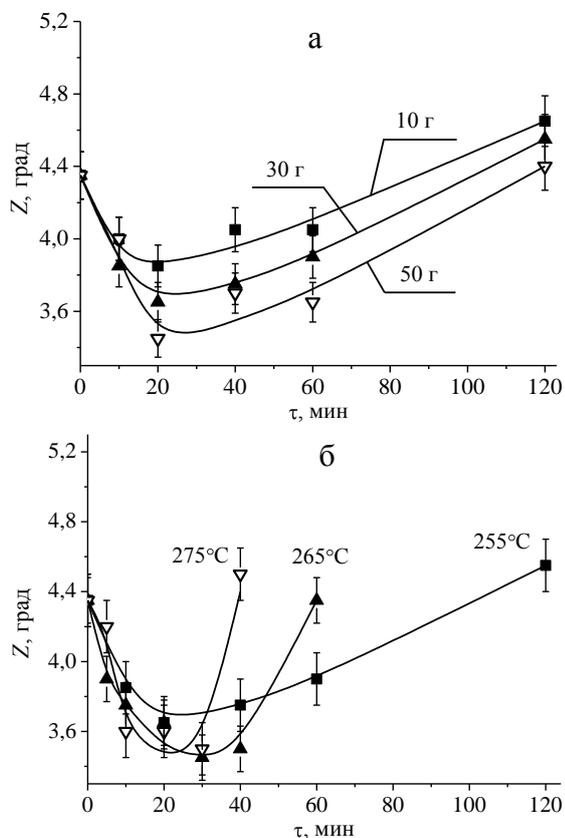


Рис. 2. Влияние вытягивающей нагрузки (а, $T=255^\circ\text{C}$) и температуры (б, $P=30$ г) на изменение текстуры материала полиакрилонитрильной нити в процессе изотермической обработки

Fig. 2. The influence of tensile load (a, $T=255^\circ\text{C}$) and temperature (б, $P=30$ g) on the changes in polyacrylonitrile fiber texture during isothermal treatment

Повышение температуры ТМО при постоянной вытягивающей нагрузке 30 г существенно стимулирует фазовый переход структуры ПАН в структуру термостабилизированного волокна. Временной интервал, в течение которого индекс ароматичности материала достигает значения порядка 50% (табл. 2) и происходит полное разрушение ОКР1 при подъеме температуры от 245 до 285°C сокращается в ~7 раз. При этом также наблюдается зависимость изменения средних размеров ОКР L , ориентированных под углом ϕ относительно оси нити, от температуры, табл. 1, табл. 3. Повышение температуры ТМО обуславливает существенно более активное разрушение текстуры материала, рис. 2б. Однако средние размеры ОКР2 и ОКР3 в конце процесса для всех проведенных температурных режимов оказались порядка 1 нм.

Таблица 3

Влияние температуры (T) на изменение средних размеров ОКР (L) в процессе изотермической обработки ПАН волокна при вытягивающей нагрузке 30 г
Table 3. The influence of temperature (T) on the change in average coherent-scattering region dimensions during isothermal treatment of PAN fiber, the tensile load is 30 g

T , $^\circ\text{C}$	τ , мин	L (нм) ОКР, ориентированных к оси нити под углом ϕ					
		0°	1°	2°	3°	4°	5°
Исходное волокно		14,4	13,9	13,0	12,0	11,2	10,4
265	10	16,3	15,4	14,2	13,0	11,5	10,5
	20	19,0	18,8	17,0	15,2	13,7	12,5
	30	19,6	19,0	16,4	14,4	13,2	11,4
	40	18,7	17,8	16,0	14,9	13,5	11,6
	60	13,0	12,6	11,6	10,5	9,7	8,6
275	10	18,4	17,0	15,4	14,0	13,0	12,2
	20	20,0	19,1	17,0	14,7	13,1	12,4
	30	19,5	17,6	15,4	13,1	12,0	10,1
	40	14,0	13,5	12,2	10,3	9,4	9,3

Таким образом, на начальной стадии ТМО, соответствующей высокоэластичному состоянию материала, развивается процесс упорядочения молекулярной структуры, сопровождающийся увеличением размеров областей когерентного рассеяния и повышением текстуры. Причем наиболее активно увеличиваются размеры ОКР, ориентированные параллельно оси нити. Дальнейшее продолжение ТМО обуславливает формирование в локальных микрообъемах ПАН размером 1 – 1,5 нм новой высокодисперсной фазы – ОКР3, в количестве, уверенно регистрируемом экспериментально. Увеличение количества локальных микрообъемов, в которых прошел фазовый переход, сопровождается постепенным диспергированием ОКР1, нарушением текстуры не вступившего во взаимодействие полиакрилонитрила и ростом количества ОКР2.

Повышение вытягивающей нагрузки на жгут на начальной стадии ТМО стимулирует процессы, обуславливающие увеличение средних размеров, текстуры и количества вещества ОКР1. Во время дальнейшей термообработки фазовый переход структуры ПАН в структуру термостабилизированного волокна развивается активнее в материале, находящемся под действием более высокой вытягивающей нагрузки.

ВЫВОДЫ

Структура кристаллической составляющей исходной нити представлена двумя видами ОКР, отличающимися на порядок средними размерами. Материал текстурирован. Размеры ОКР1 уменьшаются на ~25% при увеличении угла ориенти-

ровки относительно оси нити от 0 до 5 градусов.

На начальной стадии изотермической ТМО, совпадающей с временным интервалом удлинения ПАН нити, происходит увеличение размеров ОКР1, ориентированных параллельно оси нити, на 32 ÷ 58%. Этот процесс сопровождается повышением текстуры материала на 12÷20%. Во время фазового перехода полиакрилонитрила при дальнейшей ТМО наблюдается постепенное диспергирование ОКР1, которое сопровождается нарушением текстуры материала.

Переход полиакрилонитрила в новую наноструктурированную фазу термостабилизированного волокна сопровождается увеличением индекса ароматичности материала и развивается путем формирования в локальных микрообъемах

размером порядка 1,5 нм ОКР3. Повышение температуры термостабилизации, а также вытягивающей нагрузки на жгут обуславливает существенное уменьшение времени, в течение которого развиваются эти процессы.

ЛИТЕРАТУРА

1. Mathur R.B., Bahl O.P., Mittal J., Nagpal K.C. // Carbon. 1990. V. 29. P. 1059-1061.
2. Fitzer E., Mullier D.J. // Carbon. 1975. V. 13. P. 63-69.
3. Фазлитдинова А.Г., Тюменцев В.А. // ЖТФ. 2011. Т. 81. Вып. 12. С.70-76;
Fazlitdinova A.G., Tyumentsev V.A. // Zurn. Tekh. Phys. 2011. V. 81. N 12. P. 70-76 (in Russian).
4. Fazlitdinova A.G., Tyumentsev V.A., Podkopayev S.A., Shveikin G.P. // J. Mater. Sci. 2010. V. 45. P. 3998-4005.

УДК 661.66.1

А.В. Петров, Е.Г. Чеблакова, Н.Ю. Бейлина

НЕКОТОРЫЕ АСПЕКТЫ МЕХАНИЗМА УДАЛЕНИЯ СЕРЫ В ПРОЦЕССЕ КОКСОВАНИЯ ПРЯМОГОННОГО НЕФТЯНОГО СЫРЬЯ В ПРИСУТСТВИИ УГЛЕРОДНЫХ ДОБАВОК

(ОАО «НИИГрафит»)

e-mail: petravic1104@yandex.ru

Изучено влияние тонкодисперсных углеродных добавок к гудрону на содержание серы, ванадия и никеля в образующихся из него коксах. Показано, что модификация гудрона углеродными добавками позволяет снизить в коксе содержание серы, ванадия и никеля на 29, 56 и 65 % абс. соответственно. Выявлено, что зависимости различных характеристик процесса коксования и свойств кокса от содержания добавки носят экстремальный характер, что хорошо согласуется с положениями теории нефтяных дисперсных систем.

Ключевые слова: кокс, гудрон, модификация, углеродные добавки, сера, ванадий, никель, нефтяные дисперсные системы

Одним из самых важных показателей, характеризующих качество и эксплуатационные свойства нефтяного кокса, является массовая доля серы в нем. Кокс с содержанием серы более 1,5 % имеет низкую стоимость на рынке и не может быть использован в качестве наполнителя в производстве конструкционных графитов и крупногабаритных графитированных электродов. Цена

на нефтяной кокс топливного качества (с содержанием серы более 2,7 % масс.) не превышает 50 долларов США за тонну, тогда как стоимость малосернистых коксов (содержание серы < 0,8 % масс.) специального назначения достигает 2000 долларов США за тонну.

Неблагоприятное влияние повышенного содержания серы в коксе связано со следующими

проблемами: повышением удельного электрического сопротивления готовых материалов, снижением их прочности, нарушением целостности графитированных заготовок на основе кокса при проведении высокотемпературной термообработки в производстве искусственных графитов и графитированных электродов и ростом количества выбросов сернистых газов в процессе электролиза в алюминиевой промышленности. Кроме того, сернистые соединения, выделяющиеся в процессе прокаливания коксов, оказывают коррозирующее действие на печи проковки, что способствует повышенному износу оборудования прокаточных цехов предприятий.

Для обеспечения качества и высокого выхода годной продукции в технологии получения углеродных конструкционных материалов необходимо использование малосернистых коксов с содержанием серы не более 0,5 % масс. С учетом постоянно возрастающей доли добычи высокосернистых нефтей создание технологий, позволяющих получать коксы с пониженным содержанием серы, является актуальной задачей.

В работе [1] показано, что введение твердых тонкодисперсных углеродсодержащих добавок в сырье коксования приводит к одновременному увеличению содержания изотропных составляющих в структуре кокса и к значительному эффекту его обессеривания (до 20 % отн.). В данной работе наблюдаемый при такой модификации сырья эффект обессеривания коксов [1, 2] рассмотрен более подробно.

Таблица 1

Характеристики прямогонных гудронов
Table 1. Properties of virgin goudron

Показатель	Н-НОС*	РНПЗ*
Содержание серы, % масс.	3,43	2,93
Коксумость, %	14,5	17,6
Плотность, г/см ³	1,007	0,980
Групповой состав		
- насыщенные УВ	9,0	5,2
- ароматические УВ, в том числе:	47,3	33,7
- моноароматические	11,4	7,7
- диароматические	17,9	12,5
- полиароматические	18,0	13,5
- полярные соединения	32,6	48,9
- асфальто-смолистые соединения	11,3	12,2

Примечание: * Н-НОС - ООО «ЛУКОЙЛ-Нижегороднефтеоргсинтез»; РНПЗ - ОАО «Рязанский нефтеперерабатывающий завод»

Note: *N-NOS – ООО «Lukoil-Nizhegorodnefteorgsintez»; **RNPZ – ОАО «Ryazan'skiy neftepererabatyvayushiy zavod»

В качестве сырья коксования использовали прямогонные гудроны разных заводов-производителей, свойства которых представлены в табл. 1.

Групповой состав определен на приборе Latroscan методом SARA (в соответствии с IP 469) «Определение насыщенных, ароматических и полярных соединений в нефтепродуктах методом тонкослойной хроматографии с пламенно-ионизационным детектором». Под полярными соединениями понимаются полярные соединения с меньшей молекулярной массой, содержащие азот, серу и кислород, например, бензохинолины, карбоновые кислоты, фенолы, металлопорфирины.

В качестве добавок использовали специально подготовленные тонкодисперсные фракции коксов различной природы и способов получения. Свойства добавок представлены в табл. 2.

Таблица 2

Характеристики добавок
Table 2. Properties of additives

Показатель	КЭП*	ПИГК*
Зольность, А, %	0,3	0,1
Содержание серы, S, %	1,41	0,28
Микроструктура, балл	3,9	6,8
Действительная плотность, d _н , г/см ³	2,13	2,14

Примечание: * КЭП – прокатанный кокс производства «Лукойл –ВНП»; ПИГК - игольчатый прокатанный кокс производства фирмы Мицубиси (Япония)

Note: *CAP – annealed coke, ООО «Lukoil-VNP»; **PIgK – needle annealed coke, Mitsubishi

Коксы из модифицированных гудронов получали на опытной лабораторной установке коксования в режиме периодической дистилляции при нагреве ~ до 600°C. Коксование проводили без доступа воздуха в стальном вертикальном реакторе, соединенном с воздушным холодильником, через который отводятся парогазовые продукты. Реактор помещался в вертикальную шахтную печь, оснащенную автоматическим электрообогревом. Температуру в реакторе контролировали двумя термомпарами, находящимися в центральной и пристеночной частях реактора.

Массовую долю серы в коксе и дистиллятах коксования определяли рентгеноспектральным методом на спектрометре VRA-30 и на портативном рентгенофлуоресцентном анализаторе X-MET 5100 соответственно.

На первом этапе эксперимента подробно рассматривали влияние добавки рядового кокса КЭП к гудрону производства Н-НОС на свойства получаемых из него коксов. Всего было получено 6 проб кокса на основе модифицированного и немодифицированного гудрона.

При коксовании чистого гудрона образуется кокс с содержанием серы 3,39 % масс., использование добавок к сырью позволяет снизить содержание серы в коксе до 2,58 % масс. Одновременно происходит снижение содержания в коксе ванадия и никеля (рис. 1).

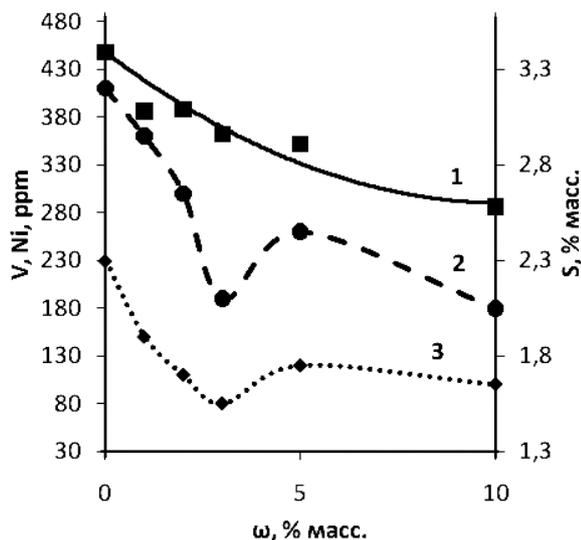


Рис. 1. Влияние добавки к сырью коксования на содержание серы и ванадия в коксе из гудрона N-NOS. 1 – содержание серы в коксе; 2 – содержание ванадия в коксе; 3 – содержание никеля в коксе

Fig. 1. Influence of additive on content of sulfur, vanadium and nickel in coke from goudron (N-NOS): 1 – content of sulfur, 2 – content of vanadium, 3 – content of nickel

Таким образом, модификация гудрона твердыми углеродными добавками приводит к снижению содержания серы, ванадия и никеля в коксе на его основе на 29, 56 и 65 % абс. соответственно. Эти данные свидетельствуют о том, что в присутствии твердой добавки процессы разложения и гидрогенолиза ванадиевых, никелевых и сернистых соединений протекают более интенсивно, чем при коксовании немодифицированного гудрона. Такая интенсификация, по-видимому, связана с внесением в коксующуюся систему дополнительной поверхности добавки, что увеличивает объем реакционной зоны и приводит к увеличению числа молекул сырья, вступающих в реакции дегидрополиконденсации и молекулярной перегруппировки.

