

Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования  
«Сибирский государственный университет науки и технологий  
имени академика М. Ф. Решетнева»

На правах рукописи



**Купряшов Андрей Викторович**

**ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЙ МЕТОД ПОЛУЧЕНИЯ ТОНКОДИСПЕРСНОГО ГРАФИТОВОГО  
НАПОЛНИТЕЛЯ КОМПОЗИЦИОННЫХ МНОГОФУНКЦИОНАЛЬНЫХ ПОКРЫТИЙ**

Специальность 2.6.5 – Порошковая металлургия и композиционные материалы

**Диссертация**  
на соискание ученой степени  
кандидата технических наук

Научный руководитель:  
доктор технических наук, профессор  
Шестаков Иван Яковлевич

Красноярск – 2023

## ОГЛАВЛЕНИЕ

<b>ОСНОВНЫЕ ОБОЗНАЧЕНИЯ И СОКРАЩЕНИЯ .....</b>	<b>5</b>
<b>ВВЕДЕНИЕ.....</b>	<b>8</b>
<b>ГЛАВА 1. АНАЛИТИЧЕСКИЙ ОБЗОР ЛИТЕРАТУРЫ .....</b>	<b>16</b>
1.1 Многофункциональное покрытие .....	16
1.2 Основные способы нанесения покрытий.....	17
1.3 Особенности композиционных многофункциональных покрытий, получаемых газодинамическим напылением.....	20
1.4 Многофункциональные покрытия на основе полимерных композиций .....	22
1.5 Наполнители композиционных многофункциональных покрытий.....	30
1.6 Углеродные микроструктуры как наполнитель композиционных покрытий.....	32
1.7 Основные сведения об углероде и графите .....	34
1.8 Виды графита и способы его получения.....	37
1.8.1 Природный графит.....	38
1.8.2 Искусственно синтезированный графит .....	40
1.9 Графитовый порошок .....	42
1.10 Механические способы получения графитового порошка .....	44
1.10.1 Измельчение устройством ударно-истирающего принципа действия.....	46
1.10.2 Измельчение устройством ударного принципа действия .....	48
1.10.3 Измельчение устройством истирающе-раздавливающего принципа действия.....	50
1.10.4 Механическое измельчение режущим инструментом.....	52
1.10.5 Недостатки графитового порошка, полученного механическими способами .....	53
1.11 Электрохимические способы получения графитового порошка.....	55
Выводы.....	58
<b>ГЛАВА 2. ТЕОРЕТИЧЕСКОЕ ОБОСНОВАНИЕ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОГО МЕТОДА ПОЛУЧЕНИЯ ТОНКОДИСПЕРСНОГО ГРАФИТОВОГО НАПОЛНИТЕЛЯ И МАТЕРИАЛЫ, ОБОРУДОВАНИЕ, МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЙ НАПОЛНИТЕЛЯ И КОМПОЗИЦИОННОГО МНОГОФУНКЦИОНАЛЬНОГО ПОКРЫТИЯ .....</b>	<b>61</b>
2.1 Влияние катионного и анионного состава электролита на механизм электрохимического процесса .....	61
2.2 Электрохимические процессы получения тонкодисперсного графитового порошка в водных растворах хлоридов, нитратов и гидроксидов.....	67
2.3 Выбор материалов и оборудования для исследований наполнителя.....	71
2.4 Оборудование и методы исследований свойств графитового порошка .....	73

2.5 Выбор компонентов многофункционального покрытия .....	75
2.6 Методы исследований свойств многофункционального покрытия .....	75
2.6.1 Методы исследования физико-механических свойств .....	75
2.6.2 Методы определения радиационно-защитных свойств .....	77
2.6.3 Методы определения химической стойкости и водопоглощения .....	80
2.6.4 Методы определения теплоизоляционных свойств .....	81
Выводы .....	83
<b>ГЛАВА 3. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ ИССЛЕДОВАНИЯ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОГО МЕТОДА ПОЛУЧЕНИЯ ТОНКОДИСПЕРСНОГО ГРАФИТОВОГО НАПОЛНИТЕЛЯ И АНАЛИЗ ЕГО СВОЙСТВ .....</b>	<b>84</b>
3.1 Технология электрохимического метода получения тонкодисперсного графитового порошка .....	84
3.1.1 Электролиз на установке с коаксиальным расположением электродов .....	85
3.1.2 Электролиз на установке с параллельным расположением электродов .....	87
3.2 Элементный анализ образцов .....	89
3.3 Морфология частиц графита .....	93
3.4 Технологические показатели электрохимического метода получения графитового порошка .....	96
3.5 Влияние удельного количества электричества на технологические показатели электрохимического метода получения графитового порошка .....	105
3.6 Оценка скорости диспергирования частиц графита .....	112
3.7 Энергетический баланс получения графитового порошка электрохимическим методом....	117
3.7.1 Оценка энергетического баланса при электролизе на установке с коаксиальным расположением электродов .....	120
3.7.2 Оценка энергетического баланса при электролизе на установке с параллельным расположением электродов .....	125
Выводы .....	129
<b>ГЛАВА 4. РАЗРАБОТКА МНОГОФУНКЦИОНАЛЬНОГО ПОКРЫТИЯ С ТОНКОДИСПЕРСНЫМ ГРАФИТОВЫМ НАПОЛНИТЕЛЕМ, ПОЛУЧЕННЫМ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИМ МЕТОДОМ .....</b>	<b>131</b>
4.1 Разработка состава материала многофункционального покрытия .....	131
4.1.1 Разработка технологического процесса изготовления многофункционального покрытия .....	132
4.1.2 Влияние количества наполнителя на свойства многофункционального покрытия .....	135
4.2 Результаты исследования характеристик многофункционального покрытия с тонкодисперсным графитовым наполнителем, полученным электрохимическим методом.....	137

4.2.1 Влияние количества графитового наполнителя на физико-механические свойства многофункционального покрытия.....	137
4.2.2 Влияние количества наполнителя на радиационно-защитные свойства многофункционального покрытия.....	138
4.2.3 Определение химической стойкости и водопоглощения.....	143
4.2.4 Определение теплопроводности и термического сопротивления.....	146
4.3 Влияние толщины на радиационно-защитные свойства многофункционального покрытия.....	148
4.4 Технологические особенности изготовления многофункционального покрытия.....	152
Выводы.....	157
<b>ЗАКЛЮЧЕНИЕ.....</b>	<b>159</b>
<b>СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ.....</b>	<b>163</b>
<b>ПРИЛОЖЕНИЯ.....</b>	<b>182</b>

## ОСНОВНЫЕ ОБОЗНАЧЕНИЯ И СОКРАЩЕНИЯ

$\chi$	магнитная восприимчивость
$e$	количества затраченной механической энергии, $\kappaДж \times \varepsilon^{-1}$
$e^-$	электрон
$E_l$	энергонапряжённость механического устройства, $Вт \times \varepsilon^{-1}$
$t$	продолжительность механического измельчения графита, $с$
$D(\psi)$	функцией распределения частиц графита по размерам
$\Psi$	размер отдельной частицы графита, $мкм$
$a, b$	постоянные уравнения распределения частиц графита по размерам
$\zeta$	расходная концентрация материала, $\kappaг \times \kappaг^{-1}$
$P_M$	производительность струйной мельницы, $\kappaг \times с^{-1}$
$Q_G$	массовый расход газа, $\kappaг \times с^{-1}$
$M_{in}$	масса первоначальной партии сырьевого материала, $\kappaг$
$k$	коэффициент пропорциональности в зависимости от этапа измельчения, <i>доли ед.</i>
$d_P$	диаметр массивного куска графита максимального размера, $мм$
$\varepsilon$	диэлектрическая проницаемость
$\omega_i$	скоростью движения ионов, $м^2 \cdot В^{-1} \cdot с^{-1}$
$\omega_i^0$	абсолютная скорость движения иона, $м^2 \cdot В^{-1} \cdot с^{-1}$
$F$	число Фарадея, $Кл \times моль^{-1}$
$F_i$	сила перемещающая ион в растворе, $Н$
$F_{res}$	сила сопротивления, $Н$
$\alpha$	степень диссоциации, $\%$
$\zeta$	удельной электропроводности, $См \times м^{-1}$
$\omega_+^0$	абсолютная скорость движения катиона, $м^2 \cdot В^{-1} \cdot с^{-1}$
$\omega_-^0$	абсолютная скорость движения аниона, $м^2 \cdot В^{-1} \cdot с^{-1}$
$v_i^0$	абсолютная подвижность иона, $Ом^{-1} \cdot г \cdot экв^{-1} \cdot см^2$
$z_i$	заряд иона, $Кл$
$r_i$	радиус иона, $мм$
$e_c$	элементарный заряд, $Кл$
$\eta$	вязкость раствора, $Па \cdot с$
$Me$	обозначение металлов
$x, y, n$	коэффициенты, зависящие от степени окисления углерода
$E$	напряжённость электрического поля, $В \times м^{-1}$
$T, T_n, T_k$	температура электролита, в начале, в конце электрохимического процесса, $^{\circ}С$
$Ve$	объём электролита, $мл$

$\tau$	время электрохимического процесса, <i>c</i>
$U$	напряжение, <i>B</i>
$\sigma_i$	объёмная концентрация электролита, %
$V_c, V_a$	объём прикатодного, прианодного пространства, <i>мл</i>
$I$	сила тока, <i>A</i>
$r$	расстояние от оси симметрии электродов до заданной точки в электролите, <i>мм</i>
$r_l$	радиус катода, <i>мм</i>
$r_0$	радиус анода, <i>мм</i>
<i>XRF</i>	рентгеновская флуоресцентная спектроскопия
<i>EDS</i>	энергодисперсионная рентгеновская спектроскопия
<i>СЭМ, SEM</i>	сканирующая электронная микроскопия
$e$	удельные энергозатраты (для электрохимического способа), $\text{кДж} \times \text{г}^{-1}$
$m$	масса полученного тонкодисперсного графитового порошка, <i>г</i>
$u$	производительность электрохимического процесса, $\text{г} \cdot \text{мин}^{-1} \cdot \text{см}^{-2}$
$S_a, S_c$	площадь рабочей поверхности анода, катода, $\text{мм}^2$
$l_a$	длина графитового анода, <i>мм</i>
$j$	анодная плотность тока, $\text{A} \times \text{м}^{-2}$
$\hat{j}$	среднее значение анодной плотности тока, $\text{A} \times \text{м}^{-2}$
$Q$	количество электричества, <i>Кл</i>
$I_i$	сила тока <i>i</i> -го периода электрохимического процесса, <i>A</i>
$\Delta\tau$	период электрохимического процесса, <i>c</i>
$\Delta m_i$	изменение количества массы за <i>i</i> -й период электрохимического процесса, <i>г</i>
$\Delta e$	изменение удельных энергозатрат за период подачи электричества, $\text{кДж} \times \text{г}^{-1}$
$v$	скорость анодного диспергирования графита, $\text{г} \cdot \text{эв} \cdot \text{мин}^{-1} \cdot \text{см}^{-2}$
$M_c$	молярная масса углерода, $\text{г} \cdot \text{моль}^{-1}$
$w$	количество электронов, <i>шт</i>
$S_{ae}$	площадь анода, погруженная в электролит, $\text{см}^2$
$\kappa$	анодный выход по току вещества, доли единицы
$l$	электрохимический эквивалент, $\text{мг} \cdot \text{Кл}^{-1}$
$l_n$	практический электрохимический эквивалент, $\text{мг} \cdot \text{Кл}^{-1}$
$\phi$	стехиометрический коэффициент, <i>моль</i>
$E^p_a, E^p_k$	бестоковые потенциалы анода и катода, <i>B</i>
$\eta_a, \eta_k$	поляризация анода и катода, <i>B</i>
$\Delta U$	омическое падение напряжения, <i>B</i>
$E_e$	затраченная энергия внешней сети, <i>Дж</i>
$c$	удельная теплоёмкость электролита, $\text{кДж}/\text{кг} \times ^\circ\text{C}$
$m_{el}$	масса электролита, <i>г</i>

$\rho$	плотность, $кг \times м^{-3}$
$R$	электрическое сопротивление, $Ом$
$K_g$	коэффициент газонаполнения, доли единицы
$l$	расстояние между электродами, $см$
$\nu$	толщина диафрагмы, $см$
$r$	удельное электрическое сопротивление, $Ом/см$
$S$	площадь поперечного сечения электролита, $см^2$
$D_c$	внутренний диаметр катода, $мм$
$\rho_m$	удельное сопротивление диафрагмы, $Ом$
$\beta$	коэффициент извилистости пор, доли единицы
$o$	пористость диафрагмы, доли единицы
$m_a$	масса анода, $кг$
$\Delta T_a$	нагрев графитового анода, $^{\circ}C$
$\Delta G$	энтальпия реакции, $Дж \times моль^{-1}$
$z$	число молей вещества, $моль$

#### ОСНОВНЫЕ ОБОЗНАЧЕНИЯ ДЛЯ ГЛАВЫ 4

$\zeta$	относительное удлинение при растяжении, %
$\mu$	коэффициент Пуассона, доли единицы
$a$	толщина образца, $мм$
$E$	модуль Юнга (упругости), $Па$
$k_o$	коэффициент ослабления, доли единицы
$N$	зарегистрированное число импульсов, $имп \times мин^{-1}$
$\varphi$	линейный коэффициент поглощения материала, $см^{-1}$
$\varphi_p$	массовый коэффициент поглощения материала, $см^2 \times г^{-1}$ .
$\delta$	толщина образца, $см$
$\delta_m$	массовая толщина, $г \cdot см^{-2}$
$B$	фактор накопления частиц
$q$	плотность теплового потока, $Вт \times м^{-2}$
$\lambda_{eff}$	эффективная теплопроводность, $Вт \cdot м^{-1} \cdot К^{-1}$
$R_o$	термическое сопротивление образца, $К \times Вт^{-1}$
$P_T$	тепловая мощность установки, $Вт$
$\sigma_B$	предел прочности на растяжение, $Па$
$P$	действующая сила, $Н$

## ВВЕДЕНИЕ

### Актуальность работы

Значительная часть объектов современной техники применяется в жёстких условиях эксплуатации с высокими требованиями к весу и прочности конструкции. Кроме силовых воздействий, корпус технического объекта в процессе эксплуатации подвергается широкому комплексу физических влияний разнопланового вида: ионизирующие излучения, высокие температурные перепады, электромагнитные поля, климатические факторы.

Постоянная необходимость в защите современной техники от внешнего негативного влияния определяет непрерывный поиск технологических и производственных решений в создании защитных материалов и покрытий.

Основополагающие направления развития современных технических устройств характеризуются увеличением и широким распространением применения материалов с уникальным сочетанием эксплуатационных и физико-механических характеристик.

В разработке новых защитных материалов и покрытий для ведущих отраслей промышленности важное значение имеют исследования и создание композиций на основе углерода. Углеродные микроструктуры обладают высокой электропроводностью, теплопроводностью, устойчивостью по отношению к высоким температурам и антикоррозионной стойкостью поэтому их обширно используют во многих сферах производства.

Углеродные микроструктуры в настоящее время приобретают все большее распространение в различных сферах производства: атомной, химической, металлургической, электротехнике, их применяют как конструкционные материалы, в электронике, ядерной энергетике, полупроводниковых приборах, авиационной и ракетно-космической технике, в машиностроении и радиоаппаратуре. Графит как новый вид конструкционных материалов производственного назначения занимает промежуточное место между металлами и неметаллами.

Композиционные покрытия на основе тонкодисперсных углеродных наполнителей зарекомендовали себя в современной технике в качестве защитного материала полифункционального назначения. Они получают всё большее распространение в различных защитных элементах конструкции. Постоянное развитие техники и появление новых областей применения тонкодисперсного графитового наполнителя защитных покрытий требуют новых технологий для их изготовления. Это делает актуальными исследования по разработке новых методов получения при увеличении энергоэффективности технологических процессов и улучшения физико-механических характеристик тонкодисперсного графитового наполнителя защитных покрытий различной техники.



### **Степень разработанности темы исследования**

Большой вклад в развитие научных основ производства графитовых (углеродных) наполнителей и композиционных многофункциональных материалов, покрытий внесли: Р. Н. Ястребинский, Г. Е. Мишензников, Д. Д. Коньков, В. Г. Орлов, А. И. Захаров, Ю. В. Панфилов, В. Ф. Безъязычный, В. Ю. Блюменштейн, Е. Н. Каблов, Л. Л. Краснов, В. Г. Бабашов, А. В. Князев, А. Е. Сорокин, А. А. Ширяев, Л. В. Чурсова, Я. М. Гуревич, М. М. Платонов, С. А. Крылов, Л. В. Соловьянчик, В. В. Сидоров, П. Г. Мин, З. В. Кирина, А. Н. Бабин, С. С. Солнцев, А. Б. Ечин, Е. А. Левашов, М. И. Алымов, А. А. Лозован, Д. В. Штанский, А. Е. Лигачев, В. И. Костиков, И. В. Блинков, А. Е. Корнев, Ю. М. Баженов, В. Г. Шевченко В. П. Ярцев, Ю. А. Соколова, Ф. Ф. Кошелев, А. П. Прошин, Ю. В. Левинский, А. П. Амосов, В. И. Ткаченко. Среди иностранных авторов стоит выделить E. Bousser, A. S. H. Makhlof, Perrrin F. X., Nam J., He B., Zhang X. C., Zhang W., Das S. K., Cerchier P., Perry A. J., Chen T., Wang F., Liu X., Yang J., Johansson M., Moon S. Y., Jeon C., Dai B., Zheng C.Y., Chang C.L., Vangolu Y., Del Re M., Mizusako F., Weiss P., а также ряд отечественных и зарубежных научных организаций.

Информационная база состоит из статей в периодических изданиях и научных сборниках, монографий, патентов, материалов научно-технических конференций. В качестве методов, повышающих эффективность создания качественных композиционных материалов и покрытий с углеродным наполнителем, рассматриваются различные технологические решения передовых зарубежных и отечественных предприятий.

Несмотря на собранный теоретический и эмпирический материал по данной тематике, методы создания графитового наполнителя композиционных многофункциональных покрытий электрохимическим методом не получили достаточной проработки и исследования.

**Цель диссертационной работы** - это разработка электрохимического метода получения графитового порошка, для использования его в качестве наполнителя композиционных многофункциональных покрытий различной техники.

Для достижения поставленной цели в диссертационной работе были поставлены и решены **основные задачи**:

1. Теоретическое обоснование электрохимического метода и выявление стадий электрохимического процесса получения тонкодисперсного графитового порошка.
2. Разработка экспериментальных установок и выбор режимов технологического процесса получения тонкодисперсного графитового порошка электролизом.
3. Анализ морфологии, состава полученных частиц графита и исследование технологических показателей электрохимического метода получения тонкодисперсного графитового порошка.

4. Разработка состава и технологического процесса изготовления композиционного многофункционального покрытия с тонкодисперсным графитовым порошком в качестве наполнителя, обладающего повышенными радиационно-защитными свойствами и химической стойкостью.

5. Исследование радиационно-защитных свойств, теплопроводности, физико-механических характеристик и химической стойкости композиционного многофункционального покрытия.

**Соответствие диссертации паспорту специальности 2.6.5 «Порошковая металлургия и композиционные материалы»:** диссертационная работа по своим целям, задачам, содержанию, методам исследования и научной новизне соответствует направлениям исследований специальности в пунктах:

1. «Изучение закономерностей физико-механических, физико-химических процессов получения дисперсных систем в виде частиц и волокон из материалов на основе металлов, сплавов, интерметаллидов, керамики, углеродных и других соединений. Создание технологии получения этих материалов и оборудования. Термодинамика и кинетика взаимодействия и фазовых превращений в порошковых материалах. Самораспространяющийся высокотемпературный синтез материалов»;

5. «Изучение структуры и свойств порошковых, композиционных материалов, покрытий и модифицированных слоев на полуфабрикатах и изделиях, исследование процессов направленной кристаллизации изделий из порошковых и композиционных материалов, разработка технологий и оборудования»;

6. «Разработка и совершенствование технологических процессов производства, контроля и сертификации полуфабрикатов и изделий различного назначения из порошковых и композиционных материалов, а также материалов и изделий с покрытиями и модифицированными слоями».

**Объект исследования:** тонкодисперсный графитовый наполнитель композиционных многофункциональных покрытий.

**Предмет исследования:** процесс, свойства, технологические параметры и оборудование электрохимического метода получения тонкодисперсного графитового порошка для использования его в качестве наполнителя композиционных многофункциональных покрытий различной техники.

**Научная новизна** работы заключается в следующем:

1. Впервые обоснован и экспериментально подтвержден электрохимический метод получения тонкодисперсного графитового порошка расслоением графитового анода в водных растворах хлоридов, нитратов, гидроксидов. Получены патент РФ № 2771846 С1

«Электрохимический способ получения мелкодисперсного порошка графита», патент РФ № 2793823 С1 «Способ получения тонкодисперсного графитового порошка».

2. Установлен механизм получения частиц тонкодисперсного графитового порошка электрохимическим методом, на основе законов классической электрохимии, эффективными критериями которого являются удельные энергозатраты, производительность, скорость анодного диспергирования графита и выход по току. Выявлено, что энергоэффективным является электролиз на установке с коаксиальным расположением электродов с использованием 25-ти % водного раствора гидроксида калия при анодной плотности тока  $157.4 \text{ A} \times \text{м}^{-2}$ .

3. Установлены границы удельного количества электричества, обеспечивающие минимальные энергозатраты электрохимического метода. Получены зависимости производительности электрохимического метода от концентрации, состава электролита и напряженности электрического поля.

4. Разработана функциональная модель взаимосвязей технологических параметров процесса получения тонкодисперсного графитового порошка электрохимическим расслоением графитового анода с концентрацией, природой электролита и их влияния на свойства получаемого порошка графита.

5. Разработаны новый композиционный материал и многофункциональное покрытие, состоящие из полимерной матрицы (силоксанового каучука) и тонкодисперсного графитового наполнителя, полученного электрохимическим методом. Установлено, что для получения композитного материала необходимо использовать не более 31 мас. ч. графитового наполнителя.

### **Теоретическая и практическая значимость работы**

Диссертационная работа развивает представления о механизме электрохимических процессов при получении тонкодисперсного графитового порошка с помощью воздействия электрического тока в водных растворах хлоридов, нитратов и гидроксидов. Обоснование принципов расслоения анода в процессе электрохимического окисления и тем самым получения частиц графита, предназначенных для использования его в качестве наполнителя композиционных многофункциональных покрытий, позволяет адаптировать полученные результаты для использования в производстве теплоизоляционных и огнезащитных материалов, для химической и атомной промышленности, приборостроения и теплоэнергетики, в производстве химической и электронной аппаратуры, электрических контактов, микросхем, реостатов и резинотехнических изделий.

В результате выполненных исследований получены следующие **практические результаты**:

- разработан новый электрохимический метод получения тонкодисперсного графитового порошка из кристаллического графита высокопрочного тонкодисперсного плотного марки МПГ-

б расслоением анода с помощью воздействия однонаправленного пульсирующего тока в двухэлектродном устройстве в водных растворах хлоридов, нитратов, гидроксидов;

- разработаны конструкции устройств для получения тонкодисперсного графитового порошка электрохимическим методом;

- описан механизм электрохимического расслоения графитового анода окислением углерода в электрическом поле, созданном однонаправленным пульсирующим током в водных растворах хлоридов, нитратов, гидроксидов.

Диссертационная работа вносит вклад в развитие теоретических и эмпирических исследований композиционных материалов и покрытий для конструирования наполненных полимерных композиций. Экспериментальные исследования радиационно-защитных и физико-механических характеристик композиционных покрытий многофункционального назначения на основе силоксанового каучука и графитового наполнителя являются основой постановки и реализации задач разработки материалов с заданными эффективными характеристиками для решения важных задач отечественного машиностроения.

Разработанные технологические решения по созданию графитового наполнителя, композиционных многофункциональных покрытий и разработанные рекомендации могут быть полезны технологическим и конструкторским службам предприятий, занимающихся проектированием изделий машиностроения, а также в учебном процессе технических ВУЗов. Получен акт внедрения результатов диссертационной работы на предприятии.

Способ электрохимического получения графитового порошка защищен патентами РФ (№ 2771846, № 2793823). На состав композиционного защитного материала и многофункциональное покрытие с тонкодисперсным графитовым наполнителем оформлены заявки на изобретение (осуществляется экспертиза по существу ФИПС).

### **Методология и методы исследования**

Методологической основой исследования являются теоретические и эмпирические методы, базирующиеся на эксперименте, обобщении, сравнении, математическом методе обработки результатов экспериментов. Теоретические исследования базируются на научных основах материаловедения, сопротивления материалов, теоретических основ электрохимии, математической статистике и методах планирования эксперимента. Методологическим фундаментом послужили научные работы отечественных и зарубежных специалистов.

Экспериментальные данные получены на современном оборудовании с применением измерительной аппаратуры. Состав образцов исследовался методом рентгеновской флуоресценции (XRF). Морфологию частиц и локальный элементный состав исследовали методами энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии (EDS) сканирующей электронной микроскопии (SEM) с помощью электронного микроскопа ТМ-4000 (Hitachi) со встроенным

энергодисперсионным спектрометром (Bruker) и системой обработки результатов элементного анализа Quantax 75. Исследования распределения размеров полученных частиц графитового порошка производили лазерным дифракционным анализом, при помощи лазерного анализатора размера частиц Analysette-22 NanoTech (Fritsch).

#### **Положения, выносимые на защиту:**

- теоретическое, экспериментальное обоснование и технологические решения получения тонкодисперсного графитового порошка электрохимическим методом;
- результаты экспериментальных исследований химического, фазового составов и морфологии получаемых частиц графита;
- результаты исследования технологических показателей электрохимического метода получения тонкодисперсного графитового порошка;
- рациональные рецептуры и технологическая схема изготовления композиционного многофункционального материала и покрытия с тонкодисперсным графитовым наполнителем;
- результаты исследований теплопроводности, физико-химических и радиационно-защитных характеристик разработанного композиционного многофункционального покрытия в зависимости от объемной доли наполнения тонкодисперсным графитовым порошком;
- результаты экспериментальных исследований стойкости композиционного многофункционального покрытия в условиях воздействия агрессивных сред;
- результаты исследования влияния толщины композиционного многофункционального покрытия на радиационно-защитные свойства.

#### **Достоверность научных результатов**

Представленные в работе экспериментальные исследования были проведены с использованием современных и апробированных методик на приборах и установках, по действующим государственным стандартам. Достоверность результатов обеспечена необходимым количеством эмпирических данных для точной статистической обработки и определением доверительных интервалов, воспроизводимостью результатов. Результаты, представленные в диссертации, не противоречат экспериментальным и теоретическим данным других исследователей, опубликованным в открытой печати. Приведенные в диссертации выводы теоретически и экспериментально обоснованы, в том числе публикациями в рецензируемых журналах.

#### **Личный вклад автора**

Личный вклад автора состоит в постановке научной проблемы, формулировке задач диссертационного исследования, анализе литературных данных, планировании и проведении теоретических исследований, проведении лабораторных испытаний и математической обработке полученных результатов, обобщении результатов экспериментальных исследований, анализе и

сопоставлении экспериментальных и теоретических данных, подготовке научных публикаций и материалов для участия в конференциях и научно-технических мероприятиях, формулировке выводов, рекомендаций и заключения по работе.

Совместно с научным руководителем были осуществлены комплексные исследования электрохимического метода получения тонкодисперсного графитового порошка и его технологических показателей.

### **Апробация работы**

Результаты работы были представлены и обсуждались на следующих международных, всероссийских научно-практических конференциях и форумах: I Международная научно-практическая конференция «Векторы инновационного развития» (г. Барановичи, 2020 г.), XIX Международная научная конференция «Молодежь. Общество. Современная наука, техника и инновации» (г. Красноярск, 2020 г.), XIV Всероссийская научно-техническая конференция «Проблемы разработки, изготовления и эксплуатации ракетно-космической техники и подготовки инженерных кадров для авиакосмической отрасли» (г. Омск, 2020 г.), Всероссийская научно-практическая конференция «Машиностроение: новые концепции и технологии» (г. Красноярск, 2020 г., 2021 г.), XIII Международный молодёжный форум «Образование. Наука. Производство» (г. Белгород, 2021 г.), V Международная научная конференция молодых ученых «Инженерное и экономическое обеспечение деятельности транспорта и машиностроения» (г. Гродно, Беларусь, 2021 г.), I и II Международные научно-технические конференции «Актуальные проблемы науки и техники» (г. Сарапул, 2021 г., 2022 г.), XXIV, XXV и XXVI Международные научно-практические конференции «Решетневские чтения» (г. Красноярск, 2020 г., 2021 г., 2022 г.), IV Международная научно-техническая конференция «Передовые технологии и материалы будущего» (г. Минск, Беларусь, 2021 г.), VI, VII и VIII Международные научно-практические конференции «Актуальные проблемы авиации и космонавтики» (г. Красноярск, 2020 г., 2021 г., 2022 г.), XLV Академические чтения по космонавтике (г. Москва, 2021 г.), XXV Международная молодёжная научная конференция «Туполевские чтения» (г. Казань, 2021 г.), X Международная конференция «Образование, наука и производство в XXI веке» (г. Могилёв, Беларусь, 2021 г.), Международные научно-технические конференции «Новые материалы, оборудование и технологии в промышленности» (г. Могилёв, Беларусь, 2020 г., 2021 г., 2022 г.), I и II Всероссийские научно-практические конференции «3D технологии в решении научно-практических задач» (г. Красноярск, 2021 г., 2022 г.).

Экспериментальная часть работы была представлена и стала серебряным призёром VII Всероссийского молодежного конкурса научно-технических работ «Орбита молодёжи» (г. Москва, 2021 г.).

### **Публикации**

Основные положения диссертационной работы отражены в 38 научных публикациях, включая 10 статей в журналах из перечня изданий, рекомендованных ВАК РФ, 1 статью в научном издании, входящем в международную реферативную базу данных Scopus, 2 патента РФ на изобретение, 2 заявки на изобретение (на стадии экспертизы по существу), а также публикации в сборниках научных трудов и материалах международных и Всероссийской научно-практических конференций, форумов и конкурсов.

#### **Структура и объём диссертации**

Диссертация состоит из 4 глав и содержит перечень условных обозначений, введение, аналитический обзор литературы по диссертации, теоретическую и экспериментальную части с выводами, заключение, список использованной литературы, включающий 216 наименований. Работа содержит 186 страниц машинописного текста, включая 28 таблиц и 64 рисунков, имеется 5 приложений.

## ГЛАВА 1. АНАЛИТИЧЕСКИЙ ОБЗОР ЛИТЕРАТУРЫ

### 1.1 Многофункциональное покрытие

Многофункциональное покрытие – это многослойная структура, нанесенная на поверхность изделия для защиты от внешних негативных влияний (температуры, вибрации, давления, коррозии, эрозии) [1-5].

Как правило такие покрытия имеют границу между своим крайним слоем и поверхностью защищаемого изделия. То есть размер изделия увеличивается на толщину покрытия и соответственно увеличивается и масса изделия.

Основными задачами многофункционального покрытия являются:

1. Восстановление свойств, габаритных размеров, массы поверхности изделия, которые были нарушены в условиях эксплуатации;
2. Изменение исходных физико-механических и химических свойств поверхности изделия, для обеспечения заданных условий эксплуатации.

Основная миссия многофункционального покрытия – это способность проектируемого изделия выполнить свою основную задачу, при условии внешнего раздражения и в тоже время повышения долговечности использования.

В процессе эксплуатации техника и оборудование постоянно подвергаются большому числу физических влияний различного вида: большие перепады тепловых возмущений, негативное действие звуковой энергии и вибрации, ионизирующие и радиоизлучения, вредное влияние электродинамических и гравитационных полей, геомагнитные и ионосферные факторы [5-8]. В зависимости от сферы применения технического объекта основное назначение многофункционального покрытия различно, но при этом содержит комплекс решаемых задач, например, в авиаракетной технике основное назначение многофункционального покрытия состоит в защите от электромагнитного, ионизирующего, радиоизлучения, теплозащите, в отражении направленного лазерного воздействия на электрооборудование, систему управления, и радиоаппаратуру изделия [8]. К второстепенным функциям относятся увеличение устойчивости, прочности и жёсткости внешних частей изделия, коррозионная и эрозионная стойкость [8, 9]. На рисунке 1.1 представлена компоновка ракеты.





Рисунок 1.1 - Компоновка авиаракетного объекта с системой защитных гаргротов

Видно, что все блоки ракеты соединены системой защитных элементов – гаргротов, со специально нанесенным внешним покрытием полифункционального назначения, предназначенным для защиты от агрессивных воздействий (электромагнитного, ионного и лазерного излучения) на блок управления, кабельную систему, радиоаппаратуру летательного аппарата [10].

## 1.2 Основные способы нанесения покрытий

Покрытия классифицируются на две основных группы по принципу взаимодействия с поверхностью [7, 10, 11]: 1) покрытия, которые получены при помощи изменения химического состава поверхности; 2) покрытия, которые являются нанесенным слоем нового материала на поверхность. Покрытия разделяются по определенному ряду свойств: по функциональным признакам, по материалу покрытия, по способу нанесения, по прочности связи покрытия и по толщине покрытия. Нанесение покрытий как процесс поверхностной обработки материалов характеризуется многообразием методов и широтой их применения. На рисунке 1.2 представлена классификация покрытий по способу нанесения [1, 3-5, 7, 10, 12].



Рисунок 1.2 - Классификация процессов нанесения покрытий

Диффузионные методы основываются на возможности получения слоя покрытия по средствам диффузии в поверхность металла атомов наносимого вещества в различной фазе (твердой, жидкой, газообразной) при высокой температуре. Процесс формирования защитного слоя происходит при высоких температурах, воздействию которых неизбежно подвергается и поверхность защищаемого изделия. Нарушение внутреннего состояния материала вследствие влияния высоких температур устраняется последующей термообработкой. Именно поэтому данные методы применяется, как правило, для повышения жаростойкости и твердости поверхностного слоя металла, коррозионной устойчивости и износоустойчивости элементов крепежа [13].

Термомеханические методы основываются на процессе образования покрытий в результате термомеханической обработки поверхности изделия и вводимого металла механическим воздействием при постепенном нагреве. Применяется для покрытия алюминиевых сплавов чистым алюминием, для нанесения на внешнюю поверхность железа, меди, алюминия, латуни, нержавеющей стали. Вследствие высокой массы полученных покрытий в ракетно-космической технике применяется для придания дополнительной прочности и антикоррозионной устойчивости некоторым силовым элементам конструкции.

При использовании наплавочных методов покрытие образуется за счёт нанесения слоя расплавленного металла на оплавленную металлическую поверхность путем плавления

наносимого материала повышенной температурой газового пламени, электрической или плазменной дуги. В основном данный метод используется для наплавки мелких деталей сложной формы [14].

Электрофизические методы основаны на сочетании концентрированного теплового и механического воздействий на обрабатываемый материал, поэтому характеризуются высоким уровнем концентрации энергии, большими значениями коэффициента использования материала. В современной технике данные методы применяются для повышения износостойкости деталей, работающих на скольжение и качение [15].

Электролитические методы основываются на технологии получения покрытий в водных растворах солей с применением электрического тока и химических реагентов. Применяются для повышения твердости, коррозионной и эрозионной устойчивости элементов крепежа различной техники [16].

Химические методы основываются на возможности получения слоя покрытия методом восстановления ионов переходных и благородных металлов, металлических сплавов и сплавов металлов с бором, фосфором, углеродом [16, 17]. Основное достоинство применения химических методов нанесения покрытий заключается в эффективности применения для изделий сложной пространственной формы. Недостатком является сложный процесс нанесения покрытий, включающий подготовительные операции, термическую обработку, механическую обработку деталей для придания необходимых размеров и качества поверхности [16, 18].

Современные тенденции развития техники и машиностроения показывают, что наиболее перспективными многофункциональными покрытиями являются композиционные материалы [19-22], которые экологически чистые и нетоксичные [20], обладают малой массой и толщиной [21, 22]. Основным способом нанесения полимерных композиций слоев покрытия сегодня является напыление. Сущность метода напыления заключается в том, что процесс нанесения слоя материала на поверхность изделия производится с помощью скоростной струи, содержащей частицы порошка, которые осаждаются на внешней поверхности изделия после ударного столкновения. Слой покрытия создается за счет адгезии, возникающей при соударении частиц на поверхности изделия [8]. Высокую эффективность и универсальность методов напыления определяют принципиальные особенности:

- возможность регулирования состава материала и структуры покрытия в процессе напыления;
- возможность нанесения покрытий на различные конструкции и материалы;
- возможность нанесения покрытий из различных материалов;
- отсутствие деформации и снижения устойчивости, жёсткости и прочности поверхности изделия, на которое наносится покрытие, так как процесс характеризуется отсутствием нагрева поверхностного слоя изделия;
- высокая производительность процесса (достигает уровня 20 кг/ч нанесённого материала).

### 1.3 Особенности композиционных многофункциональных покрытий, получаемых газодинамическим напылением

Конструкция современной техники состоит из различных элементов, которые имеют сложные пространственные различно расположенные поверхности: сферические и конические поверхности, поверхности переменной кривизны, крупногабаритные конструкции в виде оболочек, узлы сложной геометрической формы, вертикальные и горизонтальные, имеющие пространственные изгибы и радиусы кривизны [2]. На рисунке 1.3 представлена конструкция системы защиты управления двигательного блока авиационной техники. На корпусе расположена специальная защитная система панелей и пластин с нанесённым на внешней поверхности защитным покрытием полифункционального назначения, предназначенное для предотвращения внешнего негативного воздействия (ионного, электромагнитного и лазерного излучения) на систему управления и кабельную систему двигателя [10], а также необходимо для увеличения прочности и жёсткости конструкции системы защиты.

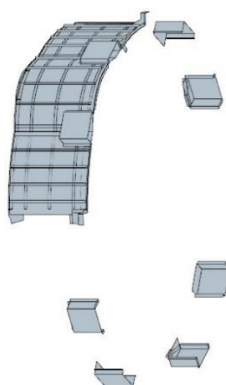


Рисунок 1.3 - Конструкция защиты системы управления двигательного блока

На рисунке 1.4 представлена конструкция защитного абляционного экрана камеры сгорания двигателя современной автотранспортной техники. На наружную поверхность защитных элементов нанесено покрытие из сублимирующего материала, усиливающее защитные свойства от внешнего ионизирующего, электромагнитного излучения и высоких рабочих температур. Нанесение многофункциональных покрытий на данные криволинейные крупногабаритные поверхности является сложным трудоёмким процессом и не представляется возможным известными способами, кроме газодинамического напыления [23-25].



Рисунок 1.4 - Абляционный экран камеры сгорания двигателя

С развитием технологий газодинамического напыления появились возможности получения покрытий с уникальными свойствами, необходимыми для развития современного машиностроения и уровня техники. К основным достоинствам газодинамического напыления многофункциональных покрытий относят высокую производительность процесса при высоких показателях качества. Дальнейшее развитие способов напыления покрытий представляется перспективным, так как это тесно связано с возможностью получения покрытий с уникальными физико-механическими и эксплуатационными свойствами, которые невозможно получить иными способами [26-28] на поверхностях со сложной пространственно-геометрической формы.

Газодинамическое напыляемое композиционное покрытие, используемое для защиты от внешнего агрессивного воздействия, состоит из следующих основных компонентов: низко- или высокомолекулярная полимерная основа (матрица), основной компонент -наполнитель (армирующий материал), отвердитель (катализатор) и вспомогательные вещества [29].

Полимерная основа является важной частью композиционного покрытия. Её основное назначение – соединение всех компонентов в единую монолитную структуру, способную легко наноситься и осаждаться на металлическом корпусе летательного аппарата.

Катализатор (отвердитель) применяется для полимеризации рабочей смеси покрытия, то есть для образования высокомолекулярного вещества путём структурного присоединения молекул низко- или высокомолекулярного вещества к активному центру. То есть катализатор предназначен для создания однородной массы – не имеющей жидкой фазы и не распадающейся на части [29].

Наполнитель предназначен для выполнения покрытием основных эксплуатационных предназначений, то есть для придания различных специфических свойств. Наполнитель как основной компонент выполняет важнейшую роль в формировании основных характеристик защитных материалов и покрытий [30-32].

Вспомогательные вещества предназначены для осуществления процесса напыления многофункционального покрытия.

#### 1.4 Многофункциональные покрытия на основе полимерных композиций

В качестве защитных покрытий современной техники используют полимерные композиции, основой которых служат синтетические смолы, вулканизированные резины, полиамидные и фенолформальдегидные смолы, резиноподобные полимеры, натуральный и синтетические каучуки с различными модификаторами [27, 33, 34]. Несколько реже применяют полиэтилентерефталат, полиамиды, углеводородные каучуки, полиакрилаты, поликарбонат, ароматические полиимиды, сополимеры тетрафторэтилена с гексафторпропиленом и этиленом, полиэтилен, полисилоксаны, эпоксидные смолы, поливинилхлорид [28, 33, 35]. Для создания эффективного и практичного многофункционального покрытия прежде всего необходимо определить полимерную основу, обладающую оптимальными функциональными характеристиками, экологически чистую, нетоксичную, с малой массой и гибкой по природе использования.

Синтетические смолы имеют широкий диапазон применения в качестве связующей основы различных полимерных композиций и наружного защитного слоя разной техники [36]. Синтетические смолы – это смесь высокомолекулярных продуктов, способных при определенных условиях к отверждению с образованием нерастворимого продукта [8].

**Акриловая смола** активно используется в составе покрытий, имеющих назначение по рассеиванию, отражению и поглощению различного излучения [37].

Получило распространение защитное покрытие, состоящее из: гидроксильированной акриловой смолы (акриловая смола на водной основе) и смесового наполнителя - тонкодисперсного порошка никеля, оксида цинка, оксида железа и оксида циркония. Данное изоляционное отражающее покрытие обладает высокой способностью диффузного отражения, превосходно экранирует ультрафиолетовое и инфракрасное излучение, имеет низкую поверхностную плотность  $0.1 \text{ г} \times \text{см}^{-3} \div 0.2 \text{ г} \times \text{см}^{-3}$ , малую массу.

Главное преимущество использования акриловой смолы состоит в опции быстрого отверждения и малой токсичности. После процесса полимеризации композиция с акриловой смолой получается непористой, именно это повышает её эксплуатационные качества [8]. Покрытия с акриловой смолой в составе обладают высоким отражающим теплоизоляционным эффектом и находят широкое применение в наружной защите промышленных роботов, эксплуатируемых в условиях высоких температур [38, 39].

**Эпоксидная смола.** Композиционные покрытия на основе эпоксидной смолы имеют низкое содержание летучих органических соединений и применяются для комплексной защиты от коррозии, теплозащиты и защиты от инфракрасного излучения [40].

В военной технике эпоксидная смола используется в качестве базы антирадарных покрытий с дополнительной функцией поглощения электромагнитного излучения [41]. Интересен состав антирадарного покрытия [42]: эпоксидная смола; наполнитель - порошок

графита, оксид хрома, оксид марганца; отвердитель - эмульсия поливинилацетата; вспомогательные вещества - хлорсульфированный полиэтилен, дигидроксиметилпропан, диэтаноламин, диизоцианат, стеклянный порошок, циклогексанон, бутилацетат и пигменты. Такое антирадарное покрытие имеет высокую поглощающую способность электромагнитного излучения диапазона волн 8-18 ГГц [36] и отражающую способность инфракрасного излучения.

**Полипропиленовая смола.** Композиционные покрытия использующие полипропиленовую смолу в качестве матрицы применяются для поглощения электромагнитного излучения [43], в том числе и как плёнкообразующее вещество [44]. Типовой состав покрытия: 20-25% полипропиленовой смолы, 15-20% порошка из стали, 15-17% модифицированного углеродного волокна, 4-5% связующего, 8-10% диспергатора и 14-21% растворителя [45]. Антирадарное покрытие имеет эффективную ширину полосы поглощения электромагнитных волн (превышает 18 ГГц), и эффективно предотвращает передачу электромагнитного излучения внутрь корпуса к элементам системы управления защищаемого объекта [8].

**Фторуглеродная смола.** Покрытия на базе фторуглеродной смолы незаменимы при эксплуатации сельскохозяйственной и строительной техники, в условиях постоянного воздействия кислот и щелочей [46]. Известно покрытие [47] в состав, которого помимо фторуглеродной смолы входит гидроксилакриловая смола. Сочетание двух видов смол в составе придает покрытию дополнительное свойство - поглощение электромагнитного излучения [8].

Функциональное назначение композиционных покрытий на основе синтетических смол многообразно: теплозащита, поглощение и отражение радио- и электромагнитного излучения, эрозионная и коррозионная стойкость, предотвращение вредного влияния инфракрасного и ультрафиолетового излучения, кислотной- и щелочностойкость, увеличение физико-механических характеристик [29].

В качестве полимерной основы широкое распространение получили эластомеры, полученные из: натурального каучука, полибутадиенов, хлорсульфированных полиэтиленов, синтетических полихлоропренов, сополимеров этилена и диена, полиизопренов, фторированных эластомеров, полиуретановых эластомеров, сополимеров изопрена и изобутилена, стиролизопренстирольных блок-полимеров [48, 49].

Использование в составе композиционных покрытий различных каучуков, в качестве полимерной основы различной природы позволяет регулировать реологические, физико-химические и физико-механические, адгезионные и диэлектрические свойства, получаемого защитного покрытия [36].

**Натуральный каучук (цис-1,4-полиизопрен)** - это полимерный ненасыщенный углеводород с большим количеством двойных связей, применяемый в качестве основы различных композиционных покрытий [29].

Композитные покрытия на основе данного каучука применяются в атомной промышленности, в качестве специального защитного материала - поглотителя

электромагнитного и гамма-излучения, при строительстве сооружений и станций [50, 51]. В авиационной промышленности активно используется эрозионностойкое покрытие [52], на основе натурального каучука с эмульгатором - стеаратом цинка ( $Zn(C_{18}H_{35}O_2)_2$ ) и смесового наполнителя, состоящего из оксида цинка ( $ZnO$ ) и оксида магния ( $MgO$ ). В работе [53] описано волнопоглощающее покрытие из натурального каучука и тонкодисперсного графена. Покрытие надёжно защищает электроаппаратуру от электромагнитного и радиационного излучения.

Композиционное покрытие [54] помимо использования в горнодобывающей промышленности активно применяется в транспортно-технологическом оборудовании атомных станций благодаря высоким физико-механическим показателям. В состав композиции помимо полиизопрена и полипарафенилентерефталамида (кевларовое волокно) входят углеродные нанотрубки и микрочастицы оксида циркония ( $ZrO_2$ ). Вследствие чего композиционное покрытие имеет высокую твёрдость, прочность и обладает волнопоглощающими свойствами.

Покрытия, в которых в качестве матрицы используется натуральный каучук, отличаются долговечностью и высокой надёжностью [29], но тем не менее синтетические каучуки общего назначения имеют большее распространение в качестве основы покрытий. Это связано с тем, что молекулы синтетических каучуков представляют собою длинные разветвленные цепи из тысяч мономеров, во время полимеризации эти цепи связываются друг с другом двойными связями. Таким образом, получаемое вещество химически представляет собой высокомолекулярную пространственную сетку с соответствующими физико-химическими свойствами [29, 36].

**Бутадиеновые каучуки разного способа полимеризации.** Наибольшее распространение получили каучуки марок СКБ, СКБ-М применяемые для создания покрытия поглощающего радиолокационные волны [55, 56], с возможностью интенсивного нанесения на конструкции сложной пространственной конфигурации [57]. Синтетический каучук диеновый марок СКД-Э, СКД-СР и СКД-Л используемый для создания радиопоглощающих покрытий электроаппаратуры транспортных средств, с целью предотвращения негативного влияния: инфракрасного излучения, акустической восприимчивости, радиолокационных и различных электромагнитных помех [58, 59].

Покрытие на основе диенового синтетического каучука и нанопорошка графита поглощает излучение в различных диапазонах волн. Оно универсально, так как свойства волнопоглощения получены путем регулировки зернистости, концентрация смешивания и толщины покрытия [59]. Покрытие [60] обладает способностью эффективно поглощать лазерное излучение с диапазонами длин волн 810 нм, 850 нм, 905 нм, 908 нм и 1064 нм, при этом имеет коэффициент поглощения выше 0.9.

Бутадиен-стирольные каучуки марок БС, СКС, БСК (ДССК или РБСК) применяются в виде аэрозолей, которые наносятся на корпус изделия газопламенным способом [29, 61]. В работах [29, 62, 63] описана композиция покрытия, которая обеспечивает защиту от физического



и оптического разрушения из-за воздействия ультрафиолетового излучения и кислорода в условиях низкой околоземной орбиты.

**Изопреновый каучук.** Изопреновый каучук марки СКИ используется в качестве основы покрытий [29, 64]. Защитное покрытие передвижной мобильной станции связи состоит из изопренового каучука, стеариновой кислоты, акрилового эфира, цемента и гипса. Главное достоинство покрытия - это теплоизоляционные свойства (низкий коэффициент теплопроводности), высокая термостойкость и отсутствия повреждений в результате эксплуатации [29, 65].

Корпус двигателя подвержен разложению, вызванному нагреванием, окислением, химическим воздействием или ультрафиолетовым излучением. Для защиты двигателя разработано многофункциональное покрытие с основой из изопренового каучука, которое обладает превосходными свойствами термостойкости и стойкости к окислению и старению [66, 67].

Известен защитный композиционный материал, который обладает низким коэффициентом теплопроводности, высоким коэффициентом отражения излучения в инфракрасном диапазоне, высоким коэффициентом поглощения излучения в диапазонах длин волн 8-13.5 мкм, эффектом снижения температуры, защиты от инфракрасного излучения диапазонов средних волн, высокими антикоррозионными показателями [29, 68, 69].

**Бутадиен-альфа-метилстирольный каучук.** Термоэластопласт марки ДМСТ-Р используется в аэрокосмические техники в качестве полимерной оболочки заряда твердого ракетного топлива. Составы бронезащитных покрытий заряда твердого ракетного топлива имеют схожесть:

- Связующая основа: термоэластопласт марки ДМСТ-Р от 26 до 35 % [29];
- Пластификатор: инден-кумароновая смола (с температурой размягчения 80-90°C): в одинаковой пропорции со связующей основой;
- Технологическая добавка: стеариновая кислота ( $C_{18}H_{36}O_2$ ) 1.5-3 %;
- Наполнители: смесь гидрата окиси алюминия ( $Al(OH)_3$ ) 20-30% и асбеста 8-15%, слюда («мусковит») 30%, смесь микрослюды 26% и поливинилбутираль 1-2%.

Получаемое покрытие обладает высокой термостойкостью, жаростойкостью, эрозийной стойкостью, малой плотностью, высокую химическую стойкость, экологически безопасен в производстве и обеспечивает улучшенные эксплуатационные и реологические характеристики. Покрытие находит применение в качестве термической защиты авиационных двигателей, асинхронных двигателей промышленных печей и вентиляционных систем, оно устойчиво к действию высоких (1000-1800°C) и сверхвысоких (2000-3000°C) температур в окислительной газовой среде [29, 70, 71].

**Акрилатный каучук.** В транспортной технике распространены акрилатные каучуки марок БАК, БАКХ и ЭАКХ. Они применяются для получения защитных покрытий,

обеспечивающих повышение огнестойкости, защиту от внешнего химического воздействия, увеличение прочности [72-74].

**Эпоксидный каучук.** Эпоксидный каучук полезно применяется как полимерная матрица покрытий, предназначенных для поглощения вибрации, гидро- и звукоизоляции автомобильной техники [73, 75, 76], теплоизоляции дорожной техники, поглощения тепловой энергии [73, 77].

Интерес вызывает автомобильное противоударное покрытие, состоящее из эпоксидного каучука марки СКПО, нефтенового масла, талька и графита. Противоударное покрытие днища автомобильного транспорта используется для обеспечения гашения вибрации, защиты от коррозии, герметизации сварных стыков и защиты от скалывания вследствие удара камня [73, 78].

