

УДК 621.921.343

В. Г. Полторацкий; А. Н. Панова, канд. техн. наук, **В. А. Билоченко;**
А. А. Бочечка, д-р техн. наук, **М. А. Маринич**, канд. хим. наук;
Г. С. Грищенко, О. В. Лещенко

Институт сверхтвердых материалов им. В. Н. Бакуля НАН Украины, г. Киев

ИССЛЕДОВАНИЕ СОСТАВА ГАЗА И УГЛЕРОДНОЙ СВЯЗКИ В ПРОЦЕССЕ ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКОГО СИНТЕЗА КОМПОЗИЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ

В процессе физико-химического синтеза при низких параметрах p – T исследован состав газа и углеродной связки синтезируемых компактов на основе смеси: алмаз АСб – кубический нитрид бора КМ 3/2. Установлено, что при физико-химическом синтезе с использованием метана происходит разложение метана до углерода, ацетилена и водорода. Выделяющийся при этом углерод состоит из аморфного углерода, пирографита и углеродных нанотрубок. Показана зависимость содержания ацетилена в смеси газов от продолжительности процесса синтеза.

Ключевые слова: *физико-химический синтез, углеродные материалы, метан.*

Образование структурированной углеродной связки в процессе получения сверхтвердых алмазосодержащих композиционных материалов при низком давлении рабочей среды $1.5 \cdot 10^4 - 5.1 \cdot 10^4$ Па в интервале температур 900 – 1500 К вследствие разложения углеродсодержащих газов является новым направлением создания материалов со свойствами поликристаллов и композитов. Композиционные материалы, синтезированные при пониженных p , T – параметрах, имеют повышенные значения некоторых свойств, например, таких как термостабильность и термостойкость [1].

В процессе физико-химического синтеза композиционных углеродсодержащих материалов с использованием CH_4 метан разлагается и выделяется углерод. Такой процесс является многостадийным, может осуществляться по разным схемам с образованием различных газообразных продуктов. Исследуя состав газов, образующихся при физико-химическом синтезе, можно получить представление о реакциях разложения метана и составить приблизительный баланс количества поступающего метана и выделяющегося углерода, осаждаемого на образцах, а также других соединений, образующихся из CH_4 в установке синтеза. Полученные данные можно использовать для определения оптимальных условий образования компактов с заданной степенью заполнения пор и заданными физико-механическими свойствами.

Методика исследования

Анализ газов, выделяющихся в процессе физико-химического синтеза, проводили путем отбора проб при синтезе компакта из смеси алмаза и кубонита – АСб + КМ3/2 в установке, описанной в работе [2], при следующих условиях: давление метана – $5,1 \cdot 10^4$ Па, расход метана – $4,7 \cdot 10^{-5}$ м³/с, вакуум – 10^{-4} мм рт. ст., продолжительность подачи метана – 1 ч, температура – 1523 К. На разных стадиях синтеза пробы газов отбирали на выходе из реактора и вводили в пробоотборник хроматографа ЛХМ-80. Условия работы хроматографа описаны в [2].

Результаты исследования и их обсуждение

При нагревании спрессованных компактов в вакууме на хромато-граммах проб газа были отмечены пики воздуха (время удерживания – 56 с). После введения в систему CH_4 наблюдались пики (время удерживания – 35с), предположительно, ацетилен C_2H_2 (рис. 1).