Эти выводы подтверждаются данными по материальному балансу процесса коксования (табл. 3).

Модификация гудрона твердыми добавками приводит к снижению выхода дистиллятных фракций и газа, одновременно происходит увеличение выхода кокса из сырья.

Таблица 3

Материальный баланс коксования гудрона N-NOS
Table 3. Material balance of goudron's (N-NOS) coking

№ п/п	Наименование добавки	Концентрация добавки, % масс.	Материальный баланс, % масс.			Δ*, %
			газ	дистиллят	кокс	
1	без добавки	0	17,4	58,8	23,8	-
2	КЭП	1	17,3	56,9	25,8	4,80
3	КЭП	2	15,9	57,2	26,9	6,22
4	КЭП	3	16,0	56,1	27,9	6,94
5	КЭП	5	17,1	54,2	28,7	3,95
6	КЭП	10	16,1	52,1	31,8	1,21

Примечание: * Увеличение выхода кокса из чистого гудрона в присутствии добавки

Note: * Increasing the coke yield from goudron with additive

Зависимость прироста выхода кокса от содержания добавки носит экстремальный характер, и наибольший прирост выхода кокса из чистого гудрона наблюдается при содержании добавки 3 %. При этом содержание никеля и ванадия в коксе минимально. С одной стороны, это подтверждает выводы о влиянии внесения дополнительной поверхности в коксующуюся систему. С другой стороны, экстремальный характер зависимости прироста выхода кокса от содержания добавки можно объяснить с точки зрения теории нефтяных дисперсных систем (НДС) [3]. Согласно этой теории основу НДС составляют сложные структурные единицы (ССЕ), размеры которых при внешних воздействиях изменяются полиэкстремально. В экстремальной точке воздействие на систему наиболее эффективно. Поэтому любые технологические процессы добычи и переработки нефтяных систем рекомендуется реализовывать в условиях, когда данная система находится в критическом (экстремальном) состоянии размеров ССЕ.

Вероятно, введение 3 % добавки позволяет данной НДС достичь экстремального состояния, что способствует наиболее эффективному удалению никеля и ванадия из коксующейся системы.

Отсутствие выраженного экстремального характера у зависимости содержания серы в коксе от концентрации добавки в сырье может означать, что экстремальное состояние данной НДС, с точки зрения удаления серы, в исследуемом интервале концентраций добавки не достигается. Этот вывод подтверждается данными коксования гудрона РНПЗ в присутствии добавки ПИГК (рис. 2).

Данная зависимость носит экстремальный характер, и при введении добавки 8 % ПИГК в гудрон РНПЗ наблюдается минимальное содержание серы в коксе – 1,93 % масс.

Изменение содержания серы в коксе на основе модифицированных гудронов по сравне-

нию с коксом из чистого гудрона, очевидно, должно привести к увеличению концентрации серы в парогазовых продуктах процесса коксования. Содержание серы в продуктах коксования представлено в табл. 4.

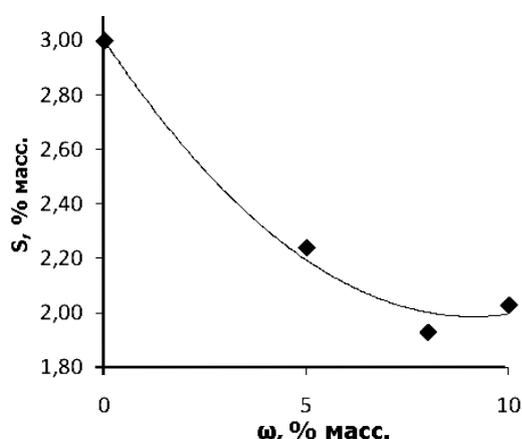


Рис. 2. Влияние добавки игольчатого кокса к сырью коксования на содержание серы в коксе из гудрона РНПЗ
Fig. 2. Influence of needle coke additive on content of sulfur in coke from goudron (RNPZ)

Таблица 4

Содержание серы в продуктах коксования гудрона Н-НОС

Table 4. Content of sulfur in products of goudron (Н-НОС) coking

№ п/п	Добавка	Концентрация добавки, % масс.	Содержание серы в продуктах коксования, % масс.			S ₃₀ *, %
			газ	дистиллят	кокс	
1	без добавки	0	7,74	2,17	3,39	0
2	КЭП	1	5,40	2,99	3,08	8,6
3	КЭП	2	5,91	2,90	3,09	7,8
4	КЭП	3	5,09	3,19	2,96	11,3
5	КЭП	5	6,49	2,74	2,91	11,8
6	КЭП	10	7,79	2,60	2,58	20,0

Примечание: * - реальный эффект обессеривания с учетом количества добавки и содержания в ней серы
Note: *Effect of desulfuration taking into account the amount of additives and sulfur content in it

Анализ данных табл. 4 показывает, что обессеривание кокса из модифицированного гудрона, по сравнению с коксом из рядового гудрона, происходит за счет концентрирования дополнительного количества серы в дистиллятных фракциях процесса коксования. При концентрации до-

бавки КЭП 3 %, с достижением экстремального состояния НДС, что подтверждается максимальной концентрацией серы в дистилляте, происходит уменьшение размеров сложных структурных единиц, что позволяет при дистилляции в процессе коксования вывести из системы в виде парогазовых продуктов соединения серы и, соответственно, уменьшить ее долю в коксе из модифицированного гудрона. Дальнейшее увеличение концентрации добавки (5-10 %) приводит к уменьшению доли сернистых соединений в дистилляте и увеличению ее в газе коксования.

ВЫВОДЫ

1. Модификация гудрона твердыми тонкодисперсными углеродными добавками позволяет значительно снизить содержание серы, ванадия и никеля в коксе на основе гудрона.
2. Интенсификация процессов удаления серы и металлов (V и Ni) из коксующейся массы связана с внесением дополнительной поверхности, и увеличением количества реагирующих молекул.
3. Воздействие на гудрон добавки тонкодисперсного кокса носит экстремальный характер. При определенных концентрациях добавки, с достижением экстремального состояния НДС происходит уменьшение размеров сложных структурных единиц, что позволяет при дистилляции в процессе коксования вывести из системы в виде парогазовых продуктов соединения серы, ванадия и никеля и соответственно уменьшить массовую долю этих элементов в коксе из модифицированного гудрона.

ЛИТЕРАТУРА

1. Петров А.В., Бейлина Н.Ю. // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 2011. Т. 54. Вып. 7. С. 95-97;
Petrov A.V., Beilyina N.Yu. // Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol. 2011. V. 54. N 7. P. 95-97 (in Russian).
2. Петров А.В., Бейлина Н.Ю. // Вестник МИТХТ. 2010. Т. 5. № 2. С. 50-54;
Petrov A.V., Beilyina N.Yu. // Vestnik MITKhT. 2010. V. 5. N 2. P. 50-54 (in Russian).
3. Сюняев З.И., Сафиева Р.З., Сюняев Р.З. Нефтяные дисперсные системы. М.: Химия. 1990. С. 226;
Syunyaev Z.I., Safieva R.Z., Syunyaev R.Z. Petroleum Disperse Systems. M.: Khimiya. 1990. P. 226 (in Russian).

Д.А. Ганзий*, К.С. Кравчук**, И.И. Маслеников***, С.В. Прокудин**

ИССЛЕДОВАНИЕ ЛОКАЛЬНЫХ ЭЛЕКТРИЧЕСКИХ СВОЙСТВ И ФАЗОВЫХ ПЕРЕХОДОВ МЕТОДОМ НАНОИНДЕНТИРОВАНИЯ

(*ЗАО НТ-МДТ,

**Технологический институт сверхтвёрдых и новых углеродных материалов,

***ГУ МФТИ)

e-mail: ganz@ntmdt.ru, sergei.tisnum@gmail.com, kskrav@gmail.com, igor.maslenicov@gmail.com

Предложена аналитическая модель пластического взаимодействия токопроводящего индентора с исследуемым образцом. Экспериментальная проверка модели осуществлена на сканирующем нанотвердомере «НаноСкан» и зондовой нанолaborатории «ИНТЕГРА», с использованием инденторов из легированного бором монокристалла алмаза. Показано, что изменение значения тока дает дополнительную информацию о взаимодействии индентора с материалом. Обсуждается влияние изменений удельного сопротивления и контактной площади, происходящих при фазовых переходах в кремнии, на измеряемое значение тока.

Ключевые слова: сканирующая зондовая микроскопия, наноиндентирование, легированный бором полупроводниковый алмаз, электрический контакт, сопротивление растекания, пьезорезонансный зонд, фазовый переход, кремний, механические свойства, электрические свойства

ВВЕДЕНИЕ

Измерения механических и электрических свойств материалов на нанометровых масштабах осуществляются, в основном, двумя типами приборов: сканирующими зондовыми микроскопами (СЗМ) и нанотвердомерами. В последнее время активно разрабатываются устройства, объединившие в себе методы наноиндентирования и сканирующей зондовой микроскопии – сканирующие нанотвердомеры. Примером такой измерительной системы является сканирующий нанотвердомер «НаноСкан-3D» и зондовая нанолaborатория «ИНТЕГРА» [1]. Эти приборы работают как в режиме СЗМ, измеряя рельеф поверхности, карту модуля упругости Юнга и тока растекания, так и в режиме нанотвердомера, измеряя значения твердости и модуля Юнга методом измерительного индентирования [2] в соответствии с требованиями международного стандарта ISO 14577 [3]. Новые возможности для исследования электрических свойств материалов появились после оснащения данных приборов токопроводящими инденторами из легированного бором синтетического алмаза, разработки электронных блоков и написания программных модулей, предназначенных для осуществления электрических измерений во время сканирования и индентирования.

Как следует из работы [4] одновременное измерение величины электрического тока, глубины внедрения индентора и необходимой для такого внедрения силы позволяет не просто измерять

сопротивление растекания, но и определять удельное сопротивление области материала, находящейся в непосредственной близости от острия индентора. Такого рода измерения полезны не только при исследовании электрических свойств гетерогенных материалов, но и для исследования фазовых переходов, происходящих в гомогенных материалах при воздействии высоких локальных давлений, наблюдающихся при измерительном индентировании.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Экспериментальные исследования проводились с помощью сканирующего нанотвердомера «НаноСкан-3D» и ЗНЛ «ИНТЕГРА», оснащенных модулем для подачи напряжения и измерения тока, протекающего в области контакта индентора с образцом. Ключевым узлом приборов является пьезокерамический кантилевер камертонной конструкции (рис. 1). На кантилевере методом пайки монтируется токопроводящий индентор в форме трехгранной пирамиды Берковича. Индентор изготавливается из легированного бором алмаза, выращенного методом температурного градиента [5]. Сканирование поверхности осуществляется в режиме контроля частоты резонансных колебаний зонда-кантилевера.

Для измерения электрических свойств между образцом и индентором прикладывается постоянное напряжение в диапазоне ± 10 В с шагом 2,5 мВ и измеряется сила тока в диапазоне ± 10 мкА с разрешением 0,1 нА. В режиме скани-

рования пьезорезонансный зонд перемещается над исследуемой поверхностью с помощью системы XYZ-позиционирования. Устройство прибора позволяет одновременно получать рельеф поверхности и карту тока растекания. При индентировании измеряется сила прижима, глубина внедрения острия, а так же электрический ток. Предусмотрена возможность измерения вольтамперных характеристик при контролируемой силе прижима зонда к поверхности.

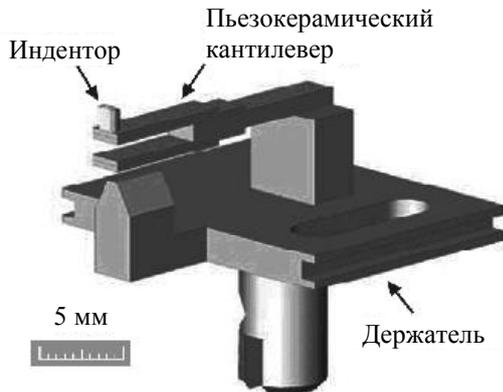


Рис. 1. Пьезокерамический кантилевер с установленным на нем индентором

Fig. 1. Piezoceramic cantilever with mounted indenter

ИЗМЕРЕНИЕ ТОКА В УСЛОВИЯХ ПЛАСТИЧЕСКОЙ ДЕФОРМАЦИИ

Для получения аналитических зависимостей рассмотрим протекание тока при погружении проводящей иглы в поверхность пластичного токопроводящего материала. Согласно определению микротвердости, площадь отпечатка S , возникающего при вдавливании индентора, задается выражением:

$$S = \frac{F}{H}, \quad (1)$$

где F – сила прижима, H – твердость материала.

Известно, что при соприкосновении двух проводников сопротивление области контакта R складывается из двух составляющих:

$$R = R_c + R_f, \quad (2)$$

где R_c – сопротивление стягивания, зависящее от объемных свойств материала, R_f – контактное сопротивление, вызванное свойствами поверхностных слоев.

Если контакт между иглой и поверхностью рассматривать как круг, то согласно [6, 7] величина его сопротивления стягивания равна:

$$R_c = \frac{\rho_1 + \rho_2}{2a}, \quad (3)$$

где ρ_1 – удельное сопротивление материала индентора, ρ_2 – удельное сопротивление материала образца, a – радиус контактной площадки.

Пренебрегая отличием формы отпечатка от круга, считая контакт омическим и принимая $S = \pi a^2$, получаем:

$$F \frac{U^2}{I^2} = \pi H \left(\frac{\rho_1 + \rho_2}{2} \right)^2, \quad (4)$$

где U – падение напряжения, I – ток в области контакта.

