

ISSN 1683-3902



# ГОРЕНИЕ И ПЛАЗМОХИМИЯ

Том 8

2

2010



# ГОРЕНИЕ И ПЛАЗМОХИМИЯ

ТОМ 8

№ 2

2010

## СОДЕРЖАНИЕ

<b>СВ-СИНТЕЗ УГЛЕРОДСОДЕРЖАЩИХ КОМПОЗИЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ В СИСТЕМЕ SiO<sub>2</sub> - Al - C</b> Р.Г. Абдулкаримова .....	97
<b>АЛЮМОТЕРМИЧЕСКОЕ ГОРЕНИЕ ОКСИДНЫХ СИСТЕМ В ПРИСУТСТВИИ ЗОЛЕЙ КРЕМНЕЗЕМА</b> Е.Е. Дильмухамбетов, С.М. Фоменко .....	102
<b>ОСОБЕННОСТИ ПОЛУЧЕНИЯ МЕТАЛЛИЧЕСКОГО МАРГАНЦА В РЕЖИМЕ СВС</b> Д.А. Касымбекова, В.И. Антониук, О.А. Тюменцева .....	113
<b>ФОРМИРОВАНИЕ СВЕРХВЫСОКИХ ДАВЛЕНИЙ ПРИ ВЗАИМОДЕЙСТВИИ ВЗРЫВНЫХ ВОЛН С ПРЕГРАДАМИ</b> В.А. Гальбург, М.Ф. Иванов, В.А. Петухов .....	117
<b>ПОРОШКОВЫЕ ИНГИБИТОРЫ УГЛЕВОДОРОДНЫХ ПЛАМЕН</b> Е.В. Анцупов .....	127
<b>МЕХАНОАКТИВИРУЮЩЕЕ ВОЗДЕЙСТВИЕ УДАРНОЙ ВОЛНЫ НА РЕАКЦИОННУЮ СПОСОБНОСТЬ КОНДЕНСИРОВАННЫХ ЭНЕРГЕТИЧЕСКИХ СОСТАВОВ</b> В.В. Чернецова, К.Г. Шкадинский .....	134
<b>МЕХАНОХИМИЧЕСКОЕ МОДИФИЦИРОВАНИЕ - ЭФФЕКТИВНЫЙ СПОСОБ СОЗДАНИЯ НАНОСЛОЕВЫХ СТРУКТУР НА ПОВЕРХНОСТИ ЧАСТИЦ. 1.МОДИФИЦИРОВАНИЕ КВАРЦА</b> Н.Н. Мофа, В.И. Антониук, Т.А. Шабанова, Б.С.Садыков, З.А. Мансуров, С. Х. Акназаров ..	139
<b>ФУЛЛЕРИТОВЫЕ СТРУКТУРЫ ФУЛЛЕРЕНОВ</b> Т. А. Шабанова .....	147
<b>ВОЗМОЖНЫЙ МЕХАНИЗМ ОБРАЗОВАНИЯ ПЦАУ С ПЯТИЧЛЕННЫМИ КОЛЬЦАМИ КАК ЗАРОДЫШЕЙ ФУЛЛЕРЕНОВ ПРИ ГОРЕНИИ УГЛЕВОДОРОДНЫХ ПЛАМЕН</b> Г.Т. Смагулова, Б.Т. Лесбаев, Н.Г. Приходько, Н.А. Антонова, З.А. Мансуров, М. Нажипкызы .....	154
<b>ИССЛЕДОВАНИЕ ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИХ ХАРАКТЕРИСТИК КОНДЕНСИРОВАННЫХ СИСТЕМ НА ОСНОВЕ ФУРАЗАНОТЕТРАЗИНДИОКСИДА И ОСОБЕННОСТЕЙ ИХ ЛАЗЕРНОГО ИНИЦИИРОВАНИЯ</b> А.А. Квасов .....	162
<b>УГЛЕРОДИСТЫЙ ДЕПОЗИТ, ОБРАЗОВАННЫЙ В ПЛАМЕНИ: (ЭЛЕКТРОННО-МИКРОСКОПИЧЕСКОЕ И РФА ИЗУЧЕНИЕ)</b> М.Нажипкызы, Т.А.Шабанова, Б.Т.Лесбаев, В.И.Антониук, З.А.Мансуров, И.К.Пури. ....	169
<b>О ВОЗМОЖНОЙ ПРИЧИНЕ НЕДОСТАТОЧНОЙ ИЗНОСОСТОЙКОСТИ ОТЕЧЕСТВЕННЫХ ПОРОДОРАЗРУШАЮЩИХ РЕЗЦОВ</b> В. И. Болобов, М. П. Талеров, В. Л. Бобров, В. В. Мишин .....	174