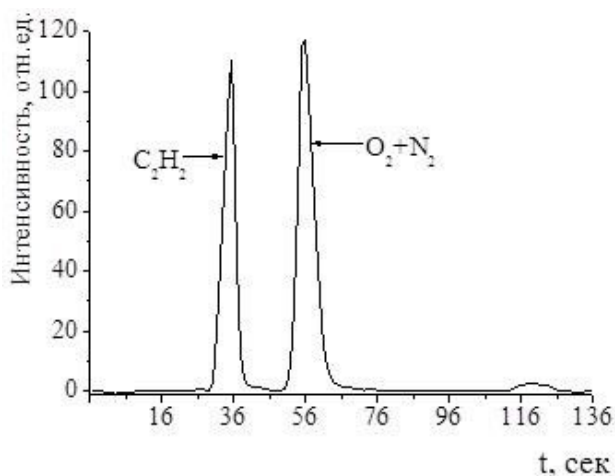


Рис. 1. Хроматограмма пробы газов, отобранной на выходе из реактора установки

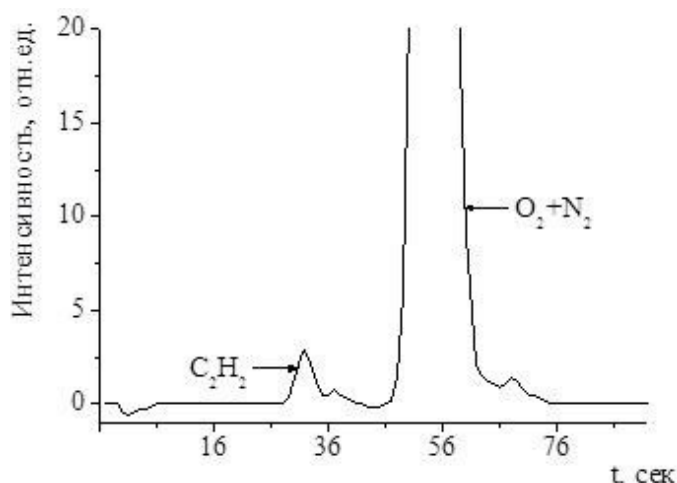


Рис. 2. Хроматограмма пробы газа, полученного при реакции карбида кальция с ацетиленом

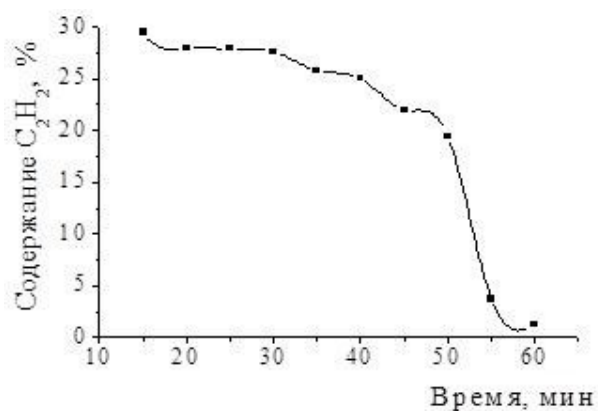
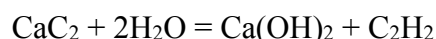


Рис. 3. Содержание ацетилена в выходящих газах при синтезе компактов из смеси АС6 – КМ 3/2

Для идентификации данного пика был получен ацетилен реакцией карбида кальция CaC_2 с водой:



Пробы выделяемого газа, который представляет собой смесь ацетилена и воздуха, вводили в хроматограф. На хроматограмме (рис. 2) виден пик ацетилена (время удерживания – 35 с) перед основным пиком воздуха. Таким образом, это подтверждает выделение ацетилена при нагревании компактов в среде метана.

На хроматограммах проб, отобранных в процессе синтеза (рис. 1), пики CH_4 не отмечены (время удерживания – 97 с). Этот факт указывает на то, что в процессе синтеза метан почти полностью разлагается и в отходящих газах содержатся только ацетилен, кислород, азот и водород.

Зависимость содержания ацетилена, рассчитанная по площади пиков на хроматограммах смеси газов после синтеза, от времени с начала процесса синтеза показана на рис. 3.

После прекращения подачи метана содержание C_2H_2 резко снижается.

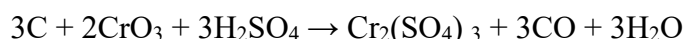
Из полученных данных следует, что во время подачи метана в рабочий объем установки происходит разложение метана до углерода, ацетилена и водорода. Углерод осаждается на образцах и служит связкой в образующихся компактах. Метан разлагается полностью и в отходящих газах не содержится.

Таким образом, в процессе физико-химического синтеза метан разлагается по схеме Касселя [3], т. е. при пиролизе метана углерод высвобождается при последовательном дегидрировании исходного вещества и на конечных стадиях пиролиза метана образуется ацетилен и выделяются углерод и водород.

С учетом данных о расходе и времени подачи метана, было рассчитано содержание углерода в подаваемом объеме CH_4 (169 л), которое составило 90 г. Углерод осаждается на компактах в виде углеродной связки.

Полученные компакты обладают большой адсорбционной способностью, что позволяет использовать эти материалы в качестве накопителей водорода [4].

Содержание углеродной составляющей в композиционном материале оценивали путем растворения углерода смесью хромового ангидрида CrO_3 и серной кислоты H_2SO_4 по реакции



Массовая доля углеродной составляющей в образцах композитов, синтезированных на основе шлифпорошка алмаза АС6 и микропорошков сBN зернистостью 3/2, 3/1, 2/1 и 1/0, составляет 10-15 %. Необходимо отметить, что в композитах, синтезированных только на основе порошков сBN, обнаружено наличие двух углеродных фаз, одна из которых растворима в смеси $\text{CrO}_3 + \text{H}_2\text{SO}_4$, а вторая – химически стойкая. Это позволило предположить, что первая фаза состоит из аморфного углерода, а вторая относится к стойким составляющим – углеродным нитям, углеродным нанотрубкам, глобулам.

Выводы

При физико-химическом синтезе метан разлагается до углерода, ацетилена и водорода. Выделяющийся углерод состоит из аморфного углерода, углеродных нитей, нанотрубок и глобул.

Композиционные материалы, структурированные углеродом, можно использовать, как в шлифовальном инструменте, пастах, так и в качестве накопителей водорода.