Выражение (4) означает, что $I^2 \sim F$ для индентора любой формы. Впервые этот факт был установлен Герцем при исследовании зависимости сопротивления электрических контактов от силы их сжатия [7]. Таким образом, используя нанотвердомер с токопроводящим индентором и измеряя зависимость протекающего тока от силы прижима, можно определить электрические свойства исследуемого материала. Необходимое для определения удельного сопротивления значение твердости может быть измерено тем же индентором в рамках единой процедуры методом измерительного индентирования [2].

В свою очередь, известно [2], что для индентора в форме пирамиды Берковича и материала, не образующего существенных навалов по периметру отпечатка, контактная площадь связана с глубиной погружения индентора соотношением $S = 24,5h^2$, следовательно, выражение (4) принимает вид:

$$h \frac{U}{I} = \sqrt{\frac{\pi}{24,5} \left(\frac{\rho_1 + \rho_2}{2} \right)}, \quad (5)$$

где h – глубина индентирования.

В этом случае для вычисления удельного сопротивления из токовой кривой нагружения, не требуются данные о твердости исследуемого материала. Естественно, что для корректного измерения удельного сопротивления материала необходимо, чтобы удельное сопротивление индентора было меньше удельного сопротивления материала.

Проверка данной модели проведена на золоте, сохраняющем на воздухе чистую неокисленную поверхность. Зависимость квадрата тока от силы, прикладываемой к индентору, получилась линейной (рис. 2), что подтверждает верность соотношения (4).

Эксперимент на золоте позволил оценить удельное сопротивление алмаза, использованного для изготовления индентора: $\rho_1 = 0,1 \text{ Ом}\cdot\text{м}$, что существенно больше удельного сопротивления золота $\rho_2 = 23 \cdot 10^{-9} \text{ Ом}\cdot\text{м}$. Таким образом, использование алмазных полупроводниковых инденторов затруднительно при измерении сопротивления металлов, однако, позволяет измерить характеристики полупроводников и слабопроводящих материалов.

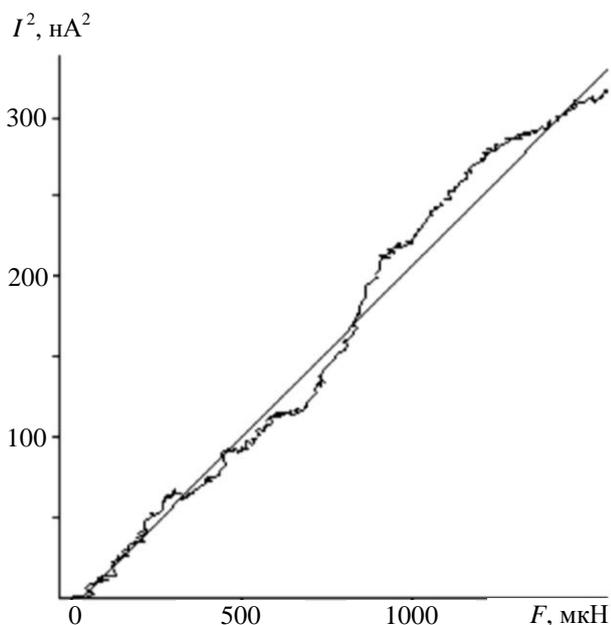


Рис. 2. Линейная зависимость квадрата значения силы тока от силы прижима

Fig. 2. Linear dependence of current square on pressing force

ИЗУЧЕНИЕ ФАЗОВЫХ ПЕРЕХОДОВ В КРЕМНИИ

В качестве индентора для данных исследований применяется легированный бором монокристалл алмаза с концентрацией примеси 10^{19} см^{-3} и удельным сопротивлением $0,1 \text{ Ом} \cdot \text{м}$, выполненный в форме трехгранной пирамиды Берковича. Применяемый в данной работе индентор имел радиус закругления около 100 нм . В работе исследовались монокристаллы кремния, легированные бором с удельным сопротивлением $0,001 \text{ Ом} \cdot \text{м}$, грань $[111]$.

В процессе эксперимента проводилось индентирование с записью зависимости «нагрузка-внедрение» и одновременным измерением силы тока. Диапазон прикладываемых нагрузок составлял $1 \div 100 \text{ мН}$, скорость перемещения индентора 5 нм/сек . Максимальная нагрузка удерживалась 5 сек . В процессе индентирования на образец подавалось напряжение $+3 \text{ В}$. На рис. 3 представлены временные зависимости нагрузки и тока. На них наблюдается скачок силы и тока, который соответствует «всплыванию» индентора на кривой нагрузка – смещение.

В литературе подобные эффекты связывают с образованием новых фаз в кремнии [8–10], в частности, фазы Si-II при увеличении нагрузки и фаз Si-III / Si-XII при снятии нагрузки. Эти фазовые переходы в кремнии при высоком давлении относятся к фазовым переходам I рода. В процессе эксперимента выявлено, что «проваливание» индентора происходит всегда при одной и той же нагрузке 5 мН , а значение нагрузки, соответствующей «всплыванию» индентора, возрастает ли-

нейно при увеличении максимальной нагрузки и составляет ориентировочно половину от максимальной. Согласно литературным данным [8–10], образование фазы Si-II соответствует моменту, когда давление под индентором в какой-либо точке контакта достигает примерно 12 ГПа . С увеличением нагрузки и расширением деформируемой области количество кремния, перешедшего в фазу Si-II, увеличивается, что, в свою очередь, приводит к увеличению объема фаз Si-XII и Si-III, образующихся из фазы Si-II при снятии нагрузки. Образование фаз Si-XII и Si-III сопровождается характерным скачком силы в фазе разгрузки (рис. 3), фазовый переход Si-II \rightarrow Si-III / Si-XII сопровождается увеличением объема части материала, подвергшейся структурным превращениям, и это приводит к «выталкиванию» индентора.

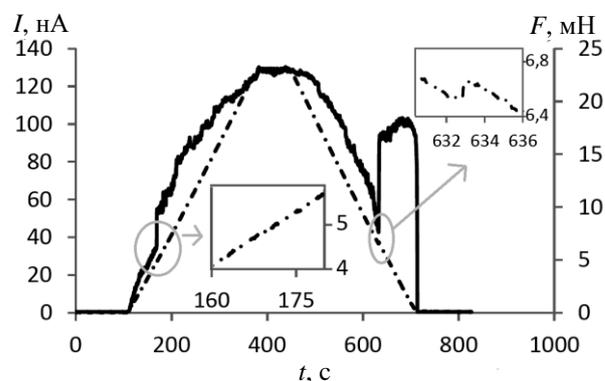


Рис. 3. Механическое и электрическое поведение образца в процессе наноиндентирования (пунктирной и сплошной линией обозначены зависимости от времени силы и тока соответственно)

Fig. 3. Sample mechanical and electrical behavior during indentation process (dashed and solid lines are denoted force-time and current-time dependences, respectively)

В процессе индентирования одновременно с кривой нагрузка-смещение снималась зависимость силы тока от времени (рис. 3). На начальном этапе индентирования (до нагрузки $0,6 \text{ мН}$) наблюдается достаточно резкое увеличение тока. В дальнейшем увеличение тока носит плавный характер. Данный эффект может объясняться разрушением пленки оксида кремния SiO_2 , происходящим при внедрении индентора на глубину более 5 нм .

При достижении нагрузки порядка 5 мН наблюдается участок возрастания тока, в области немоности пластической деформации, вызванной фазовым переходом. Вероятным объяснением данного эффекта является уменьшение удельного электрического сопротивления при переходе из полупроводниковой фазы Si-I в металлическую фазу Si-II.

На фазе разгрузки наблюдается другого рода немонотонность, выражающаяся в скачке тока. При этом поведение тока также коррелирует с немонотонностью пластической деформации. Этот эффект может быть объяснен образованием аморфной фазы кремния a-Si, предположительно обладающей металлическими свойствами при высоком давлении [10].

Аналитическое рассмотрение метода измерения локального удельного сопротивления в процессе контролируемого по силе и глубине внедрения токопроводящего индентора в поверхность материала показало возможность взаимной увязки таких физических величин как твердость и удельное сопротивление материала в единые функциональные зависимости, не зависящие от радиуса кривизны острия индентора и глубины его погружения в исследуемый материал. Необходимым условием для реализации приведенной методики является наличие омического контакта между острием зонда и материалом в процессе нанопрофилирования.

Данная методика была применена для исследования образцов кремния при нагружении затупленным индентором типа Берковича.

Полученные результаты экспериментов демонстрируют немонотонность развития пластической деформации как при приложении, так и при снятии нагрузки, которую в литературе связывают с процессами фазовых переходов первого рода. Совместный анализ механического отклика материала и изменения тока позволяет получить дополнительную информацию об условиях контакта индентора с материалом, в частности, определить момент разрушения слоя оксида кремния на поверхности образца при приложении нагрузки.

При снятии нагрузки на экспериментальных зависимостях наблюдается резкое увеличение тока, коррелирующее с участком немонотонности пластической деформации в области нагрузок, соответствующих фазовому переходу. Подобное поведение тока можно связать как с изменением сопротивления при аморфизации кремния с обра-

зованием фазы a-Si, так и с изменением площади контакта из-за увеличения объема материала при фазовом переходе Si-II \rightarrow Si-III / Si-XII.

Работа проводилась при финансовой поддержке Министерства образования и науки Российской Федерации ФЦП «Развитие инфраструктуры наноиндустрии в Российской Федерации на 2008-2011 гг.», ГК № 120-179 от 01 июня 2011 г. и ФЦП «Научные и научно-педагогические кадры инновационной России» на 2009-2013 гг., ГК № 14.740.11.0948.

ЛИТЕРАТУРА

1. **Усеинов С., Соловьев В., Гоголинский К., Усеинов А., Львова Н.** // Наноиндустрия. 2010. Т. 20. Вып. 2. С. 30-35;
Useinov S., Solovyev V., Gogolinskiy K., Useinov A., Lvova N. // Nanoindustriya. 2010. T. 20. N 2. P. 30-35 (in Russian).
2. **Oliver W., Pharr G.** // J. Mater. Res. 2004. V. 19. P. 3-20.
3. **Metallic materials – Instrumented indentation test for hardness and materials parameters.** ISO 14577. 2002.
4. **Ганзий Д.А., Маслеников И.И.** // Тез. докл. конф. молодых ученых Уральск. региона с междунар. участием. Пермь: Изд-во ПНИПУ. 2011. С. 61-65;
Ganziy D.A., Maslenikov I.I. // Theses of reports of Young scientists Conf. of Ural region with Int. participation. Perm: PNIPU. 2011. P. 61-65 (in Russian).
5. **Blank V., Kuznetsov M., Nosukhin S., Terentiev S., Denisov V.** // Diamond and related materials. 2007. V. 16. P. 800-804.
6. **Сафонов А., Сафонов Л.** // Технологии в электронной промышленности. 2008. V. 4. С. 58-62.;
Safonov A., Safonov L. // Tehnologii v elektronnoy promyshlennosti. 2008. V. 4. P. 58-62 (in Russian).
7. **Мышкин Н.К., Кончиц В.В., Браунович М.** Электрические контакты. Долгопрудный: Издательский Дом: «Интеллект». 2008. 560 с.;
Myshkin N.K., Konchits V.V., Braunovich M. Electrical contacts. Dolgoprudnyy: Publishing house: «Intellect». 2008 (in Russian).
8. **Domnic V., Gogotsi Y.** // Rev. Adv. Mater. Sci. 2002. N 3. P. 1-36.
9. **Rao R., Bradby J.E., Williams J.S.** // Applied Physics Letters. 2007. V. 91. P. 1-3.
10. **Mann A.B., van Heerden D., Pethica J.B., Bowes P., Weihs T.P.** // Philosophical Magazine A. 2002. N 10. P. 1921-1929.

В.М. Бушуев*, И.Л. Синани**, С.Е. Бутузов*

**ПЕРСПЕКТИВЫ ИСПОЛЬЗОВАНИЯ ПРОЦЕССА СИЛИЦИРОВАНИЯ
ПРИ ИЗГОТОВЛЕНИИ КРУПНОГАБАРИТНЫХ ГЕРМЕТИЧНЫХ КОНСТРУКЦИЙ
ИЗ УГЛЕРОД-КАРБИДОКРЕМНИЕВЫХ МАТЕРИАЛОВ**

(*ОАО «УНИИКМ»,

**Пермский национальный исследовательский политехнический университет)

e-mail: uniikm@yandex.ru, sinani.pstu@yandex.ru

Проанализированы возможности применения различных методов силицирования при изготовлении крупногабаритных герметичных изделий из углерод-карбидокремниевых материалов. Отмечено, что наиболее приемлемым для этой цели является паро-жидкофазный метод силицирования.

Ключевые слова: герметичные изделия, паро-жидкофазное силицирование

Одним из важных направлений, развиваемых в последнее время, является разработка технологии изготовления герметичных изделий из термо- и коррозионностойких композиционных материалов (КМ) для использования в химическом аппаратостроении, высокотемпературной электрохимии, а также в производстве особо чистых материалов, в том числе полупроводников [1, 2]. Особое место среди материалов, используемых при изготовлении герметичных изделий, занимают углерод-углеродные композиционные материалы (УУКМ).

Разработке технологических основ изготовления герметичных конструкций из УУКМ, в том числе крупногабаритных, посвящены работы [3-7].

Обеспечение возможности работы герметичных конструкций в условиях окислительной среды диктует необходимость разработки герметичных конструкций из углерод-керамических композиционных материалов (УКерКМ), в том числе углерод-карбидокремниевых материалов (УККМ).

Наиболее приемлемым для получения крупногабаритных изделий из УККМ мог бы быть метод жидкофазного силицирования, который отличается малой длительностью.

Один из известных способов изготовления крупногабаритных изделий из УККМ предполагает окунание заготовки в расплав кремния [8]. Недостатком способа является сложность и использование специализированного оборудования.

Существенно упростить технологию изготовления изделий из УККМ можно за счет применения способа, включающего изготовление заготовки из пористого углеграфитового материала, формирования на ней шликерного покрытия на основе композиции из силицирующего агента и

временного связующего с последующим силицированием заготовки жидкофазным методом путем нагрева ее в вакууме или при атмосферном давлении в аргоне до температуры 1800 °С, выдержки при 1800 – 1850 °С и охлаждения. При этом в качестве силицирующего агента в классическом жидкофазном методе используется кремний [9].