УДК 541.17;546.28

### УГЛЕРОДИСТЫЙ ДЕПОЗИТ, ОБРАЗОВАННЫЙ В ПЛАМЕНИ: (ЭЛЕКТРОННО-МИКРОСКОПИЧЕСКОЕ И РФА ИЗУЧЕНИЕ)

М.Нажипкызы, Т.А.Шабанова, Б.Т.Лесбаев, В.И.Антонюк, З.А.Мансуров, И.К.Пури \*

Казахский национальный университет им. аль-Фараби, Институт проблем горения,  
480012, ул. Боегбай батыра, 172, Алматы, Казахстан, zmansurov@kaznu.kz

\*Department of Engineering Science and Mechanics, Virginia Polytechnic Institute and State University,  
Blacksburg, Virginia 24061, USA

#### Аннотация

Проведено исследование углеродистого вещества, полученного в плоском пламени, с применением пропан-кислородной смеси в качестве источника углерода. Отмечено наличие разных зон осаждения углерода. Показано, что увеличение количества углеродистого вещества приводит к увеличению сажистой компоненты во всех зонах.

#### Введение

В настоящее время материалами с низкой поверхностной энергией (гидрофобные), используемые для изменений поверхности и контроля за их смачиваемостью, являются пленки аморфного углерода (АУ) [1,2]. Группой Sayangdev Naha et al (2007) [3,4] была предложена методика быстрого осаждения углеродного слоя. Этот метод синтеза, позволяет получать крупные агрегаты, состоящие из отдельных частиц (нанобисеры) с размерами от 20 до 50 нм, а при использовании металла катализатора (ферроцена) возможно создание более крупных частиц (до 800нм). В качестве источника углерода использовано горение плоского ацетиленового пламени [5], в качестве подложки для создания слоя углерода использовались различные по химическому составу пластинки. Вне зависимости от способа обработки поверхности, обращенной к пламени,

синтезированные на них углеродные наноструктуры идентичны [3].

Показано, что ближе к центру пластинки легче формируются большие углеродные цепочечные структуры - нанобисеры. Архитектура поверхности оказывает сильное воздействие на смачиваемость [6,7]. Предложен механизм не каталитического процесса осаждения для нанобисеров. Рост подобных частиц является результатом пиролиза топлива в газовой фазе при горении. Продукты пиролиза, транспортируются в слое, прилегающем к относительно холодной поверхности Si, на которых они конденсируются и образуют нанобисеры (рис.1а). Пиролиз является определяющим процессом при образовании основного строительного элемента - углерода в пламени. В то время как окисление происходит вне пламени. То есть, сажа образуется в непосредственной близости от пламени, и небольшое количество кислорода (ниже критического значения) способствует ее образованию.

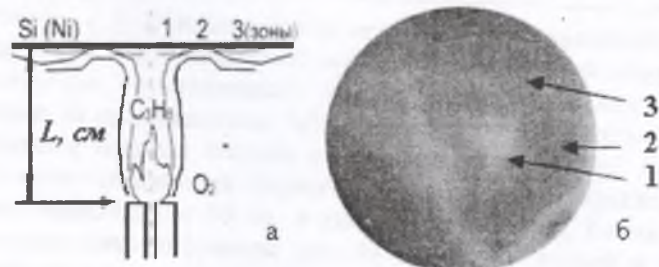


Рис. 1 – Схема образования зон углеродных фаз на Si (Ni) подложках при горении пропан - кислородного пламени – а [3].

Фотография зонального (1,2,3) отложения углеродного депозита - б.