**Альтернативный каучук.** Альтернативный каучук марок СКБП-А и СКН-А является неотъемлемой частью защитных композиционных материалов транспортной техники, работающей в условиях аэродинамических и газодинамических тепловых потоков (для трубопроводных систем теплоснабжения и воздухопроводов системы горячего воздуха и вентиляции). Технический результат заключается в малой удельной массе, водонепроницаемости, прочности, улучшенными теплоизоляционными свойствами, огнестойкости, химической и атмосферостойкости, повышенной стойкости к окислению и достаточной термической стойкости [73, 79, 80].

**Полиорганофосфазеновый каучук.** В современной строительной технике применяются каучуки марок Фосфазен-ФТ и Фосфазен-Э. Покрытие строительных машин, содержащее быстротвердеющий каучук марки Фосфазен-Э имеет высокое значение твердости и высокие значения относительного удлинения при сдвиге, прочности [73, 83].

Полиорганофосфазеновый каучук как основа защитных покрытий используется в сельскохозяйственной технике. Помимо каучука марки Фосфазен-Э композиция покрытия содержит диоксид кремния. Получаемое покрытие защищает агрокультурную технику от вредного влияния азотных, калийных и фосфорных удобрений, а также является надежной огнезащитой и теплорегулирующим экраном [73, 84].

**Этиленпропиленовый каучук** – это синтетический эластомер. Наибольшее распространения в промышленности нашли этиленпропиленовые сополимеры и тройные сополимеры марки СКЭПТ.

В двигателестроении данный вид эластомеров может быть использован при изготовлении внутреннего теплозащитного покрытия корпусов двигателей на твердом или пастообразном видах топлива. Данное покрытие представляет собой пакет материалов - эластомеров с разделительным слоем из тонкой капроновой ткани и жёстким металлическим профилем, эквидистантным профилю готового изделия [85].

Полифункциональное покрытие приборной панели и блока электрооборудования горнодобывающей техники, базирующее на этиленпропиленовой эластомерной матрице,

предназначенное для подавления передачи электромагнитных помех и радиации, в условиях глубоких подземных карьеров и рудников. В эластомерной матрицы находятся частицы феррита и керамические частицы, которые поглощают электромагнитные помехи [86].

**Полиизобутилен.** Полимерная основа многослойного покрытия в соединении поли-3-гексилтиофена с полиизобутилен используется при проектировании гибких органических солнечных элементов [87]. В настоящее время востребовано лаковое покрытие из полиизобутиленового каучука [88]. Помимо каучука изделие состоит из: терпеновой смолы, петролейного эфира, оксида железа (FeO), микропорошка оксида кальция (CaO), микропорошка сверхтонкого окисленного парафина, порошка кальция (Ca), эфира макрогиола жирных кислот и метилэтилкетона. Данное покрытие предназначено для поглощения волн в широком регулируемом диапазоне и применяется для электромагнитного экранирования.

Мультифункциональное покрытие [89] имеет хорошие свойства термостойкости и износостойкости, может эффективно защищать корпус технического средства из различных металлов или керамики. Использование полиизобутилена эффективно предотвращает влияния высоких температур, коррозии и эрозии.

**Бутилкаучук.** Защитные материалы и покрытия на основе бутилкаучука отличаются простотой изготовления и надежностью, поэтому широко используются в промышленности. Бутилкаучук встречается в составе защитных пленок медицинской, авиационной и строительной техники для предотвращения негативного ультрафиолетового воздействия, ионизирующего гамма-излучения, высокочастотного излучения (до 200 ГГц) [71, 90]. Интерес вызывает защитное покрытие панели солнечных фотоэлектрических элементов спутникового аппарата, описанное в [91]. Оно имеет сложный состав: сополимер стирола и малеинового ангидрида, бутилкаучук, полиэтиленовый воск, трикрезилфосфат, бромогерамин, порошок хромата лития ( $\text{Li}_2\text{CrO}_4$ ), метасиликат алюминия ( $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2$ ), полиэтиленполиамин, *n*-метил-2-пирролидон, феноксифосфорилдихлорид, паранитроанилин, дифенилметан, дибутилоловодилаурат, изофталевидная кислота, дибутилоловодилаурат, бутиловый эфир этиленгликоля и винилтриметоксисилан. Получаемое в результате сложного синтеза покрытие обладает отличной огнестойкостью, стойкостью к кислотам и щелочам, а также улучшает теплозащитные характеристики спутника.

**Хлоропреновый каучук** разных модификаторов, марок НТ, ПС, ПНК, КРНК является неотъемлемой частью композиционных материалов [92], используемых в транспортной технике военного назначения, в качестве широкополосного радиопоглощающего покрытия. Такое покрытие имеет многослойную структуру (от 6-ти слоёв), в которой в качестве наполнителя используется комплекс ферромагнитных частиц разных форм и размеров: к более верхнему слою размер частиц уменьшается с 25 мкм до 1 мкм, при этом форма с чешуйчатой меняется на сфероидальную. Предпоследний слой покрытия обладает пониженной диэлектрической проницаемостью, достигаемой за счет введения в полимерную матрицу стеклянных микросфер.

Последний слой - диэлектрический малой толщины предназначен для высокочастотной области спектра и представляет собой полимерную матрицу с реологическими добавками. Технический результат заключается в малой удельной массе поглощающего покрытия [93], низкой трудоемкости изготовления, а также в уменьшении силы аэродинамического сопротивления защищаемого объекта. Для поглощения электромагнитных волн радиолокационного диапазона используется покрытие выполнено в виде пакетов [94]. Такой пакет является тонким (не более 12 мм) радиопоглощающим покрытием, работающим в широком диапазоне частот с более чем 30-ти кратным перекрытием по частоте с коэффициентом отражения не более -10 дБ в диапазоне частот 2.5-24 ГГц.

**Бутадиен-нитрильный каучук.** В современной технике бутадиен-нитрильный каучук марок СКН-18, СКН-32 и т.д. используется как полимерная матрица противорадиолокационных покрытий для военных самолетов, самоходных установок, автотехники, предназначенных для поглощения электромагнитного возмущения, и теплозащиты [73, 95, 96].

Особый интерес вызывает специальное военное противорадиолокационное покрытие. Наполнителем этого специального покрытия является диоксид титана ( $TiO_2$ ) [73, 97]. Покрытие устойчиво к высоким температурам  $900 \div 1200$  °С, поглощает волны радара на частоте  $8 \div 18$  ГГц, ослабляет мощность воздействия электромагнитных волн на  $8 \div 28$  дБ, характеризуется коэффициентом отражения волн  $k_{rw} \geq 0.8$ , а коэффициент поглощения солнечного излучения  $k_{r,s} = 0.9$ . То есть дальность обнаружения радаром может быть уменьшена в широком диапазоне частот. Такое покрытие ударопрочное и гибкое - относительное удлинение составляет  $420 \div 480\%$ .

**Фторкаучук.** Широкое применение получили фторкаучуки марок СКФ-26, СКФ-32, СКФ-260, СКФ-460. Их используют для получения герметизирующих покрытий устойчивых к ультрафиолетовому излучению [98] и теплозащитных покрытий отдельных элементов транспортных средств. Техническим результатом внедрения покрытий на основе фторкаучука является композиционное покрытие с высоким уровнем тепло- и износостойкости, ударопрочности и стойкости к воздействию агрессивной внешней среды [99].

**Хлорсульфополиэтилен.** В автомобильной технике хлорсульфированный полиэтилен используется в составе радиопоглощающих покрытий. Такие покрытия предназначены для снижения отражений электромагнитного излучения от металлических и металлизированных поверхностей в X-диапазоне частот, то есть усиления способности поглощения электромагнитной энергии с диапазоном длин волн радиолокационных сигналов [100]. Известно покрытие автомобильного транспорта со свойствами огнестойкости, теплоизоляции и поглощения волн [101].

Использование защитного слоя, состоящего из хлорсульфополиэтилена и высокодисперсного порошка железа для защиты радиоаппаратуры авиатехники, позволяет снизить уровень отражения электромагнитного излучения в X-диапазоне частот не менее чем на 15 дБ, повысить срок полезного использования и улучшить технико-эксплуатационные

характеристики изделий. Такие покрытия имеют небольшую толщину 1-2 мм и высокий коэффициент отражения [100].

**Полисульфидные каучуки (тиоколы).** Покрытия из полисульфидного каучука получают методом газопламенного и вихревого напыления, используя марки каучука в виде мелкодисперсных порошков, способных при нагревании без давления переходить в вязко текучее состояние. В строительной технике и промышленном насосном оборудовании защитные слои на основе эластомеров Тиокол-А и Тиокол-ДА применяются в качестве термостойкого антикоррозионного покрытия [102].

Защитное покрытие техники, используемой для возведения мостов и переправ [103] содержит: 20-40 масс. ч. эпоксидной смолы, 4-12 масс. ч. ароматического амина, 3-8 масс. ч. полисульфидного каучука, 5-10 масс. ч. микропорошка корунда, 6-12 масс. ч. частиц карбида кремния ( $\text{SiC}$ ), 4-8 масс. ч. кордиерита, 2-8 масс. ч. смеси оксидов редкоземельных элементов. Такое защитное покрытие обладает функциями высокой термостойкости, износостойкости и влагостойкости.

Распространены покрытия на основе порошкообразных тиоколов (дисульфидные каучуки), получаемые методом газопламенного напыления. Данные покрытия имеют высокие показатели коррозионной и химической стойкости, ударной вязкости, термостойкости [102].

**Силоксановый каучук.** Силоксановые гомо- и сополимерные каучуки марок СКТ, СКТЭ, СКТВ, СКТФВ, СКТФТ используются для получения многофункциональных покрытий, предназначенных для: поглощения электромагнитных волн, теплозащиты, огнестойкости и стойкости к кислотам и щелочам [71, 73, 104], абляционной защиты. Отлично зарекомендовало себя защитный материал [105], состоящий из: силиксанового каучука 20-40 масс. ч., стеклянных микросфер 35-55 масс. ч., полых фенолфталеиновых микросфер 15-35 масс. ч., отвердителя 6-9 масс. ч., растворителя 7-10 масс. ч. Приготовленный состав методом холодного напыления наносится на корпус защищаемого изделия. Полученная многослойная защита обладает большим спектром полезных свойств: малая толщина, небольшая масса и высокая поглощающая способность, то есть может быть обеспечено многополосное частотное экранирование.

Стоит отметить, что важным преимуществом применения в качестве основы силиксанового каучука является обеспечение высокой термостойкости покрытия. Для защиты от гамма-излучения были разработаны материалы на основе силиксанового каучука с использованием порошков оксидов металлов: железа III ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ), висмута III ( $\text{Bi}_2\text{O}_3$ ), вольфрама IV ( $\text{W}_2\text{O}_3$ ). Силоксановый сополимер был выбран из-за обладания рядом преимуществ: атмосферостойкость, теплостойкость, стойкость к воздействию гамма-лучей [71, 104, 105].

## 1.5 Наполнители композиционных многофункциональных покрытий

В качестве наполнителя многофункциональных покрытий используют огромное число различных химических элементов и соединений органического и неорганического происхождения. Среди этого множества можно выделить несколько основных применяемых категорий наполнителей: представители семейства металлов (щёлочноземельные, переходные), редкоземельные элементы и их оксиды, микростеклосферы и углеродные микроструктуры.

Создание композиционных материалов с высокополимерной матрицей и наполнителем в виде порошка из металла является перспективным направлением получения новых материалов с уникальными защитными характеристиками [48]. В работе [106] исследованы ключевые этапы придания полимерному композитному покрытию функциональных свойств, а именно снижения интенсивности электромагнитного излучения. Наполнителем является тонкодисперсный порошок из стали  $Cr_{17}Ni_2$ . Варьируя время обработки, а также массовую долю наполнителя были исследованы защитные свойства покрытий. С увеличением времени измельчения наполнителя повышается значение энергии поглощения электромагнитных волн.

Интересен состав покрытия [107] включающий: 65÷69 масс. ч. тонкодисперсного порошка карбонильного железа, 19÷22 масс. ч. эпоксидной смолы, 30÷33 масс. ч. полиуретанового эластомера, 0.4÷0.8 масс. ч. силанового связующего агента и 25÷35 масс. ч. смешанного растворителя из бутанона (этилметилкетона) и циклогексанона. Поглощающее покрытие может быть использовано в широком значении частотных диапазонов и обеспечивает «эффект потери» энергии ослабления волн на 3.5 дБ в X-диапазоне и частоты волн Ku-диапазона 12÷18 ГГц длиной волн до 1.67 см.

Титан является одним из наиболее предпочтительных металлов используемых в составе многофункциональных покрытий автотранспортной и авиационной техники. Микropорошок из карбида титана ( $TiC$ ) используется в качестве основного компонента защитного покрытия [108], которое эффективно поглощает электромагнитные волны частотой более 17 ГГц, максимальная энергия поглощения электромагнитных волн составляет 25 дБ.

Покрытие, описанное в [109] на основе полиуретанового каучука и диоксида титана ( $TiO_2$ ) имеет высокий коэффициент поглощения инфракрасного излучения.

В научно-исследовательской технике КНР полезно применяется в качестве внешней защиты топливной системы покрытие, наполнителем в котором служит диоксид титана [110]. Отражающее изоляционное покрытие обладает свойством экранирования ультрафиолетовых и инфракрасных лучей, эффективно препятствует теплопередаче и обладает высоким отражающим теплоизоляционным эффектом.

Для защиты топливной системы автомобильного транспорта применяется герметизирующее покрытие [111], состоящее из бутадиенового карбоксилнитрильного каучука и порошка коллоидного диоксида кремния ( $SiO_2$ ). Данное покрытие имеет высокий показатель

адгезии к материалу топливного бака и характеризуется отличной маслостойкостью, термостойкостью. Высокая температура плавления, низкая плотность ( $2,65 \text{ г/см}^3$ ) и молярная масса ( $60,08 \text{ г/моль}$ ) диоксида кремния способствует приданию высоких значений показателей стойкости к старению защитного покрытия, коррозионной стойкости в кислотной и щелочной средах, что обеспечивает длительный срок службы элементов топливной системы.

Применение в промышленном производстве редкоземельных элементов позволяет получить уникальные по свойствам и качеству технические продукты и изделия [112]. В производстве различных защитных материалов и покрытий среди редкоземельных элементов наибольшее распространение получили гадолиний и тантал.

Изотопы гадолиния обладают высоким коэффициентом захвата тепловых нейтронов, что наделяет возможностью применения в композитных защитных материалах для нейтрализации нейтронного излучения [112, 113]. Изоляционное покрытие с тонкодисперсным порошком гадолиния обладает отличными антикоррозионными свойствами и характеризуется высокими показателями отражательной способности теплового излучения (коэффициент отражения  $k_{rw} \geq 0.9$ ), низкой степенью принятия теплового излучения на поверхность покрытия  $d_0 \leq 0.1$ , высоким коэффициентом полусферического излучения  $Q_0 \geq 0.87$ , что в конечном итоге приводит к эффективному сдерживанию и невозможности проникновения потока тепловой энергии внутрь защищаемого изделия [114].

Помимо отражения теплового излучения тонкодисперсный порошок гадолиния полезно применяется в составе покрытий, предназначенных для электромагнитного поглощения. Покрытия с наполнителем из порошка гадолиния, которое результативно поглощает электромагнитные волны при этом характеризуется малой толщиной, низким весом, благодаря чему обеспечивается многополосное частотное экранирование [115].

Важным способом защиты от электромагнитного и ионизирующего излучения является разработка защитных экранов на основе различных смол и каучуков. Экран представляет собой несколько пластин соединённых между собой армирующей сеткой [48]. Наполнителем слоев экрана является порошок из оксида гадолиния, характеризующийся высокой плотностью ( $7.41 \text{ г/см}^3$ ) и высоким значением температуры плавления ( $2420 \text{ }^\circ\text{C}$ ). Благодаря этим характеристикам полученный экран эффективно подавляет воздействие электромагнитного и теплового полей, а также обладает важным преимуществом - малой толщиной и весом [112, 115].

В современной строительной и автотранспортной техники для защиты от негативного влияния инфракрасного излучения применяют покрытия и краски с наполнителем из порошка лантана или смеси редкоземельных элементов на основе лантана. В результате исследовательской работы получены материалы с низким коэффициентом излучения, высоким коэффициентом поглощения инфракрасного излучения, простой в эксплуатации, экономичен в получении и использовании [113, 115].

Стекланные наполнители вводят в термоактивные и термопластичные полимеры для создания защитных покрытий мультифункционального назначения. К основным достоинствам использования их в композитных материалах относят повышение физико-химических показателей, понижение коэффициента трения, улучшение диэлектрических свойств. Недостатками являются: низкая адгезия к небольшому количеству полимерных основ, снижение прочности во влажных средах.

Основные виды стекланных волокон производятся в форме круглого сечения диаметром  $3\div 10$  мкм и называются микростеклосферами. Полые микростеклосферы нашли широкое применение в качестве основного компонента радиопоглощающих материалов и покрытий [71, 98, 104]. В работе [116] описан состав многофункционального материала на основе диэлектрического связующего, который позволяет обеспечить электромагнитную совместимость всех элементов системы бортового радиолокационного оборудования, обеспечивая надёжность и безопасность полёта, при этом защищая кабельную систему и радиоаппаратуру летательного аппарата от ионизирующего излучения.

Микростеклосферы обширно применяются в составе теплозащитных многофункциональных покрытиях. Как правило полимерной основой таких покрытий служат силиконовый каучук, поливинилхлоридный пластикат, бутадиен-нитрильный каучук, силоксановый блок-сополимер [71, 74, 75, 81, 104, 116]. Получаемые покрытия одновременно обладают полезными функциями огнестойкости, теплоизоляции и поглощения электромагнитных волн широкой полосы частот, при этом обладая малой плотностью, что делает их полезными в качестве внешней защиты различной техники, в том числе научно-исследовательских батискафов.

## **1.6 Углеродные микроструктуры как наполнитель композиционных покрытий**

Углеродные микроструктуры характеризуются высокой теплопроводностью, электропроводностью, устойчивостью к высоким температурам и антикоррозионной стойкостью, что обеспечивает их полезное применение во многих отраслях промышленности [117].

Непрерывно разрабатываются новые виды и формы углеродных наполнителей для композиционных материалов и покрытий: графен; углеродные нанотрубки; фуллеры; наноалмазы; нанокристаллические, нанокомпозитные, аморфные, стеклообразные графитовые порошки; техническая сажа, многослойные углеродные нанопластины графита; луковичные графитовые структуры [36, 118, 119].

Наибольшее распространение в качестве составляющей защитных материалов и покрытий среди углеродных структур получили графитовый порошок, графеновые микроструктуры и модифицированные углеродные волокна.



В последнее время возрос интерес к внедрению в состав композиций защитных покрытий недавно синтезированных углеродных материалов - наибольшее распространение получили графен и модифицированные углеродные волокна.

Известно композиционное покрытие на основе полистирола, армированное оксидом графена [36, 120], которое обладает повышенными теплоизоляционными свойствами и коррозионной стойкостью.

Графен входит в состав волнопоглощающих многофункциональных покрытий, полимерной основой таких покрытий чаще всего служат: натуральный каучук, эпоксидная смола, стирол-изопрен-стирольный блок-полимер (SIS – эластомеры) [121]. Графеновый наполнитель играет важную роль в поглощении электромагнитных волн и в создании материалов электромагнитного экранирования. Порошок графена за счёт низкой поверхностной плотности одновременно обеспечивает преломление и отражение электромагнитных волн в композитном материале и в то же время увеличивает полосу и глубину поглощения радиолокационных волн, таким образом достигается высокая поглощающая способность покрытия.

Модифицированные углеродные волокна используются в составе многофункциональных покрытий летательных аппаратов для повышения термостойкости, водостойкости и коррозионной стойкости покрытий, а также улучшения антистатических характеристик покрытия [122]. Интересен состав покрытия [123]: 25÷32 масс. ч. фенолоформальдегидной смолы холодного отверждения, 23÷28 масс. ч. модифицированного углеродного волокна, 7÷9 масс. ч. связующего, 13÷18 масс. ч. диспергатора, 31÷35 масс. ч. растворителя. Удельный вес данного покрытия составляет 1,1 г/см<sup>3</sup>, коэффициент затухания электромагнитной волны достигает значения 0.98. То есть применение модифицированных углеродных волокон способно решить проблемы, связанные с большим удельным весом покрытия и низкой способностью поглощать электромагнитное излучение.

Активно углеродные волокна и графитовые нанолиты вводят в состав суспензий на основе фенолформальдегидной смолы. Получаемые таким образом композиции имеют улучшенные механические свойства [36], повышенные характеристики теплопроводности и электропроводности [124].

Благодаря низкому значению удельного веса и высокой плотности утряски 0.6÷1.0 г/см<sup>3</sup> графитовый порошок применяется в составе волнопоглощающих материалов. Покрытие [125] на основе диенового синтетического каучука и порошка графита поглощает излучение в различных диапазонах частот вследствие квантового размера частиц наполнителя. Свойства волнопоглощения можно изменять путем регулировки зернистости, концентрации [36] и толщины наполнителя.

Радиационно-стойкое покрытие, состоящее из: дистиллированной воды, хлопьевидного графитового порошка, ацетилена и порошка карбонильного железа, имеет частоту поглощения электромагнитных волн от 1.0 до 20000 МГц, обладает способностью ослаблять мощность

воздействия электромагнитных волн на 2÷20 дБ в зависимости от толщины. Изготавливается в форме экрана для эффективной защиты от повреждений радиоаппаратуры и электрооборудования вследствие электромагнитного излучения [36, 126, 127].

Ввод в состав суспензий графитовых микроструктур придаёт композициям широкий спектр защитных свойств [117-120, 122, 126]. Известно радиопоглощающее защитное покрытие военной автотранспортной техники [128], основой которого является хлоропреновый каучук, а наполнителем тонкодисперсный графитовый порошок [36].

Тонкодисперсный графитовый порошок, полученный механическим методом вводят в одно-спиртовой раствор на основе 5-ти % изопропилового спирта и гидроксида аммония [129], в результате получен термостойкий широкополосный радиопоглощающий внешний материал для защиты техники от электромагнитного излучения.

Подводя итог, стоит сказать, что графитовый порошок является распространенным и перспективным наполнителем композиционных защитных материалов и покрытий.

## 1.7 Основные сведения об углероде и графите

Углерод является неметаллом, атом которого имеет 2 оболочки и 6 электронов:  $1s^2 2s^2 2p^2$ , на внешнем электронном уровне атома углерода имеется 4 свободных электрона для формирования ковалентных химических связей, а оставшиеся 2 неспаренных электрона находятся на отдельных p-орбиталях. Возможность образовывать четыре связи углерод получает при переходе одного электрона из состояния 2s в 2p, т. е. происходит переход атома углерода из нейтрального состояния в возбужденное. Возбужденному состоянию атома углерода соответствует электронная конфигурация  $1s^2 2s^1 2p^3$  (рисунок 1.5).

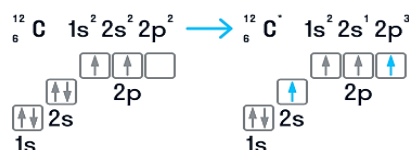


Рисунок 1.5 - Схема перехода атома углерода из нейтрального состояния в возбужденное

Содержание углерода в земной коре всего около 0,15 %. В целом Земля состоит из 730 ppm углерода, с содержанием 2000 ppm в ядре и 120 ppm в мантии и коре, с учётом массы Земли  $5.972 \cdot 10^{24}$  кг, содержание углерода составляет примерно  $4360 \cdot 10^6$  гигатонн углерода.

Углерод непрерывно участвует в природном круговороте из земной коры через биосферу в атмосферу и наоборот.

Природный углерод состоит из двух стабильных изотопов:  $^{12}\text{C}$  (98,892%) и  $^{13}\text{C}$  (1,108%) и одного радиоактивного изотопа  $^{14}\text{C}$  с  $\beta$ -распадом с периодом полураспада 5730 лет,

сосредоточенного в атмосфере и верхней части земной коры под действием космического излучения:  $^{14}\text{N}(\beta) \rightarrow ^{14}\text{C}$ .

Большинство соединений углерода, обладают ярко выраженным характером ковалентных соединений, именно это обуславливает существования огромного количества углеродсодержащих соединений.

На рисунке 1.6 представлена фазовая диаграмма углерода, показывающая метастабильные аллотропные модификации (заштрихованные области).

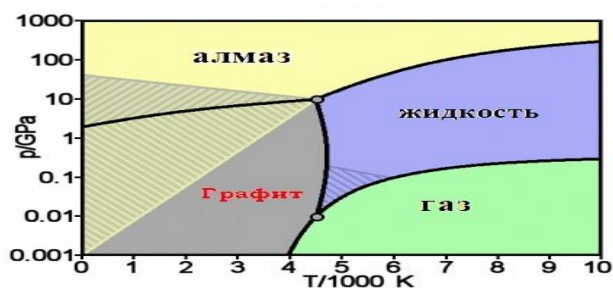


Рисунок 1.6 - Фазовая диаграмма углерода

Уникальность углерода как химического элемента, связана с особенностью образования различных форм – аллотропные модификации, которые делятся на 3 основные группы: кристаллические модификации, аморфный углерод, кластерные формы.

Кристаллические модификации имеют правильную кристаллическую решётку. К этой группе относятся: алмаз, графен, графит, карбин, лонсдейлит, наноалмаз, фуллерены, фуллерит, углеродное волокно, углеродные нановолокна, углеродные нанотрубки [118, 130, 131].

Аморфные формы представляют собой химические соединения с высоким содержанием углерода с небольшим количеством примесями других химических элементов. Основные представители этой группы: активированный уголь, древесный уголь, антрацит, ископаемый уголь, каменноугольный и нефтяной кокс, стеклоуглерод, техуглерод, сажа, углеродная нанопена.

Самыми высокотехнологичными являются соединения углерода в виде кластеров. Кластеры – это особая структура, в которой атомы углерода расположены специальным образом, образуя полую форму, заполненную изнутри атомами других элементов. В данную группу входят: астралены, диуглерод и углеродные наноконусы.

Больше всего углерода в природе находится в виде алмаза и графита (100 %); горючих ископаемых: природный газ (до 99 %), антрацит (94÷97 %), каменный уголь (76÷95 %), нефть (82÷87 %), бурые угли (64÷80 %), горючие сланцы (56-78 %), торф (53÷56 %), битум (80 %); природных карбонатов – известняки и доломиты (97÷99 %).

Графит (в переводе с греч. – «пишу») является стабильной термодинамической аллотропной модификацией углерода, кристаллизующийся в гексагональной сингонии. Кристаллографический класс – гексагонально-пирамидальный [130].

В графите атом углерода имеет ковалентную связь с тремя другими атомами углерода, четвёртый электрон свободно мигрирует в плоскости. Известны 2 формы графита: альфа-графит ( $\alpha$ -графит) с гексагональной структурой и кристаллической решеткой, бета-графит ( $\beta$ -графит) с ромбоэдрической структурой и кристаллической решёткой [131], которые различаются между собой упаковкой слоёв. Расстояние между слоями составляет 0,335 нм. У гексагонального графита (рисунок 1.7, а) половина атомов слоя располагается над и под центрами шестиугольника, у ромбоэдрического каждый четвёртый слой повторяет первый. Ромбоэдрический (трёхслойный) графит располагается в гексагональных осях слоистой структуры: параллельные сетки находятся друг от друга на значительном расстоянии (рисунок 1.7, б). В чистом виде ромбоэдрический графит не наблюдается, так как является метастабильной фазой. Альфа-графит может быть преобразован в бета-форму с помощью механической обработки [132], бета-форма же переходит в альфа-форму при нагревании свыше 1300 °С. Различия связей в решётки в направлении слоистости отображает анизотропию твёрдости, электропроводности, оптических и магнитных свойств.



Рисунок 1.7 - Кристаллическая структура графита: а)  $\alpha$ -графит с гексагональной структурой; б)  $\beta$ -графит с ромбоэдрической структурой

Идеальная кристаллическая структура  $\alpha$ -графита или  $\beta$ -графита предусматривает строго определенную последовательность бесконечно плоских сеток. Дефекты в графитовой сетке можно разделить на две группы: дефекты, относящиеся к нарушениям чередования между сетками, и дефекты связи в сетках. Среди дефектов связи в сетке графита можно выделить 3 вида: краевые, дырочные и клещевидные дефекты [133].

Краевые дефекты возникают, когда ковалентная связь двух атомов углерода (С-С) в сетке графита длиной 0.142 нм не может образовываться, и атом углерода насыщает свои электронные валентные связи за счет инородных атомов или групп (-ОН, =О, -Н) [133]. «Дырочные» и «клещевидные» дефекты возникают при разрушении связей между атомами, которые приводят

к образованию разрывов и пустот в гексагональной сетке атомов. Кроме того, в частицах графита могут находиться дефекты изомерных связей (в графитовых сетках гибридизация углерода не  $sp^2$ , а  $sp^3$ ) и различные химические дефекты, а именно включения инородных атомов в углеродную сетку (например, S, N, O, B, P и т. д.), плоскости двойникования, а также при высоких температурах появляются термические дефекты [133].

По результатам информационного анализа литературы выявлены основные свойства графита [118-139]:

- высокая электрическая проводимость, вследствие анизотропии графита (зависит от направления внутри тела графита: высокое значение электропроводности в направлении, параллельном базисной плоскости и незначительное в перпендикулярном направлении);
- обладает высокой плотностью  $2,08 \div 2,23$  г/см<sup>3</sup>;
- расслаивается (распадается) на отдельные частицы при трении;
- теплопроводность имеет анизотропную характеристику и составляет от 100 до 355 Вт×м<sup>-1</sup>×К<sup>-1</sup> [131, 137], в зависимости от направления относительно базисных плоскостей, марки графита и температуры;
- имеет металлический блеск и палитру цветов от железно-чёрного до стально-серого;
- является кислотостойким, обладает химической стойкостью;
- является не плавким материалом, устойчивым к нагреванию в отсутствие воздуха;
- обладает низким значением твёрдости,  $1 \div 2$  по шкале Мооса;
- температура плавления составляет  $3845 \div 3890$  °С, при этом температура кипения –  $4200$  °С [132, 137, 138]. Стоит отметить, что при воздействии высоким значением температуры активно реагирует с кислородом сгорая до углекислого газа [139];
- является диамагнетиком, магнитная восприимчивость  $\chi = -85 \times 10^{-6}$ ;
- коэффициент теплового расширения анизотропен, зависит от температуры: при температуре до  $427$  °С коэффициент теплового расширения отрицателен и графит сжимается при нагревании, с увеличением температуры свыше  $427$  °С коэффициент теплового расширения становится положительным в направлении перпендикулярном базисным плоскостям;
- образует молекулярные соединения включения с солями и щелочными металлами.

### **1.8 Виды графита и способы его получения**

В современной промышленности изготавливаются два вида графита: натуральный (природный) и искусственно синтезированный (искусственный). Их производство значительно отличается по технологии и ресурсам производства.

### 1.8.1 Природный графит

Графит это широко распространённый минерал, образующийся местами крупного скопления. Он встречается в виде отдельных чешуек, пластинок или скоплений, различных по величине и содержанию. Залежи графита появляются при высоких температурах, а именно при кристаллизации магмы, при процессах метаморфизма углей, при образовании жильных месторождений, а также сырьём являются останки растительности древних эпох.

Образование крупных скоплений графита в магматических породах связано с ассимиляцией известняков, углистых и реже битуминозных пород магмой. Графит в таких месторождениях образует жилообразные тела, сферолиты, штоки, гнезда среди сиенитов в близи от известняков. Также известны случаи образования графита в базальтах рядом с залежами самородного железа, в порфирах, габбро и порфиритах, в фельзитах слагающих дайку, среди диорит-порфирита и серпентинита, также залежи графита найдены в пегматитовых жилах. Отмечается наличие залежей графита в кварцевых жилах с вольфрамитом, в золотоносных кварцевых жилах, в свинцово-цинковых месторождениях гидротермального типа. В промышленных скарновых месторождениях графит найден в ассоциации с везувианом, гранатом, скаполитом, волластонитом, кальцитом, диопсидом, апатитом, тремолитом.

Природный графит обширно сформирован в метаморфических породах, сланцах и гнейсах, в виде отдельно расположенных скоплений, чешуек, пластовых и линзовидных залежей. Формируется в результате глубокой метаморфизации древних осадочных кристаллических пород, состоявших из большего количества карбонатных отложений или органических остатков.

Появление месторождений скрытокристаллического графита связано с метаморфизацией каменных углей. В таких месторождениях образуются пласты, прослойки и пластовые залежи. Как правило, крупные залежи природного графита содержат примеси кальцита, магнетита, пирита, рутила и апатита. Отмечается также [140], что во многих залежах каменного угля, выявлен тонкодисперсный природный графит, с помощью рентгеновского анализа.

Вследствие ископаемого происхождения природный графит по химическому составу не отличается чистотой: в нём присутствует зола (до 25%), состоящая из различных неорганических оксидов ( $\text{CaO}$ ,  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{CuO}$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{MgO}$ ,  $\text{FeO}$ ,  $\text{P}_2\text{O}_5$  и др.), газы (до 2%), и битумы. С помощью спектрального анализа также в природном графите обнаружены примеси элементов: Ni, Fe, Ca, Mg, Mn, V, Cu, Al и др. Натуральный графит встречается в природе в 3 основных видах: чешуйчатом (в виде отдельно расположенных чешуек); кристаллическом или листовом; скрытокристаллическом (аморфный графит).

Природный графит добывают двумя способами: открытым (разработка карьеров) и подземная добыча. Открытые методы добычи применяют при нахождении залежей графита близко к поверхности земли, с помощью бурения и взрывных работ. Подземная добыча

осуществляется при нахождении крупных залежей на большой глубине и предполагает шахтную добычу, либо добычу дрейфа в горных районах.

После высвобождения из недр массивных крупногабаритных графитовых кусков они дробятся, измельчаются на специальных дробилках, очищаются и промываются для получения готового продукта. Но в случаях, когда содержание углерода в графитовой породе менее 40%, в технологию производства включают процесс обогащения руд. А именно рудоразборка или флотация. Рудоразборка применяется при производстве графита из скрытокристаллических руд (флотация не возможна, так как такие руды являются тонко вкрапленными) и заключается в процессе разламывания крупных пород графита, а затем отбора кусков графита и отдельно примесей из полученной разломанной массы.

Для обогащения кристаллических и чешуйчатых графитов используют методы флотации: пенной или масляной. Суть метода флотации заключается в пропускании через смесь графитовой породы и воды, либо мелких пузырьков воздуха, либо масло, в результате этого взаимодействия на поверхность всплывают плёнки с примесями (при масляной в виде масляных пятен с вкраплениями, в случае пенной в виде смеси пены и примесей), а обогащенная порода осаждается на дне.

В соответствии с ГОСТ 17022-81 [139] марки графита определяются исходя из назначения. Из природного графита изготавливают графит следующих марок:

- ГЭ (1÷4) графит элементный используется для производства первичных химических источников тока;
- ГТ (1÷3) графит тигельный применяется для изготовления огнеупорных керамических изделий;
- ГЛ (1÷3) графит литейный используется для припыла рабочих поверхностей форм и стержней при получении отливок сложной конфигурации;
- ГС (1÷4) графит смазочный находит применения в изготовлении различных смазок, смазочных покрытиях, а также для коллоидно-графитовых препаратов;
- ГСМ-1, ГСМ-2 графит специальный малозольный применяется для производства изделий специального назначения;
- ГАК (1÷3) графит аккумуляторный (для аккумуляторных изделий специального назначения);
- ГК (1÷3) графит карандашный – для изготовления карандашных грифелей;
- ЭУЗ (М, I, II), ЭУТ (I÷III) графит электроугольный, применяемый при производстве электроугольных изделий;
- ГЛС (1÷4) графит литейный используется при изготовлении противопригарных покрытий отливок.

### 1.8.2 Искусственно синтезированный графит

Природный графит не обладает высокими качественными характеристиками так как содержит большой процент примесей, порист, почти изотропен, именно поэтому его применение ограничено. В современной промышленности применяется искусственно синтезированный графит, так как он обладает более совершенной кристаллической решеткой, высокой анизотропией свойств.

Искусственный графит классифицируют по типу производства [140]:

- коксовый (производится из нефтяного кокса);
- доменный (в качестве сырья используются отходов доменного производства);
- реторный (получают при добыче из угля светильного газа);
- Ачесоновский (производят в печах электрического типа в процессе перекристаллизации антрацита);
- пиролитический (осаждение графита из газовой фазы);
- карбидный (образуется при термическом разложении карбидов).

Методика производства пиролитического графита или пирографита основана на пиролизе газообразных углеводородов с осаждением образовавшихся соединений углерода из газовой фазы на подложку из технического графита или керамики. Сырьём для производства пирографита является углеродсодержащие газы (чаще всего метан или бутан), который способен диссоциировать при температуре  $900\div 1000$  °С. Термический процесс осуществляется в индукционных или в вакуумных печах под давлением 50 МПа. Далее, пирографит отделяется от подложки, из полученного продукта изготавливаются изделия, либо он остаётся на подложке в качестве покрытия. Пирографит обладает малой пористостью, высокой плотностью, но полученные на его основе изделия невозможно эксплуатировать при температурах выше, чем температура его получения (до 1000 °С).

Технологический процесс производства искусственного графита (доменный, коксовый, карбидный, реторный) включает в себя технологические операции подготовки наполнителя и связующего из сырьевых материалов, смешивание композиции, формование заготовок, их обжиг и графитацию [140, 142]. Исходное сырьё для производства графита: металлургический или нефтяной кокс (наполнитель), пек (связующее) или антрацит. После полученная композиция в результате карбонизации при обжиге связывается в единое монолитное твёрдое тело, которое подвергается графитации (кристаллизации) при температуре до 3000 °С.

Принципиальная схема производства искусственного графита показывает (см. рисунок 1.8), что схема может быть более простой или сложной в зависимости от сырья, т. к. в зависимости от степени графитируемости наполнителя возможно исключение отдельных операций, либо ввод дополнительных.



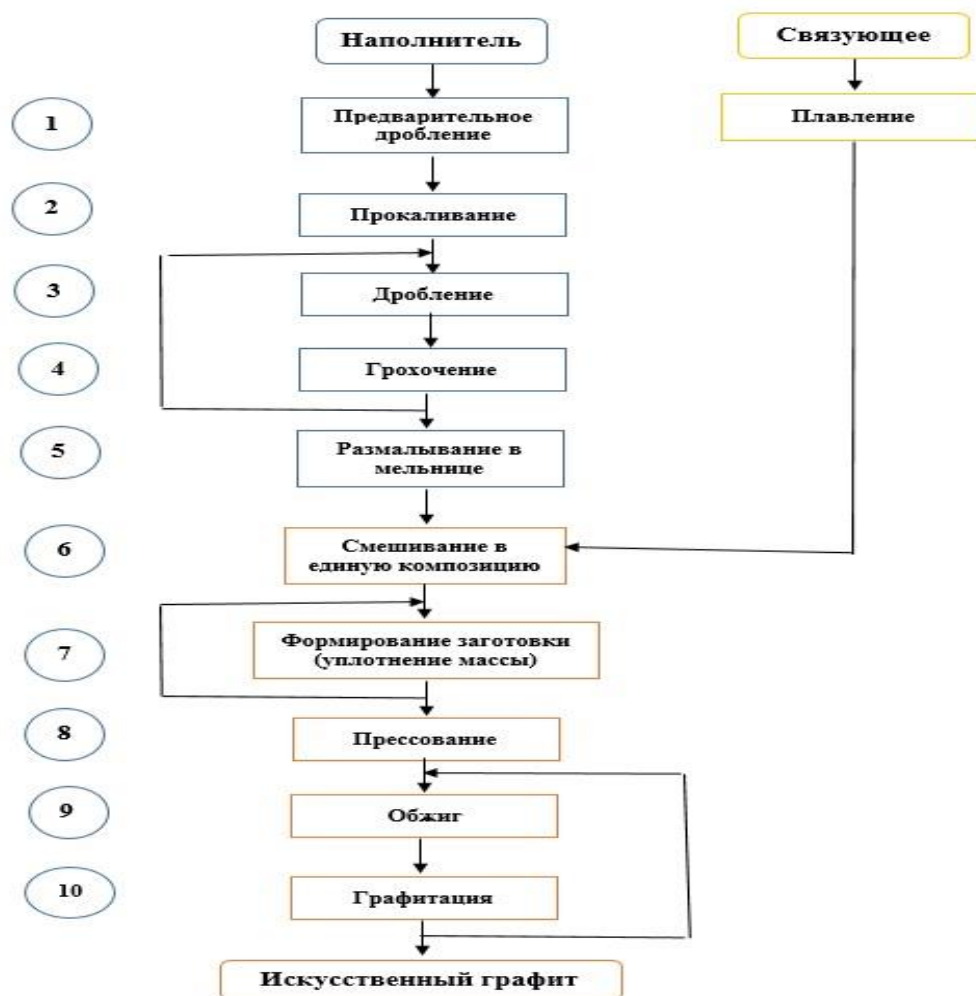


Рисунок 1.8 - Принципиальная схема производства искусственного графита: 2, 9, 10 – термические стадии; 1, 3, 4, 5, 6, 7, 8 – механические стадии

Самым распространённым способом производства искусственного графита является Ачесоновский метод, согласно которому кокс или антрацит измельчается в специальной дробилке до 5 мм, а затем смешивается с пеком в необходимых соотношениях, после следует изостатическое прессование при давлении до 250 МПа. После прессования полученную композицию подвергают обжигу в интервале температур 800÷1200 °С и графитации при нагреве до 2600÷3000 °С. При производстве графита повышенной плотности этапы пропитки, обжига и графитации повторяют от двух до пяти раз.

Искусственный графит имеет обширную сферу применения в современном машиностроении и других отраслях промышленности, и характеризуется по назначению группируясь по различным маркам:

- ГМЗ (А), 2÷3ОПГ, ППГ (-0) графит крупно и среднезернистый используется в производстве нагревателей, экранов, тиглей. Назначение данных марок графита связано с высокими свойствами химической, термической и коррозионной стойкости;

- АРВУ, МГ (1, 2) графит мелкозернистый применяемый для изготовления форм в литейном производстве и производстве огнеупорных изделий, тиглей и ртутных выпрямителей;
- И (1÷3) графит изостатический применяется для изготовления лопаток в вакуумных насосах и атомной промышленности;
- АГ-1500 (600, Б83, СО-5) графит антифрикционный применяется для изготовления подшипников скольжения и уплотнительной арматуры;
- МПГ (6÷8) графит высокопрочный используется в качестве электродов при электроэрозионной обработке;
- ПРОГ-2400, ПГ-50 конструкционный пористый графит, используемый в качестве сырья для изготовления композитных материалов, вследствие пористой структуры позволяет вводить в состав различные добавки при высокой температуре;
- ВПП, ВПГ плотный графит улучшенной структуры, применяемый для изготовления изделий с повышенными прочностными требованиями;
- МНГ графит крупнозернистый обожжённый (МНГ-О-фф) и графитированный (МНГ-фф) применяется при производстве изделий, эксплуатируемых в условиях повышенных температур, многокомпонентного и кварцевого стекла, графитовой плитки, сталелитейных тиглей.

### 1.9 Графитовый порошок

Графитовый порошок – это сыпучий материал, состоящий из частиц графита тёмно-серого цвета с металлическим блеском, образовавшихся в результате измельчения твёрдого сырья либо выделением твёрдой фазы из растворов или газовой фазы. Графитовый порошок представляет собой мелкую форму углерода, которая встречается в природе и обладает способностью проводить электричество и тепло [143]. Массовая доля примесей в графитовом порошке должна соответствовать нормам, указанным в таблице 1.1 [144].

Таблица 1.1 - Нормы примесей в составе графитового порошка

Наименование примеси	Al	B	Fe	Si	Mg	Mn	Cu	Ti
Массовая доля, % не более	$1 \cdot 10^{-5}$	$1 \cdot 10^{-5}$	$1 \cdot 10^{-5}$	$3 \cdot 10^{-5}$	$1 \cdot 10^{-5}$	$5 \cdot 10^{-6}$	$5 \cdot 10^{-6}$	$1 \cdot 10^{-5}$

Исходя из патентно-информационного анализа сведений о средних размерах частиц графитового порошка [139, 145], можно сделать вывод о том, что графитовый порошок классифицируется на 5 основных групп, как показано в таблице 1.2.

Таблица 1.2 - Классификация графитового порошка по размеру частиц

№ п.п.	Класс графитового порошка	Средний размер частиц, мкм
1	Крупнодисперсный	500-3000
2	Среднедисперсный	150-500
3	Мелкодисперсный	30-150
4	Тонкодисперсный	1-30
5	Нано порошок	0.01-1

Уникальность свойств графита определяет широкое применение графитового порошка в современной промышленности, а именно:

- используется как наполнитель или тиксотропная добавка в замазки и растворы строительного назначения;
- в смеси с натуральной основой масляных красок применяется для смазывания фитильных основ газогорелочных устройств, смесью пропитывают паронитовые прокладки и набивку сальников в автотранспортной технике;
- входит в состав различных консистентных масел и суспензий на масляной или водной основе (коллоидно-графитные препараты) применяемые в качестве смазок и мастик для механизмов движения, для притирки металлических деталей, смазки рессор, форм, автомобильных узлов, а также используется при вытягивании нитей тугоплавких металлов (вольфрама, молибдена);
- с помощью метода горячего прессования графитового порошка с фенолформальдегидным олигомером получают антифрикционные материалы (Антегмит), которые незаменимы для изделий, работающих в агрессивных средах так как они устойчивы к соляной, лимонной, азотной, винной, плавиковой и другим кислотам, растворам солей;
- при производстве различных красок, в качестве красящего пигмента и придания раствору, антикоррозионных свойств;
- при изготовлении контактов различных электроприборов и радиоаппаратуры, вследствие электропроводных свойств графита;
- при изготовлении различных аккумуляторов, батареек, и зарядных устройств;
- является основой огнеупорного кирпича, огнеупорных керамических изделий, форм, стержней, литников и других элементов литейных систем в литейно-кузнечном производстве;
- является ингибирующей и красящей добавкой при производстве изделий из пластика и пластмасс [142];
- используется в изготовлении пигментов, анодов дуговых ламп, электронно-лучевых трубок, замедлителя в ядерных установках [146];
- используется в качестве абсорбирующего материала при очистке промышленных стоков, отработанных вод, в солнечных батареях и топливных элементах;

- применяются в качестве добавки при производстве катализаторов, химических и минеральных удобрений, в составе теплоизоляционных материалов в металлургическом производстве;
- как сырьевой материал для гибкой графитовой бумаги, огнетушащих и пожарных материалов.

Также графитовый порошок широко используется в качестве наполнителя функциональных материалов и покрытий в изделиях различных отраслей промышленности.

Долгое время основным методом получения графитового порошка было механическое измельчение массивных кусков графитового сырья, но в настоящее время с развитием техники появляются новые технические решения представляющие огромный интерес. С целью систематизации информации ниже приведён анализ современных методов получения графитового порошка различных марок, размеров и свойств.

### 1.10 Механические способы получения графитового порошка

Основные теоретические результаты исследований механических способов производства тонкодисперсного графитового порошка получены в работах учёных-экспериментаторов Самойлова В. М., Стрелецкого А. Н., Остронова Б. Г., Тимощука Е. В., Самодуровой М. Н., Баркова Л. А., Костикова В. И.

Известно, что при сверхтонком измельчении натуральных и искусственно синтезированных графитов удельная поверхность частиц порошка увеличивается в десятки-сотни раз, поэтому методы механического измельчения может быть использован для получения новых видов конструкционных искусственных графитов с размерами частиц менее 0.001 мм [140].

Подготовка к механическому измельчению заключается в том, что исходные массивные куски графита предварительно измельчаются на молотковой дробилке до размера частиц менее 1–3 мм, а затем подвергаются тонкому механическому измельчению. Тонкое измельчение проводится на аппаратах, реализующих различные способы механического воздействия на измельчаемый материал: шаровая вибромельница – аппарат ударно-истирающего принципа действия; противоточная струйная мельница – ударного принципа действия; роликовый виброистиратель – истирающе-раздавливающего принципа действия [148].

Степень механического воздействия процесса измельчения характеризуется величиной количества затраченной механической энергии, которая определяется по соотношению:

$$e = E_I \times t, \quad (1.1)$$

где  $E_I$  – энергонапряжённость (энергонагруженность) механического устройства,  $Bm/z$ ;  
 $t$  – продолжительность механического измельчения,  $c$ .

Основные параметры механических устройств измельчения тонкодисперсного графитового порошка определены по [149] и представлены в таблице 1.3.

Таблица 1.3 - Основные параметры механических устройств измельчения

Тип измельчителя	Энергонапряжённость, $Bm \times z^{-1}$	Целевая фракция, $мкм$	Производительность, $кг \times ч^{-1}$
Вибромельница	6	50	1,5
Струйная мельница	8	20	1
Виброистиратель	12	5	0,3

В работе [150] отмечается, что форма и размер частиц графитового порошка определяет важнейшую особенность углеродных материалов – анизотропию физических свойств. Распределение по размерам частиц, полученных механическим измельчением, описываются интегральной функцией распределения частиц по размерам формулой Розина-Рамллера [151]:

$$D(\psi) = 100 \cdot \left(1 - \exp(-b\psi^a)\right), \quad (1.2)$$

где  $\psi$  – размер отдельной частицы,  $мкм$ ;

$b$  и  $a$  – постоянные уравнения, определяемые экспериментально по работам [151].

В таблице 1.4 приведены основные характеристики функций распределения полученных тонкодисперсных графитовых порошков, произведённых из искусственно синтезированного графита высокопрочного [150].

Таблица 1.4 - Характеристика функций распределения полученных тонкодисперсных графитовых порошков

Тип измельчителя	$\Psi_{\min}, мкм$	$\Psi_{\text{ср}}, мкм$	$\Psi_{\max}, мкм$	$a$	$b$
Вибромельница	0,30-0,40	14,5	120	1,006	0,042
Струйная мельница	0,20-0,30	7,4	78	1,339	0,045
Виброистиратель	0,01-0,05	1,4	6,3	1,317	0,483

Из результатов, представленных в таблице 1.4, можно сделать вывод о том, что при тонком измельчении графитового порошка интегральные функции распределения соответствуют интегральной функции распределения частиц по размерам уравнениям Розина-Рамллера с близкими значениями коэффициентов  $a$  и  $b$ . Средние и экстремальные размеры частиц с одинаковыми условиями измельчения для разных измельчителей сильно различаются. Причем значения для вибромельницы и струйной мельницы различны не более чем в 2 раза. С помощью виброистирателя возможно получение частиц графитового порошка с наименьшими размерами, но при этом высокими энергозатратами и низкой производительностью.

Более детальное описание механических способов получения тонкодисперсного графитового порошка представлено ниже.

### 1.10.1 Измельчение устройством ударно-истирающего принципа действия

В процессе поиска оптимального способа механического измельчения углеродных материалов были разработаны различные устройства и способы помола. Особое место среди них занимают устройства ударно-истирающего принципа действия, а именно вибрационные мельницы. На рисунке 1.9 представлена принципиальная схема устройства вибрационной мельницы, предназначенной для измельчения графита [152].