Тем не менее способ остается еще достаточно сложным применительно к крупногабаритным изделиям из-за необходимости их нагрева с 1300 до 1650°С со скоростью не менее 600 °С/ч. для сохранения низкой вязкости расплава кремния в процессе пропитки им пористого углеграфитового материала, а также на стадии стекания его избытка с поверхности силицируемой детали. В противном случае из-за сравнительно длительного контакта расплава кремния с углеродной поверхностью он науглероживается, что приводит к потере его способности течь при последующем нагреве из-за увеличения его вязкости, и, как следствие, к поверхностному силицированию с образованием наростов на изделии. К увеличению вязкости расплава кремния приводит также частичная карбидизация кремния из-за взаимодействия его с углеродсодержащими реакторными газами.

Содержание окиси углерода в составе реакторных газов высокотемпературной вакуумной установки с повышением температуры увеличивается и при температурах выше 1000°С достигает 40 ÷ 60% [10]. При этом, как следует из проведенных нами расчетов, количество СО в отходящих газах составляет 2-3 м³/час.

Это связано с необходимостью теплоизоляции водоохлаждаемого реактора (футеровки реактора) вакуумной установки, которая выполняется из углеродных материалов, в частности сажи, причем значительной (до 200 мм) толщины. При открытии реактора для проведения загрузки в не-

го изделия на силицирование происходит адсорбция воздуха футеровочными материалами. Механизмы адсорбции компонентов воздуха и паров воды футеровочными материалами, а также их последующая десорбция в виде CO и H₂ подробно рассмотрены в [11]. О химическом взаимодействии кремния с CO с образованием SiC сообщается в [12].

В зависимости от массы оснастки и силицируемого изделия, загруженных в реактор вакуумной установки с внутренними размерами Ø 2800 × h 3600 мм, скорость нагрева изделия в интервале от 1300 до 1650°C составляет 250-350°C/ч при условии часовой выдержки при 1300°C и скорости нагрева с 1650 до 1800°C – 80-120°C/ч. При такой низкой скорости нагрева в интервале температур 1300-1650°C, по выше указанной причине, невозможно обеспечить объемное силицирование изделий из УУКМ.

Для обеспечения возможности объемного силицирования в ОАО "УНИИКМ" разработан альтернативный жидкофазный метод силицирования, в котором в качестве жидкой фазы выступает расплав кремния, образующийся при разложении нитрида кремния или капсулированного в нитрид-кремниевой оболочке кремния [13, 14].

Процесс объемного силицирования УУКМ позволяет существенно снизить проницаемость изделий. Если использовать полученные при этом УУКМ в качестве несущей основы под герметичное газофазное покрытие, то можно повысить надежность работы изделий под избыточным давлением. Поэтому процесс силицирования представляет несомненный интерес в части совершенствования технологии изготовления герметичных изделий за счет формирования на их поверхности герметизирующих газофазных покрытий, таких как пироуглерод, карбид и нитрид кремния. Это направление исследований должно в ближайшее время стать одним из приоритетных.

Поскольку при разрушении герметизирующего покрытия нарушается герметичность изделия, целесообразно обеспечить объемную (а не поверхностную) герметизацию деталей для повышения их работоспособности. Поэтому предстояло выяснить вопрос о возможности использования для этих целей процесса силицирования.

Силицированный графит и УУКМ, получаемые путем пропитки их расплавленным кремнием, негерметичны из-за того, что образование SiC из исходных компонентов происходит с уменьшением объема на 27 % [15]. При этом после завершения карбидизации в порах материала остается свободный кремний, который не может служить герметизирующим компонентом. Свободный кремний может герметизировать материал

только в том случае, когда он поступает в поры материала после завершения процесса карбидизации (в том числе в те поры, которые образуются в результате этого процесса).

Парофазный процесс выгодно отличается от жидкофазного тем, что он позволяет достигать большую степень силицирования материала, так как пары кремния обладают более высокой проникающей способностью, чем расплав. Известно [16], что расплав кремния не проникает в поры размером менее 3 мкм, в то время как пары кремния способны проникать в поры размером менее 1 мкм, о чем свидетельствуют также полученные нами результаты микроструктурных исследований.

В [16] приведен способ получения силицированного графита. Повышение его газоплотности и стабильность физических свойств обеспечиваются благодаря мелкозернистой пористой структуре исходного графита с размером пор 3-10 мкм, предназначенного для пропитки расплавом кремния (у известных графитов размеры пор составляют 30-120 мкм).

В результате проведенных нами экспериментальных работ установлена возможность герметизации образцов из графитов марки ГМЗА и ГЭ при силицировании их парофазным методом [17]. Установлена также возможность герметизации указанным методом некоторых УУКМ, а также выбраны критерии пригодности их к объемной герметизации.

Приобретет ли исходный материал после силицирования герметичность зависит не только от структуры материала, а именно, от характера распределения в нем компонентов, но и от коэффициентов линейного температурного расширения (клтр) компонентов.

При значительном различии клтр будет происходить растрескивание материала, что делает невозможным достижение герметичности. Следовательно, для силицирования необходимо подбирать УУКМ, компоненты которого, а также компоненты, образующиеся в результате силицирования, имели бы близкий клтр. По этой причине в качестве углеродного волокнистого наполнителя в УУКМ была использована ткань, изготовленная из низко модульных волокон, клтр которых близок клтр пироуглеродной матрицы. Поскольку клтр карбида кремния и кремния немного выше, чем клтр пироуглерода и низко модульных углеродных волокон, целесообразно уменьшить содержание первых, а также более равномерно распределить их в объеме композиции.

В результате микроструктурных исследований установлено, что герметизация УУКМ и

графитов обеспечивается заполнением открытых пор уже просилицированного материала свободным кремнием и происходит это на стадии окончательного охлаждения садки.

Следовательно, процесс силицирования является паро-жидкофазным, где в качестве жидкой фазы выступает конденсат паров кремния. Механизм процесса силицирования паро-жидкофазным методом изложен нами в работе [18], а результаты исследования процесса – в [19].

В ходе экспериментальных исследований определены условия, необходимые для реализации процесса конденсации паров металла (в том числе паров кремния) в объеме реактора, на поверхности и непосредственно в порах материала обрабатываемой детали.

Установлено очень важное свойство паров кремния – способность конденсироваться в порах материала при сравнительно низких температурах: 1400-1700°C. Доказательством высокой скорости массопереноса кремния в поры материала за счет применения процесса пропитки конденсатом паров Si или капиллярной конденсации в интервале температур 1400-1700°C являются экспериментальные результаты, приведенные в работе [19]. В свою очередь это обеспечивает возможность:

а) формирования на деталях противоокислительных покрытий на основе карбида кремния, а также модифицированного силицидами молибдена (и вольфрама) карбида кремния при сравнительно низких температурах (1500-1700°C) [20, 21];

б) получения УККМ с повышенным содержанием SiC за счет предварительного "мягкого" силицирования (при 1500-1650°C) сравнительно низкоплотного УУКМ, последующей отгонки свободного кремния при 1800-1850°C, введения в полученный УККМ вторичного углерода (путем пропитки коксообразующим связующим и карбонизации) и окончательного силицирования при конечной температуре 1800-1850°C [22].

В случае пригодности материала к герметизации, сформированные противоокислительные покрытия на основе карбида кремния выполняют также функцию герметизирующих покрытий. Имеется принципиальная возможность с использованием паро-жидкофазного метода силицирования получить покрытие состава Si_3N_4 -SiC.

Нами установлено, что УУКМ марки «Углекон», полученный насыщением пироуглеродом термоградистным методом каркаса на основе низкомолекулярной ткани «Урал-ТМ-4», после силицирования паро-жидкофазным методом имеет нулевую открытую пористость и остается гер-

метичным при последовательном снятии двух поверхностных слоев суммарной толщиной 4-5 мм. Таким образом, можно утверждать, что силицирование УУКМ паро-жидкофазным методом обеспечивает в какой-то степени их объемную герметизацию. При этом нет никаких препятствий для дополнительного формирования по такому УККМ герметичного газофазного покрытия, например, из карбида или нитрида кремния, если изделие предназначено для работы в окислительной среде; в противном случае – из пироуглерода.

Для силицирования крупногабаритных изделий (\varnothing до 1600 мм и $h \sim 3200$ мм) разработаны и изготовлены из герметичных УУКМ реторты. Конструкция устройства для проведения силицирования крупногабаритных изделий паро-жидкофазным методом приведена в [23].

Размещение внутренней и наружной реторты с зазором, непосредственно соединенным с элементами вакуумной системы, исключает попадание паров кремния в футеровку реактора.

При силицировании изделий из УУКМ паро-жидкофазным методом получают достаточно стабильные, воспроизводимые от процесса к процессу результаты по степени и равномерности силицирования только на изделиях габаритом, не превышающим $\varnothing 700 \times h 1000$ мм.

При силицировании более крупногабаритных изделий результаты по степени и равномерности силицирования существенно хуже. Поэтому нами проводятся работы по разработке комбинированного метода силицирования, в котором в качестве силицирующих агентов используются расплавы кремния, образующийся при разложении нитрида кремния, конденсат паров кремния и собственно – пары кремния.

Процесс силицирования комбинированным методом проводится в том же устройстве, которое описано в [23]. При реализации силицирования комбинированным методом стадия жидкофазной пропитки расплавом кремния, образующимся при разложении нитрида кремния, может проводиться при атмосферном давлении в реакторе или в вакууме. При проведении процесса при атмосферном давлении получают изделие со сравнительно высокой чистотой поверхности, а при реализации его в вакууме происходит образование на поверхности изделия наростов, причем силицирование носит характер поверхностного, а не объемного силицирования.

В настоящее время отработка технологии силицирования крупногабаритных изделий из УУКМ с обеспечением высокой степени равномерности их силицирования пока не завершена.

ЛИТЕРАТУРА

1. **Bushuev V.M., Udintsev P.G., Chunaev V.Yu., Ershova A.N.** // *Industry & Chemistry*. 2003. Т. 80. N 3. P. 38-45.
2. **Bushuev V.M., Udincev P.G., Chunaev V.Yu., Ershova A.N.** // *Russian Journal of Electrochemistry*. 2003. N 12. P. 120-127.
3. **Бушуев В.М., Удинцев П.Г.** Патент РФ № 21866726. 2000;
Bushuev V.M., Udintsev P.G. RF Patent N 21866726. 2000 (in Russian).
4. **Бушуев В.М., Щурик А.Г., Синани И.Л.** // Перспективные материалы. 2010. Вып. 9а. С. 209-212;
Bushuev V.M., Shchurik A.G., Sinani I.L. // *Perspektivnyye materialy*. 2010. V. 9a. P. 209-212 (in Russian).
5. **Бушуев В.М., Щурик А.Г., Самарин А.В.** // Перспективные материалы. март 2008. С. 71-76;
Bushuev V.M., Shchurik A.G., Samarin A.V. // *Perspektivnyye materialy*. 2008. P. 71-76 (in Russian).
6. **Бушуев В.М., Синани И.Л., Хохлявин Н.А.** // Перспективные материалы. 2010. Вып. 9а. С. 105-110;
Bushuev V.M., Sinani I.L., Khokhlyavin N.A. // *Perspektivnyye materialy*. 2010. V. 9a. P. 105-110 (in Russian).
7. **Бушуев В.М., Тиунов А.В., Удинцев П.Г., Бушуев М.В.** Патент РФ № 2235681. 2004;
Bushuev V.M., Tiunov A.V., Udintsev P.G., Bushuev M.V. RF Patent N 2235681. 2004 (in Russian).
8. **Warren J. W.** US Patent № 4397901. 1983.
9. **Тарабанов А.С., Костиков В.И.** Силицированный графит. М.: Металлургия. 1977;
Tarabanov A.S., Kostikov V.I. Siliconized graphite. М.: Metallurgiya. 1977 (in Russian).
10. **Чердниченко В.С.** Дистилляционные электропечи. НГТУ. 2009. С. 168;
Cherednichenko V.S. Distillation electrical furnaces. NGTU. 2009. P.168 (in Russian).
11. **Мармер Э.Н.** Углеродистые материалы. Справочник. М.: Энергия. 1973. 136с.;
Marmer E.N. Carbon-graphite materials. Handbook. М.: Ehnergiya. 1973 136 p. (in Russian).
12. **Севастьянов В.Г., Павелко Р.Г., Антипов А.В., Кузнецов Н.Т.** // Перспективные материалы. 2010. Вып. 9а. С. 23-28;
Sevast'yanov V.G, Pavelko R.G., Antipov A.V., Kuznetsov N.T. // *Perspektivnyye materialy*. 2010. V. 9a. P. 23-28 (in Russian).
13. **Бушуев В.М., Бушуев М.В., Блинов В.М., Жуков Ю.А.** // Перспективные материалы. 2010. Вып. 9а. С. 53-57;
14. **Бушуев В.М., Бушуев М.В., Воробьев А.С., Жуков Ю.А.** // Перспективные материалы. 2010. Вып. 9а. С. 149-153;
Bushuev V.M., Bushuev M.V., Vorobyov A.S., Zhukov Yu.A. // *Perspektivnyye materialy*. 2010. V. 9a. P. 149-153 (in Russian).
15. **Хоменко А.А.** // Конструкционные карбидокремниевые материалы. 1975. С. 5;
Khomenko A.A. // *Konstruktсионnye karbidokremnievye materialy*. 1975. P. 5 (in Russian).
16. **Белогорский В.Д., Зыков А.М., Корнюхов Е.А.** А.С. 973509 СССР. 1980;
Belogorskiy V.D., Zykov A.M., Kornuyukhov E.A. А.С. 973509 USSR. 1980 (in Russian).
17. **Бушуев В.М., Щурик А.Г., Бушуев М.В., Воробьев А.С.** // Перспективные материалы. март 2008. С. 50-54;
Bushuev V.M., Shchurik A.G., Bushuev M.V., Vorob'yov A.S. // *Perspektivnyye materialy*. 2008. P. 50-54 (in Russian).
18. **Бушуев В.М., Ларькова Е.В.** // Перспективные материалы. 2010. Вып. 9а. С. 65-69;
Bushuev V.M., Lar'kova E.V. // *Perspektivnyye materialy*. 2010. V. 9a. P. 65-69 (in Russian).
19. **Бушуев В.М., Воробьев А.С., Блинов В.М., Трящин А.А.** // Перспективные материалы. 2010. Вып. 9а. С. 96-99;
Bushuev V.M., Vorobyov A.S., Blinov V.M., Traystsyn A.A. // *Perspektivnyye materialy*. 2010. V. 9a. P. 96-99 (in Russian).
20. **Бушуев В.М., Ларькова Е.В., Чунаев В.Ю.** // Перспективные материалы. март 2008. С. 33-37;
Bushuev V.M., Lar'kova E.V., Chunaev V.Yu. // *Perspektivnyye materialy*. 2008. P. 33-37 (in Russian).
21. **Бушуев В.М., Ларькова Е.В., Воробьев А.С.** // Перспективные материалы. март 2008. С. 38-42;
Bushuev V.M., Lar'kova E.V., Vorobyov A.S. // *Perspektivnyye materialy*. 2008. P. 38-42 (in Russian).
22. **Бушуев В.М., Чунаев В.Ю., Ларькова Е.В., Воробьев А.С.** // Перспективные материалы. 2010. Вып. 9а. С. 18-22;
Bushuev V.M., Chunaev V.Yu., Lar'kova E.V., Vorobyov A.S. // *Perspektivnyye materialy*. 2010. V. 9a. P. 18-22 (in Russian).
23. **Бушуев В.М., Бушуев М.В., Чердниченко В.С., Фалькович А.Н.** Патент РФ № 110089. 2011;
Bushuev V.M., Bushuev M.V., Cherednichenko V.S., Fal'kovich A.N. RF Patent N 110089. 2011 (in Russian).