Цель данной работы - определить электронно-микроскопические (ПЭМ) и рентгеновские (РФА) характеристики углеродистых частиц, синтезированных по предложенной методике, в пропан - кислородном пламени (рис.1). Для её реализации были отобраны два образца с максимальным проявлением гидрофобности и наиболее выраженной зональностью (рис.1 а, б). Один образец выполнен на кремниевой, другой, для проявления каталитических свойств металла, на никелевой подложках.

Образец 1 - кремниевая подложка, скорость подачи кислорода:  $260 \text{ см}^3/\text{мин}$ , пропана:  $51 \text{ см}^3/\text{мин}$ , высота пластинки над горелкой 2 см, время напыления 10 мин.

Образец 2 - никелевая подложка, скорость подачи кислорода:  $310 \text{ см}^3/\text{мин}$ , пропана:  $150 \text{ см}^3/\text{мин}$ , высота пластинки над горелкой 2 см, время напыления 10 мин.

Электронно-микроскопические исследования проводились на микроскопе JOL - 100СХ, с рабочим напряжением  $U = 100 \text{ kV}$ . Препараты готовились методом сухого препарирования, на медно-палладированных сеточках.

Рентгенодифрактометрическое исследование проведено на дифрактометре D ADVANCE с использованием излучения рентгеновской трубки с Cu - анодом и графитового монохроматора дифрагированного пучка. Режим работы трубки: 40 кВ, 40 мА. Дифрактограммы записывались в диапазоне углов  $5 - 60^\circ 2\theta$ . В качестве подложки, на которую наносился образец, использовался монокристалл кремния (400), который на малых и средних углах дифракции свободен от мешающих линий.

## Результаты и их обсуждение

### 1. Кремниевая пластина.

Зона 1. Исследование образцов сажа, полученных на кремниевой пластинке, показало, что основная масса частиц образует агрегаты. В первой зоне они сложены округлыми уплотнёнными углеродистыми частицами, с видимыми размерами 15 - 30 нм (рис. 2а). На картинах микродифракции (рис. 2в) можно сказать о преобладании объёмных трехмерных упорядоченных углеродистых (не графитовых) структур.

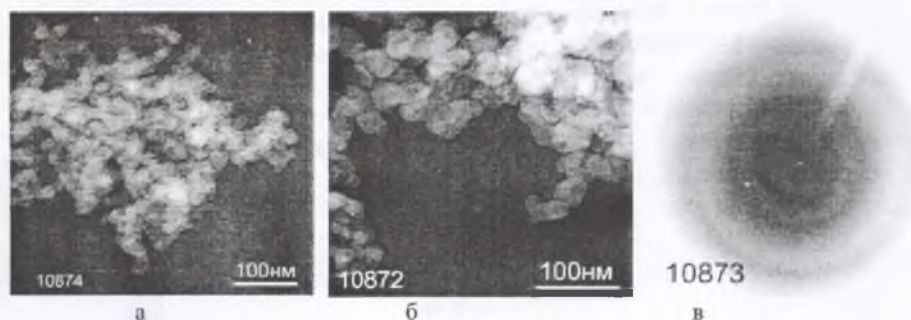


Рис.2 - Электронограммы морфоструктур. Агрегаты, сложенные углеродистыми индивидами различной величины - а, б. Характерная дифрактограмма частиц - в

Зоны 2 и 3. Основная масса вещества образца в этих зон представляет собой агрегаты округлых «оплавленных» частиц без разделения на индивиды (рис. 3а). Морфология агрегатов подобна таковой для высокомолекулярных соединений. Видимый размер «частицы-индивида» от 50 нм и выше (рис. 3б). Картины микродифракции (рис. 3в) свидетельствуют о большей концентрации вещества по высоте образований (параметр  $c_{002}$ ). Преобладающее количество дифрактограмм соответствует двух - трехмерной структурной упорядоченности углеродистого вещества, т.е. свидетельствует о наличии менее вы-

раженной (чем в первой зоне) кристаллической структуры.