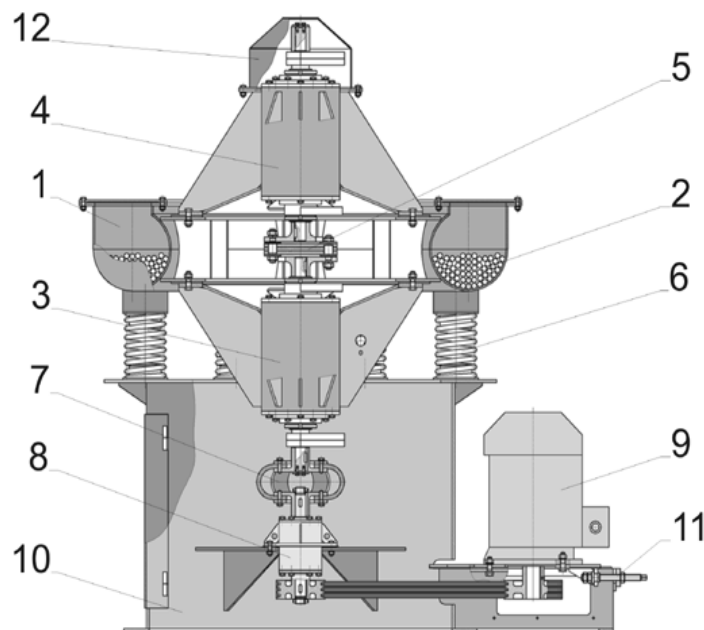


Рисунок 1.9 - Принципиальная схема устройства вибрационной мельницы

1 – рабочая камера мельницы (помольная камера); 2 – мелющие тела (металлические шары, цельпесы); 3 – нижний вибровозбудитель; 4- верхний вибровозбудитель; 5 – соединительная муфта; 6 – амортизаторы (пружины, виброизоляторы); 7- лепестковая муфта; 8 – блок подшипников; 9 – электродвигатель; 10 – опорная рама; 11 – натяжное устройство; 12 – защитное устройство (кожух)

Вибрационная мельница состоит из рабочей камеры цилиндрической формы (или тороидальной формы) на 80 % заполненной мелющими телами, изготовленными из стали или металлокерамики - цельпесы. Мелющие тела могут быть различной формы: шары, цилиндры, конусы.

Основными узлами вибрационной мельницы являются вибровозбудители инерционного типа, предназначенные для создания вынужденных колебаний рабочей камеры. Оси вибровозбудителей лежат в одной вертикальной плоскости и совпадают с центральной осью

рабочей камеры. Возмущающая сила создаётся за счёт вращения неуравновешенных масс – дисбалансов, расположенных на концах валов вибровозбудителей. Дисбалансы вибровозбудителей представляют собой статически неуравновешенный ротор, основной характеристикой которого является статический момент массы. Главное достоинство использования вибровозбудители инерционного типа – возможность получения больших возмущающих сил и разных законов изменения возмущающей силы, при этом малые размеры и масса привода.

Вибровозбудители приводятся в движение с помощью вращения вала электродвигателя, посредством клиноременной передачи через блок подшипников, и далее через лепестковую муфту, соединённую с валом нижнего вибровозбудителя, который имеет сопряжение с верхним вибровозбудителем через соединительную муфту. На опорной раме располагается все функциональные узлы вибромельницы, необходимые для осуществления процесса измельчения. Для предотвращения поломки и механического повреждения устройства в состав устройства включены защитный кожух, натяжное устройство и амортизаторы рабочей камеры.

Принцип работы вибромельницы основан на возможности осуществления сложных пространственных колебаний рабочей камеры вследствие возмущающей силы вибровозбудителей. Частота вращения вала вибровозбудителей составляет от 1000 до 3000 об/мин, амплитуда колебаний корпуса – 2 – 4 мм. Размольные тела совершают сложные движения, вследствие вынужденных частых импульсов от стенок корпуса, а в результате трения о стенки они получают импульсы вызывающие вращения вокруг своей оси. Тем самым на частицы измельчаемого графитового материала действуют сразу 3 вида усилий переменной величины: сжимающие, ударные и срезающие. Большое количество мелких размольных тел в единице объёма корпуса и высокая частота колебаний обеспечивают непрерывный процесс измельчения материала. Высокая частота вынужденных колебаний, способствует исключению или минимизации релаксации материала (процесс самозатягивание трещин частиц материала под действием сил межатомного сцепления), а, следовательно, ведёт к увеличению скорости процесса измельчения.

Авторы [153] объясняют высокую эффективность вибромельницы в тонком измельчении материала из-за возникновения в процессе работы явления самоистирания, то есть присутствует дополнительный истирающий эффект между частицами самого измельчаемого материала.

Основные преимущества измельчения графитового порошка устройством ударно-истирающего принципа действия (вибромельница):

- возможность особо тонкого измельчения частиц до 0,3 мкм;
- возможность регулировки размера измельчения частиц, благодаря изменению крутящего момента корпуса вибромельницы;
- дополнительная возможность (помимо сухого) измельчения частиц с помощью водных суспензий: процессы измельчения и гидратации взаимно усиливают друг друга [153];

- многочисленное ударное воздействие на измельчаемый материал устраняет явление агрегации тонкодисперсных частиц в конгломераты [154].

Помимо положительных аспектов использования вибромельницы в качестве измельчительного устройства присутствуют и явные недостатки, а именно:

- максимальный размер исходного материала не должен превышать 2 мм, для более крупных кусков необходимо использовать дробилки;

- влажность углеродного материала не должна превышать 2 %, в случае большей влажности необходима дополнительная термическая сушка, либо проведение измельчения в водной среде [150];

- исследования полученного порошка показали большого числа частиц округлой и сферической формы, из-за явления самоистирания;

- разность размеров одновременно измельчённых частиц от 1 до 120 мкм, при этом размер наибольшей группы получаемых частиц около 50-60 мкм [150-154].

### 1.10.2 Измельчение устройством ударного принципа действия

Среди устройств ударного принципа действия для измельчения тонкодисперсного графитового порошка чаще всего применяются струйные мельницы. Струйное измельчение является перспективным способом получения тонкодисперсных углеродных материалов, так как благодаря такому способу помола обеспечивается высокое по химическому составу и чистоте качество готового наполнителя.

Струйные мельницы (микронизаторы) используют кинетическую энергию сжатого воздуха для создания движения и измельчения частиц. Измельчение происходит в малом объёме рабочей камеры с высокой концентрацией энергии, именно это является преимуществом для механической активации материала. На рисунке 1.10 представлен внешний вид современной струйной мельницы и схематичное представление принципа работы.

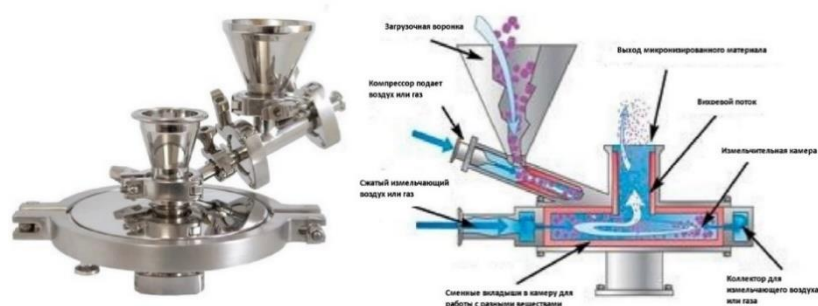


Рисунок 1.10 - Струйная мельница: внешний вид и принцип работы

Механическое деление материала происходит в рабочем органе устройства — измельчительной камере, в которую подаётся сырьё для обработки тангенциально (по



касательной) через форсунку при помощи технологического газа (воздух или азот) под давлением с высокой скоростью – в среднем около  $50 \text{ м} \times \text{с}^{-1}$ . Внутри измельчительной камеры происходит ускорение частиц до  $300 \text{ м} \times \text{с}^{-1}$  [148]. По периметру мельницы расположен коллектор для измельчающего воздуха, во внутренней части корпуса которого расположен ряд специальных сопел, предназначенные для создания рабочего движения воздуха по спирали. Измельчительный эффект возникает при столкновении медленно двигающихся поступающих частиц с ускоренными в спиральном потоке частицами. Сверхзвуковые измельчающие струи входят в псевдооживленный слой измельчаемого вещества. Дополнительное измельчение происходит при трении частиц друг о друга либо о стенки измельчительной камеры. Центробежные силы удерживают крупные частицы на периферии измельчительной камеры, а мелкие частицы выходят с рабочим газом из центра и попадают на специальный рукавный фильтр где частицы необходимого размера попадают в бункер готового измельчённого порошка, а крупные возвращаются на повторное измельчение, что значительно повышает измельчительный эффект [155].

В работах [148, 155] настройка микронизатора на размер получаемых частиц контролируется регулировкой двух основных параметров: скоростью подачи и давления. Степень измельчения материала, определяется скоростью подачи сырья: чем больше скорость подачи сырья в измельчительную камеру, тем меньше эффект измельчения, так как частицы должны иметь необходимое пространство для достижения надлежащей скорости до момента столкновения. Удельные затраты энергии измельчения зависят от расходной концентрации материала, которая определяется по отношению:

$$\zeta = \frac{P_M}{Q_G}, \quad (1.3)$$

где  $\zeta$  – расходная концентрация материала,  $\text{кг}/\text{кг}$ ;

$P_M$  – производительность по материалу,  $\text{кг}/\text{с}$ ;

$Q_G$  – массовый расход газа,  $\text{кг}/\text{с}$ .

Изменение скорости измельчения и концентрации расхода материала возможно за счёт изменения давления. То есть с повышением давления увеличивается эффект измельчения.

Основные преимущества измельчения графитового порошка струйной мельницей:

- высокая степень чистоты порошка, вследствие измельчения за счёт соударений частиц между собой (в содержании готового продукта нет частиц износа мелющих тел);
- большая степень сухого измельчения [148];
- размеры частиц графитового порошка могут регулироваться в широком диапазоне;
- возможность особо тонкого измельчения частиц до  $0,2 \text{ мкм}$ ;
- возможность регулировки размера измельчения частиц, благодаря скорости подачи сырья и давления в камере измельчения;

- конструкция устройства имеет малые габариты и имеет возможность возвращения потоков твёрдой и газовой фаз в измельчительную камеру, что уменьшает энергоёмкость процесса измельчения.

В работах [148, 150, 155, 156] отмечаются основные недостатки механического измельчения углеродных материалов с помощью струйных мельниц:

- максимальный размер исходного материала не должен превышать 3 мм;
- разность размеров одновременно измельчённых частиц от 0,5 до 80 мкм, при этом размер наибольшей группы получаемых частиц около 18-23 мкм [150, 155, 156];
- необходимость использования систем фильтровального оборудования, для разделения частиц малых размеров;
- результаты анализа формы полученного порошка показали большое количество частиц пластинчатой формы со сколами на поверхности, из-за частого столкновения частиц друг с другом;
- в результате ударного воздействия происходит образование деформированных частиц графита с загнутыми гранями базисной плоскости [150, 156].

### 1.10.3 Измельчение устройством истирающе-раздавливающего принципа действия

Вибрационные истиратели предназначены для измельчения твёрдых сырьевых материалов до тонкодисперсных размеров в периодическом режиме сухим способом. Измельчение материала происходит за счет эффекта «истиранья», то есть одновременной сжатия и сдвига частиц порошка между измельчающими органами и стенками чаши. Размер частиц измельченного материала зависит от времени работы устройства, исходного размера сырьевого материала, физических свойств материала и объёма загрузки чаши. На рисунке 1.11 представлен внешний вид и схема устройства вибрационного истирателя.

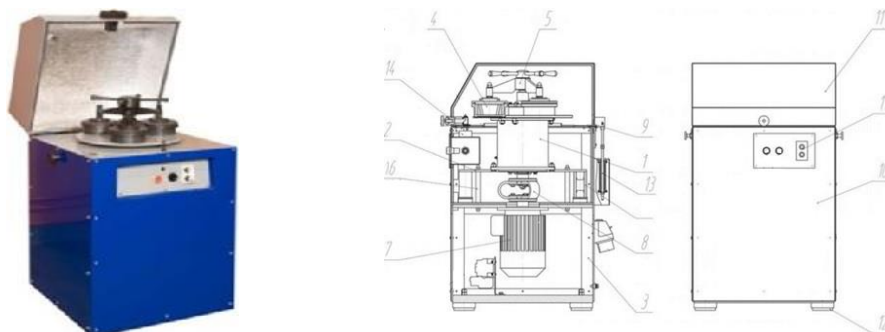


Рисунок 1.11 - Принципиальная схема устройства вибрационного истирателя

- 1 – Вибратор; 2 – Платформа; 3 – Корпус; 4 – Чаша; 5 – Прижим; 6 – Амортизатор; 7 – Двигатель; 8 – Муфта; 9 – Петля; 10 – Лист; 11 – Крышка; 12 – Ножки; 13 – Тяга; 14 – Защёлка; 15 – Вилка подключения; 16 – Штыри крепления; 17 – Система управления

Основным рабочим органом виброистирателя является чаша. Чаши бывают кольцевые (дисковые) и роликовые [157]. Для измельчения углеродных материалов используют кольцевую чашу (рисунок 1.12) состоящую из корпуса, крышки и двух размольных тел – колец. Размольные тела изготавливают из высокопрочных материалов: инструментальной стали, карбида вольфрама (WC) или диоксида циркония ( $ZrO_2$ ).



Рисунок 1.12 - Кольцевая чаша виброистирателя

Принцип работы виброистирателя основан на совершении круговых колебательных движений вибратором, вследствие чего находящиеся в чаше размольные тела под действием центробежных сил приобретают скорость и ускорение и измельчают материал ударом и трением. Измельчение материала происходит в пространстве между кольцами, а также между корпусом чаши и большим кольцом, то есть благодаря форме мелющих тел обеспечивается циркуляция материала внутри всей площади чаши. По мере снижения размера получаемых частиц производительность измельчения падает, именно поэтому всю партию измельчаемого материала не истирают до конечного размера. Для повышения производительности измельчения после каждой операции истирания партию материала уменьшают, руководствуясь принципом Ричардса-Чечотта:

$$M_{in} = k \cdot d_p^2 \quad (1.4)$$

где  $M_{in}$  – масса первоначальной партии сырьевого материала;

$k$  – коэффициент пропорциональности в зависимости от этапа измельчения,  $0.1 \div 0.9$ ;

$d_p$  – диаметр куска материала максимально размера.

На основании литературных источников по тематике [148, 150, 157] можно определить главные преимущества метода виброистирания для приготовления тонкодисперсных графитовых порошков:

- высокая чистота получаемого порошка (без примесей металла), особенно при использовании чаш из оксида циркония;
- малые габариты и вес устройства;
- возможность особо тонкого измельчения частиц до 0.01 мкм, при этом размер целевой фракции равен 5 мкм.

На рисунке 1.13 представлены результаты измельчения графитового порошка с помощью виброистирателя, полученные из [157]. Исходные данные: материал - графит марки МНГ, размер кусков сырья от 1 до 5 мм, время измельчения 15 минут.

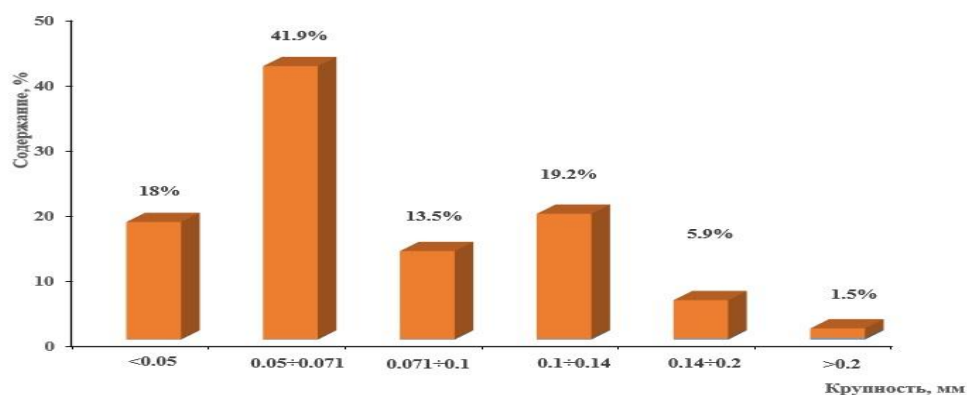


Рисунок 1.13 - Распределение размеров полученных частиц графитового порошка

Наибольшая фракция полученных частиц имеет размер в диапазоне 0.05÷0.071 мм, более 98 % измельченных частиц меньше 0.2 мм, что говорит о высокой степени измельчения, но при этом свидетельствует о не равномерном распределении размера полученных частиц графита. Также к недостаткам виброистирания необходимо отнести:

- максимальный размер кусков исходного сырья не должен превышать 5 мм;
- низкая производительность и высокая энергонапряжённость процесса измельчения;
- по результатам анализа формы полученных частиц графита можно сделать вывод о большом числе частиц со сколами и трещинами на поверхности и разнородной формы: игольчатой, угловатой, пластинчатой, стержневой - это связано с одновременной деформацией сжатия (ударная нагрузка) и сдвига (трения частиц).

#### 1.10.4 Механическое измельчение режущим инструментом

Производство графитовых порошков обработкой резанием на практике применяется редко. При выполнении литературного обзора выявлено несколько работ [158-160], в которых графитовый порошок был получен обработкой резанием, например, из стержня нагревательного элемента путем протачивания на токарном станке [159], с целью применения в качестве функциональной добавки композиционного слоя радиационного экрана бортовой аппаратуры космического аппарата. Данный механический способ был выбран ввиду отсутствия материала заготовки подходящего размера для размолла в мельницах.

Из-за хрупкости материала обработка графита резанием отличается от условий обработки металлов и сплавов. Под действием силы резания графит дробится и образуются микрочастицы в виде гранул, порошка и пыли [158]. Размер получаемых микрочастиц определяется двумя

параметрами резания: подачи режущего инструмента и глубины резания. При увеличении подачи шероховатость обрабатываемой поверхности увеличивается, количество дефектов поверхности возрастает, и от поверхности начинают отделяться крупные куски графитового материала (до 5-8 мм) [158-160]. Оптимальным вариантом для получения микрочастиц высокопрочного графита при обработке резанием является подача, не превышающая  $0.18 \div 0.24$  мм/об.

Углеродные материалы плохо сопротивляются силе, действующей перпендикулярно оси вращения, поэтому при возрастании величины срезаемого слоя увеличивается размер срезаемых частиц.

Основные недостатки получения графитового порошка обработкой резанием графитовых заготовок: из-за хрупкости материала обработка сопровождается налипанием на режущую кромку инструмента обрабатываемого материала, выкрашиванием и грубым выламыванием частиц, вследствие чего получаемые частицы имеют разный размер, форму и большое число механических дефектов.

#### **1.10.5 Недостатки графитового порошка, полученного механическими способами**

В работе [150] выявлено что форма частиц углеродного наполнителя определяет важнейшую особенность графитовых – анизотропию физических свойств. Главными недостатками графитового порошка, полученного измельчением механическими способами и устройствами является структурные дефекты кристаллической решётки полученных частиц – микропоры, трещины и увеличенное межслоевое расстояние [147-160]. На рисунке 1.14 представлены снимки микроструктур частиц тонкодисперсного графитового порошка, полученного механическим измельчением. На снимке видны дефекты, полученные в результате измельчения – неоднородная форма частицы и микротрещины на поверхности. Частицы имеют различную форму от пластин и дисков до искаженных и деформированных сфер [148-152, 154, 157-160].

Важной проблемой при производстве многофункциональных композиционных защитных материалов и покрытий является разнородность частиц основного компонента. Роль формы и размера наполнителей для распределения и седиментации в полимерном композите очень значима для получения покрытий с заданными качественными и функциональными характеристиками. Равномерное распределение частиц наполнителя в полимерном композите определяется их склонностью к агломерации и седиментации [38].

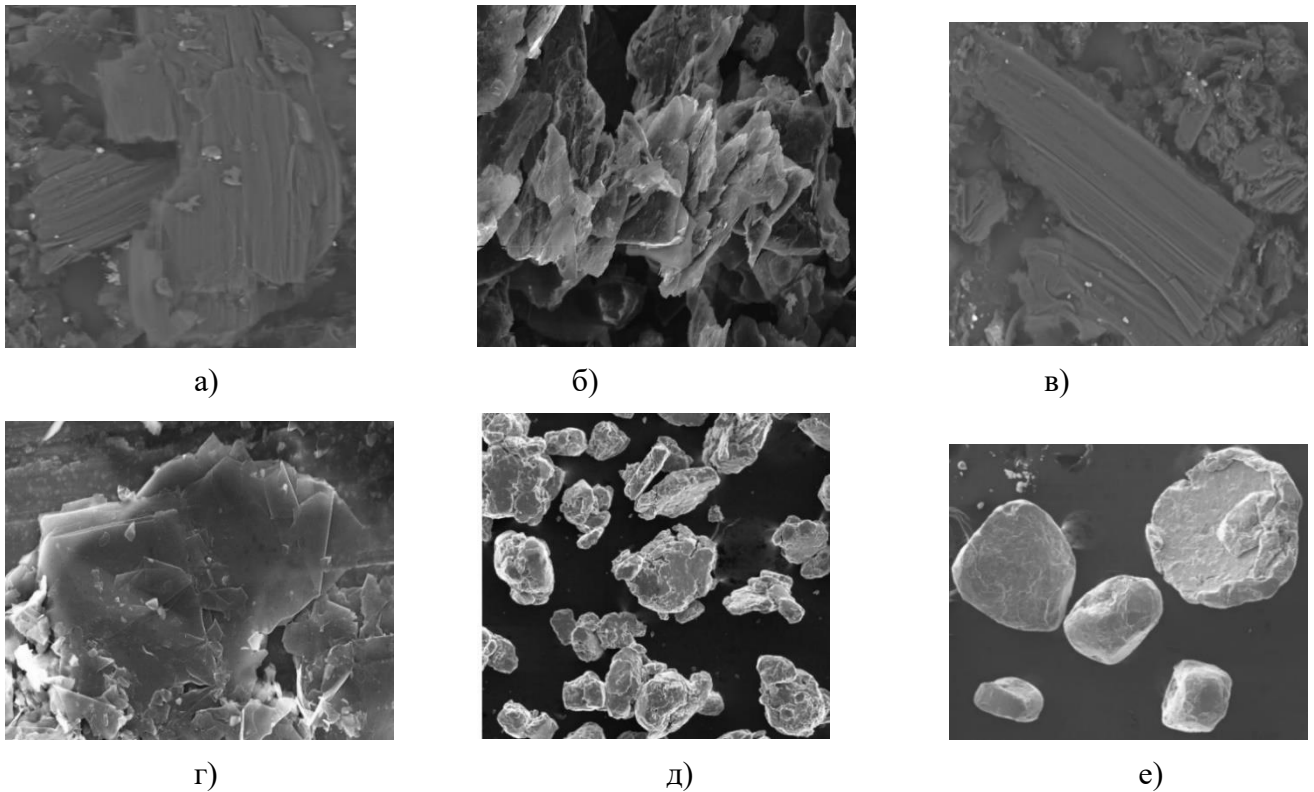


Рисунок 1.14 - СЭМ снимки частиц графита после измельчения механическим способом: а) и в) обработка резанием; б) виброистиратель; г) и д) струйное измельчение; е) вибромельница

Установлено, что влияние плотности и площади поверхности частиц наполнителя оказывает значительное влияние на дисперсию внутри композиционной матрицы покрытия.

Известно, что степень агрегации и седиментации полимерного покрытия всегда определяется относительной величиной сил притяжения частиц наполнителя [38, 161, 162].

На рисунке 1.15 представлены снимки микроструктуры поверхностного слоя многофункционального покрытия элемента конструкции транспортного средства [162]. Наполнителем покрытия является тонкодисперсный графитовый порошок, полученный механическим измельчением.

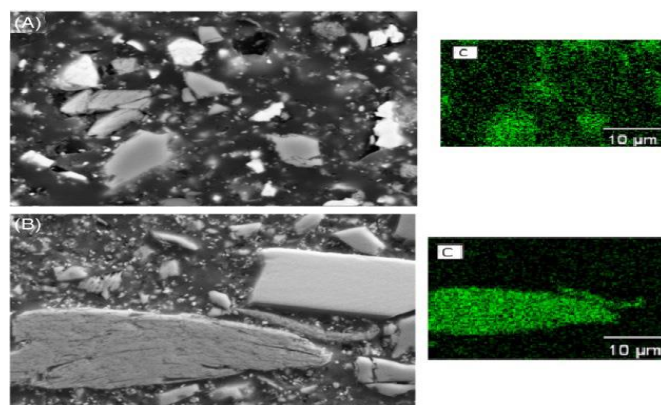


Рисунок 1.15 - Микроструктура неоднородного поверхностного слоя защитного покрытия

Из рисунка 1.15 видно, что частицы наполнителя имеют неоднородную форму и большой диапазон размеров. Разнородность частиц графитового порошка, полученного механическим измельчением, приводит к существенному технологическому недостатку – получение покрытий с существенно повышенной плотностью: вместо заданного предела значение удельной плотности значительно выше [161, 162]. При строго заданной толщине покрытия конструкторской документацией, это приводит к получению большей массы напыляемых слоёв покрытия, а, следовательно, и лишней массе изготавливаемого изделия. Известно несколько возможных причин сложившейся проблемы: получение дефектов при производстве и нарушение технологического процесса при изготовлении наполнителя [150], неправильные условия транспортировки, ошибки при смешивании компонентов, недостаточный контроль при образовании полимерной смеси композиции [10].

Излишки композиционного покрытия практически невозможно удалить с поверхности изделия без повреждений корпуса, что приводит к ряду проблем: износ технического средства, увеличение эксплуатационных затрат и уменьшение срока эксплуатации, увеличение дополнительного объёма топлива, снижение устойчивости и управляемости техники, увеличение массово-габаритных характеристик изделия, возможное изменение траектории движения [10].

### **1.11 Электрохимические способы получения графитового порошка**

Альтернативным решением проблемы получения частиц тонкодисперсного графитового порошка однородной формы является применение методов электрохимического окисления частиц графита [163].

В современной науке появился новый электрохимический способ получения частиц углеродных материалов – «Электрохимическая эксфолиация». Метод основан на возможности расщепления или отслаивания атомов углерода от поверхности графитового материала при использовании различных электрохимических реакций, происходящих в пространстве между графитом и электролитом с образованием различных газов.

Впервые возможность получения графитовых структур электрохимическими способами была описана в работе интернационального авторского коллектива из Новосёлова К. С., Гейма А. К., Морозова С. В., Цзяня Д. и др. в 2004 году. Дальнейшее развитие метода привело к созданию нового углеродного материала – графена [130]. Важный вклад в процесс эволюции электрохимического метода получения графена внесли китайские учёные Bae S., Kim H., Lee, Y., Wang H., Wei C., российские исследователи Яковлев А. В., Баландин А. А., Дубонос С. В., Григорьева И. В., Фирсов А. А. и др.

Сегодня успешно работают множество крупных мировых компаний по производству графеновых препаратов и его производных - оксида графена и интеркалированных соединений

графита, с помощью разложения графита [164]. Существует несколько высокопроизводительных методов: интеркалирование соединений графита с использованием растворов сильных кислот:  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{HNO}_3$  и др. [165, 166], в качестве электродов при этом используют пиролитический углерод или графитовую фольгу [163, 165, 166], это позволяет синтезировать многослойный графен [167]; плазмоэлектрохимическая эксфолиация графитовых структур позволяет получать малослойные графеновые структуры с широким диапазоном размеров 100-600 нм [165].

Бурное развитие технологии производства графена электрохимической эксфолиацией привело к появлению нескольких способов получения тонкодисперсного графитового порошка, с помощью электрохимического воздействия.

В работе [168] представлена методика получения окисленного графитового порошка методом электрохимической эксфолиации графитовой фольги на постоянном токе в двухэлектродной ячейке в растворе серной кислоты. В качестве анода используется платина, катодом служит графитовая фольга. Плотность тока, пропускаемая через электроды, составляет  $0.25 \text{ A/cm}^2$ . В результате опытов, выполненных по данной методике, были получены частицы графита размером в пределах от 17 до 100 мкм, снимки микроструктуры которых представлены на рисунке 1.16.

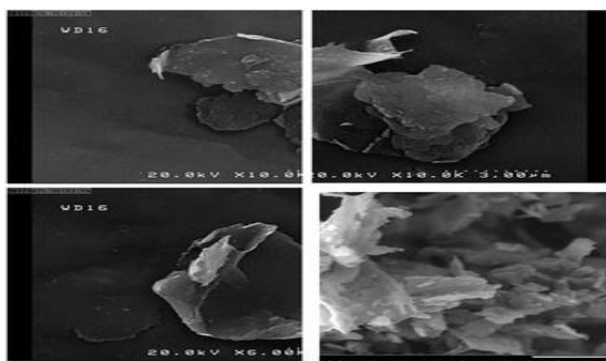


Рисунок 1.16 - СЭМ снимки частиц графита, полученные электрохимической эксфолиацией

На рисунке 1.16 можно отчетливо увидеть, что частицы графита имеют неправильную форму, были выявлены микроповреждения кристаллической решетки полученных частиц. Это связано со значительным окислением частиц графита и структурными деградациями кристаллической решетки углерода [163, 168].

В работе [167] представлен способ получения окисленного графитового порошка методом электрохимического синтеза на постоянном токе в двухэлектродной ячейке в 83%-ном растворе серной кислоты. Анодом служит графитовый электрод, в качестве катода используется платина. Сила тока, пропускаемая через ячейку, достигает значения 400 мА, напряжение составляет 1.8 В. В результате опытов, выполненных по данной методике, были получены частицы графита размером до 100 мкм. Изучение снимков микроструктуры полученных частиц графита выявили



микрповреждения кристаллической решетки. Это связано со значительным окислением сильно концентрированным раствором серной кислоты частиц графита [163, 167].

В работе [166] проведены исследования электрохимического окисления графита в 58 % растворе  $\text{HNO}_3$ , с сообщением количества электричества до  $1500 \text{ mA} \times \text{ч/г}$ . Процесс происходит в трёхэлектродной ячейке: с электродами из графитового порошка марки GB/T 3815-95 и хлорсеребряным электродом. В результате опытов получены частицы размером  $0.2 \div 1200 \text{ мкм}$  с деформированными поверхностями, что приводит к увеличению концентрации поверхностных дефектов.

Интересное решение получения графитовых частиц размером до  $100 \text{ мкм}$  предложено в [169] электролитом служит сильно концентрированный водный раствор  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  с добавлением  $\text{H}_2\text{O}_2$ , а электродами являются платиновая проволока и карандашный стержень. Электрохимический процесс проходит при высокой температуре до  $95 \text{ }^\circ\text{C}$  и переменном напряжении  $10 \text{ В}$ , напряженность электрического поля  $3 \text{ В/см}$ . Авторы пришли к выводу, что повышение температуры приводит к увеличению поверхностной плотности дефектов полученных частиц.

В работе [170] электролиз проводили в 55-60 % водном растворе  $\text{K}_2\text{SO}_4$ , в качестве анода использовали высоко ориентированный пирографит, катод изготовлен из платины, анодный потенциал процесса составлял  $+10 \text{ В}$ . Электрохимическое воздействие привело только к вспучиванию электрода, а расщепление до порошкообразных частиц было достигнуто после применения дополнительной операции - длительной ультразвуковой обработки. Таким способом были получены частицы размером  $0.5-80 \text{ мкм}$  с дефектами кристаллической решётки, но при этом высокими удельными энергозатратами.

Авторы [171] предложили в качестве электролита использовать 60-70 % водный раствор тетра-*n*-бутиламмония бисульфата, электроды из графитовой фольги и платины симметрично расположены в устройстве. На электроды с помощью токоподводов осуществлялась подача импульсов переменного напряжения  $10 \text{ В}$ . В результате расслоения графитовой фольги были получены частицы со средним размером  $1-5 \text{ мкм}$ , неоднородной формы, но при этом относительно высокой производительностью. Помимо этого, к недостаткам данного способа можно причислить высокую стоимость электродов.

Как видно, электрохимический процесс получения порошка происходит в сильно концентрированных растворах кислот или солей, на устройствах с компоновкой из нескольких электродов, один из которых, как правило, изготовлен из графитового материала, другой (другие) имеет металлическую основу. В качестве исходного материала для электрохимического процесса чаще всего использовался искусственный и природный графит, несколько реже высоко ориентированный пирографит [163, 172], графитовая фольга [163, 171, 173] и стержни карандаша [163, 169, 174].

Подводя итог описанным выше методам, можно констатировать, что электрохимическими способами возможно получение графитового порошка с размерами частиц до 200 мкм, но при этом они не всегда имеют однородную форму и обладают повреждениями кристаллической решётки вследствие значительного окисления атомов частиц сильными электролитами и структурными деградациями кристаллической решетки углерода. Стоит отметить, что имеется малое количество работ по получению тонкодисперсного графитового порошка электрохимическими способами, при этом можно наблюдать многочисленные разработки электрохимического производства графеноподобных структур. Это связано с дороговизной электрохимических методов, много стадийностью процесса, использования дополнительного оборудования и вредностью для окружающей среды.

## **Выводы**

1. Создание композиционного многофункционального покрытия для защиты техники, обладающего огромным спектром условий по отражению и поглощению от внешних негативных факторов, является актуальной задачей в современной технике.

2. Конструкция современных технических объектов имеет сложную пространственную конфигурацию с большими габаритными размерами, поэтому нанесение защитного покрытия невозможно вакуумно-плазменными, диффузионными, химическими и электрохимическими способами и технологиями. Поэтому распространение получило газодинамическое напыление.

3. В составе композиционных покрытий в качестве связующего наибольшее распространение получили каучуки и синтетические смолы. Функциональное назначение их разнообразно: поглощение и отражение радио- и электромагнитного излучения, предотвращение вредного инфракрасного и ультрафиолетового излучения, теплозащита, улучшение физико-механических характеристик, эрозионная и коррозионная стойкость.

Наиболее универсальной основой для получения композиционных защитных материалов является каучук, при этом выявлено что, среди всех видов каучуков наиболее универсальным и перспективным представляется силоксановый каучук (жидкий полистирол-полисилоксановый сополимер). Полимерная основа на базе этого каучука одновременно обеспечивает высокую термостойкость, стойкость к гамма-излучению, поглощение электромагнитного и радиоизлучения, коррозионной и эрозионной стойкость и придаёт дополнительную прочность и жёсткость конструкции многофункционального покрытия. На основе данного каучука возможно получение защитных многофункциональных материалов для ответственных узлов, в том числе изделий ракетно-космической и авиационной техники.

4. Графитовые микроструктуры получили широкое распространение в качестве наполнителя композиционных многофункциональных покрытий различной техники. Это связано с уникальными свойствами получаемых композиционных покрытий: повышенный коэффициент

радиопоглощения, высокая термостойкость, улучшенные свойства электромагнитного экранирования, стабильность свойств при резких температурных перепадах, атмосферостойкость, долговечность. Поэтому получение новых углеродных микроструктур является актуальной задачей.

5. Графит – это углеродный материал, обладающий особыми свойствами, в том числе он безопасен для окружающей среды. Уникальные свойства графита: высокая проводимость тепловой энергии и электрического тока; высокая термостойкость; способность накапливать энергию (применительно к литий-ионным аккумуляторам); высокая теплостойкость при температуре выше 3000 °С (при отсутствии кислорода); не подвергается плавлению при нормальном атмосферном давлении, но при этом имеет свойство сублимации при температуре 3652 °С; является адсорбентом для химических веществ и нефтепродуктов; окисление происходит при нагревании до 600 °С; при ослаблении связей между отдельными слоями может выступать в качестве природной смазки (применительно к подшипникам); обладает эрозионной стойкостью и устойчивости к коррозии; устойчив к воздействию кислот, оснований, солей и лишь некоторые сильные кислоты и галогены (*Cl, Br, F, J*) способны разрушительно воздействовать на структуру графита; нетоксичен; мягкий и гибкий по структуре; химически инертен; имеет высокое значение плотности. Исходя из этого можно сделать вывод, о том, что графит – это стратегически важное сырьё и широкой возможностью применения.

6. Искусственно синтезированный графит (искусственный) обладает высокой анизотропией свойств и более совершенной кристаллической решеткой, чем природный графит. Благодаря своим полезным свойствам, искусственный графит имеет широкую область применения в различных отраслях промышленности.

7. Графитовый порошок, активно применяется в современной промышленности, в том числе в качестве наполнителя функциональных материалов и покрытий. В настоящее время основным методом получения графитового порошка является механическое измельчение массивных кусков графитового сырья. Суть способов получения тонкодисперсного графитового порошка механическим измельчением заключается в предварительном дроблении массивных кусков сырья на молотковой дробилке до предельной крупности частиц 1–3 мм и дальнейшем тонком механическом измельчении. Тонкое измельчение производится на: вибромельнице, струйной мельнице и виброистирателе. Также существует способ получения порошка, связанный с обработкой резанием графитовых заготовок. Главное достоинство данных методов заключается в высокой производительности (до 1.5 кг/ч) и достаточно незначительными удельными энергозатратами до 50 кДж/г.

Основными недостатками механических способов получения графитового порошка, являются структурные дефекты кристаллической решётки полученных частиц – трещины, микропоры, увеличенное межслоевое расстояние, и неоднородная форма частиц, которые в результате механического воздействия имеют различную форму от пластин и дисков до

искаженных и деформированных сфер. Разнородность частиц графитового порошка приводит к существенному технологическому недостатку – получение композиционных покрытий с существенно повышенной плотностью, что приводит к значительным производственным и эксплуатационным проблемам.

8. В последнее время начали появляться интересные решения проблемы получения частиц тонкодисперсного графитового порошка однородной формы, а именно электрохимические методы. Как правило, электрохимические методы осуществляются в среде сильно концентрированных растворов кислот или солей, на устройствах с компоновкой из нескольких электродов, один из которых, как правило, выполнен из графитового материала, другой (другие) имеет металлическую основу. В качестве исходного материала используются искусственный и природный графит, высоко ориентированный пирографит, графитовая фольга, а иногда и стержни карандаша. В основе электрохимического синтеза лежит принцип наложения на графитовый электрод анодного или катодного потенциала (стационарного или импульсного) амплитудой от  $2\div 5$  до  $50\text{ В}$ , напряжённость электрического поля до  $1\text{ кВ/см}$ .

Электрохимическими способами возможно получение графитового порошка с размерами частиц от  $0.3$  до  $200\text{ мкм}$ , но при этом они не обладают однородной формой и имеют повреждения кристаллической решётки.

9. Актуальной задачей исследования является создание метода получения тонкодисперсного порошка графита, который позволит получить частицы с высокой однородностью и без нарушений, либо с незначительными повреждениями кристаллической структуры с относительно небольшими удельными энергозатратами, для дальнейшего использования его в качестве наполнителя многофункциональных материалов и покрытий.

## ГЛАВА 2. ТЕОРЕТИЧЕСКОЕ ОБОСНОВАНИЕ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОГО МЕТОДА ПОЛУЧЕНИЯ ТОНКОДИСПЕРСНОГО ГРАФИТОВОГО НАПОЛНИТЕЛЯ И МАТЕРИАЛЫ, ОБОРУДОВАНИЕ, МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЙ НАПОЛНИТЕЛЯ И КОМПОЗИЦИОННОГО МНОГОФУНКЦИОНАЛЬНОГО ПОКРЫТИЯ

В данной главе представлена теоретические основы получения тонкодисперсного графитового порошка с помощью анодного окисления кристаллического графита высокопрочного тонкодисперсного плотного марки МПГ-6.

### 2.1 Влияние катионного и анионного состава электролита на механизм электрохимического процесса

Электролит – это химические соединения, которые в растворе самопроизвольно диссоциируют (разделяются) на ионы благодаря чему проводят электрический ток.

Процесс разделения молекул в растворе на ионы при растворении его в полярном растворителе называется электролитической диссоциацией. Для оценки полноты электролитической диссоциации (количественной характеристики) вводится понятие степень диссоциации  $\alpha$ , которая равна отношению числа молекул, распавшихся в растворе на ионы, к общему числу растворённых молекул [175].

Согласно химической (гидратной) теории растворов электролитическая диссоциация объясняется тем, что при растворении электролита происходит его химическое взаимодействие с водой, в результате которого молекулы электролита диссоциирует на ионы и образуются соединения – гидраты.

Электролиты, молекулы которых в воде разделяются на два иона, называются бинарными или симметричными. Если оба иона однозарядные, то электролит относится к типу бинарных одно-одновалентных. Для примера рассмотрим схему электролитической диссоциации электролита типа одно-одновалентного хлорида натрия, который характеризуется тем, что в водном растворе ионы  $Na^+$  и  $Cl^-$  образуют гидраты за счёт ион-дипольного взаимодействия с водой (рисунок 2.1).



Рисунок 2.1 - Схема электролитической диссоциации электролита типа одно-одновалентного

Важной характеристикой электрохимического процесса является электропроводность растворов электролитов. Электропроводность отражает физический перенос заряда между электродами и количественно определяет способность объекта проводить электрический ток.

Электропроводность растворов электролитов обусловлена перемещением ионов в электрическом поле. Электропроводность растворов зависит от природы электролита и растворителя. Природа растворителя влияет на степень диссоциации электролита [176]. Диссоциация электролита зависит от диэлектрической проницаемости растворителя ( $\epsilon$ ). Чем выше диэлектрическая проницаемость, тем полнее диссоциация электролита и больше электропроводность электролита.

Вода часто применяется в качестве электролита, так как позволяет полностью растворять многие соли, кислоты и основания. Водные растворы электролитов имеют высокую электрическую проводимость, так как вода имеет довольно высокое значение диэлектрической проницаемости  $\epsilon=78.3$  (при 25 °C), то есть в водном растворе электростатическое притяжение двух противоположно заряженных ионов снижается примерно в 80 раз (1/78.3).

Электрическая проводимость электролитов напрямую связана со скоростью движения ионов в водном растворе ( $\omega_i$ ), пропорционально напряжённости приложенного электрического поля ( $E$ ) [177]:

$$\omega_i = \omega_i^0 \cdot E \quad (2.1)$$

где  $\omega_i^0$  - абсолютная скорость движения иона (коэффициент пропорциональности).

Абсолютная скорость движения иона очень мала, поэтому для определения подвижности ионов используют число Фарадея ( $F$ ), которое равно электрическому заряду, переносимому ионами, а их суммарная масса – численно равно электрохимическому эквиваленту [178]. Число  $F$  – фундаментальная физическая константа, равная произведению числа ионов, перенесших эту массу одного моля  $N_A$  на элементарный электрический заряд  $e$  – заряд электрона. В таблице 2.1 представлены значения абсолютной скорости движения ионов электролитов при единичном градиенте потенциала в 1 В/м в водных растворах при температуре 25 °C [179].

Таблица 2.1 - Абсолютные скорости движения ионов в водных растворах

Катионы	$\omega_i, \text{ м}^2 \cdot \text{В}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$	Анионы	$\omega_i, \text{ м}^2 \cdot \text{В}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$
$\text{Na}^+$	$5.2 \cdot 10^{-4}$	$\text{Cl}^-$	$7.9 \cdot 10^{-4}$
$\text{K}^+$	$7.6 \cdot 10^{-4}$	$\text{NO}_3^-$	$7.4 \cdot 10^{-4}$
$\text{Ag}^+$	$6.4 \cdot 10^{-4}$	$\text{OH}^-$	$20.6 \cdot 10^{-4}$
$\frac{1}{2}\text{Mg}^{2+}$	$5.5 \cdot 10^{-4}$		
$\frac{1}{2}\text{Ba}^{2+}$	$6.6 \cdot 10^{-4}$		

В растворах электролитов ионы являются носителями зарядов. Количество электричества, переносимого ионом, определяется произведением  $\omega_i^0 \cdot F$  и называется абсолютной подвижностью иона.

Как было сказано выше, важным параметром водного раствора электролита является степень диссоциации  $\alpha$ . Концентрация катионов и анионов описывается произведением  $\alpha \times c$ . Это произведение определяет количество ионов, переносящих электричество, то есть носителей тока в электролизёре.

Учитывая выше сказанное, величину удельной электропроводности можно определить, как произведение носителей тока ( $\alpha \times c$ ) на подвижность ионов. Для удельной электропроводности ( $\xi$ ) получим выражение [178]:

$$\xi = (\alpha \times c) \cdot \{(\omega_+^0 + \omega_-^0) \times F\} \quad (2.2)$$

где  $(\alpha \times c)$  – количество носителей тока, моль/м<sup>3</sup>;

$\omega_+^0$  - абсолютная скорость движения катиона;

$\omega_-^0$  - абсолютная скорость движения аниона.

Электролитическая подвижность является важным параметром иона, которая показывает его вклад в электропроводности раствора. Чем выше электропроводность раствора, тем быстрее движется ион в растворе электролита. Абсолютная подвижность иона или предельная молярная электрическая проводимость иона через скорость движения иона определяется:

$$g^0 = \omega_i^0 \cdot F \quad (2.3)$$

В водных растворах электролитов ионы находятся в беспорядочном состоянии, но при наложении электрического поля возникает упорядоченное движение ионов к противоположно заряженным электродам. Значение скорости движения ионов зависит только от природы и температуры [179, 180]. Природу иона, а, следовательно, и его подвижность определяют два важных параметра: радиус  $r_i$  и заряд иона  $z_i$ . Сила перемещающая ион в растворе электролита пропорциональна действию электрического поля, действующего на ион:

$$F_i = z_i \cdot e_c \cdot E \quad (2.4)$$

где  $e_c$  – элементарный заряд.

То есть при протекании электрического тока через раствор электролита происходит направленное движение ионов, переносящих заряд и одновременно массу ионов в форме потока. При этом во время движения на ион действует сила сопротивления, которая определяется:

$$F_{res} = 6 \cdot \pi \cdot \eta \cdot r_i \cdot \omega_i \quad (2.5)$$

где  $\eta$  – вязкость раствора.

Согласно закону Стокса, абсолютной скорости движения ионов в электролите под влиянием силы, которая обусловлена единичным градиентом потенциала напряжённости действующего электрического поля ( $E/l$ ) [180]:

$$\omega_i^0 = \frac{|z_i| \cdot e_c \cdot (E/l)}{6\pi \cdot \eta \cdot r_i} \quad (2.6)$$

Тогда, абсолютная (предельная) подвижность, иона с зарядом  $z_i$ , радиусом  $r_i$  в электролите с вязкостью  $\eta$  описывается формулой:

$$g^0 = \frac{|z_i| \cdot e_c \cdot F}{6\pi \cdot \eta \cdot r_i} \quad (2.7)$$

В таблице 2.2 представлены значения абсолютной подвижности ионов в водных растворах при температуре  $\sim 25$  °C [179].

Таблица 2.2 - Абсолютные подвижности ионов в водных растворах

Катионы	$v_i^0, \text{Ом}^{-1} \cdot \text{г} \cdot \text{экв}^{-1} \cdot \text{см}^2$	Анионы	$v_i^0, \text{Ом}^{-1} \cdot \text{г} \cdot \text{экв}^{-1} \cdot \text{см}^2$
$\text{Na}^+$	50.10	$\text{Cl}^-$	76.35
$\text{K}^+$	73.50	$\text{NO}_3^-$	71.46
$\text{Ag}^+$	61.90	$\text{OH}^-$	198.3
$\frac{1}{2}\text{Mg}^{2+}$	56.60		
$\frac{1}{2}\text{Ba}^{2+}$	63.63		

Из объединённого закона Фарадея (закона электролиза) степень участия вещества в электрохимическом процессе характеризуется величиной анодного выхода по току вещества, который определяется по [181]:

$$\kappa = \frac{m \cdot F \cdot w}{M_c \cdot \tau \cdot I} \quad (2.8)$$

где  $m$  – масса полученного тонкодисперсного графитового порошка, г.

$M_c$  – молярная масса углерода, г·моль<sup>-1</sup>;

$w$  – количество электронов, которые участвуют в электродной реакции, 4;

$F$  – число Фарадея,  $F=26.8 \text{ А} \times \text{ч} \times \text{моль}^{-1}$  ( $96500 \text{ Кл} \times \text{моль}^{-1}$ );

$I$  – сила тока, А;

$\tau$  – время электрохимического процесса, с.

Выход по току всегда относится к определенной электродной реакции, для каждой из протекающих электродных реакций существует свой выход по току, то есть это доля электричества, израсходованная непосредственно на выделение вещества при электролизе [181].



Выход по току определяется как соотношение практически полученного вещества при электролизе к количеству вещества, теоретически рассчитанному по закону Фарадея [182]. То есть выход по току - это процент количества электричества, который в данном электролитическом процессе фактически идет на получение нужного продукта.

Количество электричества – величина равная произведению силы тока на время, в течение которого шёл ток, определяется по формуле:

$$Q = I \times \tau \quad (2.9)$$

Из второго закона Фарадея электрохимический эквивалент вещества равен [182]:

$$t = \frac{\phi \cdot M_c}{F \cdot w} \quad (2.10)$$

где  $\phi$  - стехиометрический коэффициент, численно равный числу молей, для  $C^{4+}$   $\phi=1$  моль.

Электрохимический эквивалент углерода равен  $0,0311 \text{ мг} \cdot \text{Кл}^{-1}$  [179].

Основными технологические параметры электрохимического метода получения тонкодисперсного графитового наполнителя являются удельные энергозатраты и производительность.

Удельные энергозатраты ( $e$ ) - это затраты энергии на единицу массы получаемого продукта [183]:

$$e = \frac{U \times \hat{I} \times \tau}{m} \quad (2.11)$$

где  $U$  – напряжение электрохимического процесса, В;

$\hat{I}$  – среднее значение силы тока электрохимического процесса, А.

С учётом выхода по току (2.8), выражение примет вид:

$$e = \frac{U \cdot \hat{I} \cdot \tau}{t \cdot I \cdot \tau \cdot \kappa} = \frac{U}{t \cdot \kappa} \quad (2.12)$$

Можно сделать вывод о том, что удельная электроэнергия тем ниже, чем меньше напряжение на электролизере и выше выход по току.

Производительность электрохимического процесса ( $u$ ) определяется [182, 184]:

$$u = \frac{m}{\tau \times S_a} \quad (2.13)$$

где  $S_a$  - площадь рабочей поверхности анода,  $\text{см}^2$ .

С учётом выхода по току (2.8), выражение (2.13) примет вид:

$$u = \frac{t \cdot I \cdot \tau \cdot \kappa}{\tau \times S_a} = \frac{t \cdot I \cdot \kappa}{S_a} \quad (2.14)$$

То, есть производительность увеличивается, при повышении силы тока электролиза и выхода по току.

Степень электролитической диссоциации является термодинамическим параметром [178], то есть она зависит от концентрации раствора электролита, температуры, катионного и анионного состава электролита и природы растворителя (воды). Чем выше значение абсолютной подвижности анионов и катионов (см. табл. 2.2) тем быстрее движется ион в растворе и молярная электропроводность больше. Зависимость производительности, удельных энергозатрат электролиза от электропроводности и катионного, анионного состава электролита описано в главе 3 данной работы.

В качестве электролитов выбраны неорганические соли и основания, являющиеся сильными электролитами, то есть с высокой степенью электролитической диссоциации. Заслуживают внимания электролиты с наибольшей степенью диссоциации и содержащие металлы, являющиеся катионами: хлорид калия ( $KCl$ ), хлорид натрия ( $NaCl$ ), хлорид магния ( $MgCl_2$ ), нитрат калия ( $KNO_3$ ), нитрат серебра ( $AgNO_3$ ); гидроксид бария ( $Ba(OH)_2$ ), гидроксид калия ( $KOH$ ), гидроксид натрия ( $NaOH$ ). Электролиты  $KCl$ ,  $NaCl$ ,  $KOH$ ,  $NaOH$  у которых оба иона однозарядные относятся к типу бинарных одно-одновалентных;  $MgCl_2$ ,  $Ba(OH)_2$  являются несимметричными электролитами, относятся к типу дву-одновалентным;  $KNO_3$ ,  $AgNO_3$  относятся к двузарядным типу бинарным дву-двувалентным электролитам.

В таблице 2.3 представлены основные свойства основ электролитов для исследования [179, 185].

Таблица 2.3 – Основные свойства электролитов

Свойства	Химическая формула							
	$KCl$	$NaCl$	$MgCl_2$	$KNO_3$	$AgNO_3$	$Ba(OH)_2$	$KOH$	$NaOH$
Молярная масса, г/моль	74.555	58.443	95.211	101.103	169.87	171.355	56.106	39.997
Плотность, г/см <sup>3</sup>	1.984	2.165	2.316	2.109	4.352	4.5	2.044	2.13
Температура плавления, °С	776	800.8	714	334	209.7	408	405	323
Молярная теплоёмкость, Дж/(моль·К)	51.3	50.8	71.09	95.06	93.1	47.45	65.87	59.66
Растворимость в воде при 20 °С	34.0 г / 100 мл	35.9 г / 100 мл	54.3 г / 100 мл	36.0 г / 100 мл	222.5 г / 100 мл	3.89 г / 100 мл	112.4 г / 100 мл	108.7 г / 100 мл

В таблице 2.4 представлена степень диссоциации электролитов, исходя от доли диссоциации на ионы при растворении [179].