В.М. Бушуев*, А.С. Воробьев*, А.Г. Шурик*, И.Л. Синани**, М.В. Бушуев*

ЗАВИСИМОСТЬ ЭФФЕКТИВНОСТИ АЛЬТЕРНАТИВНОГО ЖИДКОФАЗНОГО СИЛИЦИРОВАНИЯ УУКМ ОТ ДАВЛЕНИЯ В РЕАКТОРЕ

(*ОАО «УНИИКМ»,

**ФГБОУ ВПО Пермский национальный исследовательский политехнический университет)
e-mail: uniikm@yandex.ru, sinani.pstu@yandex.ru

Изучено жидкофазное силицирование при нагреве нитрида кремния. Температура его разложения снижается до 1600 – 1650°C при пониженном давлении в реакторе. В условиях квазизамкнутого объема в опытном реакторе была увеличена скорость нагрева изделий и нитрида кремния в интервале 1300 – 1650°C. Благодаря сокращению времени контакта частиц нитрида кремния с углеродсодержащими газами реакционной зоны были получены гладкие карбидокремниевые покрытия на тонкостенных деталях из углерод-карбидокремниевого материала. В крупногабаритном реакторе условия квазизамкнутости не реализуются и качество карбидных покрытий ухудшается.

Ключевые слова: углерод-углеродных композиционные материалы, нитрид кремния, карбид кремния, давление, скорость нагрева

ВВЕДЕНИЕ

Жидкофазная технология силицирования углеродных материалов, при которой в качестве сырья используют нитрид кремния, диссоциирующий при нагреве, является альтернативной в сравнении с традиционной, где используют технический кремний. Эта технология силицирования углерод-углеродных композиционных материалов (УУКМ), реализованная при атмосферном давлении [1], имеет определенные недостатки. Получаемые при этом углерод-карбидокремниевые композиционные материалы (УККМ) характеризуются нередко пониженными показателями прочности. Причина в том, что для образования расплава кремния при разложении нитрида кремния (Si_3N_4) по данным [1] требуется сравнительно высокая температура в интервале 1700 – 1750°C. С одной стороны, такой уровень температуры является гарантией хорошей пропитки УУКМ расплавом кремния, имеющим при этом низкую вязкость. С другой стороны, при повышенной температуре расплав кремния имеет сравнительно высокую химическую активность, что приводит к снижению прочности УККМ из-за частичной карбидизации углеродных волокон. Химическая активность кремния при этом дополнительно повышается потому, что реакция карбидизации кремния сопровождается выделением тепла. Следствием может явиться локальное повышение температуры [2].

Детали после такого силицирования имеют нередко на поверхности неровные слои двухфазного состава, состоящие из карбида кремния

(SiC) и кремния (Si). Причиной этого является сравнительно длительное время контакта нитрида кремния в высокотемпературном интервале обработки с углеродной поверхностью изделия и углеродсодержащими газами, присутствующими в зоне реакции в виде примеси.

Достаточно низкий уровень вязкости расплава кремния, приемлемый для пропитки УУКМ, обеспечивается в интервале температур 1600 – 1650°C. При этом названные недостатки альтернативного метода силицирования в определенной мере снижаются. Диссоциация Si_3N_4 с образованием жидкого кремния в таком температурном интервале может быть обеспечена путем снижения давления в реакционной зоне.

Уменьшение давления в реакторе может привести к изменению фазового соотношения жидкой и парообразной фаз кремния, образующихся при разложении нитрида кремния. И если при разложении нитрида кремния при атмосферном давлении образующийся кремний представлен расплавом с минимальным количеством газовой фазы кремния, то при меньшем давлении над расплавом возникает большее количество паров кремния и уменьшенное количество жидкого кремния на изделии. В свою очередь при наличии возле нитрида кремния паров кремния, как продукта разложения нитрида кремния, его разложение будет происходить в области более высоких температур. Поскольку в атмосфере паров кремния Si_3N_4 разлагается при более высокой температуре, чем в отсутствие этих паров, то при разных давлениях газовой среды в реакторе между количествами жидкой и парообразной фаз кремния

будет устанавливаться определенное соотношение в зависимости от температуры.

Последовательность названных превращений в реакционной зоне может быть реализована в условиях квазизамкнутого объема вокруг нитрида кремния в реакторе. При несоблюдении этого условия количество образующегося жидкого кремния при диссоциации Si_3N_4 при пониженном давлении в реакторе значительно снижается.

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Фазовый состав кремния, образующегося при разложении нитрида кремния, был изучен с использованием реактора с резистивным нагревателем, внутрь которого помещались объекты исследования. В реторту реактора помещали навески порошка нитрида кремния в графитовом высоком тигле. Тигель предварительно был герметизирован композицией из технического углерода с пироуглеродом и обработан в парах кремния в соответствии с методикой, приведенной в работах [3, 4]. В результате на поверхности тигля образовалось плотное карбидокремниевое покрытие.

При проведении экспериментов был использован порошок нитрида кремния (Si_3N_4 , ТУ 1798-235-93) с размерами частиц не более 63 мкм. Порошок нитрида кремния массой до 100 г засыпали в тигель с внутренним диаметром 30 мм и высотой 140 мм. Тигель с навеской Si_3N_4 размещали внутри нагревателя в изотермической области реакционной зоны, расположенной напротив смотрового окна реактора. Температуру нагрева тигля измеряли оптическим пирометром марки «Проминь-М» по наружной поверхности нагревателя. При этом учитывалась поправка, найденная в тарировочных измерениях, которая учитывает градиент температуры между поверхностями тигля и нагревателя.

Использование высокого тигля небольшого диаметра обеспечивает возможность уменьшения количества испарившегося жидкого кремния за время тридцатиминутной выдержки нитрида кремния при заданной температуре, а также повышение точности определения массы получаемого при его диссоциации кремния.

После проведения режима термообработки тигель взвешивали. Соотношение между количеством жидкой и газообразной (паровой) фазами кремния находили расчетным путем. Количество затвердевшего расплава кремния сопоставляли с количеством, которое должно было образоваться в соответствии с химической реакцией разложения нитрида кремния. Фазовый состав остатков в тиглях контролировали методом рентгеноструктурного анализа.

На основании полученной информации по разложению нитрида кремния при различных давлениях был выполнен второй этап работ. Он заключался в экспериментальном исследовании процесса силицирования альтернативным жидкофазным методом пластин УУКМ размерами $\sim 220 \times 110$ мм разной толщины. Опыты были проведены в описанном выше реакторе.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

В табл. 1 приведены результаты изучения состава продуктов, полученных после диссоциации Si_3N_4 , в зависимости от давления в реакторе и температуры.

Из приведенных здесь данных следует, что с уменьшением давления в реакторе температура разложения нитрида кремния уменьшается. В продуктах диссоциации Si_3N_4 при этом уменьшается и количество жидкого кремния, поскольку часть его в виде пара уходит за пределы тигля. Установлено также, что в ходе эксперимента происходит химическое взаимодействие нитрида кремния с примесью углеродсодержащих газов, присутствующих в реакторе.

Таблица 1

Условия нагрева Si_3N_4 и полученный состав продуктов
Table 1. Si_3N_4 heating conditions and composition of products obtained

№ опыта	P , мм рт. ст.	T , °C	M , г	O
1	760	1700	~100	Si
2	600	1600	~100	Si_3N_4
3	400	1600	~100	Si_3N_4
4	600	1650	~100	Si
5	400	1650	~100	Si
6	27	1550	79,8	Si_3N_4
7	27	1600	82,4	*
8	27	1650	67,3	**
9	27	1670	75,2	***

Примечание: P – давление в реакторе, T – температура нагревателя, M – масса Si_3N_4 до нагрева, O – остаток в тигле; *порошок черного цвета содержит 51,3 % свободного кремния, Si_3N_4 и неидентифицированные соединения; ** остаток черного цвета содержит 60,7 % свободного кремния, Si_3N_4 и неидентифицированные соединения; *** остаток черного цвета содержит 71,9 % свободного кремния, остальное – $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$, $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$ и $\alpha\text{-SiC}$

Note: P - pressure in reactor, T - heater temperature, M - Si_3N_4 mass before heating, O - residue in crucible; *Black powder contains 51.3% of free silicon, Si_3N_4 and unidentified substances; **black residue contains 60.7% of free silicon, Si_3N_4 and unidentified substances; ***black residue contains 71.9% of free silicon, $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$, $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$ and $\alpha\text{-SiC}$

Состав фаз кремния, образующихся за время нагрева при давлении в реакторе равном 27 мм рт. ст., был оценен расчетным путем на основе химического анализа спекшихся после тер-

мообработки в тигле остатков и определения их состава. Найденные в работе при разных значениях температуры и давления количественные соотношения фаз кремния нуждаются в уточнении. При разложении нитрида кремния в углеродсодержащей среде реактора для регистрации карбидной и карбонитридной фаз кремния в продуктах реакции необходимо применение методов количественной оценки, не использованных в ходе экспериментов.

Установленная нами возможность карбидизации нитрида кремния при его нагреве в углеродсодержащей среде в условиях реализуемого процесса силицирования альтернативным жидкофазным методом, позволяет лучше понять причины образования наростов на деталях, силицируемых этим методом.

Результаты работ по альтернативному жидкофазному силицированию пластин УУКМ представлены в табл. 2. В ней для сравнения прочностных свойств силицированного материала пластин приведены отдельные результаты испытаний исходных пластин УУКМ, а также результаты силицирования и испытаний материала тонкостенной крупногабаритной оболочки из УККМ, которая была силицирована в крупногабаритном реакторе типа СШВГ.

Высокое содержание кремния в материале пластин после опытов 1 и 2 обусловлено большой массой нанесенного шликера с Si_3N_4 (более 100 % исходной массы УУКМ). При невысокой скорости нагрева до 1700°C (~180 град/час) и давлении в реакторе около 600 мм рт. ст. после режима около трети площади пластин было покрыто сплошным слоем карбида кремния и кремния. Неровности поверхностного слоя карбидного и кремниевого покрытия были обусловлены наличием большого количества жидкого кремния, который при невысокой скорости нагрева подвергся частичному науглероживанию (обусловившему повышение вязкости). При этом не произошло стекания его с пластины за небольшое время выдержки при высокой температуре.

При вдвое меньшем количестве нанесенного шликера в опыте 3 и таком же режиме силицирования несколько снизилось общее содержание кремния в материале, но неровности в поверхностном покрытии остались, хотя и в меньшем количестве. Неровности в покрытии после опыта 4 также уменьшились. Возможной причиной этого стала более высокая скорость нагрева с 1000 до 1700°C (~195 град/час).

В материале пластин перед опытом 5 масса шликерного покрытия не превышала 40 % от исходной массы пластин и при тех же технологи-

ческих параметрах силицирования удалось повысить чистоту поверхностного покрытия УККМ. Однако на пластине толщиной 9 мм при этом оказалось меньшее количество всего кремния, чем требовалось для такого материала.

Таблица 2

Результаты альтернативного жидкофазного силицирования пластин УУКМ

Table 2. Results of alternative liquid-phase siliconizing C-C composite plate

№ опыта	УУКМ		УККМ	
	γ , г/см ³	γ , г/см ³	Доля Si, % мас. ⁶⁾	σ_u , о/у, МПа ⁷⁾
1	1,48 ¹⁾	1,73	14,5	-/79,6
	1,44 ²⁾	1,62	11,1	-/63,6
2	1,48 ¹⁾	1,69	12,4	-/81,6
	1,44 ²⁾	1,62	11,1	-/71,1
3	1,48 ¹⁾	1,74	15,4	-/75,8
	1,44 ²⁾	1,44 ⁴⁾	0	-/58,0
4	1,48 ¹⁾	1,73	15,4	-/84,6
	1,44 ²⁾	1,64	12,2	-/71,3
5	1,48 ¹⁾	1,69	12,4	-
	1,44 ²⁾	1,58	8,9	-/50,4
6	1,49 ³⁾	1,68	11,3	-/89,0
7	1,48 ¹⁾	1,66	10,8	-/91,0
	1,44 ²⁾	1,57	8,3	-/49,6
8	1,49 ³⁾	1,66	10,2	199/86,0
	1,49 ³⁾	1,64	9,1	175/99,6
	1,49 ³⁾	1,49 ⁴⁾	0	-/98,8
9	1,48	1,49 ⁵⁾	0,6	33,5/-
10	1,50 ¹⁾	1,67	10,2	122/-
	1,50 ¹⁾	1,73	13,3	102/-
	1,47 ¹⁾	1,47 ⁴⁾	0	96,8/-
11	1,46 ¹⁾	1,59	8,2	91,6/-
	1,44 ²⁾	1,56	7,7	-/47,1
12	1,47 ¹⁾	1,65	9,1	122/-
	1,44 ²⁾	1,55	7,1	-/54,3

Примечание: Толщина пластин: ¹⁾ 3 мм, ²⁾ 9 мм, ³⁾ 5 мм; ⁴⁾ контрольные пластины без силицирования; ⁵⁾ крупногабаритная оболочка силицирована в реакторе СШВГ; ⁶⁾ содержание кремния определено по изменению плотности образцов; ⁷⁾ показатели прочности при изгибе (σ_u) измерены на образцах, вырезанных в направлении основы (о) и утка (у) ткани
Note: Plates thickness is ¹⁾ 3 mm, ²⁾ 9 mm, ³⁾ 5 mm, ⁴⁾ reference plates without siliconizing; ⁵⁾ large scale coat was siliconized in SSHVG reactor; ⁶⁾ silicon content was determined on change of samples density; ⁷⁾ bending strength parameters (σ_u) were measured for samples cut in direction of base and weft of fabric

Хорошие результаты по чистоте поверхностного покрытия УККМ и общему содержанию кремния были получены после опыта 6, в котором скорость нагрева с 1000 до 1350°C составила 200 град/час, а с 1350 до 1700°C – 300 град/час (при давлении в реакторе ~600 мм рт. ст. и 40% шликерного покрытия от исходной массы пластин).