Как видно из приведённых исследований углеродные отложения на кремниевой пластинке имеет различия в морфоструктуре осажденных частиц. В первой зоне по частицы ближе к сплавленным чешуйкам, а во второй и третьей индивидуальность частиц проявлена очень слабо. Агрегаты, образованные глобулярными частицами, больше похожи на высокомолекулярные соединения. Микродифракционные картины, полученные от скоплений частиц всех трёх зон, свидетельствуют о наличии объёмности структуры



(развиваются не только в плоскости). Химические реакции, сопровождающие процесс горения, не обеспечили осаждения чистого углеродного слоя. Сравнивая результаты с данными работы [5], можно сделать вывод,

что «закопченная зона» соответствует сажи-стым образованиям зоны 1, а «нанобисерья» соответствуют углеродистым образованиям зон 2 и 3.

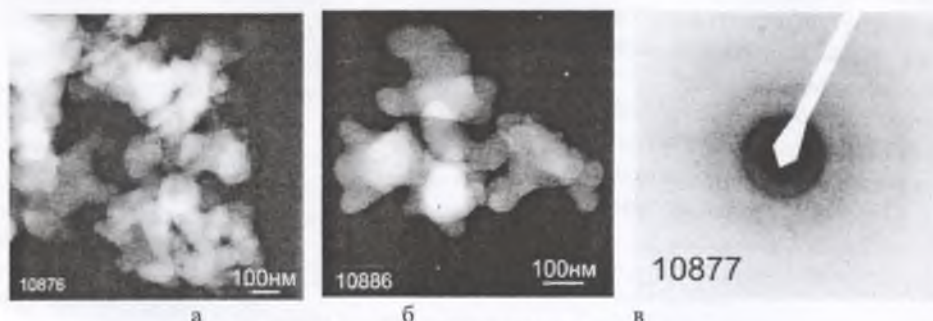


Рис.3 – Электронограммы морфоструктур. Агрегаты, сложенные углеродистыми образованиями: зоны 2 – а, зоны 3 – б. Характерная дифрактограмма частиц - в

Количества образца, полученного с определенной зоны, для проведения качественного РФА оказалось недостаточно. Поэтому была получена рентгенограмма от общей массы (суммарная –  $\Sigma$ ) углеродистых частиц (рис.4). Для анализа отложений по зонам были увеличены расходы газов ( $O_2$  – 310  $cm^3/min$ ;  $C_2H_8$  – 150  $cm^3/min$ ) при сохранении прочих условий. Увеличение концентрации углеродных радикалов приводит к вуалированию полимерных углеродных соединений (нанобисерья) второй и третьей зон сажи-

стыми отложениями. Об этом свидетельствуют данные рентгенометрии. Присутствие аморфизированного полимерного углерода приводит к возникновению на рентгенограммах широких гало, в то время как мы наблюдаем подобие уширенных рефлексов. Явно выраженных различий в фазовом составе углеродных частиц также не наблюдается.

На рисунке 4 и в таблице 1 приведены рентгенометрические данные и фазовый состав образцов.

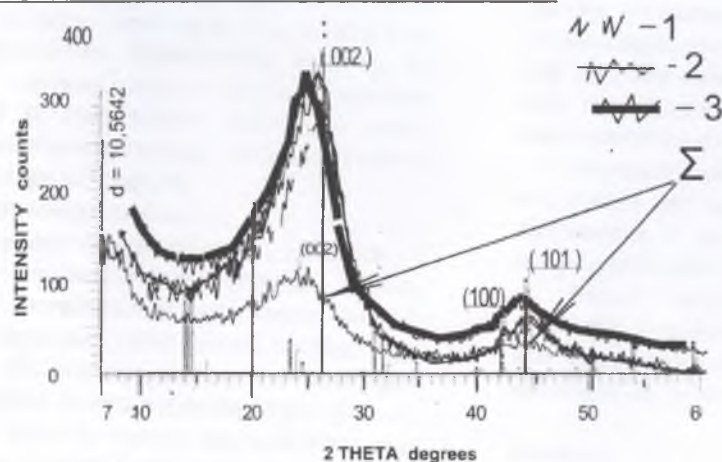


Рис. 4 – Дифрактограммы образцов из зон № 1; 2; 3 и  $\Sigma$  вещества из трёх зон

При малых углах дифракции (зона №1) имеется диффузная линия с  $d=10.56 \text{ \AA}$ , которая может быть отнесена к Graphite nitrate (карточка ICDD № 74-2328). Основной фазой образцов всех зон является графит, представленный двумя широкими диффузными ли-

ниями дифракции. Первая линия асимметричная, ее малоугловая сторона более пологая, чем другая. Это может быть связано с тем, что на нее могут накладываться линии других дисперсных модификаций углерода, например  $C_{60}$ . Поэтому при расчете размеров



кристаллитов выделялась симметричная форма линии дифракции (002).