Таблица 2.4 – Степень электролитической диссоциации оснований и солей в водных растворах при 20 °С и концентрации 1 моль/л

Формула электролита	$Ba(OH)_2$	$KOH$	$KCl$	$NaOH$	$NaCl$	$KNO_3$	$AgNO_3$	$MgCl_2$
$\alpha, \%$	92	89	86	84	84	83	81	77

Стоит отметить, что кислоты ( $H_2SO_4$ ,  $HCl$ ,  $HNO_3$ ) являются сильными электролитами, но в данной работе отказались от их применения, в связи с их опасностью для человека и окружающей среды.

## 2.2 Электрохимические процессы получения тонкодисперсного графитового порошка в водных растворах хлоридов, нитратов и гидроксидов

Технология получения тонкодисперсного порошка из графита основана на свойстве графита диспергироваться в процессе электрохимического окисления [166, 186, 187].

В качестве материала анода выбран графит марки МПГ-6, специально разработанный с целью применения в качестве электрода при электроэрозионной обработке, характеризующийся высокой прочностью, плотностью, термической стойкостью и тонкодисперсной структурой с отсутствием пор.

В данной главе рассмотрены электрохимические процессы получения тонкодисперсного графитового порошка в водных растворах хлоридов, нитратов и гидроксидов.

Рассмотрен электрохимический процесс на электродах в водном растворе хлоридов. Для бинарных одно-одновалентных типов электролитов ( $NaCl$ ,  $KCl$ ) реакция диссоциации:



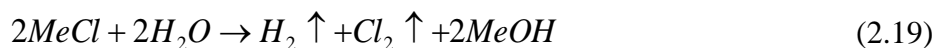
Катодная реакция [188]:



Реакция на аноде [188]:



Суммарное молекулярное уравнение:

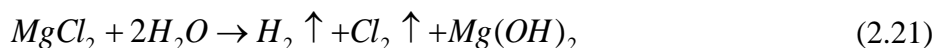


где  $Me$  – общее обозначение металлов в неорганической химии ( $Na, K$ );

Для дву-одновалентного типа электролита - хлорида магния ( $MgCl_2$ ) реакция диссоциации имеет вид:



Суммарное молекулярное уравнение:



Электрохимический процесс электролиза в водных растворах хлоридов приводит к тому, что под действием электрического тока водный раствор электролита разлагается на  $H_2$  и  $Cl_2$ .

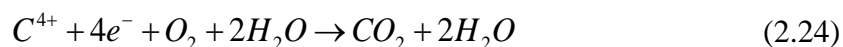
При прохождении электрического тока через анод, происходит реакция образования иона  $C^{4+}$  из атомов углерода:



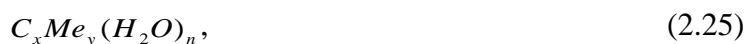
Дальнейшее прохождение электрического тока через систему приводит к образованию молекулярного кислорода  $O_2$  из гидроксид-ионов в околоанодном пространстве [189, 190]:



Молекулярный кислород ( $O_2$ ) вступает в реакцию с ионами углерода  $C^{4+}$  с образованием углекислого газа:



Происходит нагревание электролита, увеличение силы тока, что свидетельствует о том, что графитовый электрод начинает взаимодействовать с кислородом и выделяется  $CO_2$  [190]. То есть значительное количество кислорода оказывается связанным в промежуточном соединении углерода в общем виде [190]:



Величины  $x, y, n$  зависят от степени окисления углерода.  $x$  для различных соединений равен 8, 24, 48, 64. Значение  $y, n$  зависит от природы катиона [190].

Молекулярный кислород отделяет частицы наружного слоя графитового анода  $C^{4+}$  от анода. Вокруг части ионов  $C^{4+}$  формируется гидратная оболочка. Так как вода является сильным растворителем: в электрическом поле ионов  $C^{4+}$  молекулы воды образуют регулярные структуры в соответствии с зарядом иона, и эта гидратная оболочка экранирует ионы  $C^{4+}$  от ионов противоположного заряда. И образовавшиеся гидратированные ионы остаются в воде в виде осадка [191]:



Таким образом, частицы графита осаждаются в электролите в ходе электрохимической реакции, за счёт расслоения графитового анода, выделившимися в электролите ионами молекулярного кислорода.

Ниже описана технология получения тонкодисперсного графитового порошка в водных растворах нитратов электрохимическим методом, приведены отличные реакции от электрохимического процесса в водном растворе хлоридов.

Рассматриваемые электролиты являются двузарядными бинарными дву-двувалентными типами электролитов. Реакция диссоциации (для  $KNO_3$ ) [188]:



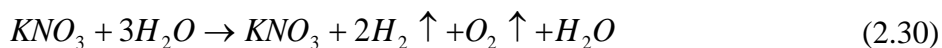
Реакция на катоде:



Реакция на аноде:



Суммарная реакция:



Реакция диссоциации (для  $AgNO_3$ ) [183]:



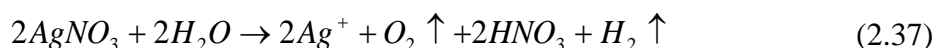
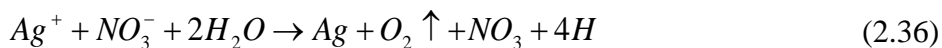
Реакция на катоде (для  $AgNO_3$ ):



Реакция на аноде (для  $AgNO_3$ ):



Суммарная реакция (для  $AgNO_3$ ) [188]:



Электрохимический процесс электролиза в водных растворах нитратов приводит к тому, что под действием электрического тока водный раствор электролита разлагается на  $H_2$  и молекулярный кислород  $O_2$ . Дальнейшие этапы технологии получения тонкодисперсного графитового порошка в водных растворах нитратов электрохимическим методом идентичны технологии получения тонкодисперсного графитового порошка в водных растворах хлоридов, а именно в частности реакции образования иона  $C^{4+}$  из атомов углерода (2.22), реакции

образования  $CO_2$  (2.24, 2.25), отделения молекулярным кислородом частиц  $C^{4+}$  наружного слоя графитового анода и последующим формированием гидратной оболочки вокруг ионов  $C^{4+}$  (2.26).

Ниже описана технология получения тонкодисперсного графитового порошка в водных растворах гидроксидов электрохимическим методом.

Для бинарных одно-одновалентных типов электролитов ( $NaOH$ ,  $KOH$ ) реакция диссоциации принимает вид [192]:



Для дву-одновалентного типа электролита - гидроксида бария реакция диссоциации имеет вид [192]:



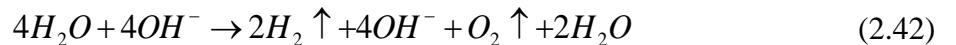
Катодная реакция:



Реакция на аноде:



Суммарное ионное уравнение:



Суммарное молекулярное уравнение сводится к виду:



Электрохимический процесс в водных растворах гидроксидов сводится к тому что под действием электрического тока водный раствор электролита разлагается на  $H_2$  и  $O_2$ .

Дальнейшие этапы технологии получения тонкодисперсного графитового порошка в водных растворах гидроксидов электрохимическим методом идентичны технологии получения тонкодисперсного графитового порошка в водных растворах хлоридов, а именно в частности реакции образования иона  $C^{4+}$  из атомов углерода (2.22), реакции образования  $CO_2$  (2.24, 2.25), отделения молекулярным кислородом частиц  $C^{4+}$  наружного слоя графитового анода и последующим формированием гидратной оболочки вокруг ионов  $C^{4+}$  (2.26) [193].

Технология получения графитового порошка электрохимическим методом содержит две стадии, первая из которых соответствует образованию молекулярного кислорода  $O_2$  из раствора электролита в пространстве между частицами углерода графитового анода, вторая - включает расслоение материала анода в результате протекания электрохимической реакции. В результате протекания электрического тока происходит образование молекулярного кислорода вследствие окисления молекул воды, что способствует отделению частиц  $C^{4+}$  от анода.

## 2.3 Выбор материалов и оборудования для исследований наполнителя

В данной главе описываются технологическое оборудование и материалы для получения тонкодисперсного графитового наполнителя.

### I. Выбор химических реактивов

Для проведения экспериментальных исследований в работе использовали электролиты:

1. Хлорид калия или калийная соль, сильвин, хлористый калий ( $KCl$ ) - химическая неорганическая средняя калиевая соль соляной кислоты.

Внешний вид и цвет: белое кристаллическое вещество без запаха. Производитель: ПАО «Уралкалий», в соответствии с ТУ 2184-048-00203944-2014.

2. Хлорид натрия или хлористый натрий ( $NaCl$ ) - натриевая соль соляной кислоты.

Внешний вид и цвет: белое кристаллическое вещество без запаха. Производитель: АО «Кольская ГМК», в соответствии с ТУ 20.13.5-235-48200234-2016.

3. Хлорид магния или хлористый магний ( $MgCl_2$ ) - бинарное неорганическое химическое соединение магния с хлором, магниевая соль соляной кислоты.

Внешний вид и цвет: бесцветные кристаллы без запаха. Производитель: ООО «Техстрой», изготовлен по ГОСТ Р 55067-2012.

4. Нитрат калия или азотнокислый калий, калиевая селитра, калийная селитра ( $KNO_3$ ) - неорганическая калиевая соль азотной кислоты.

Внешний вид и цвет: кристаллическое бесцветное вещество, нелетучее, слегка гигроскопичное, без запаха. Производитель: АО «ОХК «Уралхим», изготовлен по ГОСТ Н 53949-2010.

5. Нитрат серебра или азотнокислое серебро ( $AgNO_3$ ) - неорганическое соединение, соль переходного металла серебра и неорганической азотной кислоты.

Внешний вид и цвет: бесцветные ромбические кристаллы, токсичен. Производитель: ООО «ТД «Реахим», в соответствии с ТУ 2642-581-00205087-2007.

6. Гидроксид бария или бариевая щёлочь ( $Ba(OH)_2$ ) - химическое неорганическое соединение, проявляющее сильные основные свойства, является сильной щёлочью.

Внешний вид и цвет: бесцветные кристаллы, токсичен. Производитель: ООО «ТД «Реахим», изготовлен по ГОСТ 4107-78.

7. Гидроксид калия ( $KOH$ ) – химическое неорганическое соединение, сильная щёлочь.

Внешний вид и цвет: бесцветные кристаллы без запаха. Производитель: ООО «Содалхлат», в соответствии с ТУ 20.13.25-025.52257004-2015.

8. Гидроксид натрия ( $NaOH$ ) – это неорганическое химическое соединение, принадлежащее к сильным щелочам.

Внешний вид и цвет: порошок белого цвета, токсичен. Производитель: ПАО «Химпром», по ГОСТ 55064-2012.

В качестве водной основы растворов электролитов использовали дистиллированную воду, изготовленную по ГОСТ Р 58144-2018. Дистиллированная вода – это вода, которая очищена от растворённых минеральных солей, органических веществ и других примесей путём дистилляции. Имеет  $pH$  в диапазоне  $5.0 \div 7.0$ , характеризуется удельной электрической проводимостью при  $20^\circ C$  равной  $0,43 \text{ мСм/м}$ . Производитель – ООО «Кронверк сервис».

II. Выбор материалов и оборудования для осуществления процесса получения тонкодисперсного графитового порошка

Для отделения мелких твердых частиц графита от водных растворов электролита после электрохимического процесса использовали фильтровальную бумагу, которая представляет собой полупроницаемый бумажный барьер, расположенный перпендикулярно потоку жидкости или воздуха. Для фильтрации тонкозернистых осадков использовали фильтровальную бумагу марки ФМ-III, изготовленную по ГОСТ Р 57642-2017, характеризующуюся медленной скоростью фильтрации  $100\text{-}180 \text{ с/л}$ , микроскопическим размером пор  $1 \div 3 \text{ мкм}$ . Производитель: ЗАО НПФ "Башхимсервис".

Для осуществления электрохимического процесса необходим источник постоянного тока. В качестве источника питания постоянного тока был выбран Б5-71 КИП, предназначенный для питания радиотехнических электротехнических устройств нормированным по характеристикам, стабилизированным напряжением постоянного тока. Б5-71 КИП обеспечивает воспроизведение стабилизированного напряжения постоянного тока от  $0.01$  до  $50 \text{ В}$  с дискретностью  $10 \text{ мВ}$  и воспроизведение силы тока от  $0.01$  до  $10 \text{ А}$  с дискретностью  $10 \text{ мА}$ . Производитель: ООО «Контрольно-Измерительные Приборы», изготовлен по ТУ 6659-001-49651170-2012.

Были проведены опыты с использованием различных конструкций установок для получения тонкодисперсного графитового порошка, работающих от: источника переменного напряжения и источника постоянного напряжения, подключённого через диодный мост. По результатам экспериментальных работ наилучшими показателями по производительности и удельным затратам электроэнергии показал источник постоянного напряжения с возможностью управления однополупериодным выпрямлением тока. Схема с подключением диода даёт на выходе нестабилизированное пульсирующее напряжение.

В качестве выпрямителя выходного электрического напряжения использовался диод выпрямительный модели КД280Б [КД-7Е/ДО-201АД] (1N5401). Производитель: ООО «Саранский завод точных приборов», изготовлен в соответствии с ТУ 11-АДБК.432120.528ТУ-94. Технические параметры диода КД280Б представлены в таблице 2.5.



Таблица 2.5 – Технические параметры диода КД280Б

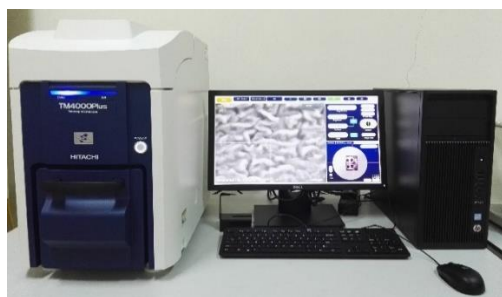
Параметр	Максимальное постоянное обратное напряжение ( $V_r$ ), В	Максимальный (средний) прямой ток на диод, А	Максимальное прямое напряжение при $T=25\text{ }^\circ\text{C}$	Максимальный обратный ток при $T=25\text{ }^\circ\text{C}$ ,	Емкость при $V_r$ , Ф	Рабочая температура, $^\circ\text{C}$
Значение	100	3	1.2 В при 3 А	5 мкА при 100 В	30 пФ при 4 В, 1 МГц	от -55 до +150

## 2.4 Оборудование и методы исследований свойств графитового порошка

Для исследований структуры и свойств полученных частиц графита в работе использовали методы и лабораторное оборудование, описанные ниже.

Локальный элементный состав образца исследовался с помощью рентгеновской флуоресцентной спектromетрии (*XRF*) энергодисперсионным методом регистрации. Метод основан на зависимости интенсивности рентгеновской флуоресценции от концентрации определённого элемента в составе образца.

Снимки микроструктуры образцов для исследования были получены с помощью электронного микроскопа ТМ-4000 (*Hitachi, Япония*) (рисунок 2.2, а) со встроенным энергодисперсионным спектрометром (*Bruker, Германия*) (рисунок 2.2, б) и системой обработки результатов элементного анализа *Quantax 75*.



а)



б)

Рисунок 2.2 - Оборудования для элементного анализа: а) электронный микроскоп ТМ-4000 и система обработки результатов элементного анализа Quantax 75; б) энергодисперсионный спектрометр Bruker

Первоначальные изображения микроструктуры, характеризующие размер частиц порошка, получали методом оптической микроскопии. Снимки микроструктуры получали с помощью цифрового микроскопа *Levenhuk DTX 720* (рисунок 2.3), в конструкции которого

оптическая система совмещена с трансформирующей матрицей, позволяющей преобразовывать световой поток в цифровой сигнал и передавать его для последующей обработки на компьютер с помощью USB порта.



Рисунок 2.3 - Цифровой микроскоп Levenhuk DTX 720

Микроструктуру и морфологию графитовых частиц исследовали методом сканирующей электронной микроскопии (СЭМ), основанным на исследовании объекта с помощью сфокусированного высокоэнергетического пучка электронов.

В качестве оборудования использовали электронный микроскоп ТМ-4000 (*Hitachi, Япония*), характеризующийся:

- кремний-дрейфовым детектором;
- возможностью увеличения  $\times 100.000$ ;
- разрешением по энергии 137 эВ (*Mn Ka*);
- определением элементов от 5В до 95Am;
- программным обеспечением 3D-View позволяющим создавать 3D-модель образца из 4-х изображений, полученных с помощью 4-х сегментного детектора обратно рассеянных электронов.

Исследования распределения размеров полученных частиц графитового порошка производили лазерным дифракционным анализом. Лазерный дифракционный анализ основан на теории дифракции Фраунгофера и теории Ми, утверждающие что интенсивность света, рассеянного частицей, прямо пропорциональна размеру частицы. В качестве оборудования использовали лазерный анализатор размера частиц Analysette-22 NanoTech (Fritsch, Германия) с диапазоном измерения  $0.01 \div 2100$  мкм с системой сходящегося лазерного луча (рисунок 2.4), основанный на физическом принципе рассеяния электромагнитных волн.

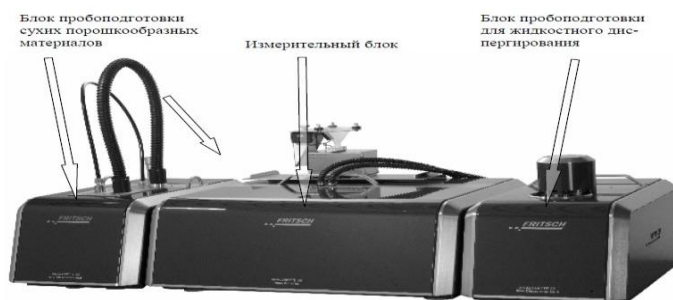


Рисунок 2.4 - Лазерный анализатор размера частиц Analysette-22 NanoTech

Метод определения распределения частиц по размеру основан на измерении рассеяния электромагнитных волн на сферических частицах, учитывая не только дифракцию на контуре частицы, но также явления преломления, отражения и поглощения внутри частицы и на ее поверхности.

## 2.5 Выбор компонентов многофункционального покрытия

В качестве полимерного связующего выбран низкомолекулярный полимер «холодного» отверждения марки «Стиросил», являющийся силоксановым каучуком. Производитель: ЗХК «Экотек», изготовлен по ТУ 38.103453-99. В качестве отвердителя выбран Катализатор № 68 холодного отверждения, изготовленный в соответствии с ТУ 38.303-04-05-90 [2] (ООО «Химтех-Р»). В качестве разбавителя композиции выбран Тoluол, произведенный по ГОСТ 14710-78 (ПО «Киришинефтеоргсинтез»). В качестве разбавителя – компенсатора использован подслоя П-11, произведенный согласно ТУ 38.303-04-06-90 (ООО «ВитаРеактив»).

В качестве подложки использовалась алюминиевая фольга толщиной не менее 0.1 мм для технических целей регламентированная ГОСТ 618-73 (Производитель: ООО "Альмин-К Провижн Сервис"). Универсальная грунтовка АК-070 по ГОСТ 25718-83 (Производитель: ООО «СпецЭмаль») использовалась, как вспомогательное вещество, необходимое для нанесения материала покрытия на подложку.

## 2.6 Методы исследований свойств многофункционального покрытия

### 2.6.1 Методы исследования физико-механических свойств

Для исследования физико-механических свойств образцов покрытия в работе использовались следующие методы и оборудование:

#### 1. Определение плотности материала покрытия

Согласно п. 6.2 ГОСТ Р 56679-2015 «Композиты полимерные. Метод определения пустот» [194] плотность образцов определяется при помощи метода гидростатического взвешивания по ГОСТ 15139-69 «Пластмассы. Методы определения плотности (объёмной массы)» [195].

Плотность определяется по отношению массы образца к занимаемому объёму:

$$\rho = \frac{m}{V} \quad (2.44)$$

где  $\rho$  - плотность исследуемого материала,  $г \times см^{-3}$ ;

$V$  – объём материала,  $см^3$ ;

$m$  – масса материала,  $г$ .

Суть метода гидростатического взвешивания заключается в том, что плотность материала покрытия определяется с помощью двойного взвешивания - сначала в воздухе, а потом в жидкости (воде), плотность которой известна:

$$\rho = \rho_0 \cdot \frac{m}{m - m_0} \quad (2.45)$$

где  $\rho_0$  – плотность жидкости, применяемой для гидростатического взвешивания, при температуре испытания,  $г \times см^{-3}$ ;

$m$  – масса испытуемого образца при взвешивании в воздухе,  $г$ ;

$m_0$  – масса образца при взвешивании в жидкости,  $г$ .

## 2. Определение физико-механических характеристик материала покрытия

Физико-механические испытания проводились на универсальной испытательной машине LFM-50 (рисунок 2.5) с подключённым программным пакетом DION, обладающего гибким набором функций для статических испытаний.

Принцип действия испытательной машины основан на преобразовании электрической энергии электромеханическим приводом в линейное перемещение подвижной траверсы и соответствующую нагрузку, прикладываемую к образцу, которая преобразуется тензорезисторным силоизмерительным датчиком в электрический сигнал, изменяющийся пропорционально нагрузке.



Рисунок 2.5 - Универсальная испытательная машина LFM-50

Предел прочности на растяжение (разрывное напряжение) материала покрытия рассчитывается по формуле:

$$\sigma_B = \frac{P}{S_o} \quad (2.46)$$

где  $\sigma_B$  – предел прочности на растяжение, МПа;

$P$  – сила действующая на образец, Н;

$S_o$  – площадь поперечного сечения, мм<sup>2</sup>.

Относительное удлинение в момент разрыва образца материала покрытия рассчитывается по выражению:

$$\zeta = \frac{l_{кон} - l_{нач}}{l_{нач}} \cdot 100\% \quad (2.47)$$

где  $\zeta$  – относительное удлинение при растяжении, %;

$l_{кон}$  – длина рабочего участка в момент разрыва, мм;

$l_{нач}$  – длина рабочего участка до проведения испытаний, мм.

Под действием растягивающей силы изменяются не только продольные, но и поперечные размеры материала. Коэффициент Пуассона – это величина, измеряемая отношением поперечной деформации образца материала к его продольной деформации:

$$\mu = \frac{\Delta a / a_{нач}}{\Delta l / l_{нач}} \quad (2.48)$$

где  $\Delta a$  – изменение толщины образца, мм;

$a_{нач}$  – толщина образца до деформации, мм;

$\Delta l$  – изменение длины образца, мм.

Модуль Юнга (упругости) характеризует способность материала сопротивляться растяжению, сжатию при упругой деформации, определяется по выражению:

$$E = \frac{P/S_s}{\Delta l/l_{нач}} \quad (2.49)$$

где  $S_s$  – площадь поверхности, по которой распределено действие силы, мм<sup>2</sup>.

## 2.6.2 Методы определения радиационно-защитных свойств

Для исследований радиационно-защитных свойств образцов материала использовали метод поглощения, основанный на ослаблении интенсивности пучка частиц ионизирующего излучения с помощью барьеров, помещенных между источником и детектором [2]. Ослабление

интенсивности излучения является следствием взаимодействия частиц ионизирующего излучения с веществом барьера.

Функциональная схема экспериментальной установки представлена на рисунке 2.6.

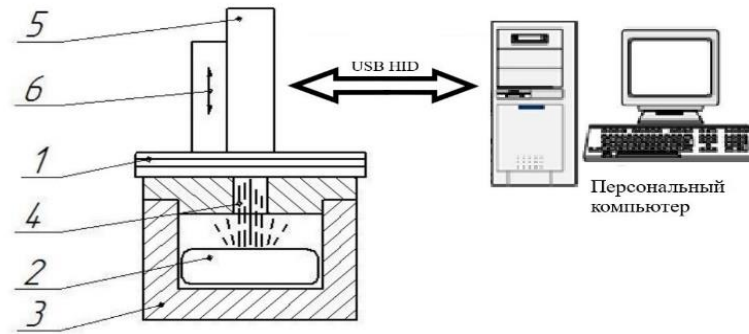


Рисунок 2.6 - Функциональная схема установки

Установка состоит из: 1 – исследуемый образец; 2 – источник излучения, помещенный в контейнер 3 с отверстием коллиматора 4; 5 - портативный дозиметр-радиометр-спектрометр RadiaCode-101; 6 – фиксирующий механизм осевого перемещения. Спектрометр с помощью кабеля Type-C связан по USB HID с компьютером, для вывода результатов измерения.

Методика исследования состоит в том, что над поверхностью контейнера устанавливается испытуемый образец и в зависимости от условий измерения (в узком или широком пучке) механизмом осевого перемещения устанавливается необходимая дистанция между поверхностью образца и дозиметром RadiaCode-101. Таймером дозиметра задается время счета и регистрируется количество импульсов  $N_1$  источника излучения. Не изменяя положения дозиметра, устанавливается образец в зазор между контейнером и дозиметром. Таймером устанавливается время счета и регистрируется количество импульсов  $N_2$  [196]. Коэффициент ослабления определяется формуле:

$$k_o = \frac{N_2}{N_1} \quad (2.50)$$

При прохождении ионизирующего излучения через слой поглощающего материала (образца)  $dx$  интенсивность излучения уменьшается на  $dN$ , по следующему соотношению:

$$dN = -\varphi N dx \quad (2.51)$$

где  $\varphi$  – коэффициент поглощения.

При прохождении частиц через испытуемый образец происходит рассеивание и поглощение частиц, приводящее к ослаблению узкого пучка квантов по экспоненциальному закону:

$$N(x) = N_0 \cdot \exp(-\varphi x) \quad (2.52)$$

где  $N_0$  и  $N(x)$  – начальная плотность и плотность потока квантов на толщине поглотителя  $x$ .

Линейный коэффициент поглощения материала  $\varphi$  определяется по формуле:

$$\varphi = \frac{1}{\delta} \cdot \ln \frac{N_0}{N} \quad (2.53)$$

где  $\delta$  – толщина образца, см.

Коэффициент  $\varphi$  зависит от длины волны и плотности поглощающего материала. Для нейтрализации зависимости  $\varphi$  от физического состояния вещества вводят величину – массовый коэффициент поглощения:

$$\varphi_\rho = \frac{\varphi}{\rho} \quad (2.54)$$

где  $\varphi_\rho$  – массовый коэффициент поглощения, зависящий от материала поглотителя и энергии электромагнитного излучения, см<sup>2</sup>/г.

Для оценки поглощающих свойств вводится величина – массовая толщина, г/см<sup>2</sup>:

$$\delta_m = m \times \delta \quad (2.55)$$

В реальных условиях наряду с нерассеянными частицами получаемые узким пучком, детектор регистрирует и рассеянные частицы. Геометрию, при которой регистрируют как рассеянные, так и нерассеянные частицы, называют геометрией широкого пучка. Важной величиной в определении поглощающей способности материала является фактор накопления частиц, который показывает во сколько раз  $B$  больше, чем в геометрии узкого пучка:

$$B = \frac{N_1(x)}{N(x)} = \frac{N_1(x)}{N_0 \cdot e^{-\varphi x}} \quad (2.56)$$

где  $N_1(x)$  – плотность потока квантов при широкой геометрии пучка.

Показателем защитной эффективности многофункциональных (радиационно-защитных) покрытий является свинцовый эквивалент  $\delta_{обр}$ , определяемый по формуле [48]:

$$\delta_{обр} = \frac{\varphi_{Pb} \cdot \delta_{Pb}}{\varphi_{обр}} \quad (2.57)$$

где  $\delta_{обр}$  – толщина образца, эквивалентная 1 мм свинца;

$\varphi_{обр}$  – линейный коэффициент поглощения испытуемого материала, см<sup>-1</sup>;

$\varphi_{Pb}$  – линейный коэффициент поглощения свинца при заданных энергиях излучения, см<sup>-1</sup>;

$\delta_{Pb}$  – толщина свинца,  $\delta_{Pb} = 1$  мм.

Аналогичным образом определяется алюминиевый эквивалент материала.

Для испытания в качестве источников излучения применяются изотопные источники  $Co^{60}$  с максимальной энергией гамма-квантов  $E = 1332.5$  кэВ [48]. В качестве источника бета-излучения применяется источник с радионуклидами  $Sr^{90} + Y^{90}$ , который содержит равновесное количество

источника на основе  $Sr^{90}$  и дочернего изотопа  $Y^{90}$ . Максимальная энергия бета-частиц  $E=2.27$  МэВ.

### 2.6.3 Методы определения химической стойкости и водопоглощения

Метод определения химической стойкости материала заключается в помещении образцов, изготовленных из испытуемого материала, в испытательную жидкость на заданное время при заданной температуре.

Испытания проводили согласно ГОСТ Р 51102-97 «Покрyтия полимерные защитные дезактивируемые. Общие технические требования» [197] и ГОСТ 12020–2018 «Пластмассы. Методы определения стойкости к действию химических сред» [198].

В качестве испытательных жидкостей выступали дистиллированная вода по ГОСТ Р 58144-2018 «Вода дистиллированная. Технические условия», водный раствор азотной кислоты по ГОСТ 701-89 «Кислота азотная концентрированная. Технические условия», водный раствор гидроокиси натрия по ГОСТ 4328-77 «Реактивы. Натрия гидроокись. Технические условия», уксусная кислота ГОСТ 61-75 «Реактивы. Кислота уксусная. Технические условия», спирт этиловый ректификованный технический (с массовой долей 96 %), перекись водорода по ГОСТ 10929–76 «Реактивы. Водорода пероксид. Технические условия», натрий хлористый по ГОСТ 4233-77 «Реактивы. Натрий хлористый. Технические условия», мыльный раствор (с массовой долей 1 %) [48].

Условия проведения испытания: температура  $23 \pm 2$  °С, относительная влажность  $50 \pm 10$  %, продолжительность испытаний – 48 ч.

Образцы размерами  $[(60 \times 60) \pm 1]$  мм для проведения испытаний отрезаются из полосы материала, отобранного для испытаний. Для испытания изготавливаются не менее трех образцов [48]. После изготовления измеряется масса образцов с точностью до 0,01 г. Данные измерения толщины и массы должны быть также использованы для сравнения с аналогичными измерениями по окончании воздействия испытательных жидкостей.

Объем испытательной жидкости принимался равным не менее  $8 \text{ см}^3$  на  $1 \text{ см}^2$  общей площади поверхности образца с целью исключения слишком высокой концентрации любых экстрагируемых веществ в жидкости в течение испытания. Испытательная жидкость должна покрывать образцы полностью. Каждая группа образцов должна быть помещена в сосуд так, чтобы они полностью были погружены в испытательную жидкость. Расположение их горизонтальное, параллельно друг другу, с зазором 10 мм. Расстояние между образцами и стенками сосуда должно быть не менее 15 мм.



После извлечения образцы промывают и высушивают при помощи фильтровальной бумаги или не оставляющей ворса ткани. Отмечаются любые показания, связанные с состоянием поверхности образца, цвета раствора для испытаний, а также выпадение любого осадка.

После сушки с точностью до 0,1 мм измеряется толщина в геометрическом центре каждого из испытуемых образцов, определяется их масса с точностью до 0,1 г и геометрические размеры. На основании полученных данных вычисляется с точностью до 0,1 % изменение массы и толщины образцов, а также изменение плотности [48].

Определение водопоглощения лабораторных образцов осуществляется в соответствии с п.3.5 ГОСТ 25945-98 «Материалы и изделия полимерные строительные герметизирующие нетвердеющие Методы испытаний» [199].

#### 2.6.4 Методы определения теплоизоляционных свойств

Во всех телах перенос теплоты зависит от распределения температуры в них.

Математическое исследование сводится к изучению пространственно-временного изменения температуры внутри материала, то есть к нахождению уравнения:

$$T = f(x, y, z, t) \quad (2.58)$$

В работе рассмотрен случай установившегося теплового режима, то есть распределение температуры поля внутри материала не зависит от времени и уравнение 2.58 принимает вид:

$$T = f(x, y, z), \frac{\partial T}{\partial z} = 0 \quad (2.59)$$

Закон теплопроводности описывается гипотезой о пропорциональности плотности теплового потока температурному градиенту предложенной Фурье:

$$q = -\lambda \left( \frac{\partial T}{\partial n} \right) \quad (2.60)$$

где  $q$  – плотность теплового потока в процессе теплопроводности;

$\lambda$  – коэффициент теплопроводности,  $Bm/m \cdot K$ ;

$\partial T / \partial n$  – температурный градиент.

Для полного теплового потока закон Фурье в дифференциальной форме выглядит:

$$dQ = -\lambda \left( \frac{\partial T}{\partial n} \right) dF d\tau \quad (2.61)$$

где  $dQ$  – тепловой поток;

$dF$  – элементарная площадь изотермической поверхности;

$d\tau$  – время.

Измерения коэффициента теплопроводности проводились при стационарном тепловом режиме по ГОСТ 7076–99 [200].

Исследование образцов проводилось на установке, схема которой представлена на рисунке 2.7.

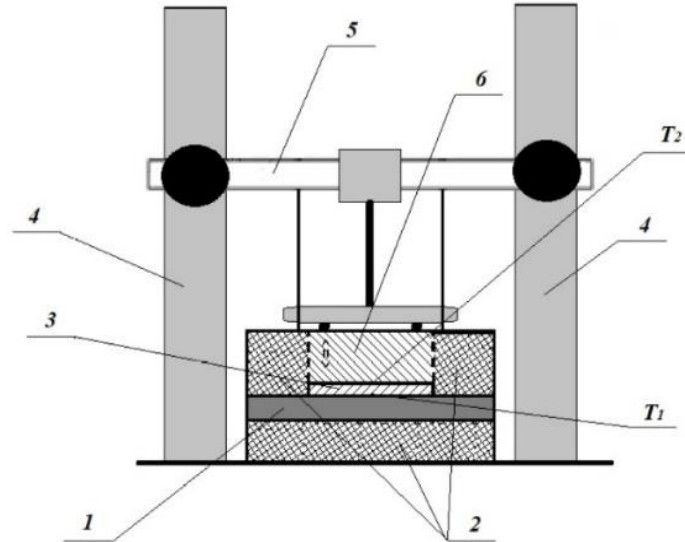


Рисунок 2.7 - Схема экспериментальной установки: 1 – нагреватель; 2 – теплоизолирующий элемент; 3 – испытываемый образец; 4 - стойка монтажная; 5 – трассер; 6 – холодильник;  $T_1$  и  $T_2$  - термопары

Температурное поле в образце 3 можно считать линейным. Эффективная теплопроводность (по ГОСТ 7076-99 соответствует термину «коэффициент теплопроводности») образца определяется по формуле:

$$\lambda_{eff} = \frac{\delta}{R_o \times S_o} \quad (2.62)$$

где  $R_o$  – термическое сопротивление образца,  $K \times Bm^{-1}$ ;

$S_o$  – площадь поперечного сечения образца,  $m^2$ .

Термическое сопротивление образца определяется по формуле,  $K \times Bm^{-1}$  [200]:

$$R_o = \frac{T_b - T_o}{P_T} = \frac{\Delta T}{I \times U} \quad (2.63)$$

где  $T_b$  – температура нагрева установки,  $^{\circ}C$ ;

$T_o$  – средняя температура нагрева образца, измеренная на лицевых гранях образца,  $^{\circ}C$ ;

$P_T$  – тепловая мощность установки, равная произведению напряжения и силы тока во время проведения нагрева образца,  $Bm$ .

Для регистрации пространственно-временного распределения радиационной температуры после нагрева использовали тепловизионный измерительный прибор Testo-875,

обладающий высокопроизводительным программным обеспечением для профессионального термографического анализа IRSoft.

## Выводы

1. В данной главе описано влияние катионного и анионного состава электролита на механизм электрохимического процесса: чем выше значение абсолютной подвижности анионов и катионов, тем быстрее движется ион в растворе и молярная электропроводность выше.

2. Определено, что основные технологические параметры электрохимического метода получения тонкодисперсного графитового наполнителя: энергоэффективность и производительность электролиза зависят от выхода по току - чем выше выход по току, тем меньше удельные энергозатраты и выше производительность.

3. В качестве электролитов для электрохимического метода получения тонкодисперсного графитового наполнителя выбраны неорганические соли и основания, являющиеся сильными электролитами, то есть с высокой степенью электролитической диссоциации и содержащие металлы, являющиеся катионами: хлорид калия ( $KCl$ ), хлорид натрия ( $NaCl$ ), хлорид магния ( $MgCl_2$ ), нитрат калия ( $KNO_3$ ), нитрат серебра ( $AgNO_3$ ), гидроксид бария ( $Ba(OH)_2$ ), гидроксид калия ( $KOH$ ), гидроксид натрия ( $NaOH$ ).

4. Описана технология получения частиц графита электрохимическим методом, а именно электрохимическим расслоением графитового анода.

5. Описаны электрохимические процессы получения частиц графита в водных растворах хлоридов, нитратов и гидроксидов. Электрохимические процессы технологии получения тонкодисперсного графитового порошка представляют собой модели химических процессов, подчиняющихся законам классической электрохимии.

6. Сущность электрохимического метода сводится к тому, что под действием электрического тока водная основа электролита разлагается на  $H_2$  и  $O_2$ . Молекулярный кислород отделяет ионы  $C^{4+}$  от графитового анода. В электролите вокруг ионов  $C^{4+}$  формируется гидратная оболочка. В электрическом поле ионов  $C^{4+}$  молекулы воды образуют регулярные структуры в соответствии с зарядом иона, гидратная оболочка экранирует ионы  $C^{4+}$  от ионов противоположного заряда. Таким образом, образовавшиеся гидратированные ионы остаются в воде в виде осадка.

### **ГЛАВА 3. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ ИССЛЕДОВАНИЯ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОГО МЕТОДА ПОЛУЧЕНИЯ ТОНКОДИСПЕРСНОГО ГРАФИТОВОГО НАПОЛНИТЕЛЯ И АНАЛИЗ ЕГО СВОЙСТВ**

В данной главе приведены основные результаты исследований свойств полученных частиц графита и характеристик электрохимического процесса их получения. Приведены результаты исследования с целью установления наиболее подходящего варианта электрохимического процесса с точки зрения удельных энергозатрат, производительности, массы и размера полученных частиц.

#### **3.1 Технология электрохимического метода получения тонкодисперсного графитового порошка**

В данном разделе рассмотрена технология электрохимического метода получения графитового порошка на двух экспериментальных установках: устройство с коаксиальным и устройство с параллельным расположением электродов, с использованием электролитов, представляющих водные растворы неорганических солей и оснований.

В данной работе рассмотрены две разные конструкции экспериментальных установок, которые состоят из общих основных конструкторских элементов: неорганического корпуса; анода, изготовленного из кристаллического графита высокопрочного тонкодисперсного плотного марки МПГ-6; катода из нержавеющей стали; между электродами расположено рабочее пространство, заполненное «сильным» электролитом; в верхней части электродов расположены токоподводы, по средствам которых на электроды подают напряжение от источника постоянного тока после однополупериодного выпрямления, получаемого с помощью диода [38]. В цепь к катоду подключается амперметр для контроля значения силы тока, а перед анодом подключен диод [10].

В экспериментальную установку заливается электролит - 15÷25 % водный раствор растворимых солей или оснований, рассмотренные в главе 2.1. Электроды расположены на определённом расстоянии друг друга создавая тем самым рабочее пространство.

При погружении в воду электродов и подводе к ним достаточного напряжения начинается процесс переноса электрического тока движущимися к электродам ионами в электролите, и электронами во внешней цепи. Под действием электрического поля, положительно заряженные ионы мигрируют к катоду, а отрицательно заряженные ионы – к аноду. На электродах происходит переход электронов. Катод отдает электроны в раствор и в приэлектродном

пространстве происходят процессы восстановления. В околоанодном пространстве протекают процессы переноса электронов от реагирующих частиц к электроду – окисление [38].

Эксперименты проводили в аналогичных условиях: при температуре электролита  $T=22\div 25$  °С, равной концентрации; объём электролита  $V_e=770$  мл; время электролиза  $\tau=35$  мин; на электроды подавалось одинаковое напряжение постоянной величины после однополупериодного выпрямления [38] с диапазоном  $U=2\div 5$  В.

### 3.1.1 Электролиз на установке с коаксиальным расположением электродов

Для получения графитового порошка было создано устройство, принципиальная схема которого представлена на рисунке 3.1. Установка состоит из цилиндрического фторопластового корпуса (1), внутри которого размещены электроды: катод – цилиндрический из нержавеющей стали (2), анод – графитовый электрод марки МПГ-6 (3). Между электродами установлена цилиндрическая пластиковая перфорированная ёмкость (4), наружная поверхность которой обтянута дакроном (5), выполняющая роль диафрагмы. На пластиковой крышке (6) установлены токоподводы (7) и анод (3) [10].

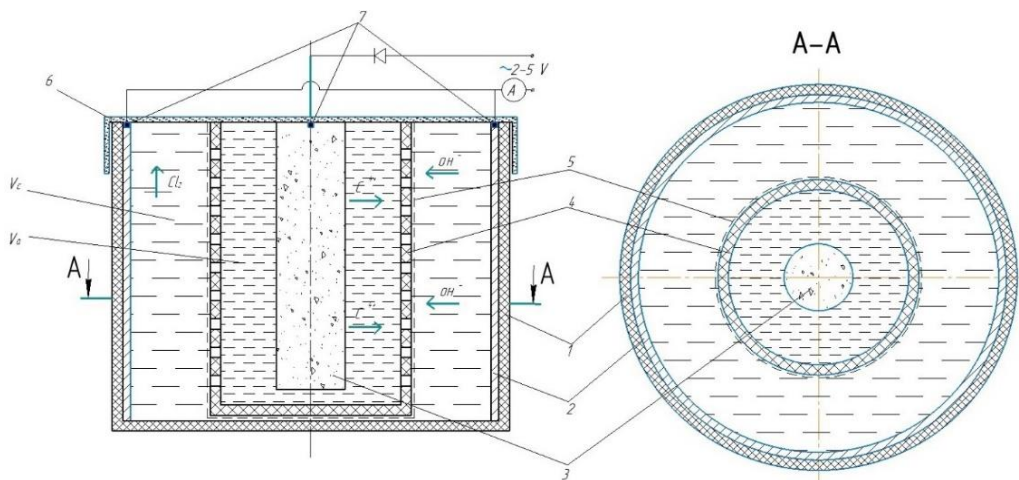


Рисунок 3.1 - Принципиальная схема устройства с коаксиальным расположением электродов:

1 - корпус из фторопласта; 2 - катод из нержавеющей стали; 3 – анод из графита; 4 - перфорированная ёмкость; 5 – диафрагма из дакрона; 6 – пластиковая крышка; 7 - токоподводы;

$V_c$  – объём прикатодного пространства;  $V_a$  – объём прианодного пространства

Коаксиально расположенные электроды: катод из нержавеющей стали на периферии и анод – графитовый электрод, размещенный в центре диафрагменного электролизёра. Электролит:  $\sigma_i=15\div 25$  % водный раствор растворимых солей (оснований) заливают в диафрагменный

электролизер. На электроды подают напряжение после однополупериодного выпрямления, при напряжённости электрического поля  $E=20\div 60$  В/м [38] и силе тока  $I=90\div 600$  мА.

На рисунке 3.2 представлен снимок специально подготовленного графитового анода.



Рисунок 3.2 - Графитовый анод высокопрочный плотный марки МПГ-6

Напряжённость электрического поля системы коаксиально расположенных электродов на расстоянии  $r$  определяется [201]:

$$E_r = \frac{U}{r \times \ln\left(\frac{r_1}{r_0}\right)} \quad (3.1)$$

где  $U$  – напряжение, В;

$r$  - расстояние от оси симметрии электродов до заданной точки в электролите, мм;

$r_1$  - радиус катода, мм;

$r_0$  - радиус анода, мм.

После окончания электрохимического процесса получены растворы – анолит и католит [10] с частицами графита (рисунок 3.3). Из-за наличия большего количества взвешенных частиц графита анолит имеет более темный цвет, чем католит.



Рисунок 3.3 - Результат электрохимического процесса: колба с католитом (слева) и колба с анолитом и частицами графита (справа)

Катодит и анолит с графитовым осадком пропускаем через фильтрующее устройство, основой которого служит химическая коническая воронка и несколько слоёв фильтровальной бумаги, в результате на фильтре остаётся частицы тонкодисперсного графитового порошка (рисунок 3.4) [10].

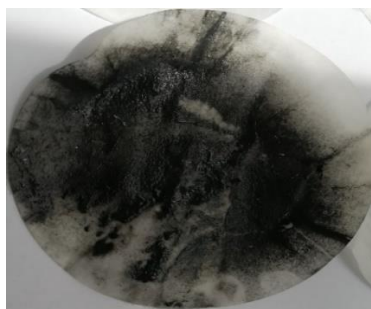


Рисунок 3.4 - Фильтр с полученным графитовым порошком

После промывки дистиллированной водой и высушивания получен готовый продукт: тонкодисперсный графитовый порошок – наполнитель композиционных покрытий (рисунок 3.5) [10].



Рисунок 3.5 - Тонкодисперсный графитовый наполнитель композиционных покрытий

При однонаправленном пульсирующем токе электроны в электролите движутся в одном направлении, при этом движение их происходит с меняющейся скоростью – с замедлением и ускорением. По результатам экспериментов установлено, что эта особенность благоприятно влияет на скорость расслоения анода и объём отделенных частиц графита. Использование в составе установки диода повышает производительность и энергоэффективность электрохимического метода получения графитового порошка.

### **3.1.2 Электролиз на установке с параллельным расположением электродов**

Установка с параллельным расположением электродов представляет собой открытую конструкцию, в которой отсутствует разделение диафрагмой. Решение об отсутствии в

конструкции установки диафрагмы, разделяющей рабочее пространство, было принято на основании результатов проведённых экспериментов, где было выявлено, что без деления диафрагмой частицы  $C^{4+}$  активнее отделяются от графитового анода. На рисунке 3.6 представлена конструкция специального электрохимического устройства состоящее из корпуса из органического стекла (1), внутри которого размещены электроды: катод – пластина из нержавеющей стали (2), анод – графитовый электрод марки МПГ-6, пластинчатой формы (3). На верхней части электродов расположены токоподводы (4), через которые происходит соединение с источником постоянного тока через диод [38].

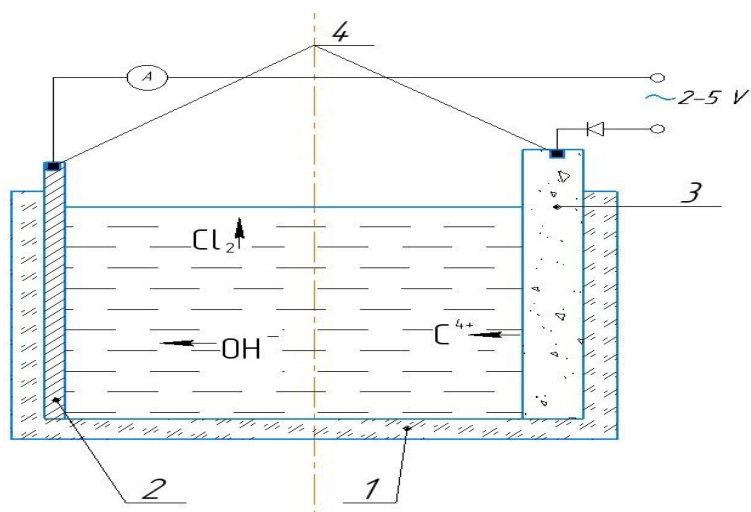


Рисунок 3.6 - Принципиальная схема установки с параллельным расположением электродов:

1 – корпус; 2 - катод из нержавеющей стали; 3 – анод из графита; 4 – токоподводы

На электроды подают напряжение постоянной величины, при напряжённости электрического поля  $E=20\div 60$  В/м [38] и силе тока равной  $I=100\div 700$  мА.

На рисунке 3.7 представлен графитовый анод плоской формы.



Рисунок 3.7 - Графитовый анод плоский

После окончания электрохимического процесса получен электролит с осадком в виде графитового порошка (рисунок 3.8).





Рисунок 3.8 - Результат электрохимического процесса - колба с электролитом и частицами графита

Дальнейшие операции технологического процесса получения тонкодисперсного порошка графита электролизом на установке с параллельным расположением электродов совпадают с переходами технологического процесса получения тонкодисперсного порошка графита электролизом на установке с коаксиальным расположением электродов.

После электролиза образцы графитового порошка подвергаются анализу. Исследуемый образец графитового порошка представляет собой порошок тёмно-серого цвета с включениями мелких белых крупинок.

### **3.2 Элементный анализ образцов**

Состав образцов полученных графитовых частиц до промывки дистиллированной водой исследовался методом рентгеновской флуоресценции (*XRF*). В таблице 3.1 представлен анализ состава образцов. Стоит отметить, что по результатам исследований выявлено, что наличие разделительной диафрагмы не влияет на состав образцов.

Таблица 3.1 - Результаты анализа состава полученных образцов графитовых частиц

Электролит	Электролиз на установке с коаксиальным расположением электродов					Электролиз на установке с параллельным расположением электродов				
	Содержание, %									
	<i>K</i>	<i>Na</i>	<i>Mg</i>	<i>Cl</i>	<i>C</i>	<i>K</i>	<i>Na</i>	<i>Mg</i>	<i>Cl</i>	<i>C</i>
Хлориды			1.15	1.81	97.04			1.17	1.85	96.98
		1.16		1.81	97.03		1.19		1.86	96.95
	1.1			1.81	97.09	1.12			1.83	97.05
Нитраты	Содержание, %									
	<i>K</i>	<i>Ag</i>	<i>N</i>	<i>O</i>	<i>C</i>	<i>K</i>	<i>Ag</i>	<i>N</i>	<i>O</i>	<i>C</i>
		1.01	0.1	2.24	96.65		1.04	0.1	2.42	96.44
	0.91		0.1	2.18	96.81	0.93		0.1	2.39	96.58
Гидроксиды	Содержание, %									
	<i>K</i>	<i>Na</i>	<i>Ba</i>	<i>O (OH)</i>	<i>C</i>	<i>K</i>	<i>Na</i>	<i>Ba</i>	<i>O (OH)</i>	<i>C</i>
			0.19	2.99	96.82			0.23	3.03	96.74
		0.21		2.98	96.81		0.25		3.01	96.74
	0.13		3.01	96.86	0.16			3.08	96.76	

Можно сделать вывод о том, что в среднем 97 % состава образца это графит, остальное это примеси: анионы  $Cl^-$ ,  $NO_3^-$  (*N* и *O*),  $OH^-$  (*O*) и ионы металлов ( $K^+$ ,  $Na^+$ ,  $Ag^+$ ,  $Mg^{2+}$ ,  $Ba^{2+}$ ).

По данным электронной микроскопии минеральные (солевые) частицы размером до 1-7 мкм распределены между мелкодисперсными частицами графита – до 60 мкм (рисунок 3.9).

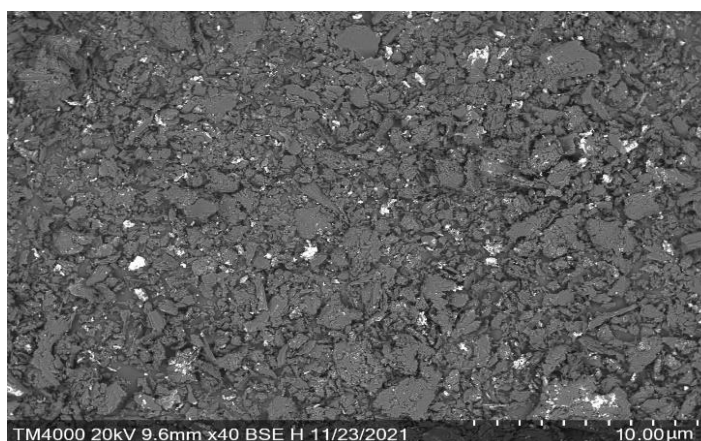


Рисунок 3.9 - СЭМ изображение образца графита (белое – минеральные частицы)

Наибольшее количество минеральных частиц находится в сростках и различными включениями по поверхности частиц графита (рисунок 3.10). Непосредственно частицы графита не содержат значимых количеств металлов.