В процесі фізико-хімічного синтезу при низьких параметрах $p - T$ досліджено склад газу та вуглецевої зв'язки компактів, що синтезуються на основі суміші: алмаз АС6 – кубічний нітрид бору КМ 3/2. Встановлено, що при фізико-хімічному синтезі з використанням метану відбувається розкладання метану до вуглецю, ацетилену та водню. Вуглець, що виділяється, складається з аморфного вуглецю, пірографіту і вуглецевих нанотрубок. Показано залежність вмісту ацетилену в суміші газів від тривалості процесу синтезу.

Ключові слова: фізико-хімічний синтез, вуглецеві матеріали, метан.

During the physical-chemical synthesis at low $p - T$ parameters the chemical composition of gas and carbon binder of compacts synthesized from diamond АС6 and cubic boron nitride КМ 3/2 mixture was studied. It is ascertained that during physical-chemical synthesis using methane the one decomposes to carbon, acetylene and hydrogen. Released carbon consists of amorphous carbon, pyrolytic graphite and carbon nanotubes. The dependence of acetylene content in the gas mixture on the duration the synthesis process is presented.

Key words: physical-chemical synthesis, carbon materials, methane.

Литература

1. Пат. на корисну модель № 63614 Україна МПК С 01 В 31/06. Спосіб виготовлення інструментального композиційного надтвердого матеріалу // В. Г. Полторацький, Г. П. Богатирьова, Г. С. Грищенко та ін. – Опубл. 10.10.11; Бюл. № 2.
2. Изучение термостойкости и абразивных свойств шлифпорошков из композиционных материалов, полученных при низких давлениях, на основе cBN и синтетических алмазов с углеродной связкой / В. Г. Полторацкий, А. А. Бочечка, А. Н. Панова и др. // Пороодо-разрушающий и металлообрабатывающий инструмент – техника и технология его изготовления и применения: Сб. науч. тр. – К.: ИСМ им.В.Н.Бакуля НАН Украины, 2013. – Вып. 16. – С. 295–300.
3. Конструкционные материалы на основе графита: Сб. тр. – М.: Металлургия, 1967. – № 3. – С. 96–103.
4. Электрохимические свойства композиционных алмазно-углеродных материалов / Н. В. Новиков, Г. П. Богатырева, М. А. Маринич и др. // Пороодо-разрушающий и металлообрабатывающий инструмент – техника и технология его изготовления и применения: Сб. науч. тр. – К.: ИСМ им.В.Н.Бакуля НАН Украины, 2004. – Вып. 7. – С. 203–208.

Поступила 28.05.2014.

УДК 620.22 : 669.018.25

А. Ф. Лисовский, Н. А. Бондаренко, В. А. Мечник, доктора технических наук;
С. А. Давиденко, инженер¹; **О.Э. Багиров**, канд. техн. наук²

¹Институт сверхтвердых материалов им. В. Н. Бакуля, г. Киев

²SOCAR-AQSLLC, г. Баку, Азербайджан

ТЕРМОДИНАМИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ СИЛИЦИДОВ ПЕРЕХОДНЫХ МЕТАЛЛОВ С КОМПОЗИЦИЕЙ АЛМАЗ –Fe–Ni–Cu–Sn

Изучено взаимодействие силицидов $CoSi_2$, $NiSi_2$, $CrSi_2$ с композицией алмаз–Fe–Ni–Cu–Sn. Показано, что в композиции алмаз–Fe–Ni–Cu–Sn, формируются следующие стабильные фазы: $CoSi$, $NiSi$, $FeSi$, SiC , $CrSi$, Cr_3C_2 , Cr_7C_3 . Для легирования композиции алмаз–Fe–Ni–Cu–Sn рекомендуется использовать силициды $CoSi_2$, $NiSi_2$, $CrSi_2$.

Ключевые слова: композиция алмаз–Fe–Ni–Cu–Sn, силициды $CoSi_2$, $NiSi_2$, $CrSi_2$.

Введение

Композиционный алмазосодержащий материал алмаз–Fe–Ni–Cu–Sn

(далее КАМ), состоит из кристаллов алмаза размером 315–400 мкм, находящихся в металлической матрице Fe–Ni–Cu–Sn. Это материал широко применяют в инструменте для обработки природного камня и строительных материалов. Работоспособность инструмента определяется стойкостью к износу алмазных кристаллов и металлической матрицы [1; 2]. Металлическая матрица должна прочно удерживать кристаллы алмаза, непосредственно взаимодействующие с обрабатываемым материалом. В инструменте важно обеспечить определенное соотношение износостойкости кристаллов алмаза и матрицы, чтобы в процессе износа матрицы открывались и вступали в работу новые кристаллы алмаза.

Композиционные материалы алмаз–Fe–Ni–Cu–Sn в промышленных условиях изготавливают спеканием в свободном состоянии в течение 60–90 мин с последующим