Найденные значения параметров гексагональной кристаллической решетки графита следующие:

1 зона:  $a=2.461 \text{ \AA}$  и  $c=6.886 \text{ \AA}$ ;

2 зона:  $a=2.465 \text{ \AA}$  и  $c=6.96 \text{ \AA}$ ;

3 зона:  $a=2.470 \text{ \AA}$  и  $c=6.958 \text{ \AA}$ .

Углеродистый депозит всей пластинки:  $a=2.451 \text{ \AA}$  и  $c=7.331 \text{ \AA}$ .

Эти параметры отличаются от эталонных значений, особенно в направлении  $c$  (эталонные значения параметров следующие:  $a=2.470 \text{ \AA}$  и  $c=6.790 \text{ \AA}$ );

Таким образом, по данным РФА анализа следует, что основная масса вещества, полученного при увеличении экспозиции, соответствует сажистым образованиям, имеющим хорошо выраженные (но не идеальные, соответствующие графиту) дифракционные рефлексы. Размер отдельных частиц составляет 2.3 – 2.4 нм, что значительно ниже, показываемых ПЭМ. Вероятно, углеродистые индивиды состоят из аморфизированной массы, содержащей более структурированные углеродные фазы.

Таблица 1 – Фазы и размеры углеродистых частиц по данным РФА

Зона 1		Зона 2		Зона 3		1-3, обр. 2	
d Å	фаза	d Å	фаза	d Å	фаза	d Å	фаза
10.5642	Возм. Graphite nitrate	-	-	-	-	-	-
3.4432	Graphite	3.4801	Graphite	3.4791	Graphite	3.6675	Graphite
-	-	2.1348	Graphite	-	-	2.1264	Graphite
2.0360	Graphite	2.0405	Graphite	2.0450	Graphite	2.0349	Graphite
Размеры кристаллитов, найденные с использованием программы WinFit в режиме Фурье анализа по линии (002)							
L=2.4 nm.		L=2.3 nm.		L=2.3 nm.		L=1.5 nm*.	
* Из-за небольшой интенсивности линии размеры кристаллитов графита могут быть занижены.							

Для увеличения доли не аморфной части углерода и выявления каталитического пиролиза были использованы металлические пластинки-подложки. Присутствие металла, по замыслу авторов статьи, позволит создать «мнимый каталитический эффект» и повысить количество материала, имеющего структурную упорядоченность.

## 2. Никелевая пластина.

Углеродистый депозит, полученный со всех трёх зон достаточно однороден. Основная масса представлена агрегатами, состоящими из округлых уплощенных частиц. При большем увеличении видно, что углеродистые частицы имеют ассиметричные формы. Видимый диаметр частиц немного изменяется по зонам: в зоне 1 составляет в среднем 25 – 40 нм (рис.5а), в зоне 2 часто образуются длинные цепочки из индивидов 40 - 50 нм (рис.5б); в зоне 3 - спекаются в агрегаты из частиц по 30 - 50 нм (рис.5в).

Микродифракционные картины (рис.5г) свидетельствуют о наличии в веществе трёхмерно упорядоченной структуры.

При ПЭМ исследовании образцов наночастиц, осаждённых на никелевой пластинке, установлено, что морфоструктура частиц всех зон подобна спекшимся агрегатам уплощенных частиц, размер которых незначительно увеличивается от первой к третьей зонам.

Агрегаты, образованные этими частицами, имеют трёхмерную структурную упорядоченность, о чем свидетельствуют картины микродифракции.

Явных каталитических реакций в построении углеродистых частиц, привнесённых применением металлической пластины, выявлено не было.