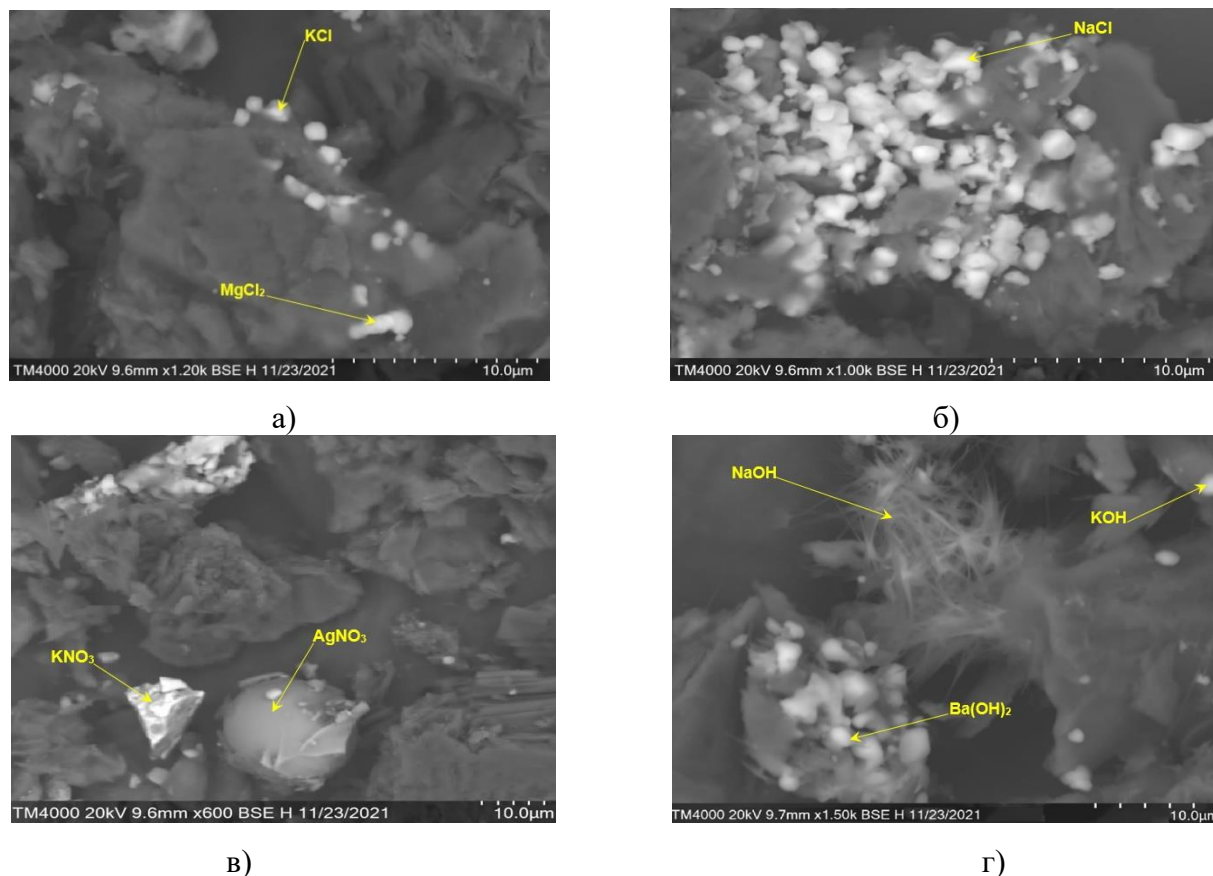


Рисунок 3.10 - СЭМ изображение образца графита с включениями на поверхности, при электролизе в водных растворах: а) хлоридов калия и магния; б) хлорида натрия; в) нитратов; г) гидроксидов

Результаты элементного анализа были получены с помощью энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии (*EDS*), которая представляет собой аналитический метод, основанный на взаимодействии источника рентгеновского возбуждения и образца. Определение характеристик образца основано на фундаментальном принципе, согласно которому каждый элемент имеет уникальную атомную структуру, обеспечивающую уникальный набор пиков в спектре его электромагнитного излучения.

*EDS* анализ позволил получить спектры отдельных частиц, идентифицирующие различные элементы, таких как углерод, хлор, магний, натрий, калий в качестве основных химических элементов (рисунок 3.11, а) – для электролиза в водных растворах хлоридов; углерод, азот, кислород, калий, серебро (рисунок 3.11, б) – для электролиза в водных растворах нитратов; углерод, кислород, калий, натрий, барий (рисунок 3.11, в) – для электролиза в водных растворах гидроксидов. Выбранные спектры являются репрезентативными для других анализируемых частиц.

На рисунке 3.12 показано элементное отображение частиц.

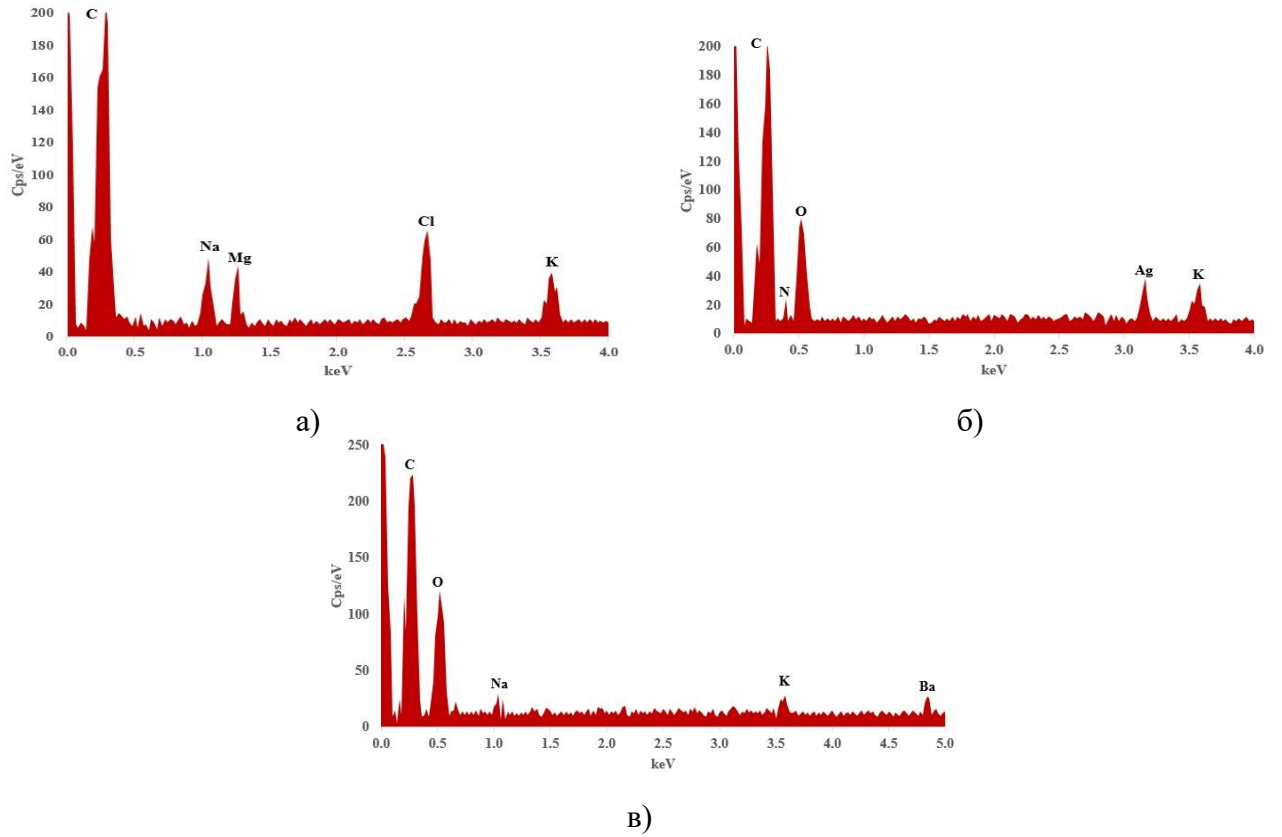


Рисунок 3.11 - Спектры энергии дисперсионной спектроскопии (*EDS*) поверхностей частиц графита, при электролизе в водных растворах: а) хлоридов; б) нитратов; в) гидроксидов

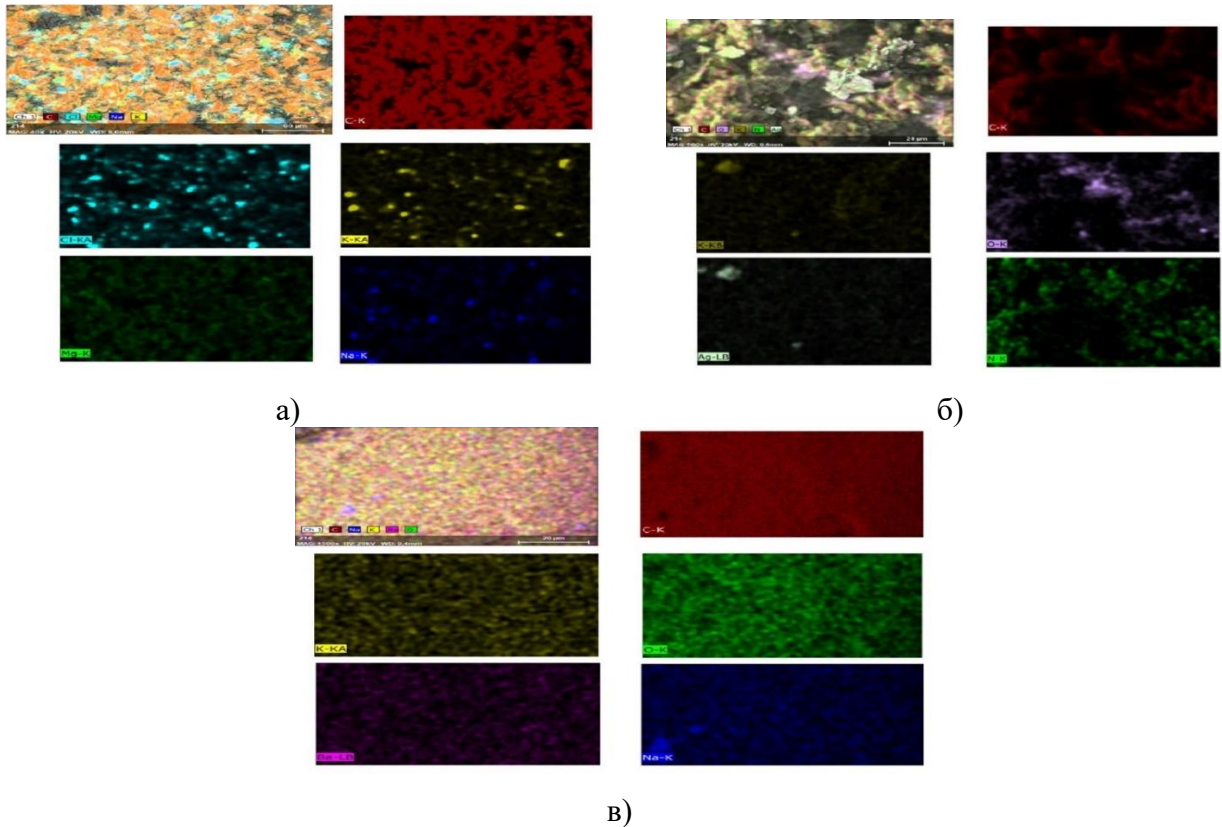


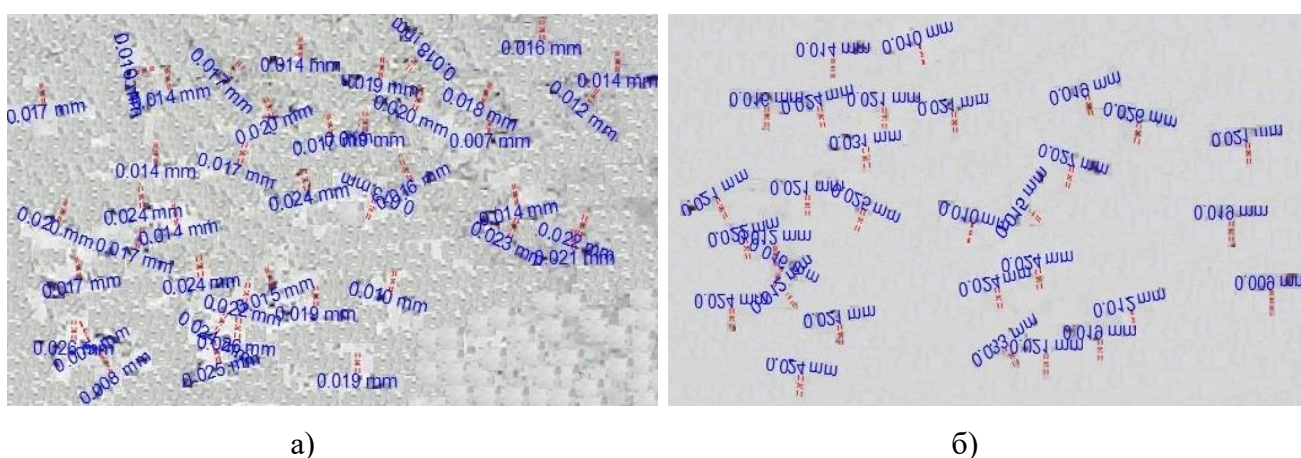
Рисунок 3.12 - Элементное отображение частиц графита, при электролизе в водных растворах: а) хлоридов; б) нитратов; в) гидроксидов

Видно, что углерод характеризуется равномерным (однородным) распределением по всей поверхности образцов.

### 3.3 Морфология частиц графита

Морфология частиц – это совокупная характеристика исследуемых образцов, включающая в себя их размер, форму и пространственную организацию.

Фотографии графитового порошка, полученные с помощью цифрового микроскопа представлена на рисунок 3.13.

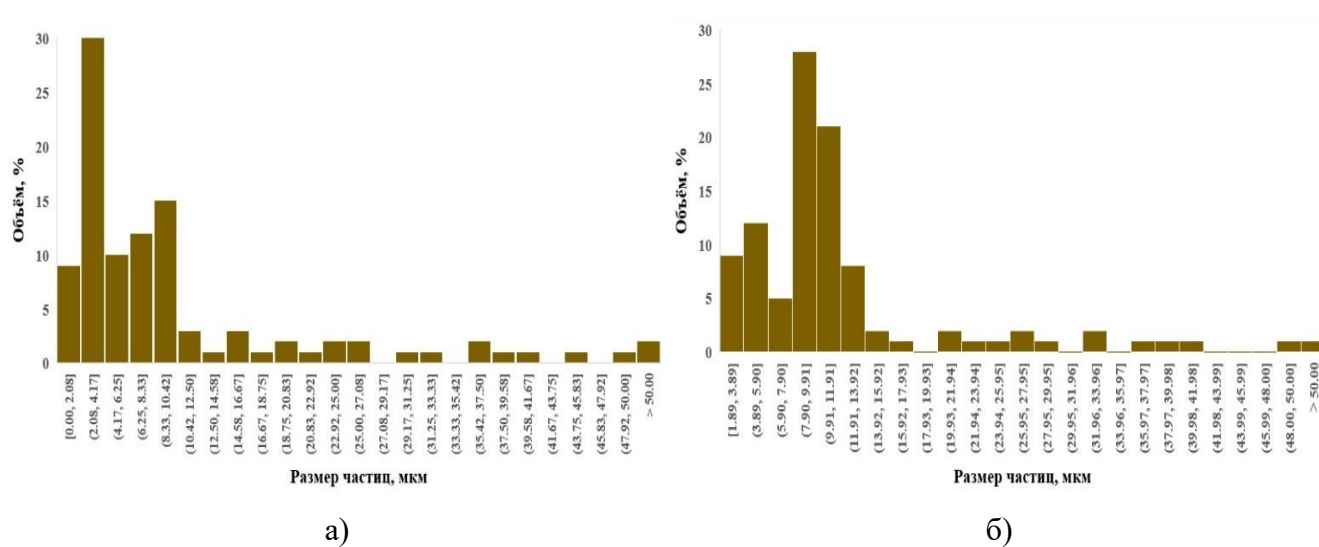


а)

б)

Рисунок 3.13 - Фотографии графитового порошка, с увеличением в  $\times 1.000$  раз, для электролиза на установке: а) с коаксиальным расположением электродов; б) с параллельным расположением электродов

Анализ размера графитовых частиц проводили методами лазерной дифракции и сканирующей электронной микроскопии (СЭМ). Результаты представлены на рисунке 3.14.



а)

б)

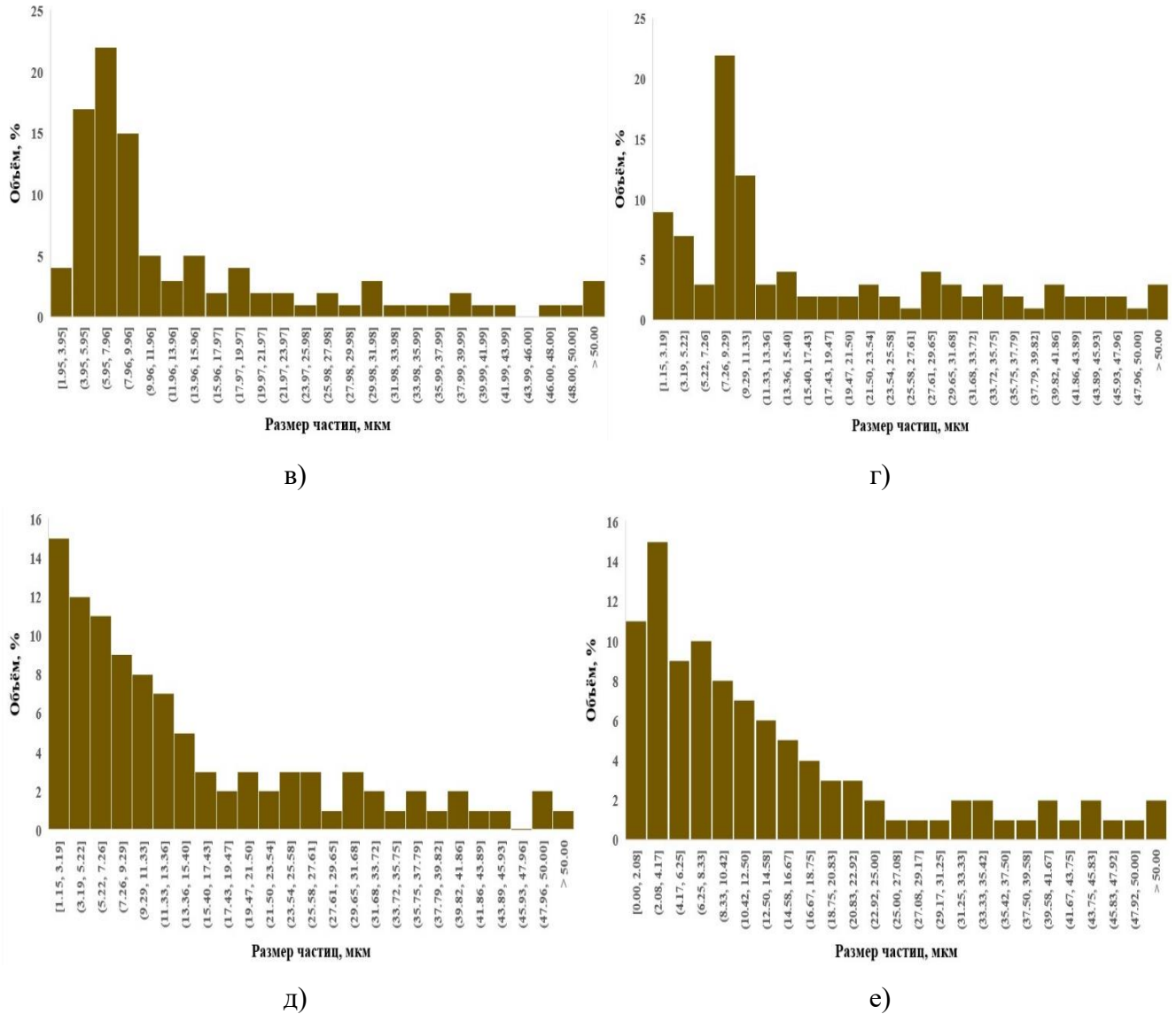


Рисунок 3.14 - Результаты анализа размеров частиц графита, для электролиза: а) с коаксиальным расположением электродов в водных растворах хлоридов; б) с параллельным расположением электродов в водных растворах хлоридов; в) с коаксиальным расположением электродов в водных растворах нитратов; г) с параллельным расположением электродов в водных растворах нитратов; д) с коаксиальным расположением электродов в водных растворах гидроксидов; е) с параллельным расположением электродов в водных растворах гидроксидов

По результатам лазерной дифракции частиц графита (рисунок 3.14) можно сделать вывод, что частицы имеют размеры в диапазоне от 0.001 до 0.05 мм при электролизе во всех используемых электролитах и способах расположения электродов.

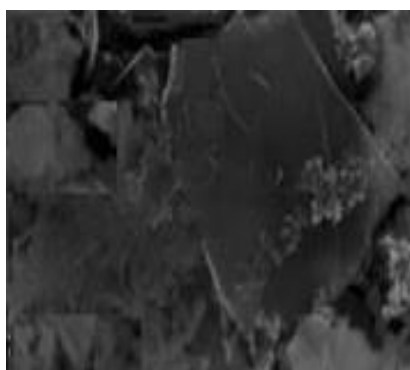
При электролизе с коаксиальным расположением электродов в водных растворах хлоридов наибольшее количество частиц графита (~ 30 % от всего объёма) имеют размер диапазоном от 2.1 до 4.2 мкм, при параллельном расположении электродов (без разделения электролита на прианодное и прикатодное пространство), наибольшее число полученных частиц

имеют размер в диапазоне от 7.9 до 9.9 мкм. При этом размер до 10 мкм имеют 74 % полученных частиц при электролизе на установке с коаксиальным расположением электродов и 56 % при электролизе на установке с параллельным расположением электродов. 90 % полученных частиц графита (вне зависимости от схемы расположения электродов) являются тонкодисперсным графитовым порошком (размер частиц до 30 мкм).

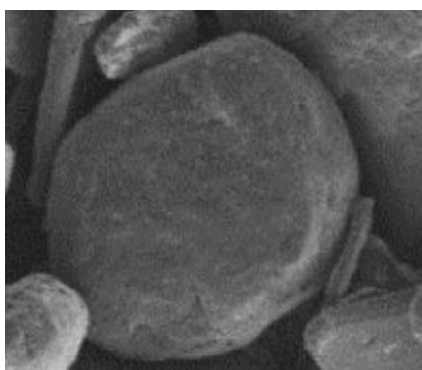
При электролизе на установке с коаксиальным расположением электродов в водных растворах нитратов наибольшее количество частиц графита (~ 25 % от всего объёма) имеют размер диапазоном от 5.9 до 7.9 мкм, при электролизе на установке с параллельным расположением электродов наибольшее число полученных частиц имеют размер в диапазоне от 7.2 до 9.2 мкм. Размером до 10 мкм обладают 58 % частиц при электролизе с коаксиальным расположением электродов и 41 % при электролизе с параллельным расположением электродов. 87 % полученных частиц графита являются тонкодисперсным графитовым порошком.

При электролизе на установке с коаксиальным расположением электродов в водных растворах гидроксидов электролизом наибольшее количество частиц графита (~ 15 % от всего объёма) имеют размер диапазоном от 1.1 до 3.1 мкм, при электролизе на установке с параллельным расположением электродов наибольшее число полученных частиц имеют размер в диапазоне от 2.1 до 4.2 мкм. Объём полученных частиц до 10 мкм имеют 52 % частиц при электролизе на установке с коаксиальным расположением электродов и 51 % частиц при электролизе на установке с параллельным расположением электродов. 93 % полученных частиц графита являются тонкодисперсным графитовым порошком.

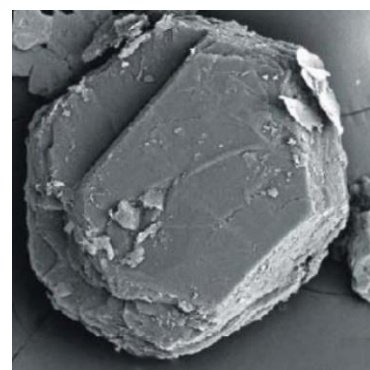
Результат анализа снимков СЭМ структуры полученных частиц (рисунок 3.15), показал схожую микроструктуру и форму частиц графита, полученных электролизом с различным расположением электродов и разных электролитах.



а)



б)



в)

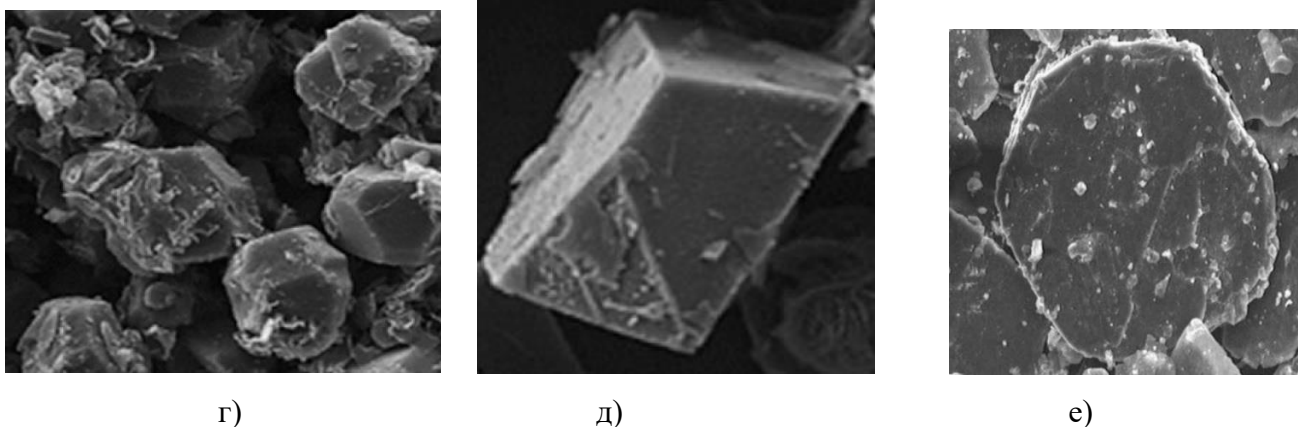


Рисунок 3.15 - Снимок микроструктуры частиц графитового порошка, полученные после электролиза: а) с коаксиальным расположением электродов в водных растворах хлоридов; б) с параллельным расположением электродов в водных растворах хлоридов; в) с коаксиальным расположением электродов в водных растворах нитратов; г) с параллельным расположением электродов в водных растворах нитратов; д) с коаксиальным расположением электродов в водных растворах гидроксидов; е) с параллельным расположением электродов в водных растворах гидроксидов

Анализ микроструктуры показал отсутствие повреждений (либо не значительные повреждения) структуры частиц полученного тонкодисперсного графитового порошка. Полученные частицы имеют форму равномерного куба, либо форму куба с округлыми сторонами, со скруглёнными углами.

Вследствие практически идентичной формы и диапазона размеров частиц графитового порошка, защитное покрытие будет иметь равномерную однородную структуру, без разности в плотности частиц и с заданной степенью седиментации, так как частицы плотно связаны друг с другом.

Равномерная однородная структура частиц графитового порошка способствует созданию ровной поверхности нанесенных слоёв защитного покрытия с заданной плотностью и толщиной [10].

### **3.4 Технологические показатели электрохимического метода получения графитового порошка**

С целью получения достоверных результатов при электролизе с разными способами расположения электродов анодный процесс проводили при разной плотности тока. Это возможно при использовании анодов с разными геометрическими размерами, но одним и тем же размером катода. Следовательно, и напряжённость электрического поля будет разной.



Для эффективности электрохимического метода получения графитового порошка необходимо определить технологические показатели: удельные энергозатраты и производительность. Результаты экспериментов сведены в таблице 3.2 и таблице 3.3.

Таблица 3.2 - Результаты экспериментов при электролизе на установке с коаксиальным расположением электродов

Электролит	$\sigma_i, \%$	$E=41.54 \text{ В/м}$			$E=67.3 \text{ В/м}$		
		$\hat{I}, \text{ mA}$	$m, \text{ г}$	$j, \text{ A/м}^2$	$\hat{I}, \text{ mA}$	$m, \text{ г}$	$j, \text{ A/м}^2$
<i>NaCl</i>	15	146	0.0095	42.891	128	0.0083	14.359
	20	153	0.0099	44.947	134	0.0087	15.032
	25	169	0.0110	49.647	142	0.0092	15.930
<i>KCl</i>	15	151	0.0098	44.360	133	0.0086	14.920
	20	161	0.0105	47.297	149	0.0097	16.715
	25	174	0.0114	51.116	166	0.0108	18.622
<i>MgCl<sub>2</sub></i>	15	131	0.0085	38.484	119	0.0077	13.350
	20	145	0.0094	42.597	128	0.0083	14.359
	25	159	0.0103	46.710	139	0.0090	15.593
<i>AgNO<sub>3</sub></i>	15	98	0.0063	28.790	109	0.0069	10.657
	20	108	0.0071	31.727	126	0.0080	11.667
	25	123	0.0082	36.134	137	0.0087	13.238
<i>KNO<sub>3</sub></i>	15	100	0.0063	29.377	109	0.0069	11.106
	20	112	0.0071	32.902	126	0.0080	12.116
	25	128	0.0082	37.603	137	0.0087	13.798
<i>Ba(OH)<sub>2</sub></i>	15	121	0.0074	35.546	116	0.0070	13.013
	20	117	0.0068	34.371	110	0.0064	12.340
	25	105	0.0060	30.846	101	0.0057	11.330
<i>NaOH</i>	15	381	0.0248	111.927	326	0.0212	36.571
	20	473	0.0308	138.954	451	0.0294	50.594
	25	514	0.0335	150.999	502	0.0327	56.316
<i>KOH</i>	15	404	0.0264	118.684	356	0.0232	39.937
	20	487	0.0318	143.067	462	0.0301	51.828
	25	536	0.0350	157.462	517	0.0337	57.998

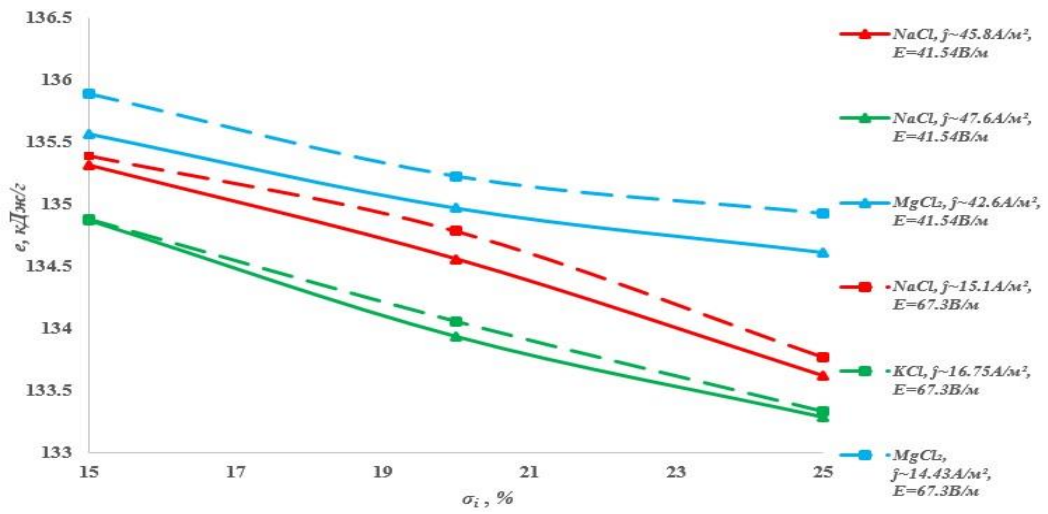
Таблица 3.3 - Результаты экспериментов при электролизе на установке с параллельным расположением электродов

Электролит	$\sigma_i, \%$	$E=47.67 \text{ В/м}$			$E=51.25 \text{ В/м}$		
		$\hat{I}, \text{ mA}$	$m, \text{ г}$	$j, \text{ A/м}^2$	$\hat{I}, \text{ mA}$	$m, \text{ г}$	$j, \text{ A/м}^2$
<i>NaCl</i>	15	448	0.0274	46.734	438	0.0262	59.581
	20	495	0.0305	51.718	472	0.0287	64.173
	25	538	0.0335	56.173	495	0.0306	67.410
<i>KCl</i>	15	459	0.0283	47.954	441	0.0267	60.000
	20	512	0.0316	53.435	473	0.0290	64.336
	25	568	0.0354	59.267	549	0.0342	74.682
<i>MgCl<sub>2</sub></i>	15	406	0.0245	42.384	399	0.0239	54.250
	20	436	0.0265	45.574	428	0.0258	58.256
	25	470	0.0288	49.047	458	0.0280	62.290
<i>AgNO<sub>3</sub></i>	15	328	0.0197	34.250	320	0.0191	43.475
	20	376	0.0228	39.276	370	0.0222	50.306
	25	443	0.0270	46.217	431	0.0260	58.664
<i>KNO<sub>3</sub></i>	15	334	0.0202	34.901	323	0.0195	43.893
	20	383	0.0234	40.038	378	0.0229	51.451
	25	467	0.0287	48.789	456	0.0279	62.078
<i>Ba(OH)<sub>2</sub></i>	15	432	0.0230	45.123	429	0.0221	58.363
	20	367	0.0190	38.351	365	0.0182	49.618
	25	295	0.0150	30.799	291	0.0140	39.552
<i>NaOH</i>	15	522	0.0335	54.479	501	0.0321	68.195
	20	576	0.0372	60.146	559	0.0360	76.046
	25	636	0.0412	66.448	610	0.0395	83.003
<i>KOH</i>	15	529	0.0343	55.231	507	0.0327	68.962
	20	581	0.0377	60.699	576	0.0374	78.412
	25	642	0.0418	67.057	628	0.0408	85.469

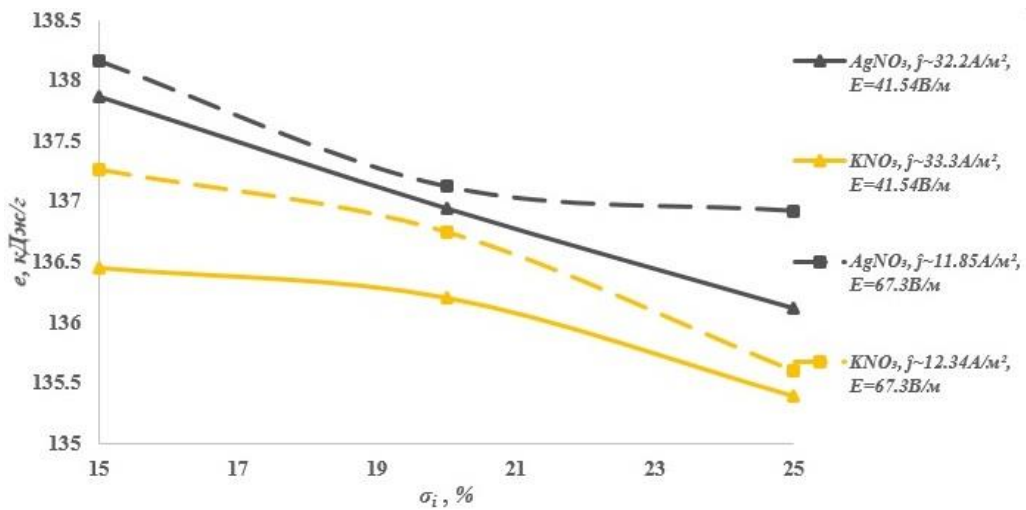
Можно отметить, что при коаксиальном расположении электродов анодная плотность тока выше, при меньшем значении напряжённости поля. А, следовательно, сила тока и масса получаемого порошка больше на 5÷15 %. При электролизе на установке с параллельным расположением электродов, наоборот, плотность тока имеет наибольшее значение при большем значении напряжённости поля. При этом сила тока и масса получаемого порошка меньше на 5÷10 %.

По результатам исследования построены графики (рисунок 3.16), в которых приведены зависимости удельных энергозатрат от объёмной концентрации  $\sigma_i$  и природы электролита при электролизе на установке с коаксиальным расположением электродов. Диапазоны анодной плотности тока составляют 28÷157 А/м<sup>2</sup> при напряжённости 41.54 В/м и 10÷58 А/м<sup>2</sup> при напряжённости 67.3 В/м, в зависимости от концентрации и природы электролита, поэтому для

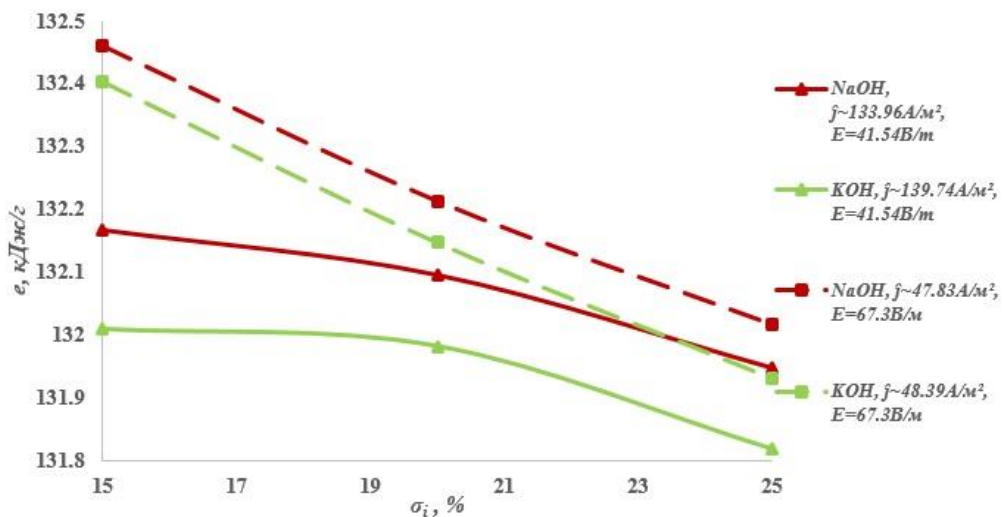
графического отображения вместо диапазонов значений воспользуемся средними значениями анодной плотности тока ( $j$ ) для каждого электролита.



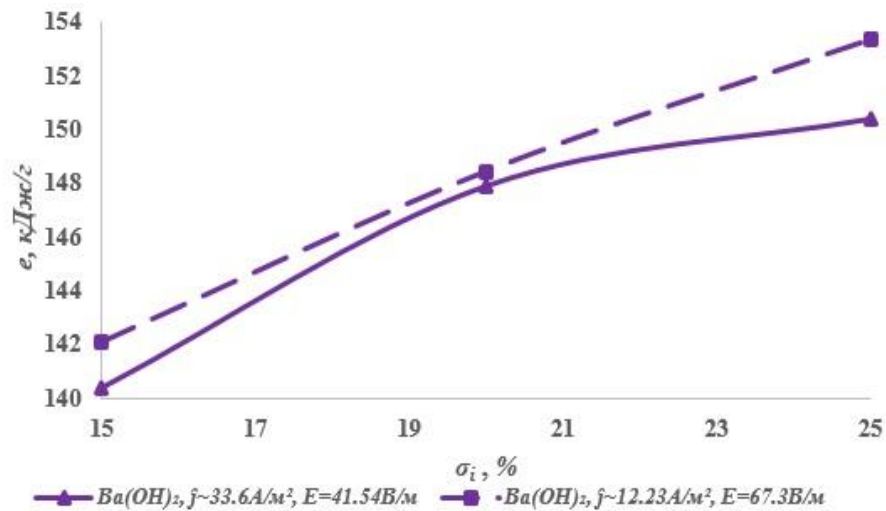
а)



б)



B)

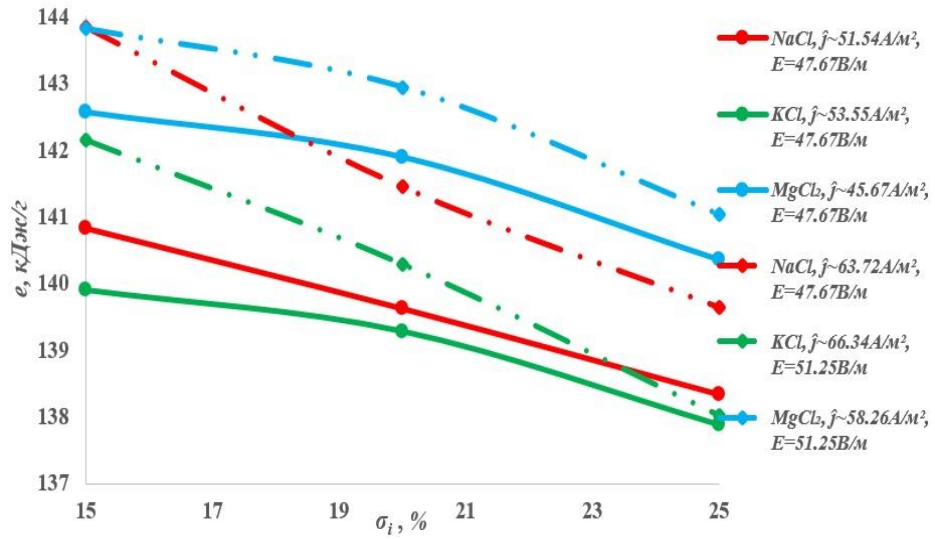


г)

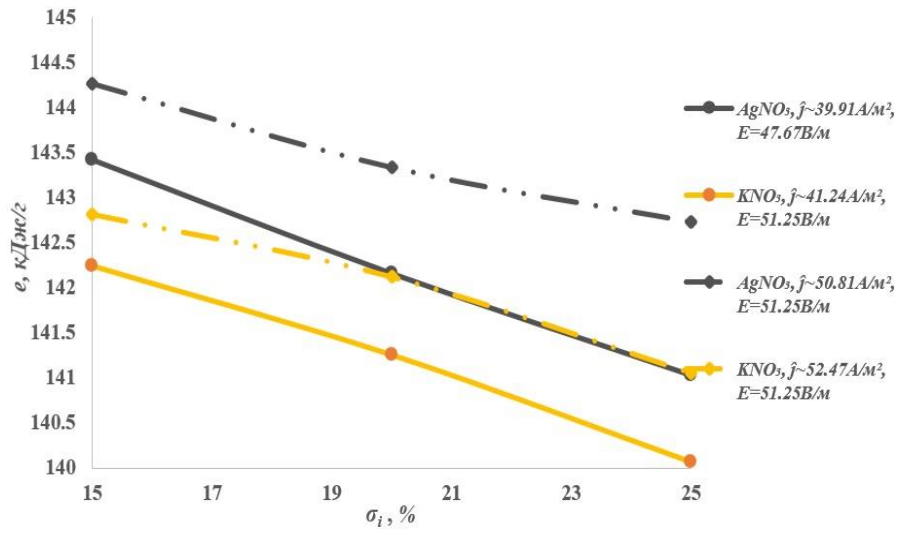
Рисунок 3.16 - Зависимость удельных энергозатрат от концентрации и состава электролита при электролизе с на установке с коаксиальным расположением электродов в водных растворах: а) хлоридов; б) нитратов; в) гидроксидов; г) гидроксида бария

Несмотря на разное значение анодной плотности тока удельные энергозатраты при одинаковом значении постоянного напряжения практически одинаковы и изменяются в зависимости от изменения концентрации электролита, кроме случая электрохимического процесса в водных растворах гидроксида бария. Это связано с природой катионного и анионного состава электролита. Наименьшие удельные энергозатраты электрохимического процесса  $131.82 \text{ кДж} \times \text{г}^{-1}$  были достигнуты при наибольшем значении анодной плотности тока  $157.46 \text{ A} \times \text{м}^{-2}$ , в качестве электролита использовали 25 % водный раствор гидроксида калия. То есть более высокие значения электропроводности электролита ведут к меньшим удельным энергозатратам. Это связано с высокими показателями абсолютной подвижности ионов  $K^+$  и  $OH^-$ .

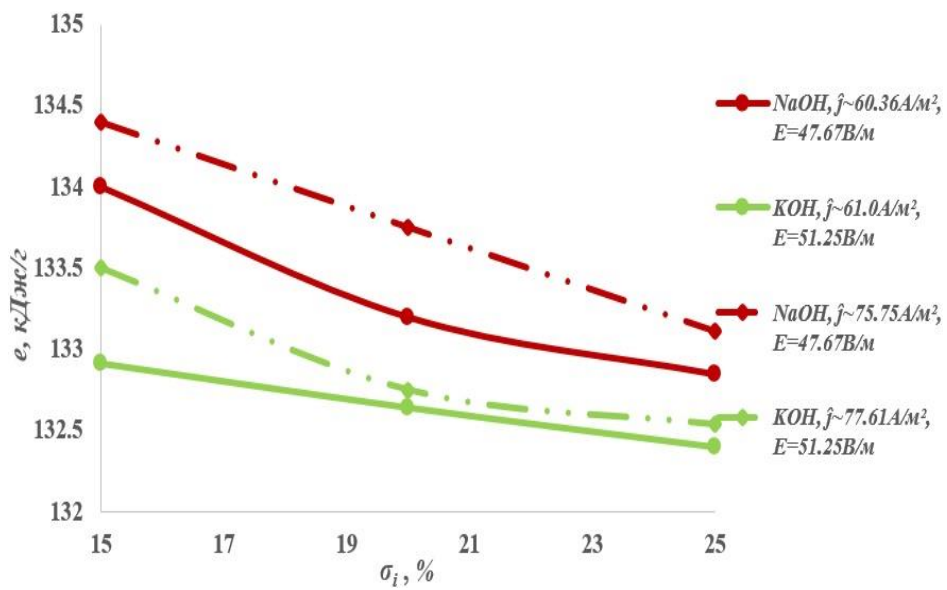
По результатам исследования построены графики (рисунок 3.17), в которых представлены зависимости удельных энергозатрат от концентрации и природы электролита при электролизе на установке с параллельным расположением электродов. Диапазоны анодной плотности тока составляют  $30 \div 67 \text{ A/m}^2$  при напряжённости  $47.67 \text{ В/м}$  и  $39 \div 85 \text{ A/m}^2$  при напряжённости  $51.25 \text{ В/м}$ , в зависимости от концентрации и природы электролита.



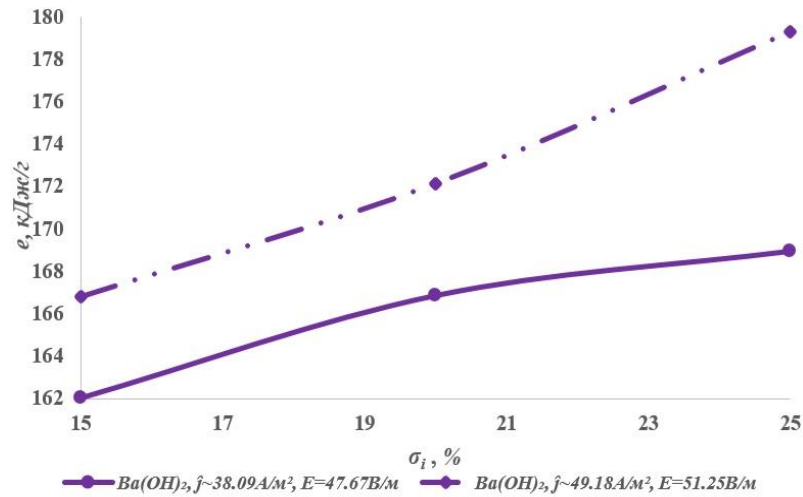
a)



б)



B)

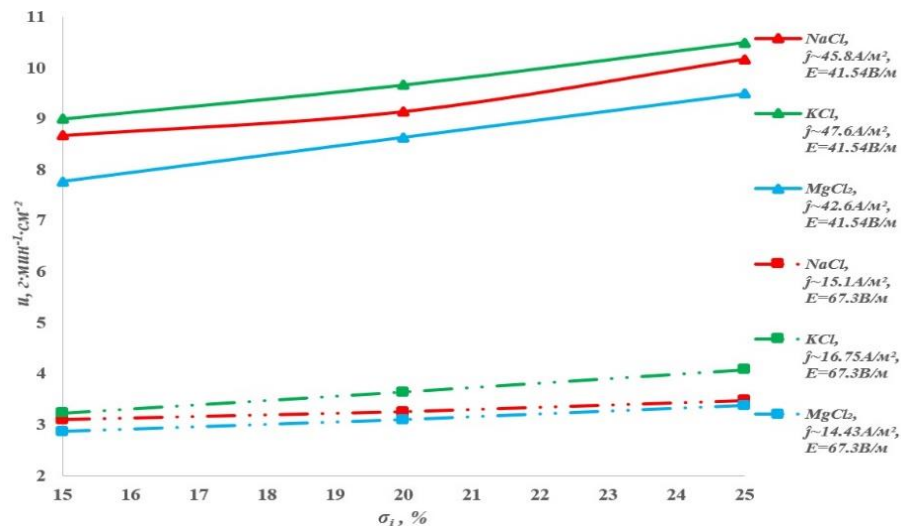


г)

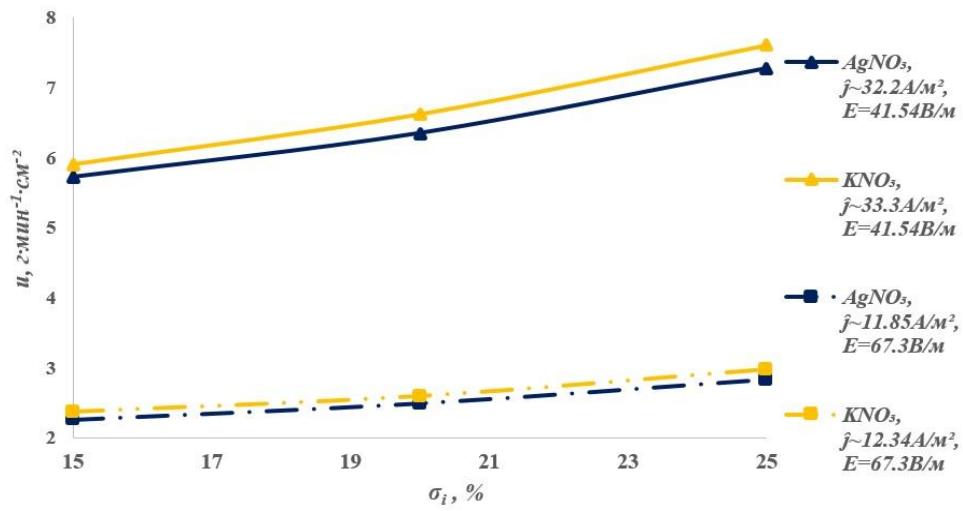
Рисунок 3.17 - Зависимость удельных энергозатрат от концентрации и состава электролита при электролизе на установке с параллельным расположением электродов в водных растворах: а) хлоридов; б) нитратов; в) гидроксидов; г) гидроксида бария

При электролизе на установке с параллельным расположением электродов удельные энергозатраты выше. При этом видна та же закономерность с зависимостью удельных энергозатрат от концентрации электролита и природы аниона и катиона, при одинаковом значении напряжения. Также видно, что удельные энергозатраты имеют наименьшее значение  $132.4 \text{ кДж} \times \text{г}^{-1}$  при электролизе в 25-ти % водном растворе гидроксида калия, с анодной плотностью тока равной  $67.06 \text{ A} \times \text{м}^{-2}$ .