Такая же высокая чистота поверхности как и в предыдущем опыте была получена после силицирования в опытах 7 и 8. Отличие в технологических параметрах было в величине давления в реакторе, равном 300 (в опыте 7) и 400 мм рт. ст. (в опыте 8). Уменьшенное количество жидкого кремния, образующееся после диссоциации Si_3N_4 при пониженном давлении в реакторе, отразилось в этих опытах и в меньшем количестве общего содержания кремния в УККМ, количество которого вместе с тем отвечает имеющимся требованиям к такому материалу.

В условиях квазизамкнутости объема использованного в работе реактора (это не полностью изолированный объем, в котором изменение плотности пара вследствие его утечки во внешнее пространство за время конденсации пренебрежимо мало [5]) разложению нитрида кремния противодействует в начале процесса диссоциации атмосфера пара кремния с давлением близким к давлению его насыщенного пара. И в условиях установившегося равновесия количество образовавшегося жидкого кремния оказывается достаточно для пропитки пластины и образования карбидного слоя.

Подобные условия невозможно реализовать в крупногабаритном реакторе СШВГ, где реторты при их большом объеме не отвечают условию квазизамкнутости. Поэтому разложение нитрида кремния в них происходит в атмосфере ненасыщенных паров кремния. А нитрид кремния разлагается при этом в интервале температур 1500 – 1550°C, в котором образующийся расплав кремния имеет высокую вязкость. Это обуславливает поверхностный характер силицирования и образование неровного поверхностного покрытия силицируемого изделия. Подобный результат и был получен в результате силицирования крупногабаритной тонкостенной оболочки в реакторе СШВГ после опыта 9.

При пониженных давлениях в реакторе на уровне 27 мм рт. ст. были проведены опыты силицирования 10 и 11, после которых получена хорошая чистота поверхности пластин. Отмеченная выше возможность снижения количества образующегося жидкого кремния (при росте количества пара кремния) была здесь скомпенсирована высоким содержанием шликера из Si_3N_4 в исходных пластинах опыта 10 на уровне ~80 %. Уменьшенное до 40 % содержание шликера на пластинах после опыта 11 проявилось в снижении общего количества кремния в УККМ.

Пониженное до 27 мм рт. ст. давление в реакторе во время опыта 12 сочеталось с пониженными скоростями нагрева: ~170 град/час в ин-

тервале 1000 – 1400 °С и ~110 град/час в интервале 1400 – 1650°C. В результате были получены пластины с неровными наростами покрытия SiC-Si. На тонкой пластине в этом опыте было ~75 % шликера, на толстой ~45 % шликера (от массы УУКМ). Возможной причиной их образования является повышение вязкости расплава кремния из-за науглероживания нитрида кремния и самого расплава.

На основе анализа результатов прочностных испытаний, приведенных в табл. 2, можно заключить, что проведение режимов силицирования по параметрам опытов 8 и 10 не привело к снижению прочности УККМ в сравнении с прочностью УУКМ. Это было достигнуто за счет пропитки пластин расплавом кремния с температурой не выше 1600 – 1650°C. При этом предельно снижается вероятность карбидизации углеродных волокон пластин из УУКМ.

ВЫВОДЫ

При уменьшении давления в реакторе силицирования температура разложения нитрида кремния снижается, в продуктах его диссоциации уменьшается количество жидкого кремния, а часть кремния в виде пара уходит из реакционной зоны.

Получение гладкого карбидокремниевого покрытия на тонкостенных деталях из УККМ можно обеспечить при пониженном давлении в реакторе путем увеличения скорости нагрева изделия в интервале 1300 – 1650°C до 300 – 350 град/час, обеспечивающей сокращение времени контакта частиц нитрида кремния с углеродсодержащими газами реакционной зоны.

ЛИТЕРАТУРА

1. Бушуев В.М., Бушуев М.В., Блинов В.М., Жуков Ю.А. // Перспективные материалы. 2010. № 9а. С. 53 – 57; Bushuev V.M., Bushuev M.V., Blinov V.M., Zhukov Yu.A. // Perspektivnye materialy. 2010. N 9a. P. 53 – 57 (in Russian).
2. Беленков Е.А., Тюменцев В.А. // Неорганич. материалы. 1992. Т. 28. № 10/11. С. 2096 – 2099; Belenkov E.A., Tyumentsev V.A. // Neorganich. materialy 1992. V. 28. N 10/11. P. 2096 – 2099 (in Russian).
3. Бушуев В.М., Осоргин Ю.К. Патент РФ № 2006493. 1994; Bushuev V.M., Osorgin Yu.K. RF Patent N 2006493. 1994 (in Russian).
4. Бушуев В.М., Удинцев П.Г. Патент РФ № 2186726. 2002; Bushuev V.M., Udintsev P.G. RF Patent N 2186726. 2002 (in Russian).
5. Бубнов Ю.З., Лурье М.С., Старое В.Г., Филаретов Т.А. Вакуумное нанесение пленок в квазизамкнутом объеме. М.: Советское радио. 1976. С. 8. Bubnov Yu.Z., Lur'e M.S., Staroe V.G., Filaretov T.A. Vacuum deposition of films in quasi-close volume. M.: Sovetskoe radio. 1976. P. 8. (in Russian).

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

РЕАКТИВНОЕ ИОННОЕ ТРАВЛЕНИЕ ПОВЕРХНОСТИ СИНТЕТИЧЕСКОГО МОНОКРИСТАЛЛА АЛМАЗА В ПЛАЗМЕ

(Технологический институт сверхтвердых и новых углеродных материалов)
e-mail: golovanovanton@rambler.ru

Исследовано влияние реактивного ионного травления в плазме Ar/O₂ на синтетический НРНТ монокристалл алмаза. Показано, что плазменная обработка может привести к сглаживанию поверхности алмаза. Было достигнуто уменьшение среднеквадратичной шероховатости с 4,6 до 3,7 нм на базе 10 мкм × 10 мкм. Топография и профили поверхности исследовались с помощью атомно-силовой микроскопии (АСМ) на различных пространственных масштабах.

Ключевые слова: реактивное ионное травление, синтетический алмаз, постмеханическая полировка, атомно-силовая микроскопия

ВВЕДЕНИЕ

Алмаз является одним из лучших материалов для видимой, ИК и рентгеновской оптики. Он подходит для создания микролинз и дифракционных решеток для видимого и ИК света благодаря прозрачности в широком диапазоне длин волн [1]. Углерод обладает низким атомным номером и служит для изготовления алмазных собирающих рентгеновских линз с низким поглощением [2]. Алмаз демонстрирует самый высокий коэффициент полного отражения, что дает возможность изготовления рентгеновских зеркал [3]. Рентгеновская оптика предъявляет высокие требования как к качеству поверхности алмазных оптических элементов, так и к степени кристаллического совершенства.

Наиболее подходящим методом для полировки и создания рельефных структур на поверхности алмаза является плазмохимическая обработка. В настоящее время получили развитие две технологии: реактивное ионное травление (RIE) [4] и плазменное травление с источником индуктивно связанной плазмы (ICP) [5].

Проблеме травления алмаза и изготовления различных элементов на его основе было уделено большое внимание [1–6]. Однако большинство исследований посвящено обработке пленочных алмазов полученных CVD-методом зачастую на кремниевых подложках (поликристаллический алмаз) либо на подложках из природного алмаза (большое количество ростовых дефектов и примесей). Оптические свойства таких элементов далеки от предельных, рассчитанных теоретически. НРНТ алмазы, изготовленные в ФГБНУ ТИС-НУМ, демонстрируют коэффициент отражения рентгеновского излучения 99% от теоретического

предела [3]. Методы финальной обработки (постмеханической полировки) поверхности таких монокристаллов исследованы недостаточно подробно.

МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ

Установка реактивного ионного травления была создана на базе шлюза напылительной системы AJA ORION.

В работе исследовалось влияние реактивного ионного травления на шероховатость поверхности синтетического монокристалла алмаза.

Взаимодействие плазмы с поверхностью алмаза является комбинацией процессов физического распыления ионами нейтральных газов и химического травления [6]. Травление CVD алмазных пленок в плазме O₂ приводило к эрозии алмазной поверхности и покрытию ее аморфным углеродом. Травление пленок в плазме Ar/O₂ с соотношением потоков Ar/O₂ 1:1 приводило к их сглаживанию, но оставляло неалмазные дефекты. Травление пленок в плазме Ar/O₂ с преобладающим физическим распылением (соотношением потоков Ar/O₂ 3:1) приводило к устранению дефектов и замедлению сглаживания алмазной поверхности. Таким образом, было показано, что оптимальным по скорости травления и сглаживанию поверхности для монокристалла алмаза (без дефектов, характерных для CVD пленки) является режим с соотношением потоков Ar/O₂ 1:1.

Для обработки были взяты НРНТ монокристаллы алмаза типа IIb, поверхность которых была предварительно отполирована механически. Травление алмазов проводилось в плазме под давлением 4 Па, при температуре подложки 200°C, при потоках Ar и O₂ 10 см³/мин, мощности ВЧ – источника плазмы 30 Вт в течение 7 ч.

Топография и профили поверхности исследовались с помощью АСМ. Чаще всего для статистического описания поверхности используется среднее квадратичное отклонение высоты поверхности от среднего уровня (среднеквадратичная шероховатость, RMS). Однако в ходе АСМ эксперимента производится дискретное измерение функции рельефа на участке поверхности с ограниченным разрешением («база»). Параметр RMS несет информацию о шероховатости поверхности в масштабе от шага перемещения зонда микроскопа до размера кадра сканирования и, таким образом, становится масштабно-зависимым. Это было учтено в ходе исследования поверхности образцов.

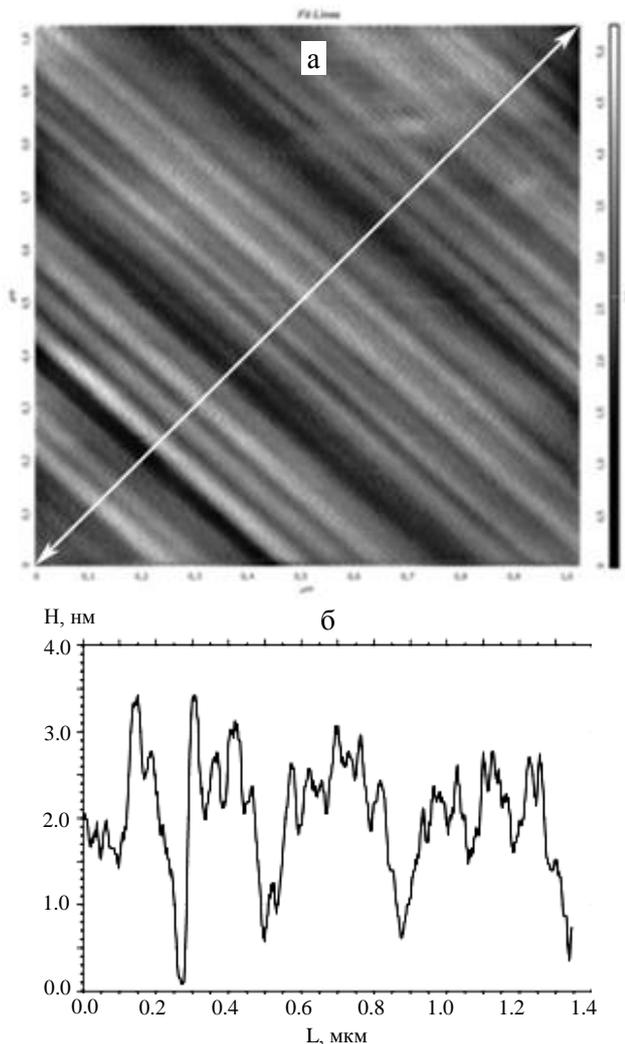


Рис. 1. АСМ-изображение (а) и профиль (б) исходной поверхности монокристалла алмаза
Fig. 1. AFM-image (a) and profile (б) of initial mono crystalline diamond surface

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Результаты исследования топографии поверхности с помощью АСМ представлены на рис. 1 и 2 соответственно (а – топографическое изо-

бражение области 1×1 мкм, б – среднее на базе 1 мкм распределение высот вдоль диагонали АСМ-скана). Как видно из рисунков, плазменная обработка существенно уменьшает шероховатость поверхности монокристалла, сглаживая дефекты.