## Выводы

- представленная нами схема процесса конденсации более ясно демонстрирует возникновение зональной структуры отложения углерода при маленькой концентрации углеродных радикалов в приповерхностной зоне (обращённой к пламени поверхности пластины). Увеличение их количества, как показано



ранее, приводит к равномерному отложению

сажистых структур;

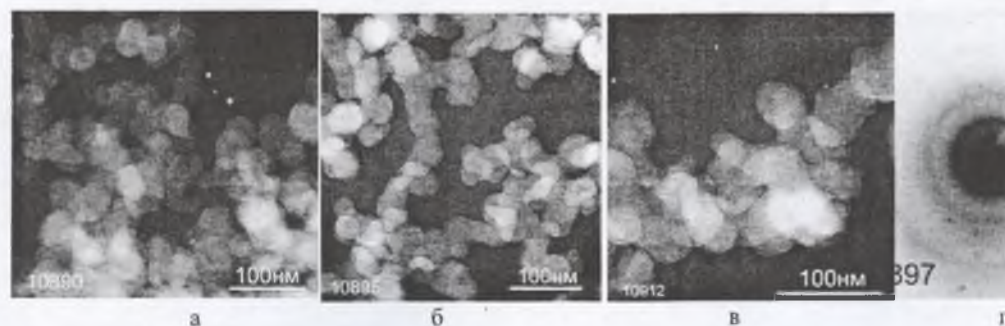


Рис.5 – Электронограммы морфоструктур.

Агрегаты, сложенные углеродистыми образованиями: зоны 1 – а, зоны 2 – б; зоны 3 – в.  
Характерная дифрактограмма частиц – г

- агрегаты, образовавшиеся во второй и третьей зонах кремниевой пластинки, имеют большую структурную упорядоченность в пачке по вертикали (направление оси с графита), чем в плоскости изображения морфологической картины;

- агрегаты, образующие первую зону на кремниевой пластинке, имеют структурную упорядоченность близкую к трехмерной, подобно агрегатам, образующимся во всех зонах никелевой пластинки.

#### Литература

1. Hsieh C-T., Chen J-M., Kuo R-R. et al. Influence roughness on water - and oil-repellent surfaces coated with nanoparticles // *Applied Surface Science*, 2005, V.240, P.318-326.
2. Robertson J. Diamond-like amorphous carbon. // *Mater Sci Eng R* 2002; 37(4-6), P. 129-281.
3. Sayangdev Naha, Swarnendu Sen, Ishwar K. Puri. Flame synthesis of

superhydrophobic amorphous carbon surfaces. // *Carbon*, 2007, 45 P. 1696-1716.

4. Levesque A, Binh VT, Semet V, Guillot D, Fillit RY, Brookes MD, et al. Mono disperse carbon nanopearls in a foam-like arrangement: a new carbon nano-compound for cold cathodes. // *Thin Solid Films* 2004; № 464-465, P 308-314.

5. Sen S, Puri IK. Flame synthesis of carbon nanofibers and nanofiber composites containing encapsulated metal particles. // *Nanotechnology*, 2004, №15(3), P.264-268.

6. Zhou Y, Wang B, Song X, Li E, Li G, Zhao S, et al. Control over the wettability of amorphous carbon films in a large range from hydrophilicity to super-hydrophobicity. // *Appl Surf Sci.*, 2006, № 253(5), P. 2690-2694.

7. Pozzato A, Dal Zilio S, Fois G, Vendramin D, Mistura G, Belotti M et al. Superhydrophobic surfaces fabricated by nanoimprint lithography. // *Microelectron Eng*, 2006, №83(4-9), P. 884-888.

Дата поступления 22 февраля 2010 г.

#### CARBON DEPOSIT, formed in the flame: (Electron microscopic and XRD STUDY)

M.Nazhipkyzy, T.A.Shabanova, B.T.Lesbaev, V.I.Antoniuk, Z.A.Mansurov, I.K.Puri \*

#### Abstract

The study of carbonaceous matter obtained in a flat flame using propane-oxygen mixture as a carbon source. Noted the presence of different zones of deposition of carbon. It is shown that increasing the number of carbonaceous matter increases with soot components in all zones.