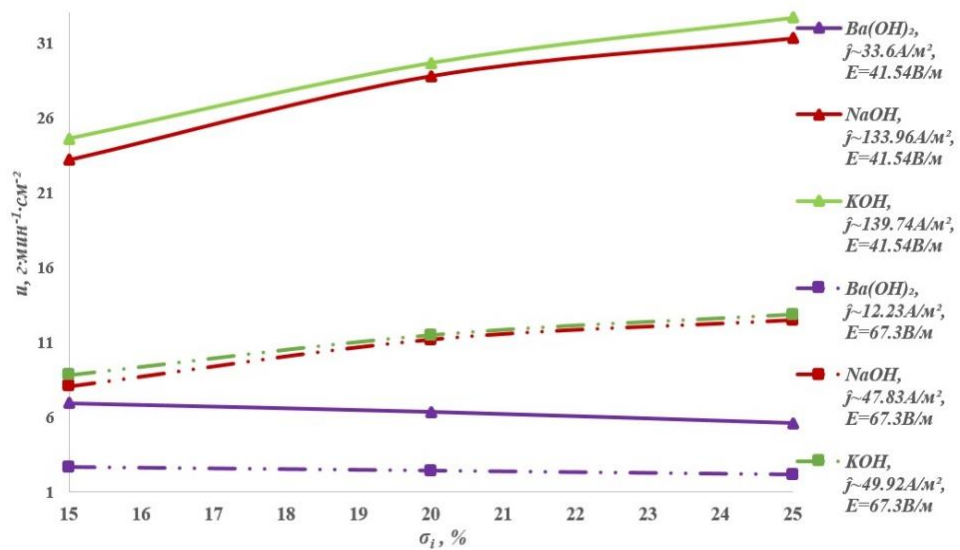
По результатам исследования построены графики (рисунок 3.18), в которых представлена зависимость производительности от концентрации и природы электролита при электролизе на установке с коаксиальным расположением электродов.



а)



б)



в)

Рисунок 3.18 - Зависимость производительности от концентрации и состава электролита при электролизе на установке с коаксиальным расположением электродов в водных растворах: а) хлоридов; б) нитратов; в) гидроксидов

На рисунке 3.19 представлена зависимость производительности от концентрации и природы электролита при электролизе на установке с параллельным расположением электродов. При оценивании производительности электрохимического процесса важным является величина абсолютной скорости движения ионов. Зависимость абсолютной скорости движения ионов от природы описана в разделе 2.1 данной работы.

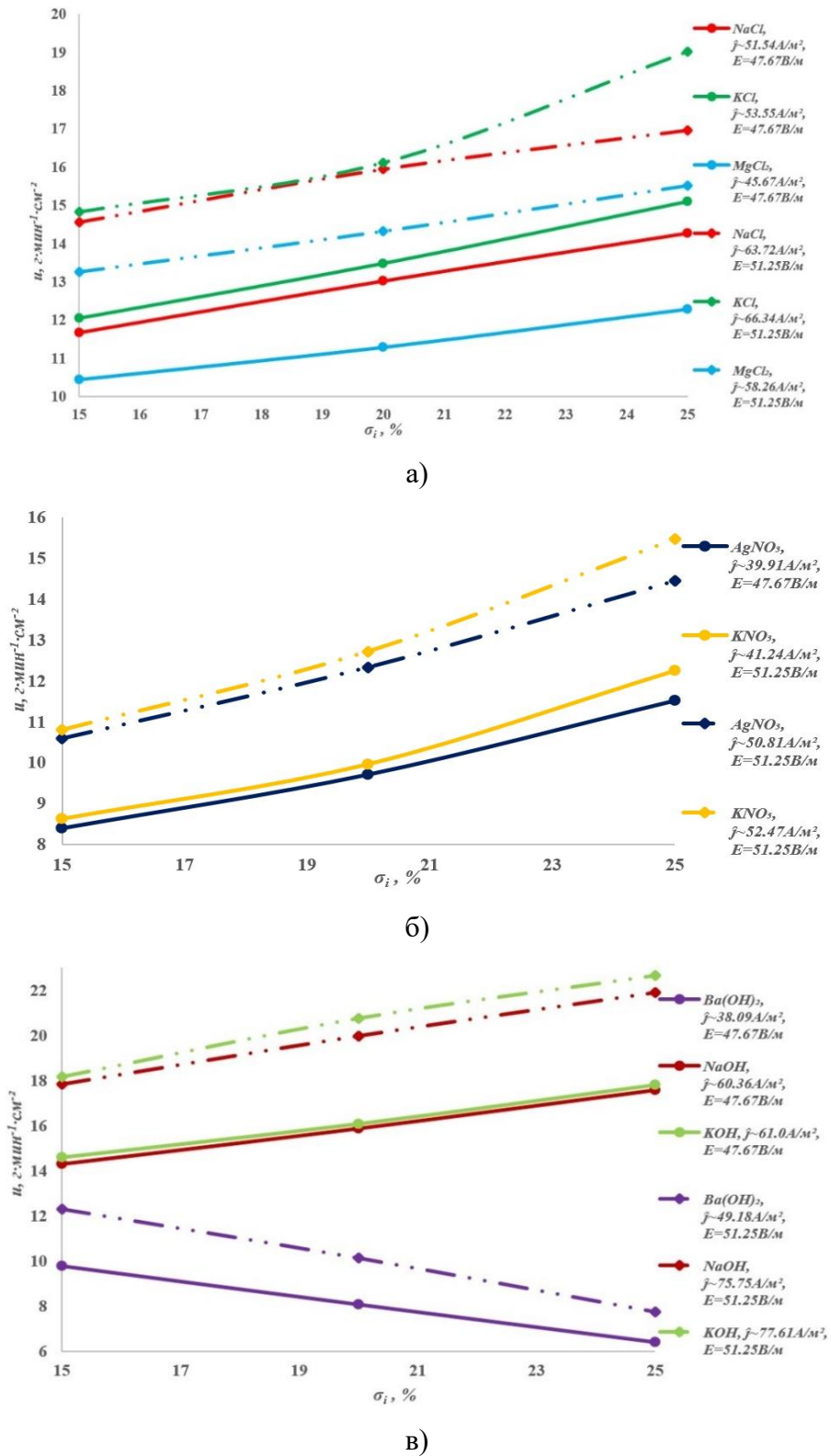


Рисунок 3.19 - Зависимость производительности от концентрации и состава электролита при электролизе на установке с параллельным расположением электродов в водных растворах: а) хлоридов; б) нитратов; в) гидроксидов

Можно сделать вывод, что производительность электрохимического процесса возрастает с повышением анодной плотности тока. При этом также прослеживается зависимость



производительности от концентрации и природы электролита: с увеличением концентрации производительность растёт. Электролиты, обладающие более высокими значениями молярной подвижности ионов, имеют более высокие показатели производительности электрохимического процесса.

Производительность электрохимического процесса в водном растворе гидроксида бария уменьшается с понижением плотности тока и повышением концентрации электролита. Это связано с тем, что с повышением концентрации увеличивается вязкость среды и замедляется абсолютная скорость движения ионов в электролите, согласно закону Стокса (уравнение 2.6), так как  $Ba(OH)_2$  имеет высокие значения молярной массы и плотности. Чем выше вязкость электролита, тем меньше подвижность ионов, а, следовательно, и производительность, удельные энергозатраты же наоборот возрастают.

### **3.5 Влияние удельного количества электричества на технологические показатели электрохимического метода получения графитового порошка**

Для оценки эффективности электрохимического метода используется величина – удельное количество электричества, отражающая количество подведённого электричества к определённому объёму электролита, то есть:

$$Q_v = \frac{Q}{V} \quad (3.1)$$

где  $Q_v$  – удельное количество электричества, Кл/л;

$V$  – объём электролита, л.

Для определения минимальной продолжительности проведения электрохимического процесса расслоения графитового анода, с точки зрения величины удельных энергозатрат и производительности, также для соблюдения баланса между количеством полученного порошка и удельными энергозатратами на его получение, во время экспериментов выполняли замеры силы тока при помощи амперметра. По результатам исследований на рисунке 3.20 построены графики изменения силы тока от времени электролиза в зависимости от концентрации электролита. Графики зависимости имеют похожий вид для всех исследуемых электролитов с учётом напряженности электрического поля, поэтому для примера выбран случай электролиза в водном растворе хлорида магния (типичный электрохимический процесс).

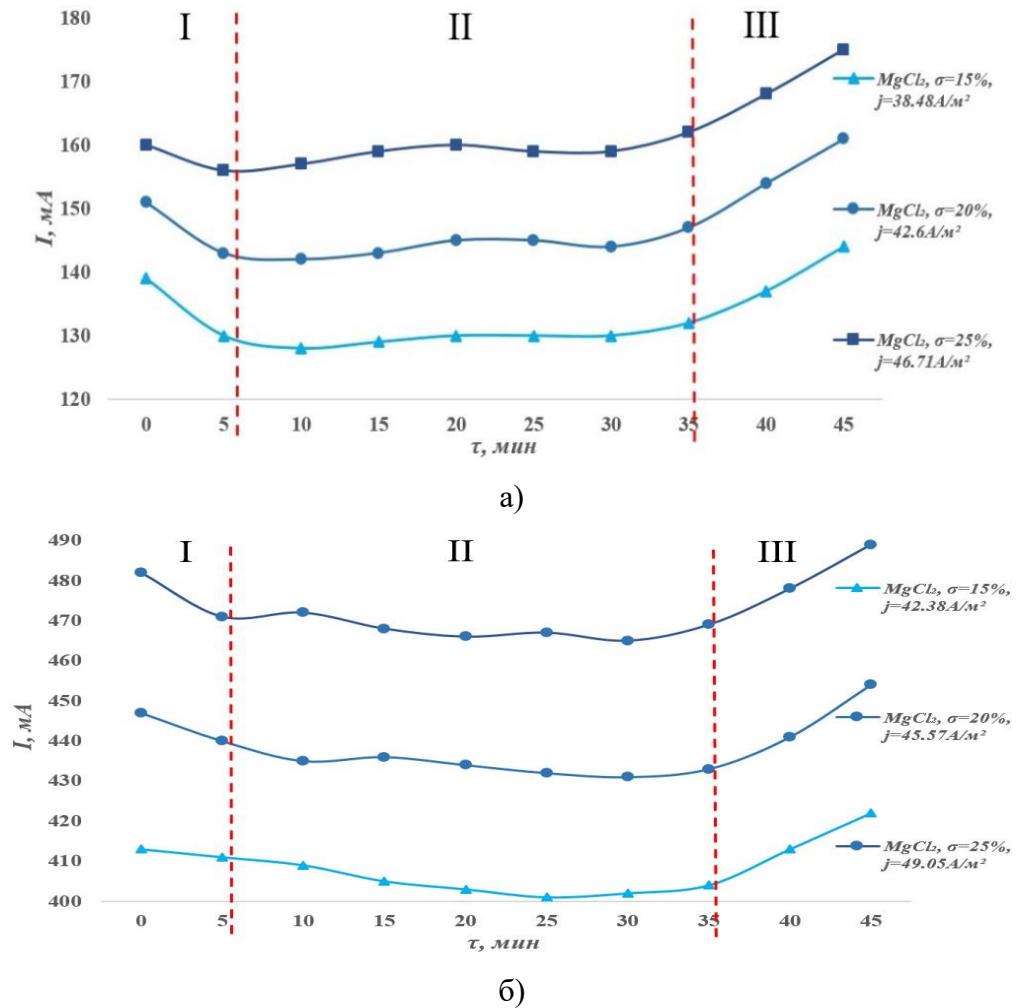


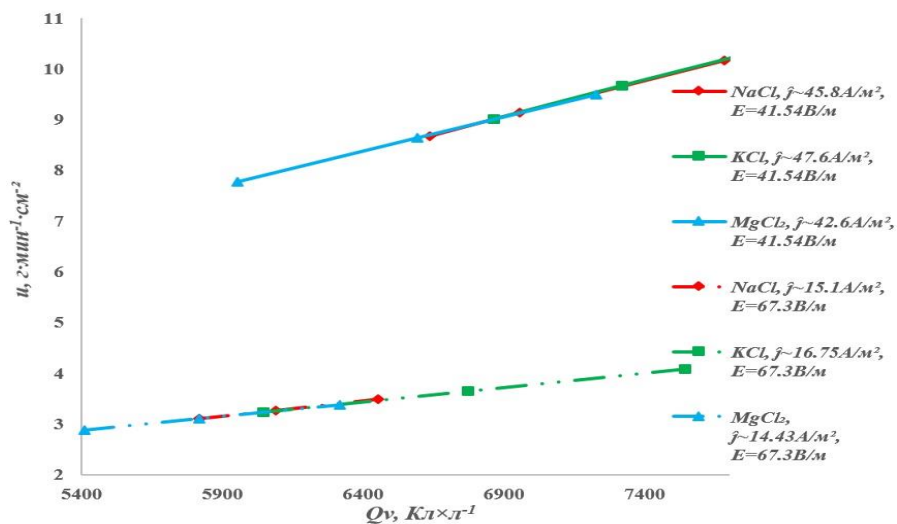
Рисунок 3.20 - Изменение силы тока от времени электролиза на установке с: а) коаксиальным расположением электродов ( $E=41.54 \text{ В/м}$ ); б) параллельным расположением электродов ( $E=47.67 \text{ В/м}$ )

Из данных представленных на рисунке 3.20 видно, что электрохимический процесс, условно, делится на 3 этапа: I этап «начальный» (с 0 мин по 5 мин), характеризуется тем, что в начале сила тока имеет высокое значение; II этап «основной» (с 6 мин по 35 мин), характеризуется тем что, сила тока не значительно изменяется; III этап «с высокими энергозатратами», после 30÷35 минут электрохимического процесса сила тока при постоянной величине напряжения начинает резко увеличивается более чем на 15÷20 % от среднего значения силы тока (установленной на II этапе), в связи с увеличением количества высвободившихся ионов с поверхности анода. Ионы уменьшают удельное сопротивление электролита, и, соответственно, увеличивается сила тока и электролит подогревается. То есть после 35 минуты электролиза отмечается рост силы тока и для соблюдения баланса между количеством полученного порошка и энергозатратами, подвод напряжения к электродам необходимо

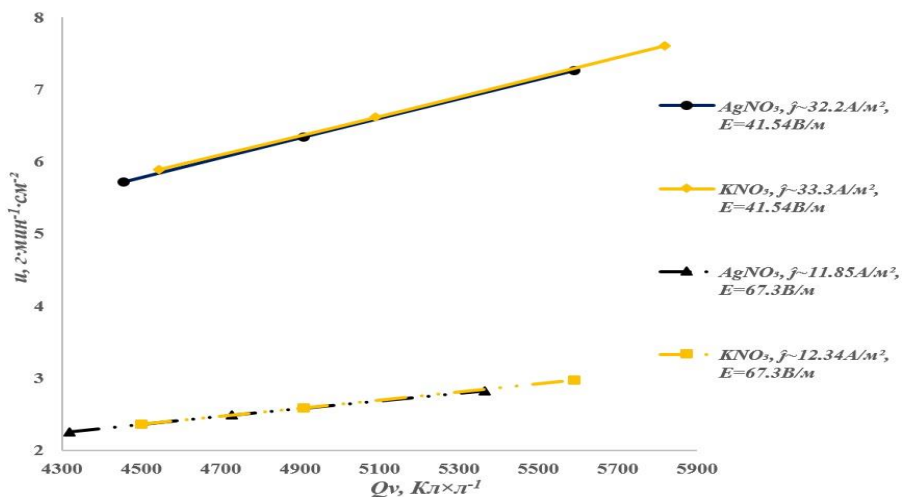
прекратить. Дальнейший подвод напряжения к электродам (проведение электрохимического процесса) приводит к неоправданному повышению значения удельных энергозатрат.

В течение I этапа «начального» частицы графита практически не отделяются от графитового анода, что связано с недостаточным количеством выделенного молекулярного кислорода  $O_2$  из гидроксид-ионов в околоанодном пространстве. Во II этапе электролиза «основном» молекулы  $O_2$ , активно воздействуя на внешнюю поверхность анода, отделяют частицы углерода  $C^{4+}$  от поверхности анода, тем самым происходит процесс расслоения графитового электрода. При установленном объеме электролита процесс расслоения активно идет примерно до 35-й минуты, затем при резком повышении силы тока отделение частиц  $C^{4+}$  от анода замедляется. Это является особенностью технологического процесса получения тонкодисперсного графитового порошка электрохимическим методом.

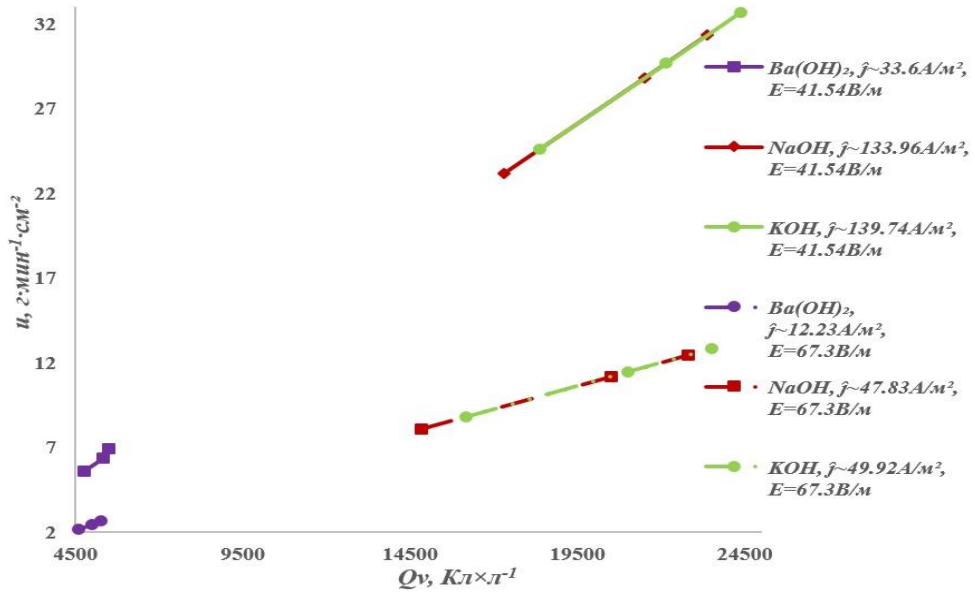
Для оценки влияния удельного количества подведенного электричества на производительность построены графики (рисунок 3.21).



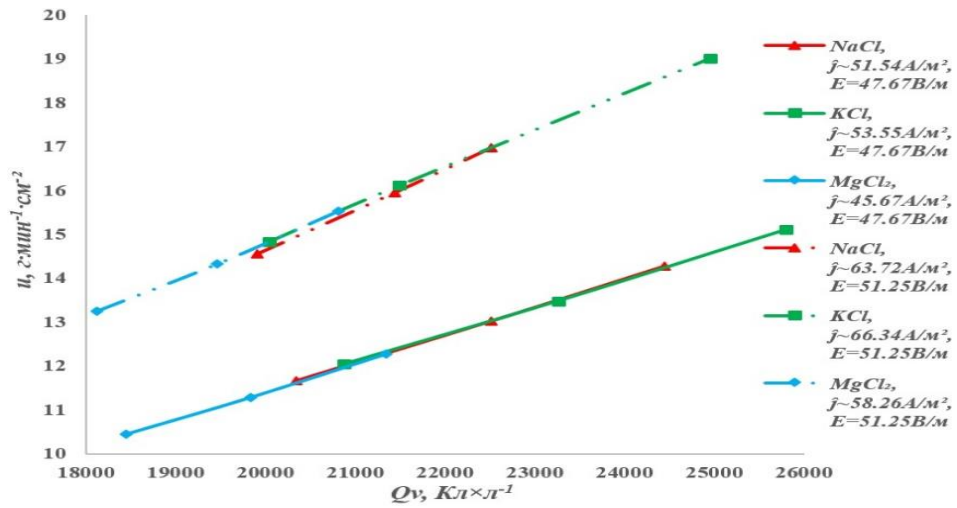
а)



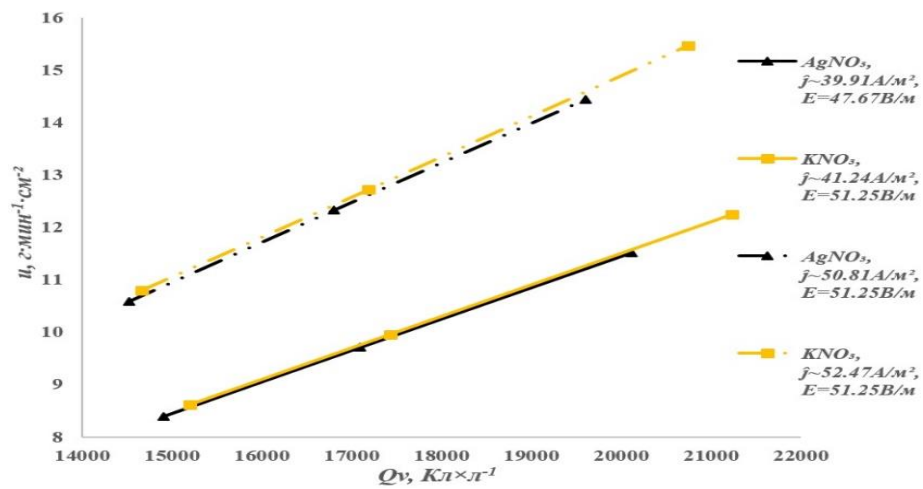
б)



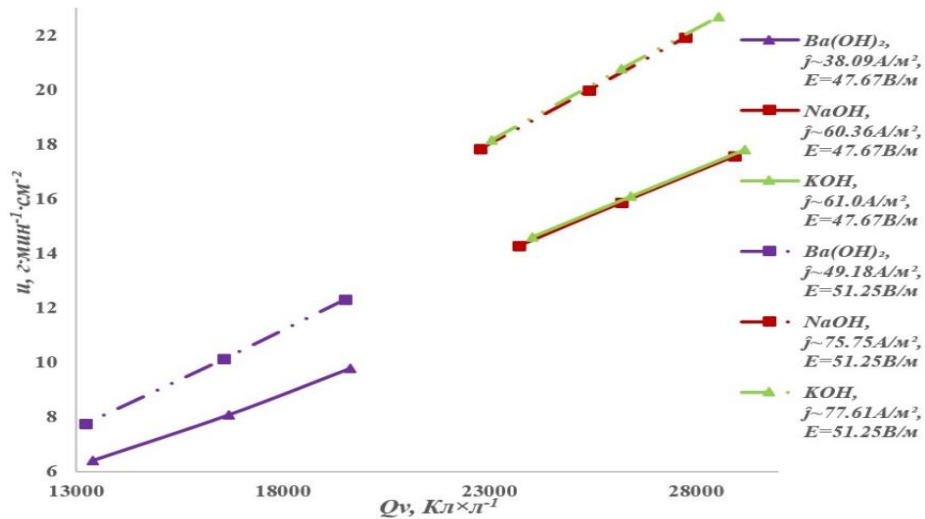
В)



Г)



Д)



е)

Рисунок 3.21 - Зависимость производительности от удельного количества подведенного электричества для электролиза на установке с коаксиальным расположением электродов в водных растворах: а) хлоридов, б) нитратов, в) гидроксидов; на установке с параллельным расположением электродов в водных растворах: г) хлоридов, д) нитратов, е) гидроксидов

Из данных представленных данных видно, что в производительность электрохимического процесса повышается с увеличением количества подведенного электричества; производительность имеет наибольшее значение при высоком значении количества подведенного электричества. Наибольшая производительность  $32.71 \times 10^{-6} \text{ г} \times \text{экв} \times \text{мин}^{-1} \times \text{см}^{-2}$  достигнута при электролизе на установке с коаксиальным расположением электродов в 25-ти % водном растворе гидроксида калия. В целом, производительность возрастает при увеличении объёмной концентрации электролита с увеличением количества удельного электричества. Стоит отметить, что при одинаковом значении производительности затрачивается меньшее количество электричества при электролизе на установке с коаксиальным расположением электродов.

Важным параметром для определения продолжительности электрохимического процесса является изменение удельных энергозатрат за период подачи электричества на электроды, которые определяются исходя из (уравнения 2.11) по:

$$\Delta e = \frac{U \times I_i \times \Delta \tau}{\Delta m_i} \quad (3.2)$$

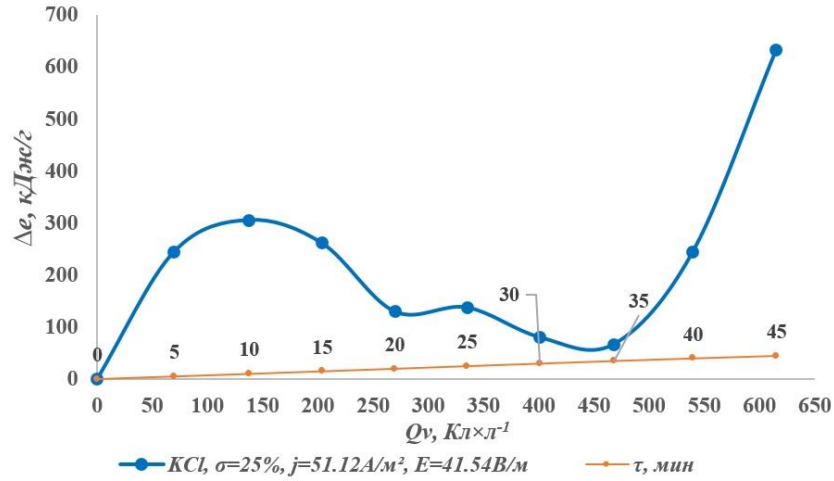
где  $I_i$  – сила тока  $i$ -го периода электролиза,  $A$ ;

$\Delta \tau$  – период электролиза,  $s$ ;

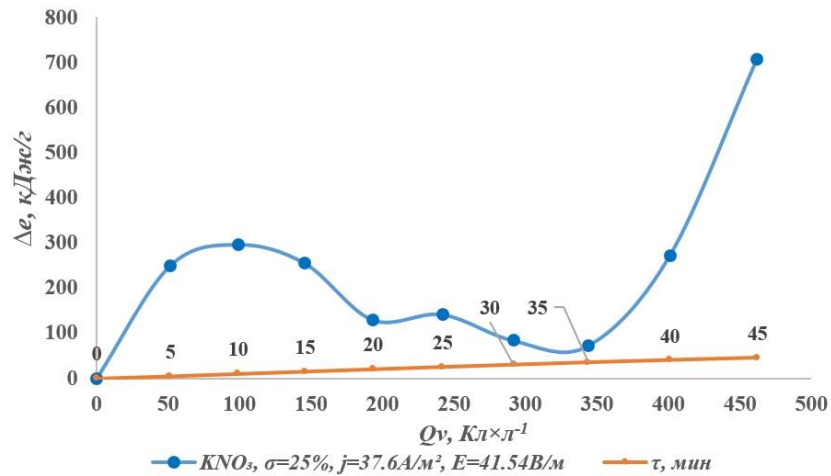
$\Delta m_i$  – изменение количества массы получаемого графитового порошка за  $i$ -й период электролиза,

$g$ .

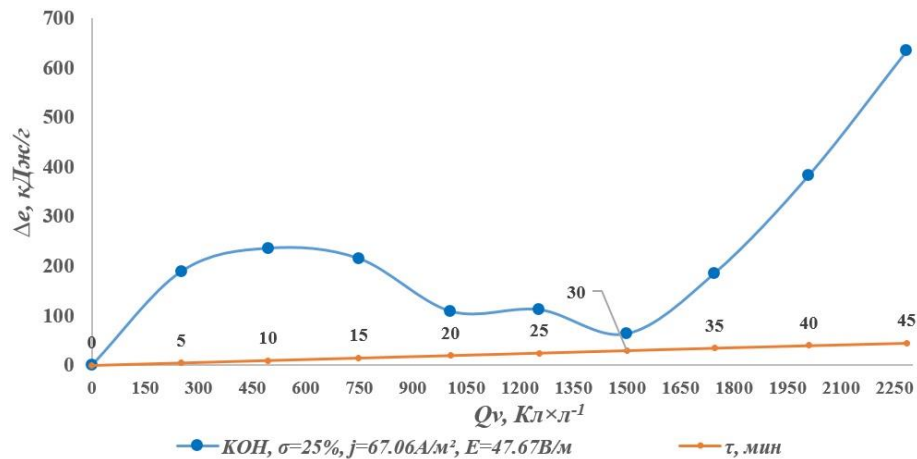
По результатам экспериментов на рисунке 3.22 представлены графики, указывающие на зависимость изменения удельных энергозатрат от удельного количества электричества в случаях получения наибольшего количества графитового порошка в водных растворах электролитов, содержащих катион калия  $K^+$ .



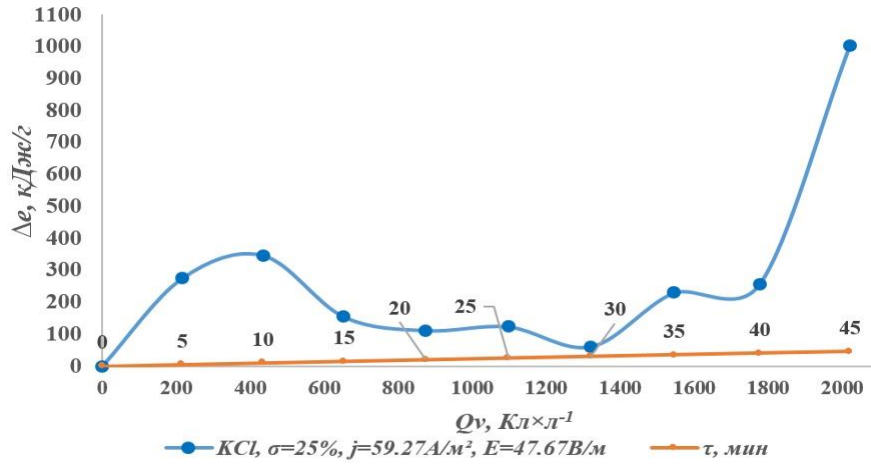
а)



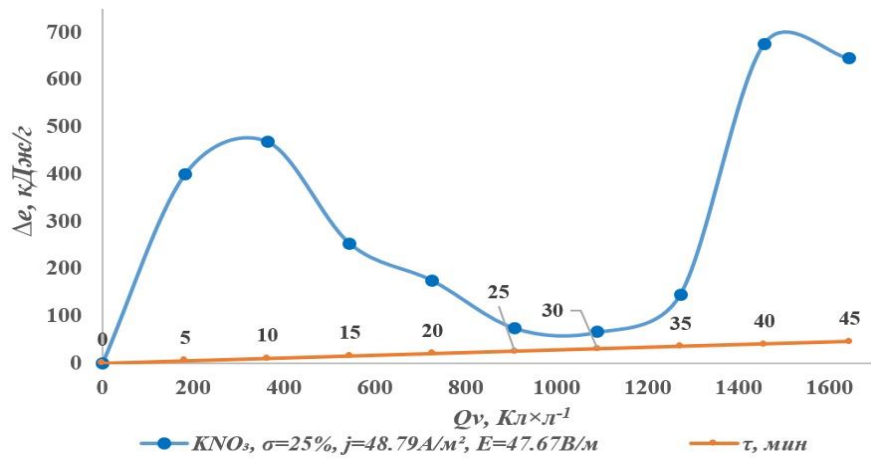
б)



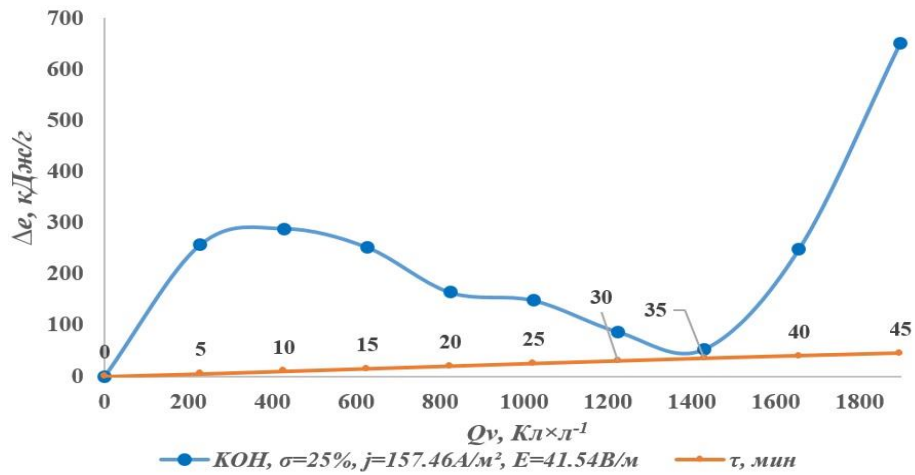
в)



г)



д)



е)

Рисунок 3.22 - Изменение удельных энергозатрат от удельного количества электричества при электролизе на установке с коаксиальным расположением электродов в водных растворах: а) хлорида калия, б) нитрата калия, в) гидроксида калия; при электролизе на установке с параллельным расположением электродов в водных растворах: г) хлорида калия, д) нитрата калия, е) гидроксида калия

На рисунке 3.22 видно, что первые 5÷10 минут электролиза характеризуются повышенными значениями  $\Delta e$ , в несколько раз превышающее среднее значение удельных энергозатрат, затем  $\Delta e$  начинает уменьшаться и достигает минимальных значений в период 30÷35 минут от начала электрохимического процесса, после чего прирост  $\Delta e$  достигает максимальных значений и дальнейшее продолжение подачи напряжения к электродам становится не выгодным с точки зрения удельных энергозатрат.

Из выше перечисленного можно сделать вывод о том, что для заданных условий эксперимента:  $V_e=770$  мл,  $U=4.1$  В минимальным значением продолжительности электрохимического процесса расслоения графитового анода является  $\tau=35$  мин. Вывод сделан на основе изучения графиков изменение силы тока во время электролиза, и зависимостей производительности и изменения удельных энергозатрат от удельного количества электричества.

### 3.6 Оценка скорости диспергирования частиц графита

Важным параметром электрохимического процесса получения тонкодисперсного графитового наполнителя является скорость анодного диспергирования графита, которая определяется по [202]:

$$v = \frac{m \cdot w}{M_c \cdot \tau \cdot S_{ae}} \quad (3.3)$$

где  $S_{ae}$  – площадь анода, погруженная в электролит,  $см^2$ .

Практический электрохимический эквивалент, определяется произведением анодного выхода по току вещества и значения теоретического электрохимического эквивалента:

$$l_n = K \cdot l \quad (3.4)$$

В представленных ниже таблице 3.4 и таблице 3.5 сведены результаты экспериментов по определению скорости диспергирования и практического электрохимического эквивалента.



Таблица 3.4 - Результаты экспериментов при электролизе на установке с коаксиальным расположением электродов

Электролит	$\sigma_i, \%$	$E=41.54 \text{ В/м}$			$E=67.3 \text{ В/м}$		
		$\nu \times 10^{-6}, \text{ г} \cdot \text{экв} \cdot \text{мин}^{-1} \cdot \text{см}^{-2}$	$\kappa, \text{ доли единицы}$	$l_n, \text{ мг} \cdot \text{Кл}^{-1}$	$\nu \times 10^{-6}, \text{ г} \cdot \text{экв} \cdot \text{мин}^{-1} \cdot \text{см}^{-2}$	$\kappa, \text{ доли единицы}$	$l_n, \text{ мг} \cdot \text{Кл}^{-1}$
<i>NaCl</i>	15	2.89	0.974	0.0303	1.03	0.973	0.0303
	20	3.05	0.979	0.0305	1.09	0.978	0.0304
	25	3.39	0.986	0.0307	1.16	0.985	0.0307
<i>KCl</i>	15	3.00	0.977	0.0304	1.08	0.977	0.0304
	20	3.22	0.984	0.0306	1.21	0.983	0.0306
	25	3.50	0.989	0.0308	1.36	0.988	0.0308
<i>MgCl<sub>2</sub></i>	15	2.59	0.972	0.0302	0.96	0.970	0.0302
	20	2.88	0.976	0.0304	1.03	0.974	0.0303
	25	3.16	0.979	0.0305	1.13	0.977	0.0304
<i>AgNO<sub>3</sub></i>	15	1.90	0.956	0.0297	0.75	0.954	0.0297
	20	2.11	0.962	0.0299	0.83	0.961	0.0299
	25	2.42	0.968	0.0301	0.94	0.962	0.0299
<i>KNO<sub>3</sub></i>	15	1.96	0.966	0.0301	0.79	0.960	0.0299
	20	2.20	0.967	0.0301	0.86	0.964	0.0300
	25	2.53	0.973	0.0303	0.99	0.972	0.0302
<i>Ba(OH)<sub>2</sub></i>	15	2.31	0.938	0.0292	0.89	0.927	0.0289
	20	2.12	0.891	0.0277	0.81	0.888	0.0276
	25	1.87	0.876	0.0273	0.72	0.859	0.0267
<i>NaOH</i>	15	7.72	0.997	0.0310	2.69	0.995	0.0310
	20	9.59	0.997	0.0310	3.72	0.996	0.0310
	25	10.43	0.999	0.0311	4.15	0.998	0.0311
<i>KOH</i>	15	8.20	0.998	0.0311	2.94	0.995	0.0310
	20	9.88	0.998	0.0311	3.82	0.998	0.0311
	25	10.89	0.999	0.0311	4.28	0.999	0.0311

Таблица 3.5 - Результаты экспериментов при электролизе на установке с параллельным расположением электродов

Электролит	$\sigma_i, \%$	$E=47.67 \text{ В/м}$			$E=51.25 \text{ В/м}$		
		$\nu \times 10^{-6}, \text{ г}\cdot\text{экв}\cdot\text{мин}^{-1}\cdot\text{см}^{-2}$	$\kappa, \text{ доли единицы}$	$i_n, \text{ мг}\cdot\text{Кл}^{-1}$	$\nu \times 10^{-6}, \text{ г}\cdot\text{экв}\cdot\text{мин}^{-1}\cdot\text{см}^{-2}$	$\kappa, \text{ доли единицы}$	$i_n, \text{ мг}\cdot\text{Кл}^{-1}$
<i>NaCl</i>	15	3.88	0.936	0.0291	4.85	0.916	0.0285
	20	4.34	0.944	0.0294	5.31	0.931	0.0290
	25	4.75	0.952	0.0296	5.65	0.944	0.0294
<i>KCl</i>	15	4.01	0.942	0.0293	4.94	0.927	0.0288
	20	4.49	0.946	0.0294	5.37	0.939	0.0292
	25	5.03	0.956	0.0297	6.33	0.955	0.0297
<i>MgCl<sub>2</sub></i>	15	3.48	0.924	0.0288	4.41	0.916	0.0285
	20	3.76	0.929	0.0289	4.77	0.922	0.0287
	25	4.09	0.939	0.0292	5.17	0.934	0.0291
<i>AgNO<sub>3</sub></i>	15	2.79	0.919	0.0286	3.53	0.913	0.0284
	20	3.23	0.927	0.0288	4.11	0.919	0.0286
	25	3.84	0.934	0.0291	4.81	0.923	0.0287
<i>KNO<sub>3</sub></i>	15	2.87	0.926	0.0288	3.60	0.923	0.0287
	20	3.32	0.933	0.0290	4.24	0.927	0.0289
	25	4.08	0.941	0.0293	5.15	0.934	0.0291
<i>Ba(OH)<sub>2</sub></i>	15	3.26	0.813	0.0253	4.09	0.790	0.0246
	20	2.69	0.790	0.0246	3.37	0.765	0.0238
	25	2.13	0.780	0.0243	2.58	0.735	0.0229
<i>NaOH</i>	15	4.76	0.983	0.0306	5.94	0.980	0.0305
	20	5.28	0.989	0.0308	6.65	0.985	0.0307
	25	5.85	0.992	0.0309	7.30	0.990	0.0308
<i>KOH</i>	15	4.86	0.991	0.0309	6.05	0.987	0.0307
	20	5.36	0.993	0.0309	6.91	0.993	0.0309
	25	5.93	0.995	0.0310	7.55	0.994	0.0309

Видно, что с увеличением концентрации электролита выход по току, скорость диспергирования графита, а, следовательно, и практический электрохимический эквивалент  $C^{4+}$  увеличиваются (за исключение случая использования гидроксида бария). Это связано с тем, что

при повышении температуры электролита и повышении анодной плотности тока повышается выход по току [203] и скорость диспергирования графита.

По результатам исследования построен график (рисунок 3.23), отражающий зависимость производительности от напряжённости электрического поля при коаксиальном расположении электродов. В качестве типичного электрохимического процесса рассмотрен электролиз в 25-ти % водном растворе хлорида калия, с изменением напряжения после однополупериодного выпрямления от 2.0 до 4.1 В. На графике 3.23 построена прямая, отражающая теоретическое значение зависимости производительности от напряжённости электрического поля при учёте выражении (уравнение 2.14) значения массы получаемого графитового порошка определенной при величине анодного выхода по току вещества  $k=1$  и теоретическом значении электрохимического эквивалента углерода ( $0.0311 \text{ мг} \times \text{Кл}^{-1}$ ).

Для точной оценки зададим граничные значения доверительного интервала, при доверительной вероятности  $\alpha=0.95$ , по формуле [188]:

$$d = \bar{d} \pm z_{\alpha, (n-1)} \cdot \frac{s}{\sqrt{n}} \quad (3.5)$$

где  $d$  – доверительный интервал;

$\bar{d}$  - среднее значение величины  $d$ ;

$z$  - значение доверительного уровня;

$\alpha$  - доверительная вероятность;

$(n-1)$  - число степеней свободы;

$s$  - среднеквадратическое отклонение выборки;

$n$  - размер выборки.

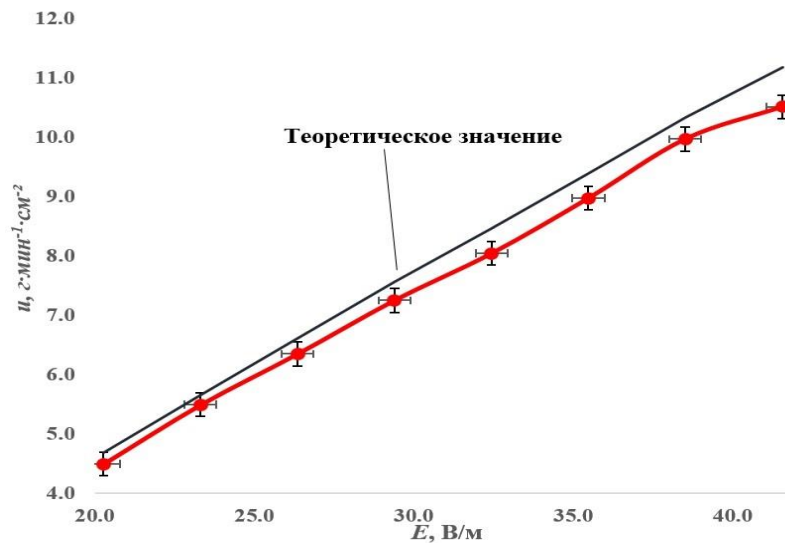


Рисунок 3.23 - Зависимость производительности от напряжённости электрического поля

Из полученных данных можно сделать вывод: при возрастании напряжённости электрического поля увеличивается производительность электрохимического процесса. Это объясняется тем, что возрастание напряжённости электрического поля ведёт к повышению температуры водного раствора электролита, а, следовательно, и к увеличению значений молярной подвижности и скорости движения ионов.

Теоретическое представление образования  $C^{4+}$  позволяет сделать вывод о том, что на процесс получения частиц графитового порошка будут оказывать влияние управляющие воздействия (режимы электролиза) электрохимического процесса, такие как плотность тока, напряжение, время электрохимического процесса и напряжённость электрического поля. Для получения тонкодисперсного графитового порошка электрохимическим расслоением графитового анода разработана функциональная модель, представленная на рисунке 3.24. На схеме показана взаимосвязь технологических параметров процесса с входными параметрами (концентрацией, объёмом, температурой, природой электролита и схемой расположения, формой электродов), а также их влияние на свойства получаемых частиц графита.

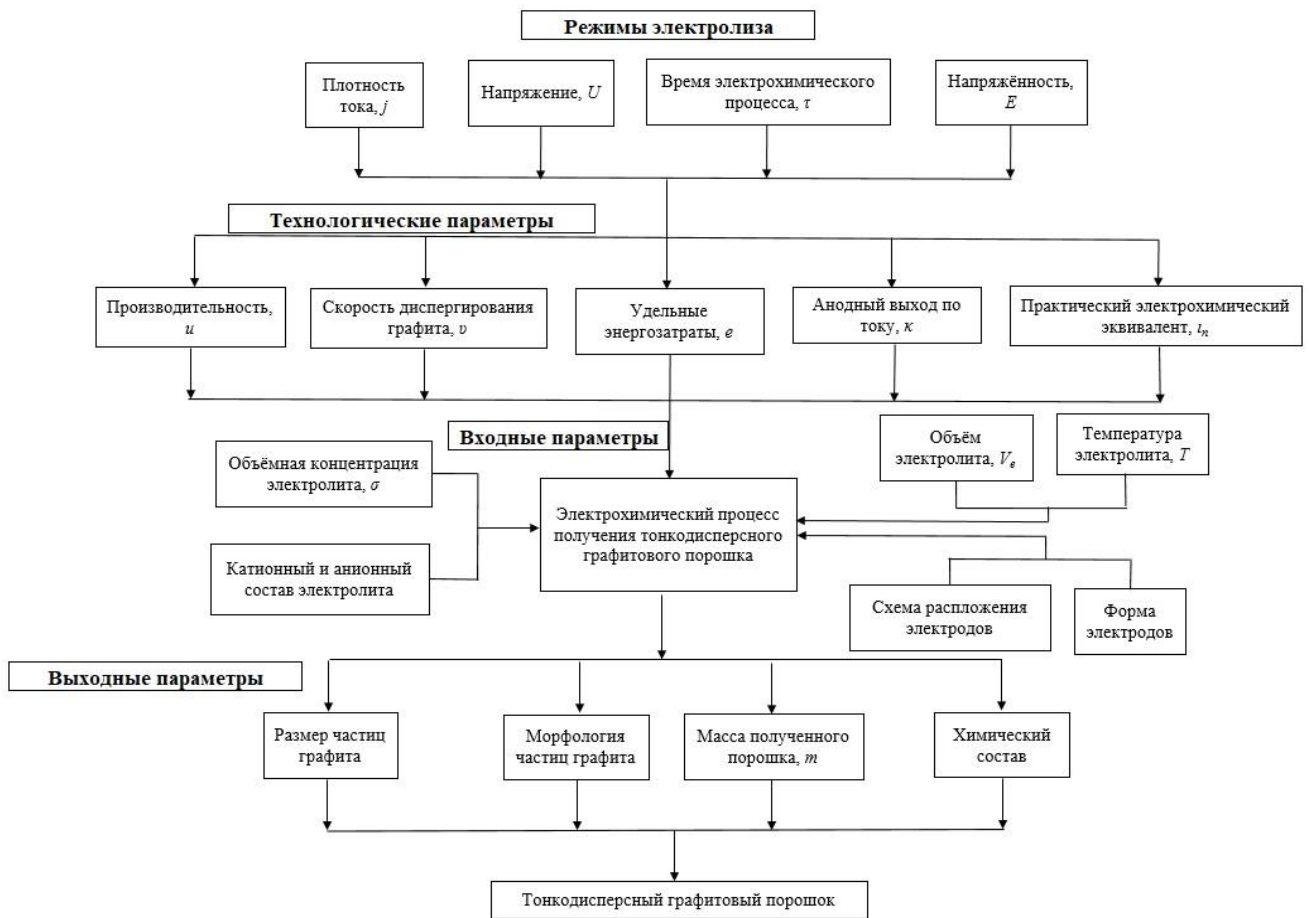


Рисунок 3.24 – Функциональная модель процесса получения тонкодисперсного графитового порошка электрохимическим расслоением графитового анода

К основным выходным параметрам получение тонкодисперсного графитового порошка относятся: масса, размер и морфология частиц, химический состав.

### 3.7 Энергетический баланс получения графитового порошка электрохимическим методом

При проектировании устройств для получения тонкодисперсного графитового порошка большое значение имеют данные энергетического баланса, которые позволяют точно оценить энергетическую эффективность устройства и выявить резервы для снижения удельного расхода электроэнергии. Количественная оценка и анализ составляющих энергетического баланса позволяют определить возможности уменьшения удельных затрат электроэнергии.

Стандартная методика расчёта энергобаланса электролизёров описана в работах [204, 205]. В рамках данной методики, известно, что процессы электрохимического синтеза химических продуктов характеризуются затратами электроэнергии, для определения которых составляется баланс напряжений электрохимического устройства [206].

Напряжение на электролизёре определяется по формуле:

$$U = E_a^p - E_k^p + \eta_a - \eta_k + \Delta U_{el} + \Delta U_m + \Delta U_{ed} + \Delta U_c \quad (3.6)$$

где  $E_a^p - E_k^p = E^p$  – напряжение разложения, то есть разница бестоковых потенциалов анода и катода,  $V$ ;

$\eta_a, \eta_k$  – поляризация анода и катода,  $V$ ;

$\Delta U_{el}$  – омическое падение напряжения в электролите,  $V$ ;

$\Delta U_m$  – омическое падение напряжение в диафрагме,  $V$ ;

$\Delta U_{ed}$  – омическое падение напряжение в теле электрода,  $V$ ;

$\Delta U_c$  – омическое напряжение в контактах,  $V$ .

Энергетический баланс формируется исходя из зависимостей множества физических величин, но наибольшее значение в энергетический вклад вносит значение силы тока и поля температур системы [205, 207].

При электрохимическом синтезе тонкодисперсного графитового порошка в отличие от стандартного процесса получения химического продукта электролизом, не происходит полное разложение и появление новых сложных химических соединений, а происходит лишь электрохимическом расслоении графитового электрода под действием электрического поля и воздействия атомов газообразных соединений кислорода. Поэтому напряжение разложения  $E^p$  и показатели поляризации электродов  $\eta_i$  в (3.6) заменим на показатель – напряжение электрохимической реакции.

Суть энергетического баланса в том, что приход энергии из вне равен суммарной энергии процессов внутри электролизера. Учитывая описанное выше можно прийти к уравнению энергетического баланса процесса получения графитового порошка электролизом:

$$E_e = E_s + E_{el} + E_m + E_r + E_{ed} + E_{eh} + E_c \quad (3.7)$$

где  $E_e$  – затраченная энергия внешней сети;

Энергия внутренних процессов электролизера:

- расход энергии на электрохимические реакции ( $E_s$ );
- тепловая энергия, выделившаяся в электролите ( $E_{el}$ );
- потери электроэнергии в электролите ( $E_r$ );
- потери электроэнергии в диафрагме электролизёра ( $E_m$ );
- потери электроэнергии в материале электрода ( $E_{ed}$ );
- потери электроэнергии, идущие на нагрев графитового анода ( $E_{eh}$ );
- потери энергии в контактах  $E_c$ .

Уравнение энергетического баланса связывает между собой 3 категории трансформации энергии: 1) изменение полной полезной энергии, выходящей из системы по отношению к полной энергии поступающих в систему; 2) полезная работа, совершаемая электрохимической системой ( $E_s$ ); 3) обмен тепловой энергии внутри системы.

В представленных ниже таблице 3.6 и таблице 3.7 содержится информация о изменениях температуры рабочей среды во время экспериментов, необходимая для анализа энергетического баланса.