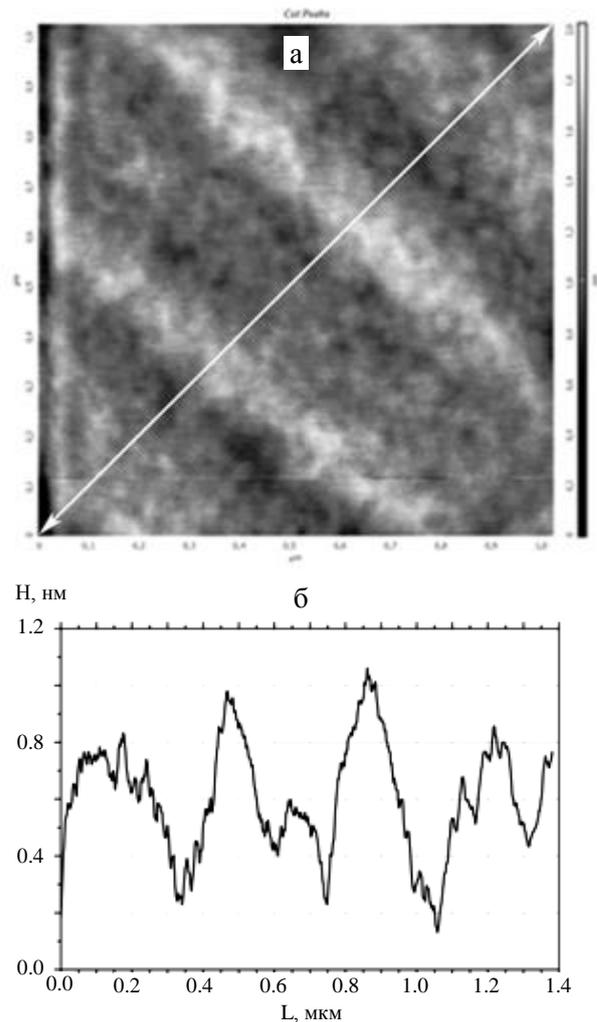


Рис. 2. АСМ-изображение (а) и профиль (б) поверхности монокристалла алмаза после обработки плазмой
Fig. 2. AFM-image (a) and profile (б) of plasma etched diamond surface

Таблица

Сравнение статистических параметров поверхности до и после травления на различных масштабах
Table. Comparison of surface statistical parameters before and after etching at different spatial scales

База, мкм	Среднее арифметическое отклонение от среднего значения высоты профиля на базе, R_a , нм		Максимальная высота профиля на базе, $R_{\text{peak-to-peak}}$, нм		Среднеквадратичная шероховатость, R_{RMS} , нм	
	до	после	до	после	до	после
1	0,6	0,2	3,5	1,1	2,6	1,1
10	1,2	1,0	6,5	6,0	4,6	3,7
100	2,5	2,3	35	32	15	11

В таблице для различных пространственных масштабов приведены основные статистические параметры поверхности алмаза до и после обработки в плазме.

Размер базы, на которой определяются статистические параметры поверхности, существенно влияет на эти величины. Это позволяет сделать вывод о том, что при плазмохимическом травлении преимущественно сглаживаются мелкие неровности.

ВЫВОДЫ

Было осуществлено реактивное ионное травление синтетического алмаза в плазме Ar/O₂. Поверхность алмаза анализировалась при помощи атомно-силовой микроскопии до и после обработки плазмой. Показано, что существуют режимы травления, приводящие к сглаживанию алмазной поверхности и к снижению среднеквадратичной шероховатости с 4,6 до 3,7 нм на базе 10×10 мкм. Показано, что шероховатость является масштаб-

но-зависимой величиной. Реактивное ионное травление может применяться для постмеханической полировки элементов рентгеновской и видимой оптики на основе синтетического алмаза.

Работа проводилась при финансовой поддержке Министерства образования и науки Российской Федерации ГК № 16.552.11.7014 и ГК № 16.523.11.3002.

ЛИТЕРАТУРА

1. **Karlsson M., Nikolajeff F.** // Opt. Express. 2003. V. 11. P. 502-507.
2. **Nöhammer B., David C., Rothuizen H., Hoszowska J., Simionovic A.** // Microelectron. Eng. 2003. V. 67-68. P. 453-460.
3. **Shvyd'ko Y.V., Stoupin S., Cunsolo A., Said A.H., Huang X.** // Nat. Phys. 2010. V. 6. P. 196-199.
4. **Sandhu G.S., Chu W.K.** // Appl. Phys. Lett. 1989. V. 55. N 5. P. 437-438.
5. **Lee C.L., Gu E., Dawson M.D., Friel I., Scarsbrook G.A.** // Diamond Relat. Mater. 2008. V. 17. N 7-10. P. 1292-1296.
6. **Leech P.W., Reeves G.K., Holland A.** // J. Mater. Sci. 2001. V. 36. N 14. P. 3453-3459.

СОДЕРЖАНИЕ

Бланк В.Д.

Конференция молодых ученых уральского региона по теме: «Участие молодых ученых в фундаментальных, поисковых и прикладных исследованиях по созданию новых углеродных и нанокристаллических материалов»3

Квашнин А.Г., Сорокин П.Б.

Исследование особенностей фазовых переходов в сверхтонких алмазах4

Докучаев А.Г., Бушуев В.М., Щурик А.Г., Соколкин Ю.В.

О влиянии пироуглеродного покрытия тонкостенных углерод-углеродных композиционных материалов на степень их силицирования7

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

Разработка мелкозернистого силицированного графита с улучшенными свойствами12

Хорьков К.С., Герке М.Н., Прокошев В.Г., Аракелян С.М.

Образование тонких углеродных пленок при воздействии фемтосекундного лазерного излучения в вакууме17

Караева А.Р., Мордкович В.З., Хасков М.А., Митберг Э.Б., Кульницкий Б.А., Кириченко А.Н., Денисов В.Н., Пережогин И.А.

Каталитический рост углеродных нанотрубок в присутствии паров воды20

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

Исследование структуры и свойств материала с луковичной структурой, синтезированного из фуллерита C_{70} 25

Юдина Т.Ф., Ершова Т.В., Бейлина Н.Ю., Смирнов Н.Н., Братков И.В., Щенников Д.В.

Механохимическая активация графитовых материалов29

Юдина Т.Ф., Строгая Г.М., Ершова Т.В., Суова Л.Л., Бейлина Н.Ю.

Химическая металлизация углеродных материалов с развитой поверхностью34

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

Микроалмазы детонационного синтеза37

Красникова О.В., Андрейков Е.И., Диковинкина Ю.А.

Карбонизация каменноугольного и нефтяного пеков, модифицированных термообработкой с полистиролом41

Толбин А.Ю., Нащокин А.В., Кепман А.В., Малахо А.П., Сорокина Н.Е., Авдеев В.В.

Влияние поверхностного модифицирования армирующего наполнителя углеродными наноструктурами на адгезионную прочность соединения волокно – эпоксидное связующее44

Трубин Ф.В., Докучаев А.Г., Чунаев В.Ю.

Исследование влияния процессов высокотемпературной обработки на свойства углерод-углеродных материалов, предназначенных под парофазное силицирование48

Фазлитдинова А.Г., Тюменцев В.А.

Структурные и химические превращения материала полиакрилонитрильной нити в процессе термомеханической обработки51

Петров А.В., Чеблакова Е.Г., Бейлина Н.Ю.	
Некоторые аспекты механизма удаления серы в процессе коксования прямогонного нефтяного сырья в присутствии углеродных добавок.....	55
Ганзий Д.А., Кравчук К.С., Маслеников И.И., Прокудин С.В.	
Исследование локальных электрических свойств и фазовых переходов методом наноиндентирования	59
Бушуев В.М., Синани И.Л., Бутузов С.Е.	
Перспективы использования процесса силицирования при изготовлении крупногабаритных герметичных конструкций из углерод-карбидокремниевых материалов.....	63
Бушуев В.М., Воробьев А.С., Щурик А.Г., Синани И.Л., Бушуев М.В.	
Зависимость эффективности альтернативного жидкофазного силицирования УУКМ от давления в реакторе	67
Бормашов В.С., Волков А.П., Голованов А.В., Тарелкин С.А., Буга С.Г., Бланк В.Д.	
Реактивное ионное травление поверхности синтетического монокристалла алмаза в плазме.....	71

CONTENTS

Blank V.D.

Conference of young scientists of ural region «Participation of young scientists in fundamental, searching and applying studies on creation of new carbon and nano carbon materials».....3

Kvashnin A.G., Sorokin P.B.

Study of the phase transitions features in ultrathin diamonds4

Dokuchaev A.G., Bushuev V.M., Shchurik A.G., Sokolkin Yu.V.

Effect of pyrocarbon coatings of thin-walled carbon-carbon composites on their siliconizing degree.....7

Sorokin O.Yu., Bubnenkov I.A., Koshelev Yu.I., Orekhov T.V.

Development of fine grain siliconized graphite with improved properties12

Khorkov K.S., Gerke M.N., Prokoshev V.G., Arakelyan S.M.

Formation of carbon thin films under action of femtosecond laser radiation in vacuum17

Karaeva A.R., Mordkovich V.Z., Khaskov M.A., Mitberg E.B., Kulnitskiy B.A., Kirichenko A.N.,

Denisov V.N., Perezhugin I.A.

Catalytic growth of carbon nanotubes in presence of water vapor.....20

Bagramov R.Kh., Pakhomov I.V., Serebryanaya N.R., Dubitskiy G.A., Polyakov E.V., Blank V.D.

Research of structure and properties of material with onion-like structure synthesized from fullerite C₇₀.....25

Yudina T.F., Ershova T.V., Beilylina N.Yu., Smirnov N.N., Bratkov I.V., Shchennikov D.V.

Mechanochemical activation of graphite materials29

Yudina T.F., Strogaya G.M., Ershova T.V., Susova L.L., Beilylina N.Yu.

Chemical metallization of carbon materials of developed surface34

Blank V.D., Golubev A.A., Gorbachev V.A., Deribas A.A., Dubitskiy G.A., Serebryanaya N.R.,

Shevchenko N.V.

Detonation synthesis of microdiamonds.....37

Krasnikova O.V., Andreiykov E.I., Dikovinkina Yu.A.

Carbonization of coal tar and petroleum pitches modified by heat treatment with polystyrene41

Tolbin A.Yu., Nashchokin A.V., Kepman A.V., Malakho A.P., Sorokina N.E., Avdeev V.V.

Influence of surface modification of reinforcing filler with carbon nanostructures on adhesive strength of interconnection fiber – epoxy binder.....44

Trubin F.V., Dokuchaev A.G., Chunaev V.Yu.

Research of influence of high temperature treatment on properties of carbon-carbon composite materials for vapor siliconizing.....48

Fazlitdinova A.G., Tyumentsev V.A.

Structural and chemical transformation of polyacrylonitrile fiber material during thermomechanical treatment51

Petrov A.V., Cheblakova E.G., Beylina N.Yu.

Some aspects of mechanism of sulfur removal in process of coking virgin oil feedstock in presence of carbon additives55

Ganziy D.A., Kravchuc K.S., Maslenikov I.I., Prokudin S.V.

Investigation of local electrical properties and phase transitions with nanoindentation method.....59

Bushuev V.M., Sinani I.L., Butuzov S.E. Application prospects of siliconizing process for manufacturing carbon/silicon-carbide composite large-size hermetic constructions.....	63
Bushuev V.M., Vorob'yov A.S., Shchurik A.G., Sinani I.L., Bushuev M.V. Dependence of efficiency of alternative liquid-phase siliconizing carbon-carbon composite material on reactor pressure.....	67
Bormashov V.S., Volkov A.P., Golovanov A.V., Tarelkin S.A., Buga S.G., Blank V.D. Reactive ion etching of synthetic monocrystalline diamond surface in plasma	71

А B S T R A C T S

A.G. KVASHNIN, P.B. SOROKIN

STUDY OF THE PHASE TRANSITIONS FEATURES IN ULTRATHIN DIAMONDS

The atomic structure and physical properties of diamond films of nano-scale thickness of (111) oriented surface was studied. The stability of the clean films and films with surface covered by hydrogen passivating layer was studied with the density function theory. The phase transition process «multilayer graphene to diamond film» was investigated. The phase transition pressure was shown to depend upon the thickness of the structure. Obtained results agree well with available experimental data.

Key words: DFT, graphene, diamane, phase transitions

A.G. DOKUCHAEV, V.M. BUSHUEV, A.G. SHCHURIK, Yu.V. SOKOLKIN

EFFECT OF PYROCARBON COATINGS OF THIN-WALLED CARBON-CARBON COMPOSITES ON THEIR SILICONIZING DEGREE

The results of studies on vapor-phase siliconizing of thin plates of carbon-silicon carbide materials (CSCM) of 2D+1 structure having pyrocarbon coating of various thickness was described. The increase in CSCM density and pyrocarbon coating thickness leads to the decrease in silicon content. Silicon content in C/C-SiC CM not exceed 13 mass %, if pyrocarbon coating thickness and CSCM density is more than 2 μm and 1.53 g/cm^3 , respectively. Close tensile and bending strength values of initial CSCM and obtained CSCM is evident of keeping the carbon fibers skeleton after siliconizing.

Key words: carbon-carbon composite material, pyrocarbon, siliconizing, C/SiC composite material, strength

O.Yu. SOROKIN, I.A. BUBNENKOV, Yu.I. KOSHELEV, T.V. OREKHOV

DEVELOPMENT OF FINE GRAIN SILICONIZED GRAPHITE WITH IMPROVED PROPERTIES

The main technological difficulties connected with the creation of perspective material-fine grain siliconized graphite- are considered. Careful selection of carbon filler and creation of optimal porous structure for its impregnation with the melt of liquid silicon was shown to allow creating carbon-carbide-silicon material exceeding on their parameters the siliconized graphites existing in Russia. These materials are inferior to world analogies.

Key words: siliconized graphite, impregnation, porous carbon base, reactivity, carbide formation

K.S. KHORKOV, M.N. GERKE, V.G. PROKOSHEV, S.M. ARAKELYAN

FORMATION OF CARBON THIN FILMS UNDER ACTION OF FEMTOSECOND LASER RADIATION IN VACUUM

In given work the obtaining the thin-film carbon coatings with the laser ablation method of glass-carbon in vacuum of 10^{-4} Torr was considered. Sputtering results at Yb:KGW laser system application were shown. The laser system had the following parameters: the central wavelength is 1030 nm, the pulse repetition rate is 10 kHz, pulse duration is 280 fs, the pulse energy is 150 μJ and diameter of the focused spot is about 50 microns.

Key words: laser ablation, ultrafast laser pulses, nanostructures, glass-carbon, diamond-like films

A.R. KARAEVA, V.Z. MORDKOVICH, M.A. KHASKOV, E.B. MITBERG, B.A. KULNITSKIY, A.N. KIRICHENKO, V.N. DENISOV, I.A. PEREZHOGIN

CATALYTIC GROWTH OF CARBON NANOTUBES IN PRESENCE OF WATER VAPOR

One of the most important problem in the synthesis of carbon nanotubes is the control of their morphology, namely: length, aspect ratio, relative orientation, etc. Catalytic synthesis of carbon nano tubes in a

suspension layer allowed to study the possibilities of control with the growth of nanotubes by introducing a certain amount of water vapor and carbon-containing materials in the reaction zone. The synthesized long carbon nanotubes were studied by Raman spectroscopy, transmission and scanning electron microscopy.