Таблица 3.6 - Данные о температуре рабочей среды при электролизе на установке с коаксиальным расположением электродов

Электролит	$\sigma_i$ , %	$E=41.54 \text{ В/м}$				$E=67.3 \text{ В/м}$			
		$T_{\text{н}}$ , °C	$T_k$ анодит, °C	$T_k$ катодит, °C	$\Delta T$ , °C	$T_{\text{н}}$ , °C	$T_k$ анодит, °C	$T_k$ катодит, °C	$\Delta T$ , °C
<i>NaCl</i>	15	23.44	23.55	23.56	0.115	23.42	23.51	23.53	0.1
	20	23.51	23.60	23.63	0.105	23.51	23.58	23.64	0.1
	25	23.52	23.69	23.71	0.18	23.52	23.62	23.72	0.15
<i>KCl</i>	15	23.50	23.63	23.65	0.14	24.19	24.30	24.32	0.12
	20	23.50	23.66	23.68	0.17	23.67	23.73	23.82	0.105
	25	23.20	23.32	23.45	0.185	23.71	23.76	23.89	0.115
<i>MgCl<sub>2</sub></i>	15	24.71	24.82	24.84	0.12	23.54	23.61	23.69	0.11
	20	24.32	24.44	24.50	0.15	23.61	23.67	23.79	0.12
	25	23.88	23.99	24.10	0.165	23.23	23.31	23.41	0.13
<i>AgNO<sub>3</sub></i>	15	23.55	23.64	23.68	0.11	23.41	23.47	23.51	0.08
	20	23.52	23.62	23.65	0.115	23.48	23.53	23.59	0.08
	25	24.15	24.22	24.28	0.1	23.59	23.66	23.72	0.1
<i>KNO<sub>3</sub></i>	15	23.32	23.41	23.47	0.12	24.52	24.55	24.63	0.07
	20	23.83	23.92	24.03	0.145	24.53	24.55	24.67	0.08
	25	23.51	23.63	23.67	0.14	24.39	24.43	24.51	0.08
<i>Ba(OH)<sub>2</sub></i>	15	23.51	23.57	23.61	0.08	23.48	23.52	23.58	0.07
	20	23.82	23.87	23.92	0.075	22.94	22.99	23.02	0.065
	25	23.86	23.91	23.93	0.06	22.83	22.87	22.90	0.055
<i>NaOH</i>	15	24.85	25.33	25.45	0.54	24.85	25.18	25.39	0.435
	20	25.13	25.26	25.98	0.49	25.11	25.43	25.67	0.44
	25	25.15	25.30	26.04	0.52	25.19	25.49	25.79	0.45
<i>KOH</i>	15	24.87	25.18	25.55	0.495	24.91	25.18	25.52	0.44
	20	25.21	25.65	25.81	0.52	25.20	25.47	25.80	0.435
	25	25.30	25.61	25.93	0.47	25.31	25.53	25.99	0.45

Таблица 3.7 - Данные о температуре рабочей среды при электролизе на установке с параллельным расположением электродов

Электролит	$\sigma_i, \%$	$E=47.67 \text{ В/м}$			$E=51.25 \text{ В/м}$		
		$T_n, ^\circ\text{C}$	$T_k, ^\circ\text{C}$	$\Delta T, ^\circ\text{C}$	$T_n, ^\circ\text{C}$	$T_k, ^\circ\text{C}$	$\Delta T, ^\circ\text{C}$
<i>NaCl</i>	15	23.42	23.76	0.34	23.42	23.75	0.33
	20	24.85	25.29	0.44	24.57	24.99	0.42
	25	25.21	25.73	0.52	25.04	25.55	0.51
<i>KCl</i>	15	24.41	24.75	0.34	23.81	24.15	0.34
	20	24.08	24.52	0.44	23.88	24.31	0.43
	25	23.97	24.50	0.53	23.92	24.44	0.52
<i>MgCl<sub>2</sub></i>	15	24.33	24.65	0.32	23.11	23.43	0.32
	20	24.04	24.46	0.42	23.07	23.48	0.41
	25	23.10	23.59	0.49	23.68	24.17	0.49
<i>AgNO<sub>3</sub></i>	15	23.45	23.69	0.24	23.23	23.46	0.23
	20	23.59	23.87	0.28	23.36	23.63	0.27
	25	23.78	24.11	0.33	23.11	23.43	0.32
<i>KNO<sub>3</sub></i>	15	24.80	25.06	0.26	24.08	24.33	0.25
	20	24.29	24.62	0.33	23.62	23.94	0.32
	25	23.91	24.26	0.35	23.77	24.11	0.34
<i>Ba(OH)<sub>2</sub></i>	15	23.21	23.35	0.14	23.93	24.04	0.11
	20	23.35	23.47	0.12	23.76	23.86	0.10
	25	23.17	23.28	0.11	23.69	23.78	0.09
<i>NaOH</i>	15	25.12	25.69	0.57	24.82	25.37	0.55
	20	25.27	25.88	0.61	25.26	25.86	0.60
	25	25.36	26.04	0.68	25.29	25.95	0.66
<i>KOH</i>	15	25.12	25.68	0.56	25.08	25.64	0.56
	20	25.23	25.86	0.63	25.17	25.79	0.62
	25	25.29	26.01	0.72	24.96	25.67	0.71

### 3.7.1 Оценка энергетического баланса при электролизе на установке с коаксиальным расположением электродов

В качестве примера рассмотрим электрохимический процесс получения порошка графита на установке с коаксиальным расположением электродов с анодом диаметром 11 мм и высотой 93 мм (рисунок 3.25). Расчёт для случая использования в качестве электролита – 25% водного раствора хлорида натрия (*NaCl*).





Рисунок 3.25 - Графитовый анод цилиндрической формы

Тепловая энергия, выделившаяся в электролите:

$$E_{el} = c \cdot m_{el} \cdot \Delta T \quad (3.8)$$

где  $c$  – удельная теплоёмкость электролита,  $\text{кДж/кг} \times ^\circ\text{C}$ ;

$m_{el}$  – масса электролита,  $\text{г}$ ;

Удельная теплоёмкость 25% водного раствора  $\text{NaCl}$  равна  $c=3.282 \text{ кДж/кг} \times ^\circ\text{C}$ .

Масса электролита определяется по:

$$m_{el} = \rho \cdot V_e \quad (3.9)$$

$\rho$  – плотность 25% водного раствора  $\text{NaCl}$ :  $\rho=1180 \text{ кг/м}^3$ ;

Масса электролита:  $m_{el} = 0.908 \text{ кг}$ .

$T_k$  примем равной среднему значению между температурами анолита и католита:

$$T_k = 23.7^\circ\text{C}.$$

Разность температур электролита  $\Delta T$ :  $\Delta T = 0.18^\circ\text{C}$ .

Итак, тепловая энергия, выделившаяся в электролите:

$$E_{el} = 3.282 \cdot 0.908 \cdot 0.18 = 0,536 \text{ кДж}.$$

Энергия, связанная с потерями в электролите:

$$E_r = \frac{\Delta U_r^2}{R} \cdot \tau \quad (3.10)$$

$\Delta U_r$  – падение напряжение в электролите,  $\text{В}$ .

$R$  – электрическое сопротивление раствора,  $\text{Ом}$ ;

Падение напряжение в электролите:

$$\Delta U_r = I \times R \times K_g \quad (3.11)$$

где  $I$  – сила тока по результатам опытов,  $0.169 \text{ А}$ ;

$K_g$  – коэффициент газонаполнения, примем равным  $1.05$  по [208].

При электрохимическом процессе на диафрагменном электролизёре, уравнение падения напряжения в электролите примет вид [208]:

$$\Delta U_r = \frac{j \times (l - v) \times K_g}{\xi} \quad (3.12)$$

где  $j$  – анодная плотность тока,  $49.65 \times 10^{-4} \text{ A/cm}^2$ ;

$l$  – расстояние между электродами,  $3.22 \text{ см}$ ;

$v$  – толщина диафрагмы,  $0.2 \text{ см}$ .

Падение напряжение в электролите:  $\Delta U_r = 0.074 \text{ В}$ .

Электрическое сопротивление электролита:

$$R = r \cdot \frac{l}{S}, \quad (3.13)$$

где  $r$  – удельное сопротивление,  $\text{Ом/см}$ ;

$S$  – площадь поперечного сечения электролита,  $\text{см}^2$ .

При коаксиальном расположении электродов площадь поперечного сечения электролита определяется по формуле:

$$S = \frac{\pi}{4} \cdot (D_c^2 - d_a^2 - v^2), \quad (3.14)$$

где  $D_c$  – внутренний диаметр стального катода,  $7.36 \text{ см}$ .

Площадь поперечного сечения электролита:  $S = 41.56 \text{ см}^2$ .

Удельное сопротивление величина обратно пропорциональная удельной электропроводности:

$$r = \frac{1}{\xi} \quad (3.15)$$

Удельная электропроводность 25% водного раствора хлорида натрия  $\xi = 21.35 \text{ См/м}$  [192]:

Удельное сопротивление электролита:  $r = 4.684 \text{ Ом/см}$ .

Электрическое сопротивление электролита:  $R = 0.436 \text{ Ом}$ .

Итак, энергия связанная с потерями в электролите:  $E_r = 0,026 \text{ кДж}$

Потери электроэнергии в диафрагме электролизёра ( $E_m$ ):

$$E_m = \Delta U_m \cdot I \cdot \tau, \quad (3.16)$$

$\Delta U_m$  – падение напряжения в диафрагме,  $\text{В}$ ;

$\tau$  – время электрохимического процесса,  $35 \text{ мин}$ .

Падение напряжения в диафрагме [209]:

$$\Delta U_m = \rho_m \times v \times j \quad (3.17)$$

$\rho_m$  – удельное сопротивление диафрагмы,  $\text{Ом}$ .

Диафрагма представляет из себя пластиковый корпус с большим количеством отверстий, обтянутый лавсаном (или дакроном). Тканевый материал диафрагмы пропитан раствором электролита.

Электрическое сопротивление диафрагмы определяется [210]:

$$\rho_m = \frac{r \times \beta^2}{o} \quad (3.18)$$

где  $\beta$  – коэффициент извилистости пор, то есть отношение длины пор диафрагмы к толщине пор, 1.5 (для лавсановых диафрагм) [210];

$o$  – пористость диафрагмы, 0.2 (для лавсановых диафрагм) [209].

Электрическое сопротивление диафрагмы:  $\rho_m = 0.527 \text{ Ом} \cdot \text{м}$ ,

Падение напряжения в диафрагме:  $\Delta U_m = 0.0524 \text{ В}$ .

Итак, потери электроэнергии в диафрагме электролизёра ( $E_m$ ):  $E_m = 0.019 \text{ кДж}$ .

Потери электроэнергии в материале электрода ( $E_{ed}$ ) [207]:

$$E_{ed} = I^2 \cdot R_a \cdot \tau \quad (3.19)$$

где  $R_a$  – сопротивление графитового анода, Ом:

$$R_a = r \cdot \frac{l_a}{S_a} \quad (3.20)$$

где  $l_a$  – длина графитового анода, 0.093 м;

$S_a$  – площадь анода, 0.003404 м<sup>2</sup>.

Потери электроэнергии на стальном катоде не учитываются из-за высокой электропроводности металлов [206].

Удельное сопротивление графита:  $r = 60 \times 10^{-5} \text{ Ом} \cdot \text{м}$  [181].

Сопротивление графитового анода:  $R_a = 0.0164 \text{ Ом}$ .

Итак, потери электроэнергии в материале электрода:  $E_{ed} = 0.001 \text{ кДж}$ .

Потери электроэнергии, идущие на нагрев графитового анода ( $E_{eh}$ ) [207]:

$$E_{eh} = c_a \cdot m_a \cdot \Delta T_a \quad (3.21)$$

где  $c_a$  – удельная теплоёмкость графитового анода, 0.71 кДж/кг $\times$ °C [181];

$m_a$  – масса графитового анода, 0.022 кг;

$\Delta T_a$  – нагрев графитового анода по результатам экспериментов, 3.32 °C.

Таким образом, потери электроэнергии, идущие на нагрев графитового анода ( $E_{eh}$ ):  
 $E_{eh} = 0.052 \text{ кДж}$ .

Потери энергии в контактах  $E_c$  [207]:

$$E_c = \Delta U_c \cdot I \cdot \tau \quad (3.22)$$

где  $\Delta U_c$  – омическое падение напряжения в контактах, принято оценивать условной величиной, равной 0,05÷0,2 В. Примем для расчёта  $\Delta U_c = 0,2 \text{ В}$ .

Потери энергии в контактах  $E_c$ :  $E_c = 0.071 \text{кДж}$ .

Энергия на химические реакции ( $E_s$ ) [207]:

$$E_s = E^p \cdot I \cdot \tau \quad (3.23)$$

Значения равновесных потенциалов электродов могут быть рассчитаны по изменению изобарно-изотермического потенциала электрохимической реакции [204]:

$$E^p = -\frac{\Delta G}{w \cdot F} \quad (3.24)$$

где  $\Delta G$  – энтальпия реакции,  $\text{Дж/моль}$ .

Напряжение разложения – это минимальное напряжение, при котором происходит электролиз с образованием частиц графитового порошка и выделением  $H_2$ ,  $O_2$ . Оно включает поляризацию на электродах и зависит от материала, температуры и давления [204].

Число молей вещества определяется:

$$z = \frac{m_s}{M_s} \quad (3.25)$$

где  $m_s$  – масса вещества,  $г$ ;

$M_s$  – молярная масса вещества,  $г/моль$ ;

Энергия разложения выражается через молярную массу составляющих электролита:

$$E^p = \frac{\Delta G_{H_2O}}{\frac{m_{H_2O}}{M_{H_2O}} \cdot F} + \frac{\Delta G_{NaCl}}{\frac{m_{NaCl}}{M_{NaCl}} \cdot F} \quad (3.26)$$

где  $\Delta G_{H_2O} = 237000 \text{ Дж}$  – энтальпия разложения  $H_2O$  [188];

$\Delta G_{NaCl} = 766000 \text{ Дж}$  – энтальпия разложения  $NaCl$  [188];

$m_{H_2O} = 681 \text{ г}$  и  $m_{NaCl} = 227 \text{ г}$  – масса воды и хлорида натрия;

$M_{H_2O} = 18 \text{ г/моль}$  и  $M_{NaCl} = 58.5 \text{ г/моль}$  – молярная масса воды и хлорида натрия.

Для 25% водного раствора хлорида натрия массой  $0.908 \text{ кг}$ :  $E^p = 2.11 \text{ В}$ .

Итого, энергия на химические реакции – электрохимические процессы ( $E_s$ ):

$$E_s = 2.11 \cdot 0.169 \cdot 35 \cdot 60 = 0.749 \text{кДж}.$$

Затраченная энергия внешней сети:

$$E_e = U_e \times I \times \tau \quad (3.27)$$

где  $U_e$  – напряжение на электродах,  $4.1 \text{ В}$ .

Затраченная энергия внешней сети:  $E_e = 1,455 \text{кДж}$ .

Итого, результат энергетического баланса по (3.7):

$$1.455 \text{кДж} \approx 0,749 \text{кДж} + 0.536 \text{кДж} + 0.026 \text{кДж} + 0.019 \text{кДж} + 0,001 \text{кДж} + 0.052 \text{кДж} + 0,071 \text{кДж}$$

Значение полной энергии выходящих из системы потоков равно полной энергии поступающих в систему потоков. Энергия на химические реакции ( $E_s$ ) составляет большую часть совершаемой электрохимической системой полезной работы, выходящей из системы  $\sim 51.5\%$ . Это говорит о высокой эффективности электрохимической системы с коаксиальным расположением электродов, так как значительный процент полученной электрической энергии преобразуется в полезную энергию химической реакции. Энергия, потраченная на нагрев системы выше, чем все остальные составляющие потерь электроэнергии –  $0,169$  кДж. Это говорит о том, что часть электрической энергии по закону сохранения и превращения энергии преобразовывается в тепловую энергию.

### 3.7.2 Оценка энергетического баланса при электролизе на установке с параллельным расположением электродов

Рассмотрен электрохимический процесс получения порошка графита на установке с параллельным расположением электродов: с графитовым анодом шириной  $a_{ap}=29$  мм, длиной  $l_{ap}=99$  мм, толщиной  $b_{ap}=10$  мм (рис. 3.7). Также в качестве электролита используется 25% водного раствора хлорида натрия. Анодная плотность тока электрохимического процесса  $j$  равна  $67.41 \times 10^{-4}$  А/м<sup>2</sup>. Сила тока электрохимического процесса составляет  $I=0.495$  А.

Исходные данные для анализа:

$l=7$  см - расстояние между электродами;

$\Delta T = 0.51^\circ\text{C}$  - разность температур электролита;

$m = 0.908$  кг - масса электролита;

$K_g$  – коэффициент газонаполнения, для открытой конструкции равен 1.0;

$S_a$  – площадь анода,  $0.0083$  м<sup>2</sup>;

$m_a$  – масса графитового анода,  $0.048$  кг;

$\Delta T_a$  - нагрев графитового анода,  $3.08$  °С;

$U_e$  – напряжение внешней сети,  $4.1$  В.

Площадь поперечного сечения электролита при электрохимическом процессе с параллельным расположением электродов определяется как среднеарифметическое площадей электродов:

$$S = 0.5 \cdot (S_a + S_c) \quad (3.28)$$

где  $S_c$  – площадь катода, м<sup>2</sup>.

Энергия на нагрев электролита  $E_{el}$  равна:  $E_{el} = 1.52$  кДж.

Электрическое сопротивление электролита:  $R = 0.446$  Ом.

Омическое падение напряжения  $\Delta U_r$  в электролите при электрохимическом процессе с параллельным расположением электродов рассчитывается по формуле [208]:

$$\Delta U_r = \frac{j \times l \times K_s}{\xi} \quad (3.29)$$

Омическое падение напряжения  $\Delta U_r$  в электролите:  $\Delta U_r = 0.221V$ .

Энергия, связанная с потерями в электролите:

$$E_r = \Delta U_r \cdot I \cdot \tau \quad (3.30)$$

Для нашего случая:  $E_r = 0.23 \text{кДж}$ .

Сопротивление графитового анода:  $R = 0.012 \text{Ом}$ .

Итак, потери электроэнергии в материале электрода:  $E_{ed} = 0.004 \text{кДж}$ .

Потери электроэнергии, полученные в результате нагрева графитового анода ( $E_{eh}$ ):

$$E_{eh} = 0.105 \text{кДж}.$$

Омическое падение напряжения в контактах (электросети)  $\Delta U_c$  примем для расчёта  $\Delta U_c = 0,2 \text{ В}$ .

Потери энергии в контактах (электросети)  $E_c$ :  $E_c = 0.208 \text{кДж}$ .

Для 25% водного раствора хлорида натрия массой 0.908 кг:  $E^P = 2.11 \text{В}$ .

Энергия на химические реакции ( $E_s$ ) равна:  $E_s = 2.193 \text{кДж}$ .

Масса полученного графитового порошка составляет  $m = 0.03055 \text{ г}$ .

Затраченная энергия внешней сети:

$$E_e = 4.262 \text{кДж}.$$

Итого, энергетический баланс при плоскопараллельном расположении электродов:

$$4.262 \text{кДж} \approx 2.193 \text{кДж} + 1.52 \text{кДж} + 0.23 \text{кДж} + 0.004 \text{кДж} + 0.105 \text{кДж} + 0.208 \text{кДж}.$$

Значение полной энергии выходящих из системы потоков равно полной энергии поступающих в систему потоков. Энергия на химические реакции ( $E_s$ ) составляет большую часть совершаемой электрохимической системой полезной работы – 51.48 %. Это говорит о эффективности электрохимической системы с плоскопараллельным расположением электродов, так как значительный процент полученной электрической энергии преобразуется в полезную энергию химической реакции.

Результаты энергетического баланса сведены в таблице 3.8.

Таблица 3.8 - Сводная таблица энергетического баланса

Статьи баланса	Расположение электродов			
	Коаксиальное		Параллельное	
	Значение энергии, кДж	Доля, %	Значение энергии, кДж	Доля, %
Приходная энергия	1.455	100	4.262	100
Энергия внешнего электрического поля, затрачиваемая на получение графитового порошка ( $E_e$ )	1.455	100	4.262	100
Расходная энергия	1.454	100	4.260	100
Электрохимический процесс ( $E_s$ )	0.749	51.51	2.193	51.48
Тепловая энергия, выделившаяся в электролите ( $E_{el}$ )	0.536	36.86	1.52	35.68
Потери электроэнергии в электролите ( $E_r$ )	0.026	1.79	0.23	5.40
Потери электроэнергии в диафрагме электролизёра ( $E_m$ )	0.019	1.31	0	0.00
Потери электроэнергии в материале электрода ( $E_{ed}$ )	0.001	0.07	0.004	0.09
Потери электроэнергии, идущие на нагрев графитового анода ( $E_{eh}$ )	0.052	3.58	0.105	2.46
Потери энергии в контактах ( $E_c$ )	0.071	4.88	0.208	4.88
Небаланс	0.001		0.002	

В таблице 3.9 представлено практическое распределение удельных энергозатрат электролиза 1 г графитового порошка по результатам исследования.

Таблица 3.9 - Распределение удельных энергозатрат

Статьи баланса	Расположение электродов			
	Коаксиальное		Параллельное	
	$e, \text{кДж} \times \text{г}^{-1}$	Доля, %	$e, \text{кДж} \times \text{г}^{-1}$	Доля, %
Теоретическое значение $e$	133.62	100	139.65	100
Практическое распределение $e$ на:	133.53	100	139.58	100
$E_s$	68.79	51.51	71.85	51.48
$E_{el}$	49.22	36.86	49.80	35.68
$E_r$	2.39	1.79	7.54	5.40
$E_m$	1.74	1.31	0.00	0.00
$E_{ed}$	0.09	0.07	0.13	0.09
$E_{eh}$	4.78	3.58	3.44	2.46
$E_c$	6.52	4.88	6.82	4.88
Небаланс	0.09		0.07	

Сравнивая результаты расчётов можно сделать вывод о том, что при электрохимическом процессе с коаксиальным расположением электродов  $\sim 37\%$  подведённой энергии преобразуется в тепловую энергию, что свидетельствует о том, что электрохимический процесс получения графитового порошка идет с новым эффектом и по сути электрохимическое устройство может являться нагревателем. А эти потери энергии можно полезно применять для подогрева рабочей жидкости. Вследствие открытой конструкции электролизёра и свободном выведении газа при электролизе на установке с параллельным расположением электродов расходы энергии на тепловую энергию, выделившуюся в электролите меньше, чем при коаксиальном расположении и составляют  $\sim 35\%$ , при этом энергия на электрохимический процесс получения тонкодисперсных частиц графита примерно одинакова. Составляющие расходной энергии:  $E_{ed}$ ,  $E_{eh}$ ,  $E_c$ , сопоставимы и незначительны для двух методов расположения. Можно сделать вывод о том, что в связи с тем, что плотность тока при параллельном расположении электродов имеет большее значение чем при коаксиальном методе расположения, потери электроэнергии в электролите  $E_r$  имеют повышенное значение и составляют более значимую часть расходной энергии электролизёра  $\sim 5.4\%$ .

Следует отметить, что энергетический баланс электрохимического процесса позволяет определить глубину происходящих процессов преобразования одних форм энергии в другие, а также обнаружить неконтролируемые потери энергии.



## Выводы

1. Для получения тонкодисперсного графитового порошка были разработаны две экспериментальные установки с коаксиальным и параллельным расположением электродов, состоящие из общих конструкторских элементов: неорганического корпуса; анода, изготовленного из кристаллического графита высокопрочного тонкодисперсного плотного марки МПГ-6; катода из нержавеющей стали; в верхней части электродов расположены токоподводы, по средствам которых на электроды подают постоянное пульсирующее напряжение, получаемое с помощью диода.

2. Выявлено, что в среднем графит составляет 97 % из состава полученных образцов, остальное это примеси: анионы и ионы металлов (катионы).

3. Определенно, что частицы графита имеют размеры диапазоном от 0.001 до 0.05 мм полученные электролизом в используемых электролитах и способах расположения электродов. В среднем 90 % полученных частиц графита являются тонкодисперсным графитовым порошком (размер частиц до 30 мкм).

4. Анализ микроструктуры показал отсутствие повреждений микроструктуры частиц тонкодисперсного графитового порошка (либо незначительные повреждения). Частицы имеют форму равномерного куба, либо форму куба с округлыми сторонами, со скруглёнными углами.

5. Показано, что при одинаковых условиях удельные энергозатраты имеют более высокие значения при электролизе на установке с параллельным расположением электродов  $132 \div 179 \text{ кДж} \times \text{г}^{-1}$ , то есть более энергоэффективным является электролиз на установке с коаксиальным расположением электродов – удельные энергозатраты  $131 \div 153 \text{ кДж} \times \text{г}^{-1}$ . Наименьшие значения достигнуты при электролизе в водных растворах 25-ти % водного раствора гидроксида калия, наибольшие же при электролизе в водных растворах 25-ти % водного раствора гидроксида бария.

6. Показано, что значение удельных энергозатрат прямо пропорционально зависит от анодной плотности тока – чем выше анодная плотность тока, тем ниже значения удельных энергозатрат электролиза.

7. Выявлено, что более активно частицы графита отделяются от анода при более высоких значениях анодной плотности тока, то есть с увеличением анодной плотности тока увеличивается число микропузырьков газа  $O_2$ , которые способствуют отделению частиц графита от анода.

8. Определенно, что производительность электрохимического процесса прямо пропорционально зависит от напряжённости электрического поля.

9. Показано, что производительность электрохимического процесса выше при высокой анодной плотности тока - наибольшее значение  $32.71 \text{ г} \times \text{мин}^{-1} \times \text{см}^{-2}$  достигнуто при наибольшей анодной плотности тока  $157.46 \text{ А} \times \text{м}^{-2}$ .

10. Выявлено, что значение производительности электрохимического процесса зависит от удельного количества электричества. Установлено, что электролиз состоит из трёх этапов: начало (I этап) характеризуется не значительным числом отделившихся частиц  $C^{4+}$  от графитового анода, что связано с недостаточным количеством выделенного молекулярного кислорода  $O_2$  из гидроксид-ионов в околоанодном пространстве, но при этом сила тока имеет высокое значение; II этап «основной», характеризуется тем что, сила тока не значительно изменяется и процесс расслоения графитового анода имеет наибольшую активность; во время III этапа, происходит резкое увеличение силы тока, в связи с увеличением количества высвободившихся ионов с поверхности анода, тем самым, достигается максимальное значения силы тока, а дальнейшее проведение электролиза приводит к неоправданному повышению значения удельных энергозатрат.

11. Определено, что при постоянной величине напряжения начинает резко увеличивается сила тока электролиза, в связи с увеличением количества высвободившихся ионов с поверхности анода. Ионы, взаимодействуя с электролитом увеличивают его температуру, при этом удельное сопротивление электролита уменьшается.

12. Выявлено, что с увеличением концентрации электролита выход по току и скорость диспергирования графита увеличиваются. Это связано с повышением температуры электролита и анодной плотности тока.

13. По результатам определения энергетического баланса определены основные энергетические составляющие процессов. Выявлено, что энергия на химические реакции составляет большую часть совершаемой электрохимической системой полезной работы ( $\approx 51.5\%$ ), что говорит о высокой эффективности разработанных установок, так как значительный процент полученной электрической энергии преобразуется в полезную энергию химической реакции.

Наименьшие удельные энергозатраты и максимальная производительность получена при электролизе на установке с коаксиальным расположением электродов, с использованием 25-ти % водного раствора гидроксида калия при анодной плотности тока равной  $157.4 \text{ A/m}^2$ .

## ГЛАВА 4. РАЗРАБОТКА МНОГОФУНКЦИОНАЛЬНОГО ПОКРЫТИЯ С ТОНКОДИСПЕРСНЫМ ГРАФИТОВЫМ НАПОЛНИТЕЛЕМ, ПОЛУЧЕННЫМ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИМ МЕТОДОМ

### 4.1 Разработка состава материала многофункционального покрытия

Аналитический обзор литературы показал, что перспективным связующим для получения многофункциональных материалов и покрытий являются синтетические каучуки. Комбинации состава полимерной матрицы (связующего) и наполнителя дают возможность создания различных типов материалов, соответствующих широким потребностям и критериям защиты при различных воздействиях во время эксплуатации [48].

В главе 1 данной работы, силоксановый каучук был выбран в качестве связующей основы многофункционального покрытия, так как он широко доступен и имеет обширное применение в различных отраслях производства.

Состав многофункционального покрытия включает связующее – силоксановый каучук «холодного» отверждения марки «Стиросил»; наполнитель - тонкодисперсный графитовый порошок, полученным электрохимическим способом; отвердитель - катализатор холодного отверждения К-68 [2] и разбавитель композиции – Тoluол. Необходимо установить оптимальное соотношения компонентов. Большое влияние на защитные свойства покрытия оказывают плотность и масса наполнителя.

Катализатор К-68 получен на основе раствора аминосилана в эфирах ортокремниевой кислоты. Использование в предлагаемом покрытии катализатора холодного отверждения К-68 ТУ 38.303-04-05-90 [2] обуславливает процесс полимеризации материала при комнатной температуре и ведёт к повышению эластичности защитного материала.

Назначение растворителя Тoluол ГОСТ 14710-78 в придании полимерной композиции покрытия необходимой для нанесения консистенции и формы.

Для обеспечения необходимой защиты от излучения на основе полученных линейных коэффициентов поглощения необходимо установить зависимость ослабления излучения от толщины материала [48].

Для получения качественного покрытия необходимо отработать режимы приготовления: время перемешивания, последовательность введения компонентов в связующее. Из полученной композиционной смеси предполагается изготавливать [48] многофункциональные материалы и покрытия различными методами: динамическим напылением, окунанием, нанесением кистью. Кроме того, предполагается возможность изготовления многофункционального защитного материала в виде рулонов, листов, лент.

#### **4.1.1 Разработка технологического процесса изготовления многофункционального покрытия**

Технологический процесс изготовления многофункциональных покрытий состоит из двух технологических операций – приготовление композиционной смеси и изготовление из полученной смеси многофункциональных покрытий.

Приготовление композиционной смеси производили в лабораторном лопастном смесителе. Показателем, влияющим на качество приготавливаемой смеси в процессе перемешивания, является его продолжительность, на которую влияют температура, число стадий введения ингредиентов [48] и количество составляющих.

Приготовление композиционной смеси осуществляется простым смешением. Простое смешение – это процесс, в результате которого увеличивается равномерность распределения частиц в смеси без уменьшения их первоначального размера [48].

Состав готовится смешением компонентов в следующей последовательности:

1. В лопастной смеситель загружается [2] необходимое количество низкомолекулярного полимера Стиросил марки А;
2. В полимер вводят графитовый наполнитель и перемешивают с частотой вращения 90-120 об/мин в течении 10-15 минут до получения однородного состава.
3. Далее в эту массу при непрерывном перемешивании подают растворитель-Толуол и перемешивают в течении 5-10 минут при той же частоте вращения;
4. В подготовленную однородную массу вводят катализатор холодного отверждения К-68 и перемешивают 5-10 минут.

Процесс приготовления композиционной смеси сводится к простому перемешиванию, которое заключается в равномерном распределении частиц графитового наполнителя в полимерном связующем (матрице). Компоненты приготовленной композиционной смеси не вступают между собой в химическое взаимодействие. Поэтому в процессе перемешивания после введения толуола происходит распределение частиц наполнителя в низкомолекулярном полимере с образованием концентрированного раствора, затем благодаря процессу физического перемешивания, происходит смешение этого раствора с катализатором холодного отверждения, приводящим к образованию вязкой смеси. Однородность системы во многом зависит от скорости и продолжительности перемешивания. Частоту вращения лопасти смесителя рекомендуется устанавливать не более 120 об/мин, так как при больших оборотах возникают проблемы с загрузкой компонентов и одновременно возможно выплёскивание жидких компонентов и выбрасывание твердых составляющих с образованием взвешенных частиц в воздухе.

Рекомендуется устанавливать частоту вращения лопасти не менее 60 об/мин для соблюдения условия получения гомогенного состава с отсутствием в композиционной смеси «комков» и твердых агломератов.

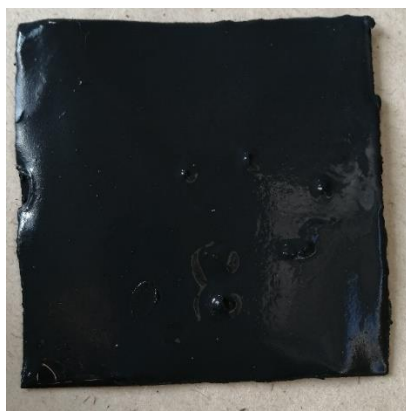
После приготовления композиционной смеси приступают к осуществлению 2-го этапа создания многофункционального покрытия – нанесения покрытия на подложку.

Смешанные компоненты защитного материала наносятся на подложку, в качестве которой использовали листы плотной алюминиевой фольги для технических целей ГОСТ 618-2014, толщиной не менее 0.1 мм. Перед нанесением композиционной смеси на поверхность подложки она покрывается одним либо двумя слоями грунтовки АК-070 ГОСТ 25718-83 и просушивается согласно инструкции к применению. Нанесение грунтовки способствует получению однородного и ровного слоя материала многофункционального покрытия.

Композиционная смесь наносится на загрунтованную поверхность подложки пневматическим распылением с толщиной монослоя 0.1÷0.15 мм, кистью с толщиной монослоя 0.3÷0.5 мм, либо послойным окунанием с получением толщины монослоя 0.4÷0.6 мм. Количество слоев задают исходя из значения толщины материала, заданного в конструкторской документации, техническом задании или в технических условиях.

В ходе экспериментов было нанесено 6 слоёв материала. После нанесения каждого слоя производится выдержка при температуре от 23 до 30 °С в течение 10÷15 минут в покрасочной камере. После нанесения необходимого количества слоёв материала производится окончательная выдержка при температуре 50 °С в течение 24÷25 часов в сушильном шкафу [2]. На рисунке 4.1, а представлен внешний вид нанесенного материала на подложку.

Затем нанесенный многофункциональный материал механическим способом снимается с подложки (рисунок 4.1, б).



а)



б)

Рисунок 4.1 - Материал многофункционального покрытия: а) внешний вид; б) процесс снятия материала с подложки

На рисунке 4.2 представлена блок-схема разработанного технологического процесса изготовления многофункционального покрытия.

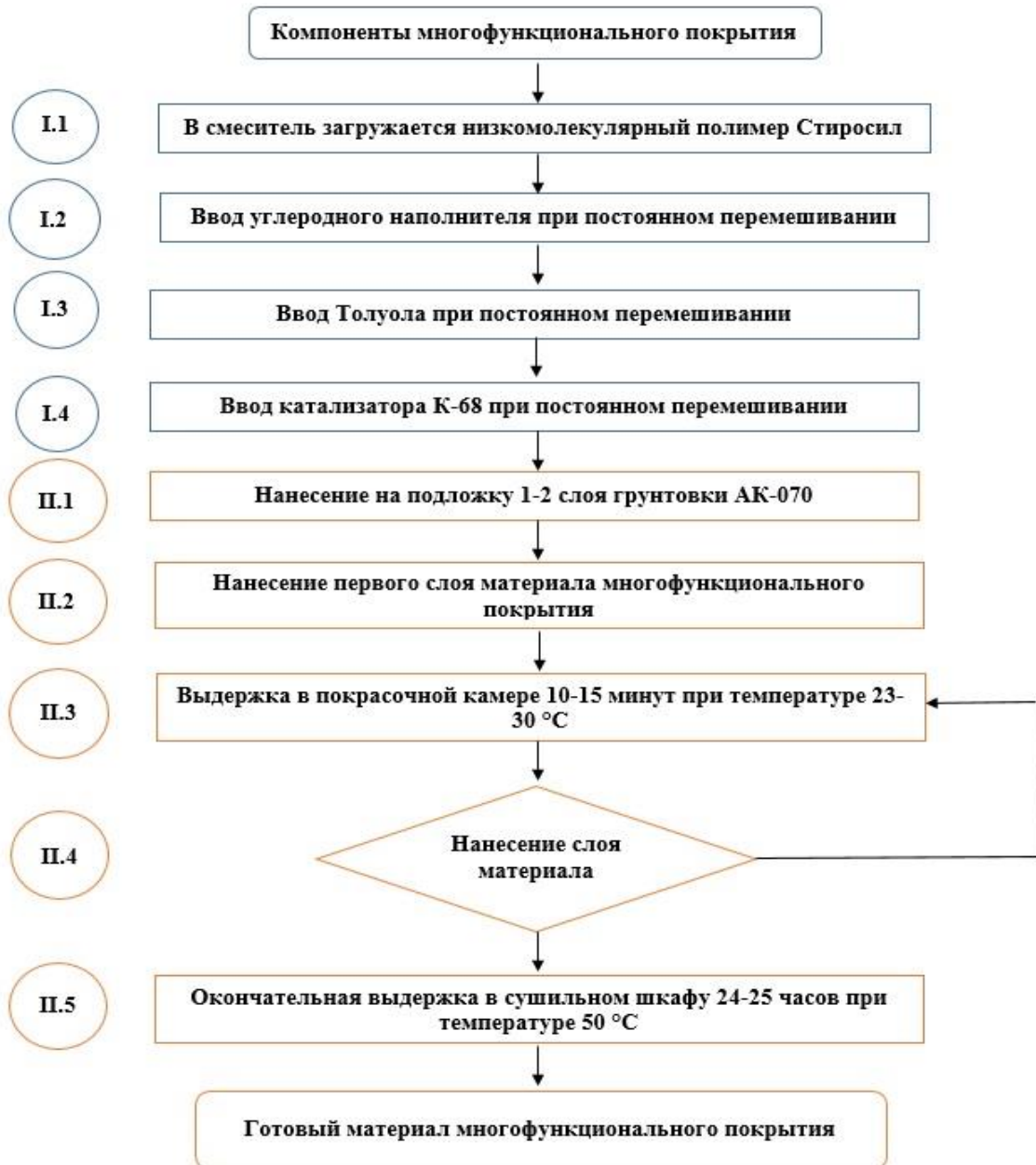


Рисунок 4.2 - Блок-схема технологического процесса изготовления материала многофункционального покрытия

В результате были получены образцы материала многофункционального покрытия, которые в дальнейшем подвергаются необходимым испытаниям.

#### 4.1.2 Влияние количества наполнителя на свойства многофункционального покрытия

Проблема получения плотной структуры защитного материала особенно важна, так как помимо высоких физико-механических характеристик, такая структура обладает более высокими поглощающими показателями, нежели менее плотные среды. Плотная структура композитного покрытия напрямую зависит от объемной доли наполнителей в материале связующего, и их распределения в структуре. Оптимальную массовую долю наполнителя определим эмпирическим способом. Для этого создадим несколько вариантов состава многофункционального защитного материала. А именно 8 вариантов, различных по содержанию графитового наполнителя от 19 до 33 масс. ч. В таблице 4.1 приведены варианты состава композиции материала многофункционально покрытия.

Таблица 4.1 - Варианты состава композиции материала многофункционального покрытия

Состав (в г и мас. ч)	Образец							
	O1	O2	O3	O4	O5	O-I	O-II	O-III
Полимер, г	78	73	74	70	69	70	87	80
Графитовый порошок, г	19	20	23	24	28	30	40	50
Катализатор, г	2.3	2.2	2.3	2	2	2.2	2.6	2.4
Общая масса материала, г	99.3	95.2	99.3	96	99	102.2	129.6	132.4
Полимер, мас. ч.	79	77	75	73	71	69	67	65
Графитовый порошок, мас. ч.	19	21	23	25	27	29	31	33
Катализатор, мас. ч.	2	2	2	2	2	2	2	2
Общая масса материала, мас. ч.	100	100	100	100	100	100	100	100

Стоит отметить, что образец O-III не полимеризовался (не затвердел), что говорит о невозможности использования в составе композиции менее 67 мас. ч. низкомолекулярного полимера и более 31 мас. ч. графитового наполнителя.

Связующее и отвердитель имеют между собой строгие пропорции, определённые опытом их использования: увеличение или уменьшение количества вводимого катализатора, приводит к получению некачественного материала и не обеспечивает заданные теплофизические и поглощающие характеристики [49].

На рисунке 4.3 показан внешний вид образца для определения плотности материала методом гидростатического взвешивания.



Рисунок 4.3 - Образец материала для определения плотности

Результаты исследования толщины, плотности и массы полученного материала композиционного многофункционального покрытия представлены в таблице 4.2. Стоит отметить, что плотность материала, нанесённого разными способами: напылением, кистью, послойным окунанием, по результатам исследования, одинакова.

Таблица 4.2 – Свойства образцов материала

Показатель	Образец						
	O1	O2	O3	O4	O5	O-I	O-II
Плотность, $г/см^3$	0.715	0.738	0.761	0.804	0.835	0.896	1.057
Толщина, $см$	0.515	0.505	0.485	0.445	0.425	0.385	0.265
Массовая толщина, $г/см^2$	1.989	1.913	1.764	1.485	1.355	1.196	0.733
Масса материала, $г$	3.86	3.79	3.64	3.34	3.19	3.11	2.77

Из данных таблицы 4.2 видно, что с увеличением объёмного содержания графитового наполнителя увеличивается плотность материала, при этом толщина и масса материала снижается. Это объясняется тем, что с увеличением графитового наполнителя становится большим масса атомов углерода в составе материала и атомы становятся ближе расположены друг к другу, следовательно, плотность выше, а толщина ниже. Масса образца уменьшается, вследствие снижения содержания в составе материала составляющих кремнийорганического полимера - с большей атомной массой  $Si$ ,  $O$  и увеличения числа атомов  $C$  с меньшей атомной массой.

Важной характеристикой защитного материала является его масса. Как видно из таблицы 4.2, образец O-II обладает высоким значением плотности, необходимой для осуществления качественных функциональных характеристик, но при этом малой толщиной, поэтому данный материал обладает наилучшим значением массовой толщины.



## 4.2 Результаты исследования характеристик многофункционального покрытия с тонкодисперсным графитовым наполнителем, полученным электрохимическим методом

### 4.2.1 Влияние количества графитового наполнителя на физико-механические свойства многофункционального покрытия

Образцы для исследования физико-механических свойств изготавливали не менее 3 штук в виде лопаток (рисунок 4.4) с шириной рабочей части 25 мм и длиной 150 мм.



Рисунок 4.4 - Внешний вид образцов для исследования физико-механических свойств

Результаты исследований приведены в таблице 4.3.

Таблица 4.3 – Основные физико-механические свойства образцов

Показатель	Образец						
	O1	O2	O3	O4	O5	O-I	O-II
Предел прочности при растяжении, МПа	20.01	20.04	20.08	20.11	20.14	20.18	20.21
Относительное удлинение, %	140	130	130	120	120	110	105
Коэффициент Пуансона	0.58	0.58	0.58	0.57	0.55	0.54	0.52
Модуль упругости, МПа	12.83	12.94	13.01	13.18	13.27	13.32	13.48

Из таблицы 4.3 видно, что наибольшую прочность имеет образец O-II с самым высоким содержанием графитового наполнителя в составе. Наибольшее значение относительного удлинения имеет образец O1 с наименьшим содержанием графитового наполнителя. Это говорит о том, что с увеличением количества графитового наполнителя материал покрытия будет более прочным, но менее гибким и податливым к механическому воздействию. При этом разница между прочностными показателями у образцов небольшая.

Наименьшим коэффициентом Пуассона и одновременно наибольшим модулем упругости обладает образец О-II, что говорит о том, что с увеличением содержания графитового наполнителя снижается упругость и эластичность материала. При этом материал имеет способность к большей сопротивляемости к растяжению, сжатию при упругой деформации. В целом можно отметить, что полученный материал многофункционального покрытия является стойким к физическим воздействиям и может использоваться для придания конструкции защищаемого изделия дополнительной прочности и жёсткости.

Разрабатываемое композиционное многофункциональное покрытие планируется использоваться в том числе и в атомной промышленности для защиты оборудования атомных электростанций, радиохимических производств. Поэтому композиционное покрытие, нанесенное на сложные криволинейные пространственные поверхности не должно иметь трещин, т.к. через них проникает радиация, электрические заряды, гамма кванты и фотоны, следовательно, защитные (поглощающие) свойства снизятся. В связи с этим образцы материала многофункционального покрытия испытывали на гибкость. Для этого их изгибали по полуокружности стержня (угол изгиба 180 °). После этого их осматривали и устанавливали наличие трещин.

Проведенные испытания показали, что у всех испытуемых образцов трещины не образовывались. Это обусловлено свойствами вязкой матрицы-низкомолекулярного полимера марки Стиросил.

#### 4.2.2 Влияние количества наполнителя на радиационно-защитные свойства многофункционального покрытия

Радиоактивность – способность атомных ядер некоторых элементов самопроизвольно превращаться в другие ядра с испусканием различных видов частиц и электромагнитного излучения, то есть радиоактивного излучения. На рисунке 4.5 представлены превращения, приводящие к испусканию радиоактивных излучений.

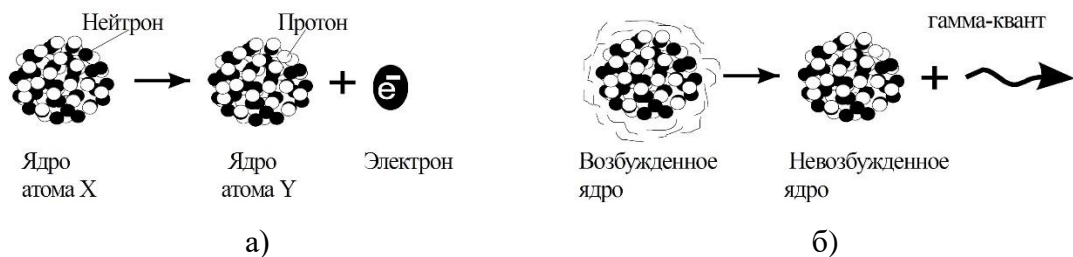


Рисунок 4.5 - Виды ядерных превращений, приводящих к испусканию радиоактивных излучений: а)  $\beta$ -распад,  $\gamma$ -излучение

$\beta$ -излучение представляет собой поток электронов или позитронов, при этом  $\beta$ -частицы отклоняются электрическим и магнитным полями, проникающая способность намного больше чем у  $\alpha$ -частиц, энергетический спектр  $\beta$ -частиц является непрерывным.

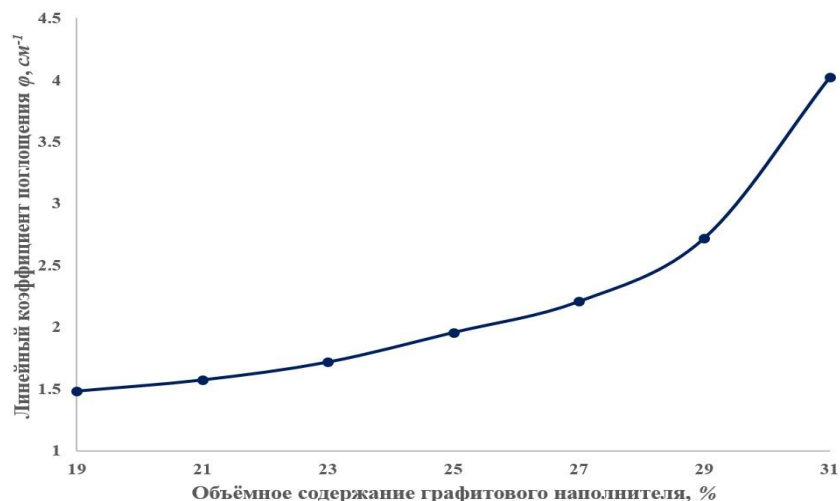
$\gamma$ -излучение является потоком фотонов, то есть электромагнитное излучение с малой длиной волн.  $\gamma$ -излучение не отклоняется электрическим и магнитным полями, поэтому обладает большой проникающей способностью.

На рисунке 4.6 представлены испытуемые образцы, которые выполнены в виде тонких пластин размером 30×30 мм из 6-ти слоев нанесенного материала.

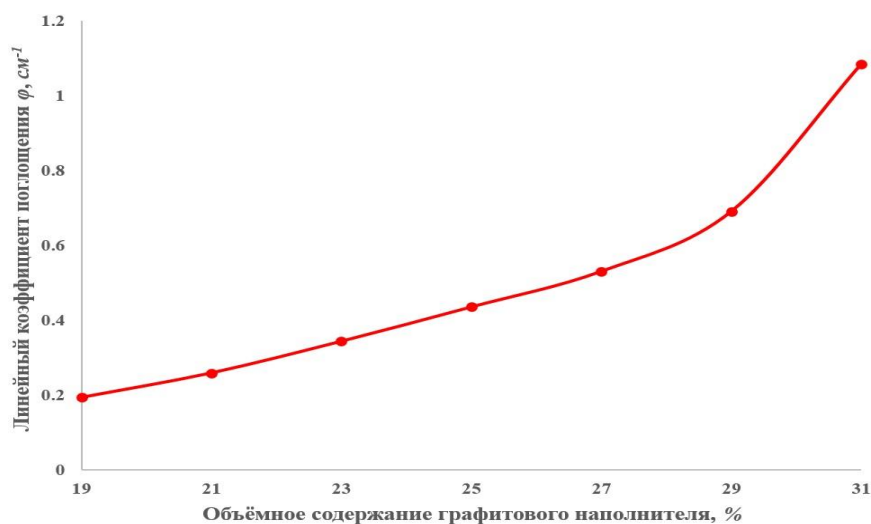


Рисунок 4.6 - Образец для испытаний радиационно-защитных и поглощающих свойств

Полученные результаты исследования показывают (рисунок 4.7, а и б), что с увеличением содержания углеродного наполнителя увеличивается линейный коэффициент ослабления. Из этого следует, что для получения покрытия с высокими защитными свойствами необходимо в состав вводить максимально возможное количество наполнителя по объёму – не менее 30 %.



а)



б)

Рисунок 4.7 - Изменение линейного коэффициента поглощения многофункционального покрытия в зависимости от объемного содержания углеродного наполнителя: а)  $\beta$ -частиц при энергии 2.27 МэВ; б)  $\gamma$ -частиц 1.33 МэВ

Результаты испытания образцов с различным содержанием наполнителя представлены в таблице 4.4.

Таблица 4.4 – Результаты испытания образцов с различным содержанием наполнителя

Показатель	Образец						
	O1	O2	O3	O4	O5	O-I	O-II
$k_o \beta$ -излучения	0.466	0.452	0.434	0.418	0.391	0.351	0.344
$k_o \gamma$ -излучения	0.905	0.877	0.846	0.824	0.798	0.766	0.750
$B \beta$ -частиц	5.49	5.24	5.08	4.97	4.86	4.31	4.01
$B \gamma$ -частиц	4.52	4.29	4.11	3.97	3.86	3.78	3.70
$\varphi \beta$ -частиц, $\text{см}^{-1}$	1.484	1.575	1.719	1.958	2.209	2.723	4.025
$\varphi \gamma$ -частиц, $\text{см}^{-1}$	0.194	0.259	0.344	0.436	0.531	0.691	1.086
$\varphi_p \beta$ -частиц, $\text{см}^2/\text{г}$	2.076	2.134	2.259	2.436	2.646	3.037	3.809
$\varphi_p \gamma$ -частиц, $\text{см}^2/\text{г}$	0.271	0.351	0.452	0.542	0.636	0.771	1.027

По результатам исследования данных таблицы 4.4 можно сделать вывод о том, что с повышением содержания углеродного наполнителя увеличивается коэффициент ослабления  $\beta$ -излучения и  $\gamma$ -излучения. Соответственно фактор накопления частиц будет меньше при увеличении количества углеродного наполнителя. Массовый коэффициент поглощения  $\beta$ -частиц и  $\gamma$ -частиц имеет наибольшее значения у образцов материала с наибольшим содержанием

графитового наполнителя, что обосновывает решение выбора данного состава материала покрытия как наилучшего с точки зрения радиационно-защитных свойств.

Проведенные исследования показали: чем больше графитового наполнителя, тем выше радиационно-защитные свойства композиционного покрытия, что говорит о возможности получения покрытий с высокими радиационно-защитными свойствами. То есть для получения композиционного материала с необходимыми защитными свойствами необходимо выбрать строго определенное количество наполнителя.

В таблице 4.5 представлены результаты определения свинцового и алюминиевого эквивалентов защитной эффективности многофункциональных покрытий для двух образцов наиболее удовлетворяющих радиационно-защитным требованиям. Для  $\delta_{pb}=\delta_{al}=1$  мм:  $E=2.27$  МэВ,  $\varphi_{pb}=1.52$ ,  $\varphi_{al}=0.216$ ;  $E=1.33$  МэВ,  $\varphi_{pb}=0.63$ ,  $\varphi_{al}=0.14$ .

Таблица 4.5 - Результаты определения свинцового и алюминиевого эквивалентов

Показатель		Образец	
		О-I	О-II
Толщина образца материала, эквивалентная 1 мм Pb, мм, при энергии	2.27 МэВ ( $\beta$ -излучение)	5.58	3.78
	1.33 МэВ ( $\gamma$ -излучение)	9.11	5.80
Толщина образца материала, эквивалентная 1 мм Al, мм, при энергии	2.2 МэВ ( $\beta$ -излучение)	0.79	0.54
	1.33 МэВ ( $\gamma$ -излучение)	2.03	1.29

Из данных, приведенных в таблицах 4.4, 4.5, видно, что, применяя соответствующее количество наполнителя, можно получать покрытия с высокими радиационно-защитными свойствами.