Key words: carbon nano tubes, synthesis, catalysis, electron microscopy

R.Kh. BAGRAMOV, I.V. PAKHOMOV, N.R. SEREBRYANAYA, G.A. DUBITSKIY, E.V. POLYAKOV, V.D. BLANK

RESEARCH OF STRUCTURE AND PROPERTIES OF MATERIAL WITH ONION-LIKE STRUCTURE SYNTHESIZED FROM FULLERITE C₇₀

The fullerite C₇₀ transformation to nano carbon with onion structure was discovered in gas-state in nitrogen medium. Onion structure presented curved fragmented carbon layers containing nitrogen. At conditions of high static pressure of 7.7 GPa and temperature of 1350 °C the onion structure is preserved. The studies of structure and properties of this material were carried out.

Key words: fullerite C₇₀, nano carbon, onion-like structure, high pressures and temperatures, X-ray diffraction, elastic recovery

T.F. YUDINA, T.V. ERSHOVA, N.Yu. BEIYLINA, N.N. SMIRNOV, I.V. BRATKOV, D.V. SHCHENNIKOV

MECHANOCHEMICAL ACTIVATION OF GRAPHITE MATERIALS

The influence of mechanochemical activation of lamellar graphite of GSM-1 trade mark on surface properties was studied. The mechanochemical treatment was established to results in formation on the surface a lot of acidic active sites, the nature and concentration of which acts strongly on graphite materials chemical behavior.

Key words: mechanochemical activation, surface functional groups, lamellar graphite

T.F. YUDINA, G.M. STROGAYA, T.V. ERSHOVA, L.L. SUSOVA, N.Yu. BEIYLINA
CHEMICAL METALLIZATION OF CARBON MATERIALS OF DEVELOPED SURFACE

Long-term studies of metals chemical reduction (copper, nickel and others, and their alloys) from their salt solution on the materials with developed surface, including powder materials were summarized. The possibility of metallization process realization was shown under different variants of surface powder treatment allowing avoiding the activation in salt solution of tin, palladium and silver. The surface treatment method was revealed to influences on phosphorus content in Ni-P coatings.

Key words: metal chemical reduction, powder-like materials, graphite

V.D. BLANK, A.A. GOLUBEV, V.A. GORBACHEV, A.A. DERIBAS, G.A. DUBITSKIY, N.R. SEREBRYANAYA, N.V. SHEVCHENKO

DETONATION SYNTHESIS OF MICRODIAMONDS

The parameters and properties of diamond micro crystals obtained with the detonation synthesis in explosive camera were studied. The synthesis of micro dimension-diamond-powders was carried out in a water medium at the use of trinitrotoluene as an explosive material.

Key words: detonation synthesis, carbon, micro diamonds, powders, high explosive, X-ray, Raman scattering, diamond compacts

O.V. KRASNIKOVA, E.I. ANDREIYKOV, Yu.A. DIKOVINKINA
CARBONIZATION OF COAL TAR AND PETROLEUM PITCHES MODIFIED BY HEAT TREATMENT WITH POLYSTYRENE

In this paper, the carbonization process of coal-tar and petroleum pitches modified by heat treatment with polystyrene was studied by means of gravimetric method and optical microscopy one.

Key words: carbonization, heat treatment, coal-tar pitch, petroleum pitch, polystyrene

A.Yu. TOLBIN, A.V. NASHCHOKIN, A.V. KEPMAN, A.P. MALAKHO, N.E. SOROKINA, V.V. AVDEEV
INFLUENCE OF SURFACE MODIFICATION OF REINFORCING FILLER WITH CARBON NANOSTRUCTURES ON ADHESIVE STRENGTH OF INTERCONNECTION FIBER – EPOXY BINDER

The method for carbon fiber surface modification by carbon nanostructures using the chemical deposition from a vapor mixture of benzene and cyclohexane in the temperature range of 600÷900°C was considered.

The influence of carbon fibers surface modification on the strength of the adhesive interaction between the fiber and an epoxy matrix was studied applying the polarization-optical technique. The interlayer shear strength was established to increase in the whole temperature range as compared to untreated fiber

Key words: carbon nanostructures, carbon fiber, polarization-optical technique, adhesive shear strength

F.V. TRUBIN, A.G. DOKUCHAEV, V.Yu. CHUNAEV

RESEARCH OF INFLUENCE OF HIGH TEMPERATURE TREATMENT ON PROPERTIES OF CARBON-CARBON COMPOSITE MATERIALS FOR VAPOR SILICONIZING

In given article the influence of the processes of high temperature treatment on carbon-carbon composite materials is considered. The effect of high temperature treatment on mechanical strength of carbon-carbon composite materials and ability to nonreversible deformations was studied.

Key words: composite materials, carbon fibers, mechanical strength

A.G. FAZLITDINOVA, V.A. TYUMENTSEV

STRUCTURAL AND CHEMICAL TRANSFORMATION OF POLYACRYLONITRILE FIBER MATERIAL DURING THERMOMECHANICAL TREATMENT

The changes in average dimensions L of coherent-scattering regions and texture of polyacrylonitrile (PAN) fiber during isothermal thermo mechanical treatment, the influence of temperature and tensile load on this process were considered by X-ray diffraction. The change in average coherent-scattering region dimensions was shown to depend on oriented angle to the fiber axis direction. The phase transformation of the thermo stabilized fiber proceeds via the formation of a new high dispersed phase in local micro volumes. The increase in the number of such local micro volumes is accompanied by gradual fragmentation of coherent-scattering regions and the break in the texture of polyacrylonitrile.

Key words: polyacrylonitrile fibers, thermo stabilization, texture, coherent-scattering region

A.V. PETROV, E.G. CHEBLAKOVA, N.Yu. BEYLINA

SOME ASPECTS OF MECHANISM OF SULFUR REMOVAL IN PROCESS OF COKING VIRGIN OIL FEEDSTOCK IN PRESENCE OF CARBON ADDITIVES

The effect of fine-dispersed particles of carbon additives to the goudron on content of sulfur, vanadium and nickel in forming from it the coke were studied. The goudron modification with carbon additives was shown to allow decreasing the content of sulfur, vanadium and nickel in coke on 29%, 56% and 65%, respectively. The dependences of various characteristics of the coking process and the properties of the coke on content additives were revealed to be extreme that is consistent with the states of the theory of petroleum disperse systems.

Key words: coke, goudron, modification, carbon additives, sulfur, vanadium, nickel, petroleum disperse systems

D.A. GANZIY, K.S. KRAVCHUC, I.I. MASLENIKOV, S.V. PROKUDIN

INVESTIGATION OF LOCAL ELECTRICAL PROPERTIES AND PHASE TRANSITIONS WITH NANOINDENTATION METHOD

The analytical model of plastic interaction between electrically conductive indenter and sample is presented. Experiments conducted on scanning nano-hardness testers «NanoScan» and probe nanolaboratory «NTEGRA» equipped with boron-doped diamond single crystal confirmed the theoretical model. A change in current value was shown to give additional information on indenter-sample interaction. The influence of contact area and specific resistance changes occurring at phase transition in silicon on measuring value of voltage is discussed.

Key words: scanning probe microscopy, nano indentation, boron-doped diamond single crystal, electrical contact, spreading resistance, piezoresonance probe, phase transition, silicon, mechanical properties, electrical properties

V.M. BUSHUEV, I.L. SINANI, S.E. BUTUZOV

**APPLICATION PROSPECTS OF SILICONIZING PROCESS FOR MANUFACTURING
CARBON/SILICON-CARBIDE COMPOSITE LARGE-SIZE HERMETIC CONSTRUCTIONS**

The possibility of different siliconizing methods of application to manufacturing carbon/silicon-carbide composite large-size hermetic details is analyzed. The most acceptable siliconizing method for this purpose was shown to be the vapor-liquid-phase one.

Key words: hermetic details, vapor-liquid-phase siliconizing

**V.M. BUSHUEV, A.S. VOROB'YOV, A.G. SHCHURIK, I.L. SINANI, M.V. BUSHUEV
DEPENDENCE OF EFFICIENCY OF ALTERNATIVE LIQUID-PHASE SILICONIZING
CARBON-CARBON COMPOSITE MATERIAL ON REACTOR PRESSURE**

The liquid-phase siliconizing at silicon nitride heating was studied. The decomposition temperature of silicon nitride is decreased at low pressure in reactor. At conditions of quasi closed volume in experimental reactor the heating rate of samples and silicon nitride was increased in the range of 1300 – 1650 °C. Due to the decrease of contact time of silicon nitride particles and carbon containing gases of reaction zone the smooth carbide-silicon coatings were deposited on thin-wall details from carbon-carbide-silicon materials. For the large scale reactor the conditions of quasi-closing are disturbed and quality of carbide coatings becomes worse.

Key words: carbon-carbon composites, silicon nitride, silicon carbide, pressure, heating rate

**V.S. BORMASHOV, A.P. VOLKOV, A.V. GOLOVANOV, S.A. TARELKIN, S.G. BUGA, V.D. BLANK
REACTIVE ION ETCHING OF SYNTHETIC MONOCRYSTALLINE DIAMOND SURFACE
IN PLASMA**

The effect of reactive ion etching on synthetic HPHT mono crystalline diamond using Ar/O₂ plasma was studied. The plasma treatment was shown can to result in the smoothing diamond surface. The reduction of root-mean-squared roughness from 4.6 to 3.7 nm for a 10 μm × 10 μm scanned area was achieved. The surface topography and profiles were characterized by atomic force microscopy (AFM) at different spatial scales.

Key words: reactive ion etching, synthetic diamond, post mechanical polishing, atomic force microscopy

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. Краткие сообщения.
6. Научные и методические проблемы.
7. Письма в редакцию.
8. Хроника.

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 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. В начале статьи (над ее названием) в верхнем правом углу необходимо проставить индекс по универсальной десятичной классификации (УДК). Статья должна начинаться с инициалов и фамилии автора (не более 6 чел.), затем дается название статьи, под которым в скобках указывается название организации, в которой была выполнена работа, и адреса электронной почты (e-mail) авторов. Перед основным текстом печатается краткая аннотация полужирным курсивом (не более 10 строк), отражающая основное содержание статьи. Затем необходимо указать ключевые слова статьи. Текст статьи должен содержать вводную часть, методику эксперимента, результаты и их обсуждение, выводы. Заканчивается статья списком цитированной литературы. Под списком литературы слева указывается наименование кафедры, рекомендовавшей статью к опубликованию, а справа - слова: "Поступила в редакцию". Рукопись должна быть подписана всеми авторами с указанием даты отправки.

4. Все представленные статьи должны быть подготовлены **14 кеглем шрифта "Times New Roman", интервал –1,5**. Объем статьи не должен превышать 10 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. **Поля:** верхнее-2 см, левое-3 см, нижнее-2 см, правое-1.5 см. В раздел "Краткие сообщения" принимаются статьи объемом не более 3-х страниц текста, 1 таблицы и 2-х рисунков. В раздел "Обзорные статьи" принимается материал, объемом не более 30 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.

5. В редакцию представляются электронный носитель с материалами статьи и два экземпляра их распечатки. Содержание электронного носителя и распечатки должно быть идентичным. Электронный носитель должен быть вложен в отдельный конверт, на котором указываются авторы и название статьи.

К статье должны быть приложены:

- **Фамилии авторов, название статьи, аннотация, подписи под рисунками, заголовки и примечания к таблицам на русском и английском языках! (Отдельным файлом на эл. носителе и распечатаны!)**
- Разрешение высшего учебного заведения или института Академии наук РФ на опубликование.
- Документация, подтверждающая возможность открытого опубликования материала статьи.
- Рекомендация соответствующей кафедры в форме заверенной выписки из протокола заседания кафедры.
- Сведения об авторах (полностью Ф.И.О., ученая степень, звание, должность, домашний адрес, тел. служ., дом., e-mail).

Оформление литературных ссылок

ВСЕ РУССКОЯЗЫЧНЫЕ ЛИТЕРАТУРНЫЕ ИСТОЧНИКИ ДОЛЖНЫ БЫТЬ УКАЗАНЫ НА РУССКОМ И, ЧЕРЕЗ ТОЧКУ С ЗАПЯТОЙ (С НОВОЙ СТРОКИ), 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>).

- Для журнальной статьи должны быть указаны фамилии и инициалы **всех** авторов, сокращенное название журнала, год, номер тома, номер или выпуск и страницы.

Например: **Мартьянов М.М.** // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 2010. Т. 53. Вып. 5. С. 123-125;
Martynov M.M. // Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol. 2010. V. 53. N 5. P. 123-125 (in Russian).

- 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: **Мартьянов М.М.** Рентгенография полимеров. Л.: Химия. 1972. 93 с.; **Martynov M.M.** Radiography of polymers. L.: Khimiya. 1972. 93 p.
- Тезисы докладов и труды конференций: Например: **Мартьянов М.М.** Название доклада // Тез. докл. VII Научн. конф. (полное название). М.: Изд-во. 2006. С. 259-262. **Мартьянов М.М.** Название доклада // Сб. тр. Название конференции. Т. 5. М. 2000. С. 5-7.
- Диссертации: Например: **Мартьянов М.М.** Название диссертации. Дис. ... д.х.н. Иваново: Ивановский гос. химико-технологич. университет. 1999. 250 с.; **Martynov M.M.** Thesis title (*переводится*). Dissertation for doctor degree on chemical sciences. Ivanovo. ISUCT. 1999. 125 p. (in Russian).
- Авторские свидетельства и патенты: Например: **Мартьянов М.М.** А.С. 652487 РФ // Б.И. 2000. № 20. С. 12-14. **Мартьянов М.М.** Патент РФ № 2168541. 2005.
- Депонирование: Например: **Мартьянов М.М.** Название. М. 12с. Деп. в ВИНТИ 12.05.98. № 1235.

При оформлении иностранной литературы необходимо придерживаться тех же правил, что и для русскоязычных источников.

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 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 **10 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. Например: ось следует обозначать **t, мин** (а не Время, мин). Экспериментальные кривые должны быть пронумерованы 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.**

Вместе со статьей прислать 1 конверт и 1 почтовую открытку с марками.

Статьи, подготовленные без соблюдения указанных требований, редакцией не рассматриваются и не возвращаются

Информация об опубликованных номерах размещается на официальном сайте журнала: **CTJ.isuct.ru**