Для количественного сопоставления радиационно-защитных свойств разработанного композиционного покрытия проведено исследование поглощающей способности с современными отечественными многофункциональными теплозащитными материалами и покрытиями, применяемые в аэрокосмической, авиационной, машиностроительной технике и в ответственных изделиях ядерной промышленности. А именно:

- аналог № 1 - многофункциональный композиционный материал [211]. Данный материал состоит из: низкомолекулярного полимера Стиросил марки А (связующее), наполнитель: смесь микросфер стеклянных марки МС-ВП-А9 и слюды молотой СМФ-125 и отвердителя-катализатора К-68.

- аналог № 2 – теплоизоляционный композиционный материал [212], состоящий из: полимерной матрицы - силоксанового блок-сополимера Лестосил-СМ, неорганического наполнителя – стеклянные микросферы; сшивающего агента 119-54 марки А; антипирена.

Для количественной оценки радиационно-защитных свойств материала воспользуемся величиной, характеризующей уменьшения интенсивности излучения в единице массы вещества:

$$k_{o(m)} = \frac{K_o}{\delta_m} \quad (4.1)$$

где  $k_{o(m)}$  – массовый коэффициент ослабления,  $см^2/г$ .

В таблице 4.6 сведены результаты сравнительного анализа радиационно-защитных свойств образцов и аналогов.

Таблица 4.6 - Результаты сравнительного анализа радиационно-защитных свойств образцов

Показатель	Образец		Аналог №1	Аналог №2
	О-I	О-II		
$m, г$	3.11	2.77	4.11	3.47
$\delta, см$	0.385	0.265	0.354	0.351
$\rho, г/см^3$	0.896	1.057	0.747	0.550
$\delta_m, г/см^2$	1.196	0.733	1.456	1.216
$k_o \beta$ -излучения	0.351	0.344	0.556	0.496
$k_o \gamma$ -излучения	0.766	0.750	0.974	0.841
$V \beta$ -частиц	4.31	4.01	5.863	5.816
$V \gamma$ -частиц	3.78	3.70	3.91	4.18
$\varphi \beta$ -частиц, $см^{-1}$	2.723	4.025	2.704	1.998
$\varphi \gamma$ -частиц, $см^{-1}$	0.691	1.086	0.508	0.493
$\varphi_p \beta$ -частиц, $см^2/г$	3.037	3.809	3.621	3.632
$\varphi_p \gamma$ -частиц, $см^2/г$	0.771	1.027	0.681	0.897
$k_{o(m)} \beta$ -излучения, $см^2/г$	0.293	0.470	0.382	0.408
$k_{o(m)} \gamma$ -излучения, $см^2/г$	0.641	1.024	0.669	0.691

Сравнение данных, приведенных в табл. 4.6 показало, что лучшим по ослаблению  $\beta$ - и  $\gamma$ -излучения является образец материала О-II: массовый коэффициент поглощения  $\beta$ -частиц на  $\approx 5\%$  выше, чем у аналогов;  $\gamma$ -частиц на  $\approx 14\%$  больше по сравнению с Аналогом № 2 и в 1.5 раза выше у Аналога № 1. Ослабление  $\beta$ -излучения у образца О-II эффективнее, на 15 и 22 % в сравнении с Аналогом № 1 и № 2 соответственно;  $\gamma$ -излучения образца О-II выше примерно в 1.5 раза чем у аналогов. При этом образец О-II обладает более чем в 1.5 раза меньшей массовой толщиной.

Таким образом, предложенная многослойная структура композиционного материала (образец О-II) обладает преимуществом по всем рассматриваемым параметрам: при меньшей массе и массовой толщине доля прошедших  $\beta$ - и  $\gamma$ -частиц меньше, чем у известных аналогов.

### 4.2.3 Определение химической стойкости и водопоглощения

Одним из основных требований к качеству композиционных многофункциональных изделий является способность материала или покрытия сохранять свои защитные свойства при воздействии на них различных агрессивных химических сред [48, 208].

Для испытаний использовали образцы материала многофункционального покрытия О-II, как наиболее удовлетворяющие радиационно-защитным и физико-механическим характеристикам.

В качестве жидких агрессивных сред выступают вещества по ГОСТ Р 51102-97 п.5.4: 60 % водный раствор азотной кислоты, 40 % водный раствор гидроокиси натрия. По ГОСТ 12020-2018 испытательные жидкости: 70 % водный раствор уксусной кислоты, дистиллированная вода, 96 % спирт этиловый ректификованный технический, 10 % водный раствор натрия хлористого. Помимо этого, подвергали испытанию веществами, с помощью которых проводится дезактивация поверхности, пораженной радиацией: 3 % раствор перекиси водорода, 1 %-ый мыльный раствор.

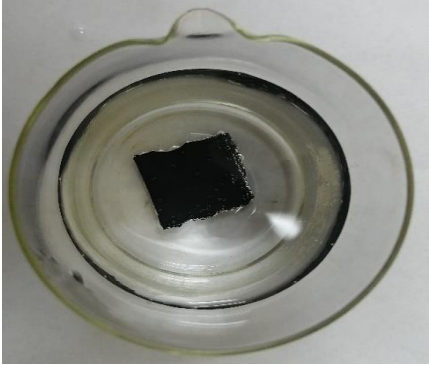
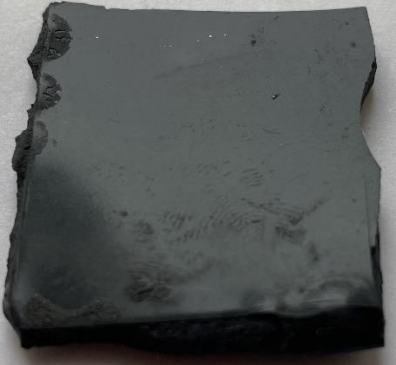
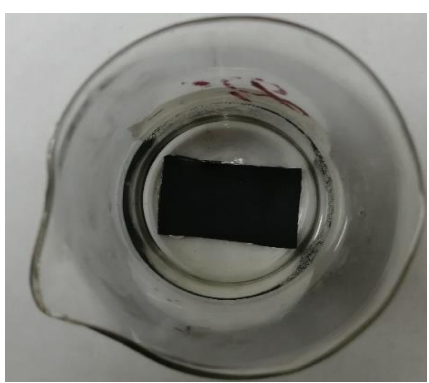
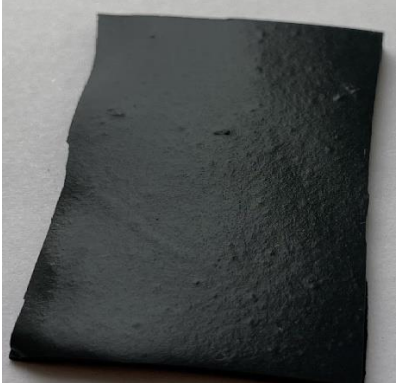
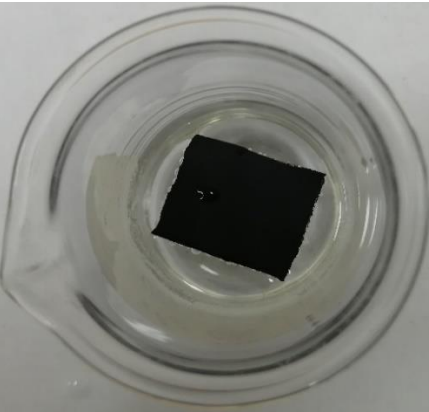

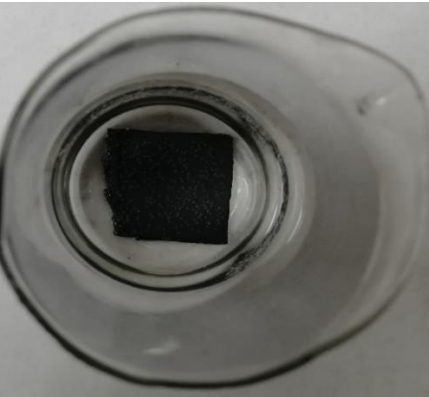
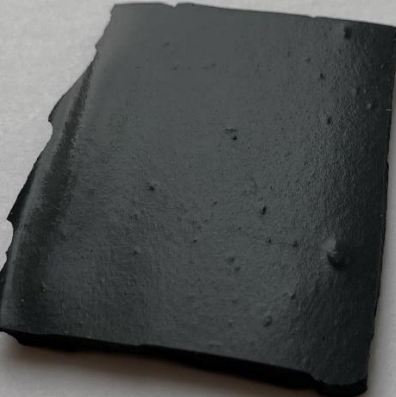
На рисунке 4.8 показан образец для проведения испытаний на химическую стойкость.



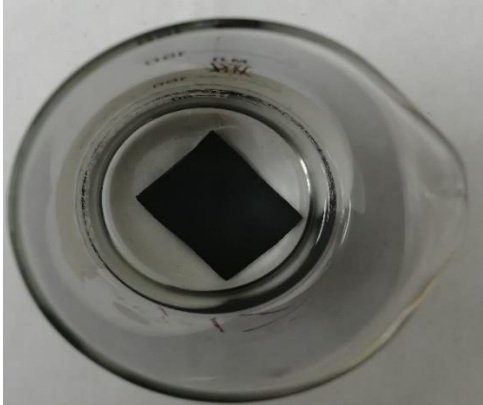



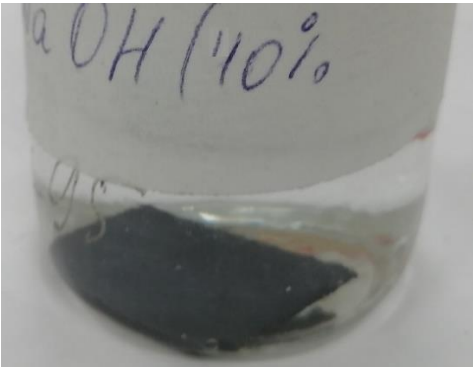
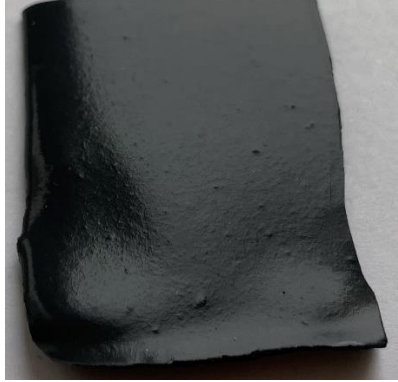
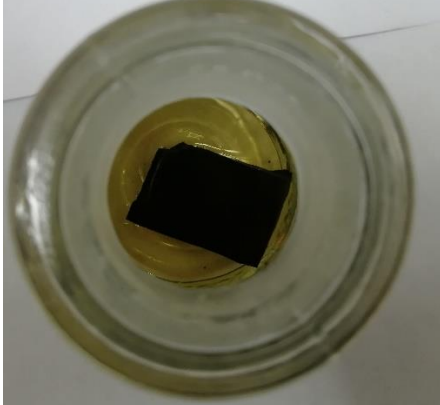
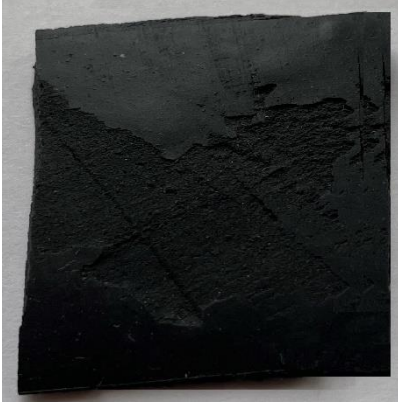
Рисунок 4.8 - Образец для проведения испытаний на химическую стойкость

Результаты испытаний приведены в таблице 4.7.

Таблица 4.7 - Результаты испытаний на химическую стойкость

Испытательная жидкость	Образец во время испытаний	Образец после испытаний	Изменение массы, %
Дистиллированная вода			+0.03
10 % хлорид натрия			+0.01
3 % перекись водорода			+0,03
70 % уксусная кислота			+0.14



Испытательная жидкость	Образец во время испытаний	Образец после испытаний	Изменение массы, %
96 % спирт этиловый ректифицированный			-0.08
1 % мыльный раствор			+0.01
40 % гидроксид натрия			0
60 % азотная кислота			-0.17

По результатам испытаний на поверхности образцов, погруженных в хлорид натрия, дистиллированную воду, перекись водорода, уксусную кислоту, гидроксид натрия наблюдались пузырьки воздуха. После испытаний потери массы образцов в данных испытательных средах не установлено.

После испытаний изменений агрессивной среды не отмечено, кроме случая применения азотной кислоты. Под воздействием света она окрасилась в жёлтый цвет за счёт образования бурого азота оксида  $NO_2$ . Незначительная потеря массы образцов наблюдалась при использовании сильно концентрированных агрессивных испытательных жидкостей – 60 % водном растворе азотной кислоты (0.17 %) и 96 % этиловом спирте (0.08 %), которые являются хорошими растворителями. После испытаний в азотной кислоте на внешней поверхности образцов наблюдались повреждения – «разъедания» глубиной не более 1 мкм, которые привели к потере массы.

После извлечения образцов из испытательных сред на их поверхности налета не обнаружено. Изменение окраски образцов не наблюдалось, плотность образцов не изменилась, размягчений не обнаружено. После испытания в образцах не наблюдалось появления вздутий, трещин, отверстий и других видов механических дефектов.

По результатам испытаний химической стойкости образцов, можно сделать вывод о том, что разработанный материал пригоден для использования в тяжёлых эксплуатационных условиях и обладает высокими показателями химической и коррозионной стойкости.

По результатам испытаний на водопоглощение, установлено что водопоглощение материала составляет 0.09 % по массе. Следовательно, разработанное многофункциональное покрытие может эксплуатироваться во влажных условиях.

#### **4.2.4 Определение теплопроводности и термического сопротивления**

Воздействия ионизирующей излучений приводит к структурным изменениям защитных материалов [213]. Большая часть поглощённой энергии ионизирующих излучений переходит в тепло, вызывающее значительное повышение температуры материала, то есть радиационный нагрев. По мере повышения температуры радиационная стойкость материала непрерывно снижается. Именно поэтому изучение явления теплопередачи является важным при изготовлении композиционных защитных материалов и покрытий [214].

Тепловое излучение – это распространение теплоты путем электромагнитных волн, а именно в результате колебания электронов и ионов внутренняя энергия тела превращается в энергию электромагнитных колебаний [215].

Исследованию подвергались образцы в виде пластин размером  $100 \times 50$  мм разной толщины (рисунок 4.9). Замеры проводились в определенных точках, отмеченных мелом.



Рисунок 4.9 - Образцы для определения теплопроводности

Площадь поперечного сечения образцов одинакова и равна  $S_0=0.005$  м<sup>2</sup>. На рисунке 4.10 показано распределения температуры образца, полученное в программной среде термографического анализа IRSoft. Точки M2, M3, M4 отображают температуру образца, точки M1, M5, M6 температуру нагрева установки.

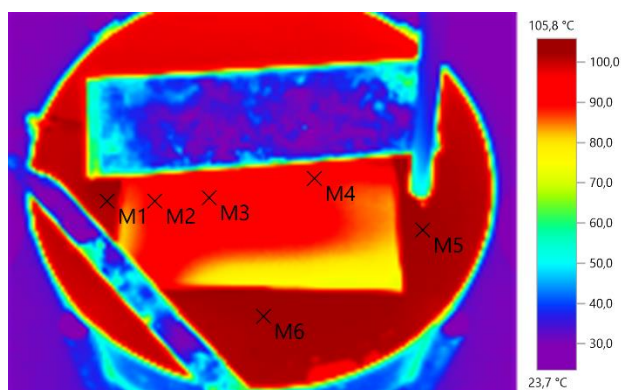


Рисунок 4.10 - Температурное распределение на поверхности образца и рабочего пространства установки

В таблицу 4.8 занесены результаты определения теплопроводности и термического сопротивления образцов материала.

Таблица 4.8 - Результаты определения эффективной теплопроводности образцов материала

Образец	$I, A$	$U, B$	$P_T, Bm$	$S_o, m^2$	$q, Bm \times m^{-2}$	$T_b, K$	$T_o, K$	$R_o, K \times Bm^{-1}$	$\lambda_{eff}, Bm \times m^{-1} \times K^{-1}$
O1	0.7	55	38.5	0.005	7700	376.95	353.25	0.62	0.19
O2						376.75	355.05	0.56	0.20
O3						373.95	354.25	0.51	0.20
O4						374.25	356.45	0.46	0.21
O5						374.55	357.75	0.41	0.22
O-I						375.55	362.35	0.34	0.23
O-II						376.75	368.65	0.21	0.24

Коэффициент теплопроводности полимерной матрицы материала  $\lambda=0.12 Bm \times m^{-1} \times K^{-1}$  [215]. По результатам исследований видно, что при увеличении весового состава графитового наполнителя повышается теплопроводность материала образца покрытия. Это связано с увеличением массы более теплопроводящего материала – графита, а, следовательно, уменьшения пустот внутри материала. То есть эффективная теплопроводность материала увеличивается с повышением в составе графитового наполнителя.

Известно, что материалы с коэффициентом теплопроводности ниже  $0.25 Bm \times m^{-1} \times K^{-1}$  применяют для тепловой изоляции конструкций и называются теплоизоляционными [215]. Таким образом можно сделать вывод, что материал покрытия имеющий низкие значение эффективной теплопроводности является теплоизоляционным материалом, так как он обладает низкой способностью проводить тепло. При этом для техники, работающей в условиях с повышенным риском поражения радиацией, более предпочтительным является применения защитного материала с составом как у O-II, так как в результате воздействия на определённую область радиационного нагрева необходим отвод тепловой энергии от объекта в атмосферу. В этом случае образец материала O-II с наибольшей теплопроводностью будет иметь преимущество.

#### **4.3 Влияние толщины на радиационно-защитные свойства многофункционального покрытия**

Для обеспечения необходимых радиационно-защитных характеристик на основе полученных линейных коэффициентов поглощения необходимо установить зависимость ослабления излучения от толщины материала покрытия.

Для определения оптимальной толщины покрытия дополнительно в качестве источника излучения применяли изотопные источники гамма-квантов  $Cs^{137}$  (энергия гамма-квантов 661.66 кэВ, период полураспада 130.018 лет).

Важным показателем радиационно-защитных свойств материалов является кратность ослабления излучения, которая обратно пропорциональна коэффициенту ослабления [216]:

$$f_a = \frac{1}{k_o} \quad (4.2)$$

Результаты экспериментов представлены на рисунках 4.11, 4.12 и в таблицах 4.9, 4.10.

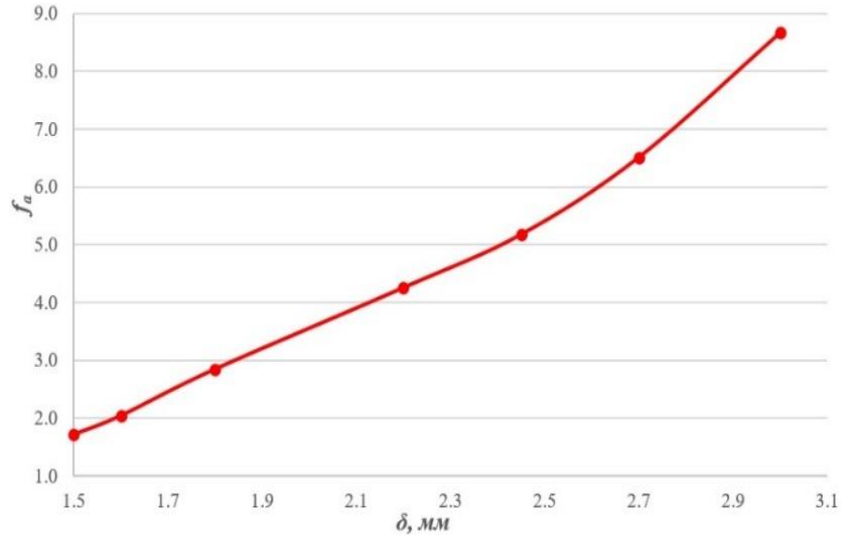


Рисунок 4.11 - Зависимость кратности ослабления мощности дозы бета-излучения от толщины материала. Энергия облучения 2.27 МэВ ( $Sr^{90} + Y^{90}$ )

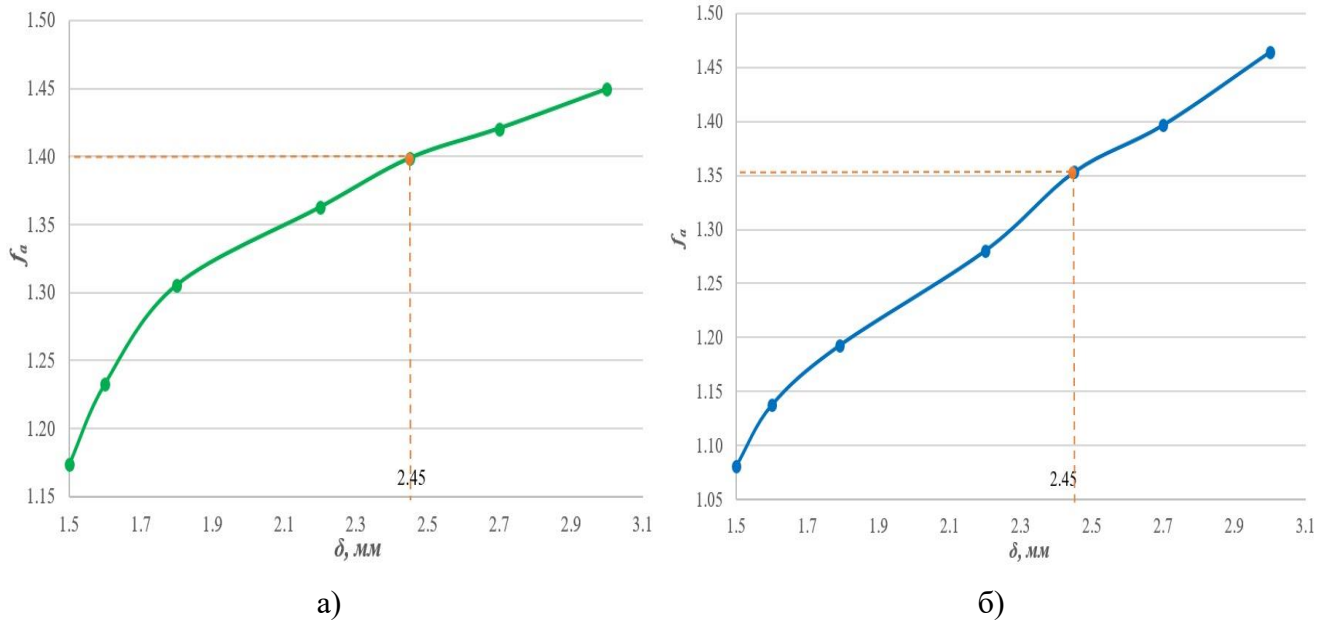


Рисунок 4.12 - Зависимость кратности ослабления мощности дозы гамма-излучения от толщины материала: а) энергия облучения 661.66 кэВ ( $Cs^{137}$ ); б) энергия облучения 1332.5 кэВ ( $Co^{60}$ )

Таблица 4.9 – Результаты исследования радиационно-защитных свойств образцов при  $\beta$ -излучении

<i>Изотоп</i>	$\delta$ , мм	$k_o$	$f_a$	$B$	$\phi$ , см <sup>-1</sup>	$\varphi_p$ , см <sup>2</sup> /г
<i>St<sup>90</sup>-Y<sup>90</sup> (E=2.27 МэВ)</i>	1.50	0.582	1.72	4.63	3.607	3.413
	1.60	0.489	2.04	4.50	4.470	4.230
	1.80	0.351	2.85	4.42	5.814	5.501
	2.20	0.235	4.26	4.29	6.584	6.230
	2.45	0.193	5.18	4.21	6.712	6.351
	2.70	0.154	6.51	4.14	6.940	6.567
	3.00	0.115	8.67	3.66	7.198	6.811

Таблица 4.10 – Результаты исследования радиационно-защитных свойств образцов при  $\gamma$ -излучении

<i>Изотоп</i>	$\delta$ , мм	$k_o$	$f_a$	$B$	$\phi$ , см <sup>-1</sup>	$\varphi_p$ , см <sup>2</sup> /г
<i>Cs<sup>137</sup> (E=661.66 кэВ)</i>	1.50	0.852	1.17	3.60	1.068	1.010
	1.60	0.811	1.23	3.51	1.309	1.239
	1.80	0.766	1.31	3.49	1.481	1.401
	2.20	0.734	1.36	3.12	1.406	1.331
	2.45	0.715	1.40	2.87	1.369	1.296
	2.70	0.704	1.42	3.10	1.300	1.230
	3.00	0.690	1.45	3.08	1.237	1.170
<i>Co<sup>60</sup> (E=1332.5 кэВ)</i>	1.50	0.925	1.08	4.22	0.520	0.492
	1.60	0.879	1.14	4.13	0.806	0.763
	1.79	0.838	1.19	3.99	0.984	0.931
	2.20	0.781	1.28	3.75	1.124	1.063
	2.45	0.739	1.35	3.70	1.235	1.168
	2.70	0.716	1.40	3.42	1.237	1.171
	3.00	0.683	1.46	3.23	1.271	1.203

Из данных таблиц 4.9, 4.10 видно, что радиационно-поглощающие свойства повышаются с увеличением толщины образцов.

Результаты исследования свидетельствуют о правильности выбора графитового наполнителя композиционного многофункционального покрытия как оптимального варианта решения задачи получения радиационно-защитных материалов.

Можно выделить образец материала с толщиной 2.45 мм обладающий высокой кратностью ослабления и наименьшим фактором накопления частиц при  $\gamma$ -излучении изотопом  $Cs^{137}$ . Поэтому с целью минимизации массогабаритных характеристик и повышения радиационно-защитных свойств можно принять толщину многофункционального покрытия равной  $2.45 \div 2.5$  мм. Это ведёт к изготовлению эффективного многофункционального покрытия и одновременно к снижению себестоимости, так как уменьшаются затраты на компоненты состава и трудовые затраты по нанесению большого количества слоёв покрытия.

На рисунке 4.13 представлен графики энергетического спектра зафиксированных гамма-квантов для источника излучения гамма-квантов  $Co^{60}$ , показывающие зависимость количества импульсов от энергии при различной толщине образцов материала.

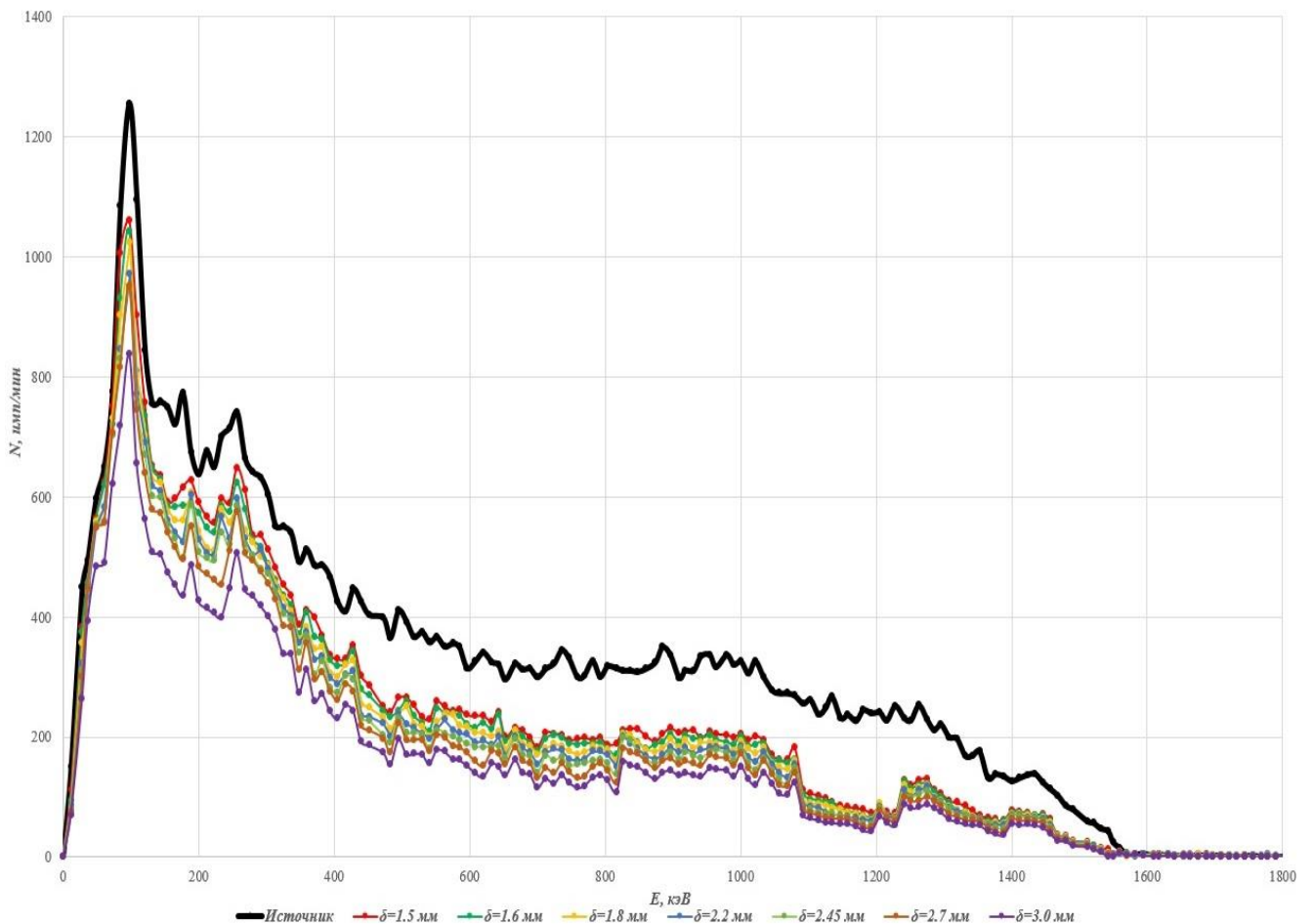


Рисунок 4.13 - Спектральная энергетическая характеристика источника излучения и прошедшего излучения через образцы материала с различной толщиной

Из рисунка 4.13 видно, что наилучшей поглощательной способностью обладает образец с толщиной 3.0 мм. Спектральная энергетическая характеристика показывает, что с уменьшением толщины образцов материала радиационно-защитные свойства ухудшаются, и можно, сделать

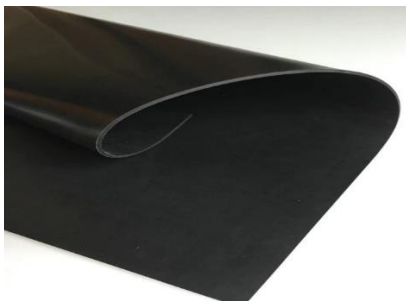
вывод о том, что образцы с меньшей толщиной обладают несколько пониженными поглотительными свойствами гамма-излучения.

#### 4.4 Технологические особенности изготовления многофункционального покрытия

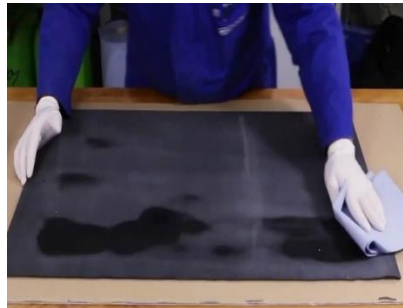
Преимуществом изготовленного мультифункционального покрытия является возможность получения материала в виде листов различной формы, приклеиваемых непосредственно к поверхности изделия, вне зависимости от конструктивных особенностей и сложной пространственной формы [2]. В качестве связующего получаемого материала композитного многофункционального покрытия с металлическими поверхностями изделия может быть использован клей Элад К-19-3, либо К-24-30 ТУ 2513-006-17742007-2004. Для крепления материала композитного многофункционального покрытия к поверхностям изделия из различных органических материалов (пластик, пластмасса, органотекстолит и т.д.) может быть использован клей 88-СА ТУ 075 06004-122-98.

На рисунке 4.14 показан технологический процесс приклеивания материала композитного многофункционального покрытия на поверхность защищаемого изделия. Технологический процесс состоит из следующих стадий:

1. Приготовление необходимого по размерам материала многофункционального покрытия в форме листа.
2. Обезжиривание поверхности материала Нефрасом С2 80/120 ТУ38.401-58-337-2003.
3. Нанесение клея на поверхность материала.
4. Выравнивание нанесенного объема клея шпателем в ровный слой.
5. Присоединение материала на поверхность изделия (примерка).
6. Прижатие материала к поверхности изделия до исчезновения полостей с воздухом.



а)



б)



в)





г)

д)

е)

Рисунок 4.14 - Процесс приклеивания материала многофункционального покрытия на поверхность защищаемого изделия: а) подготовленный материал; б) обезжиривание; в) нанесение клея; г) выравнивание клея; д) присоединение материала; е) прижатие материала к поверхности изделия

Уникальность структуры и состава композиционного многофункционального покрытия обуславливает возможность исключения клеевого соединения и придаёт возможность нанесения полимерной смеси материала непосредственно на поверхность защищаемого изделия. Для этого в состав многофункционального покрытия был введён Подслой П-11 ТУ 38.303-04-06-90.

Применение в составе многофункционального покрытия в качестве разбавителя – компенсатора подслоя П-11 позволяет повысить адгезионную прочность покрытия к поверхности изделия (металлической и неметаллической) и компенсировать неоднородность смеси покрытия в процессе его подготовки.

Рекомендованный состав многофункционального покрытия будет иметь следующее соотношение компонентов, мас. ч.:

Полимер «Стиросил» марки А	60.0÷60.9
Графитовый наполнитель	27.4÷28.0
подслой П-11	10.1
отвердитель-катализатор К-68	1.9
без разбавителя – толуола	100 мас. ч.
толуол ГОСТ 14710-78	60.5

Технологический процесс изготовления композиционного многофункционального покрытия состоит из двух технологических операций – приготовление композиционной смеси и нанесение многофункционального покрытия на поверхность изделия.

Приготовление композиционной смеси производили в лабораторном лопастном смесителе. Последовательность смешивания компонентов:

1. В лопастной смеситель загружается необходимое количество низкомолекулярного полимера Стиросил марки А;

2. В полимер вводят подслои П-11, частота вращения лопастей смесителя 90-120 об/мин, время перемешивания 5-10 минут до получения гомогенного состава;

3. В гомогенный состав вводят углеродный наполнитель и перемешивают в течении 10 минут до образования однородной системы без поверхностей раздела;

4. Далее в состав при непрерывном перемешивании подают растворитель-Толуол и перемешивают в течении 5-10 минут при той же частоте вращения;

5. В подготовленную однородную массу вводят катализатор холодного отверждения К-68 и перемешивают 5 минут.

После приготовления композиционной смеси многофункционального покрытия приступают к нанесению её непосредственно на поверхность защищаемого изделия.

Для получения ровного однородного слоя покрытия и повышения адгезии между поверхностью изделия и пакетом слоёв композиционного покрытия на внешнюю поверхность изделия наносятся 2 слоя грунтовки АК-070 ГОСТ 25718-83.

Композиционная смесь наносится на загрунтованную поверхность изделия пневматическим распылением с толщиной монослоя  $0.1 \div 0.15$  мм, кистью с толщиной монослоя  $0.3 \div 0.5$  мм. Количество слоёв задают исходя из значения толщины материала, заданного в конструкторской документации, техническом задании или в технических условиях.

После нанесения каждого слоя производится выдержка при температуре от 25 до 30 °С в течение 10÷15 минут в покрасочной камере. После нанесения необходимого количества слоёв материала производится окончательная выдержка при температуре 50 °С в течение 24÷26 часов [2] в сушильной камере полимеризации.

На рисунке 4.15 представлена блок-схема технологического процесса изготовления композиционного многофункционального покрытия, наносимого непосредственно на поверхность изделия.

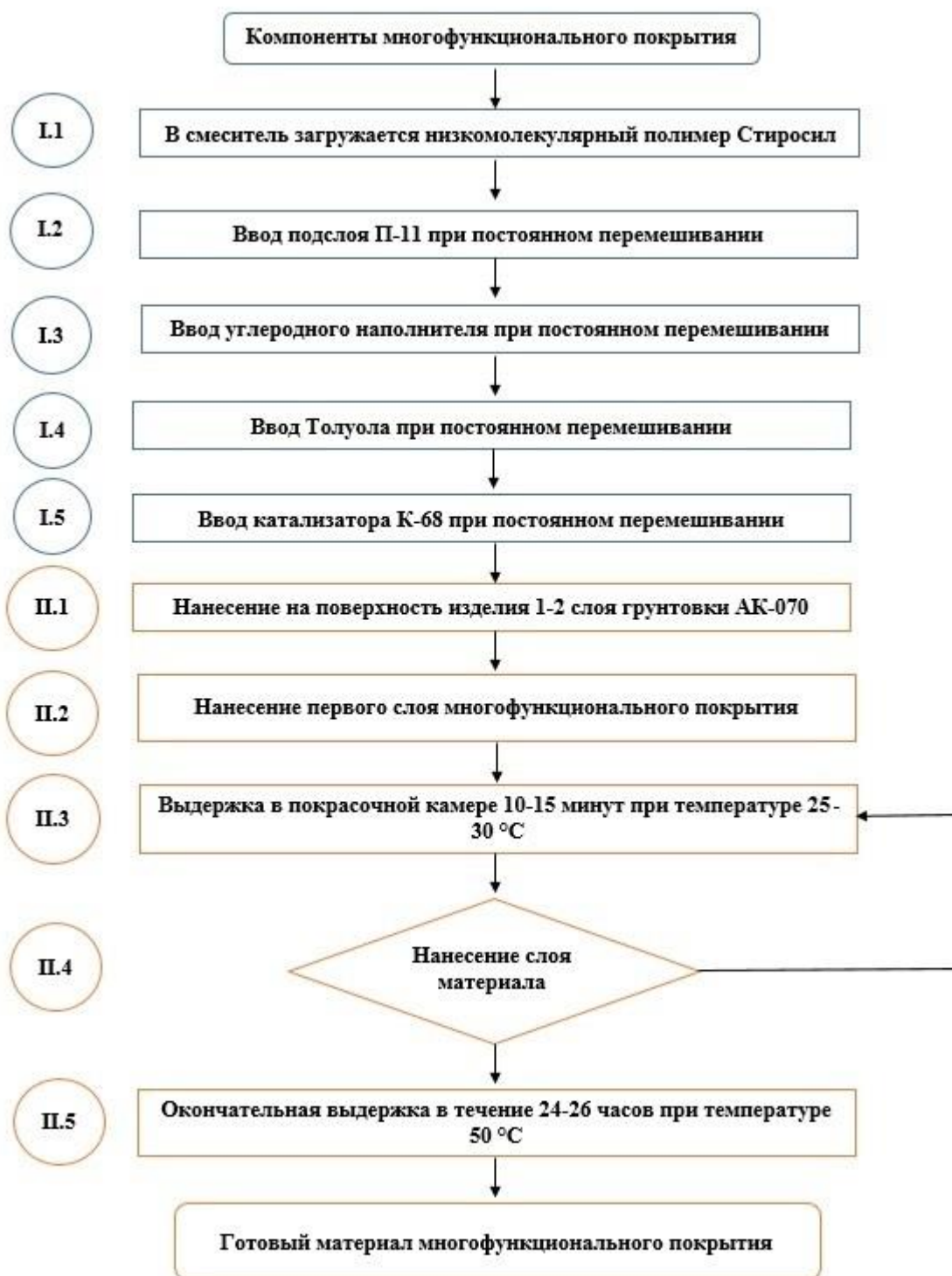


Рисунок 4.15 - Блок-схема технологического процесса изготовления и нанесения композиционного многофункционального покрытия

На рисунке 4.16 представлен процесс напыления композиционного многофункционального покрытия на объёмную цилиндрическую поверхность изделия.



а)



б)

Рисунок 4.16 - Процесс нанесения многофункционального покрытия на поверхность изделия: а) напыление; б) нанесённое многофункциональное покрытие на внешней поверхности изделия

Необходимо было оценить адгезию покрытия. Адгезия покрытия по ГОСТ 15140-78 характеризует силу сцепления между пакетом слоёв покрытия и подложкой. Адгезию оценивают методом решетчатых надрезов по способности квадратов покрытия оставаться на подложке, величина адгезии измеряется в баллах.

Проведенные измерения адгезии композиционного многофункционального покрытия, методом решетчатого надреза показали, что края надрезов полностью гладкие, нет признаков отслаивания ни в одном квадрате решетки. Это свидетельствует о том, что адгезия равняется одному баллу, что является приемлемым и достигаемым условием с точки зрения эксплуатационных свойств.

Важным достоинством разработанного многофункционального покрытия является его возможность нанесения на сложные пространственные поверхности различно расположенные: крупногабаритные конструкции в виде оболочек, поверхности переменной кривизны, сферические и конические поверхности, узлы сложной геометрической формы, вертикальные и горизонтальные, имеющие радиусы кривизны [2]. Данная особенность придаёт многофункциональному покрытию дополнительные преимущества использования и расширяет сферу его применения.

Полученное мультифункциональное покрытие может быть полезно использовано в ракетно-космической, авиационной и транспортной технике, в качестве огнезащитного и теплоизоляционного материалов для химической, атомной промышленности, приборостроения и теплоэнергетики. Также может иметь промышленное применение в производстве

электротехники, химической аппаратуры, электрических контактов, различных реостатов, запорной и соединительной арматуры [38].

## Выводы

1. Обоснован и разработан состав композиционного многофункционального покрытия (материала) с тонкодисперсным графитовым наполнителем, полученным электрохимическим методом.

2. Разработан технологический процесс изготовления материала многофункционального покрытия.

3. Установлено влияние количества графитового наполнителя на свойства многофункционального покрытия: с увеличением объёмного содержания графитового наполнителя с 19 до 31 *мас. ч.* увеличивается плотность с 0.715 до 1.057  $г/см^3$ , при этом толщина (с 0.515 до 0.265 *см*) и масса материала (с 3.86 до 2.77 *г*) снижаются. Материал покрытия с наибольшим содержанием графитового наполнителя обладает наилучшим значением массовой толщины – 0.733  $г/см^2$ .

4. Выявлено, что наибольшую прочность 20.21 *МПа* имеет образец материала с наибольшим содержанием графитового наполнителя в составе, при этом наибольшее значение относительного удлинения ( $\zeta=140\%$ ) имеет образец с наименьшим содержанием графитового наполнителя. Материал покрытия является гибким и податливым к изгибу, что свидетельствует о возможности его широко применения в качестве защиты изделий с криволинейными пространственными поверхностями и создавать покрытия с бесшовными соединениями (монолитные).

5. Показано, что при изгибе в материале композиционного покрытия не образуются трещины и разрывы.

6. Установлены аналитические зависимости коэффициента линейного поглощения от объёмного содержания графитового наполнителя. Чем больше графитового наполнителя, тем выше радиационно-защитные свойства покрытия: максимальные значения коэффициента линейного поглощения  $\varphi=4.025\text{ см}^{-1}$  (для  $\beta$ -излучения),  $\varphi=1.086\text{ см}^{-1}$  (для  $\gamma$ -излучения) достигнуты при наибольшем объёмном содержании графитового наполнителя – 31 *мас. ч.*

7. Выявлено, что композиционное многофункциональное покрытие обладает химической стойкостью к воде, азотной кислоте, гидроокиси натрия, 70 %-ой уксусной кислоты, 96 %-му этиловому спирту, 1 %-му мыльному раствору, перекиси водорода, натрию хлористому.

8. Выявлено, что композиционное покрытие является теплоизоляционным, так как его эффективная теплопроводность ниже 0.25  $Вт \times м^{-1} \times К^{-1}$ .

9. Исследовано влияние толщины материалы на радиационно-защитные свойства: с увеличением толщины поглотительные характеристики повышаются. Исходя из возможности уменьшения массы наносимого покрытия, оптимальной можно принять толщину покрытия равной  $2.45 \div 2.5$  мм обладающую достаточными радиационно-защитными свойствами и небольшими массогабаритными характеристиками.

10. Разработан состав и технологический процесс изготовления многофункционального покрытия, наносимого непосредственно на сложные пространственные поверхности изделия.

11. Установлено, что композиционное многофункциональное покрытие имеет высокую адгезию – 1 балл по ГОСТ 15140-78.

12. Разработанное композиционное многофункциональное покрытие для аэрокосмической и других видов техники может быть использовано в качестве внешней защиты от ионизирующего и радиоизлучения, больших перепадов тепловых возмущений, вредного влияния электродинамических и гравитационных полей, геомагнитных и ионосферных факторов, также возможно использование для защиты электронно-компонентной базы космического аппарата от электромагнитного и радиационного излучения.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Диссертация является законченной научно-квалификационной работой, в которой изложены новые научно-обоснованные технические и технологические решения создания электрохимического способа получения тонкодисперсного графитового порошка, с целью применения его в качестве углеродного наполнителя композиционных многофункциональных материалов и покрытий различных технических средств, имеющие существенное значение для развития страны.

К основным результатам настоящей диссертации можно отнести следующее:

1. Выявлено, что основными недостатками механических способов получения графитового порошка, являются структурные дефекты кристаллической решётки полученных частиц – микропоры, трещины, увеличенное межслоевое расстояние, а также неоднородная форма частиц от пластин и дисков до искаженных и деформированных сфер. Известными электрохимическими способами возможно получение графитового порошка с размерами частиц от 0.3 до 200 мкм, но при этом они характеризуются неоднородной формой и повреждениями кристаллической решётки.

2. Разработан электрохимический метод, в результате которого гидратированные ионы в растворе электролита остаются в виде осадка.

Определено, что основные технологические параметры электрохимического метода получения тонкодисперсного графитового наполнителя: энергоэффективность и производительность электролиза зависят от выхода по току.

3. Разработаны экспериментальные установки с коаксиальным и параллельным расположением электродов для получения тонкодисперсного графитового порошка электрохимическим методом.

На основе законов классической электрохимии разработана технология получения тонкодисперсного графитового порошка.

4. Выявлено, что в среднем графит составляет 97 % из состава полученных образцов. Частицы полученного тонкодисперсного графитового порошка имеют размеры в диапазоне от 0.001 до 0.05 мм, с отсутствием повреждений микроструктуры (либо с незначительными повреждениями). Полученные частицы имеют форму равномерного куба, либо форму куба с округлыми сторонами, со скруглёнными углами.

5. Установлено, что значение удельных энергозатрат зависит от анодной плотности тока: ионы  $C^{4+}$  активно отделяются от поверхности анода при более высоких значениях анодной плотности тока, так как растёт число микропузырьков газа  $O_2$ , отделяющих ионы  $C^{4+}$  от анода.

Показано, что при одинаковых условиях электролиза удельные энергозатраты имеют более высокие значения при электролизе на установке с параллельным расположением электродов, то есть более энергоэффективным является электролиз на установке с коаксиальным расположением электродов – удельные энергозатраты составляют  $131 \div 153$   $\kappa\text{Дж/г}$ , в зависимости от используемого электролита.

Определенно, что производительность процесса прямо пропорционально зависит от напряжённости электрического поля и анодной плотности тока. Наибольшее значение производительности  $32.71$   $\text{г} \times \text{мин}^{-1} \times \text{см}^{-2}$  достигнуто при анодной плотности тока  $157.46$   $\text{А} \cdot \text{м}^{-2}$ .

Выявлено, что производительность и удельные энергозатраты зависят от удельного количества электричества. Производительность увеличивается с повышением удельного количества электричества, а удельные энергозатраты, наоборот, уменьшаются.

Установлено, что наиболее энергоэффективным ( $131$   $\kappa\text{Дж/г}$ ) и производительным является электрохимический метод получения графитового наполнителя при электролизе на установке с коаксиальным расположением электродов и использовании в качестве электролита 25-ти % водного раствора гидроксида калия, при достигнутом наибольшем значении анодной плотности тока  $157.4$   $\text{А} \cdot \text{м}^{-2}$ .

6. Установлено, что электролиз состоит из трёх этапов: I этап характеризуется не значительным числом отделившихся частиц от графитового анода, что связано с недостаточным количеством выделенного молекулярного кислорода  $\text{O}_2$  из гидроксид-ионов в околоанодном пространстве, при этом сила тока имеет повышенное значение (на 5-10 % выше среднего); II этап «основной», характеризуется тем что, сила тока не значительно изменяется в течении всего этапа и наблюдается активный процесс расслоения графитового анода; III этап отличается резким увеличением силы тока, это связано с увеличением количества высвободившихся ионов  $\text{C}^{4+}$  с поверхности анода, тем самым, достигается максимальное значения силы тока (на 15-20% выше силы тока II этапа), и дальнейшее проведение электролиза приводит к неоправданному повышению значения удельных энергозатрат.

Выявлено, что с увеличением объёмной концентрации электролита (с 15 до 25 %) увеличиваются выход по току (с 0.88 до 1.0) и скорость диспергирования графита (в среднем на  $0.01$   $\text{г} \times \text{мин}^{-1} \times \text{см}^{-2}$ ). Это связано с более высокой анодной плотностью тока и одновременным повышением температуры электролита.

Разработана функциональная модель взаимосвязей технологических параметров, влияющих на электрохимический процесс получения тонкодисперсного графитового порошка.

7. Проведено сравнение результатов теоретических расчетов электрохимического эквивалента углерода с экспериментально полученными значениями. Установлена высокая



корреляция сходимости теоретических результатов с экспериментальными (разница не более 4 %).

Определены основные энергетические составляющие электрохимического процесса получения графитового порошка. Энергия на химические реакции составляет большую часть совершаемой электрохимической системой полезной работы ( $\approx 51.5\%$ ), что говорит о эффективности разработанных установок, так как значительный процент электрической энергии используется для электрохимических реакций.

8. Обоснован и разработан состав композиционного многофункционального покрытия с тонкодисперсным графитовым наполнителем, полученным электрохимическим методом. В качестве полимерной основы выбран силоксановый каучук, обладающий высокой термостойкостью, стойкостью к гамма-излучению, свойством поглощения электромагнитного и радиоизлучения, коррозионной и эрозионной стойкостью.

9. Разработаны технологические процессы изготовления композиционного многофункционального материала и покрытия, наносимого непосредственно на сложные пространственные поверхности изделия, имеющего высокую адгезию – 1 балл по ГОСТ 15140-78.

10. Установлено, что с увеличением объёмного содержания графитового наполнителя увеличивается плотность, при этом толщина и масса материала снижается.

Выявлено, что с увеличением объёмного содержания графитового наполнителя в составе материала увеличивается прочность и уменьшается значение относительного удлинения. Материал композиционного покрытия является гибким и податливым к изгибу, что свидетельствует о возможности его широко применения в качестве защиты изделий с криволинейными пространственными поверхностями и опции создания покрытия с бесшовными соединениями. Показано, что при изгибе (угол изгиба  $180^\circ$ ) в полученном материале композиционного многофункционального покрытия не образуются трещины и разрывы.

11. Установлены экспериментально-статистические зависимости коэффициента линейного поглощения излучения, прочности, модуля упругости от объёмного содержания графитового наполнителя композиционного многофункционального покрытия.

Выявлено, что композиционное многофункциональное покрытие обладает повышенной химической стойкостью к воде, азотной кислоте, гидроокиси натрия, 70 %-ой уксусной кислоты, 96 %-му этиловому спирту, 1 %-му мыльному раствору, перекиси водорода, натрию хлористому.

Установлено, что композиционное покрытие является теплоизоляционным (эффективная теплопроводность ниже  $0.25 \text{ Вт} \times \text{м}^{-1} \times \text{К}^{-1}$ ), а значит может эксплуатироваться в условиях пониженных и повышенных температур.

12. Исследовано влияние толщины материалы на радиационно-защитные свойства, с увеличением толщины (от 1.5 до 3.0 мм) поглощающие характеристики повышаются для  $\beta$  и  $\gamma$ -излучения: кратность ослабления возрастает с 1.72 до 8.67 для  $\beta$ -излучения и с 1.08 до 1.46 для  $\gamma$ -излучения.

Проведен сравнительный анализ разработанного покрытия и двух современных отечественных многофункциональных покрытий, применяемых в ответственных изделиях аэрокосмической технике и ядерной промышленности. По результатам анализа разработанное покрытие обладает лучшими радиационно-защитными свойствами: при меньшей массе и массовой толщине (в  $1.5 \div 2$  раза) доля прошедших  $\beta$ - и  $\gamma$ -частиц меньше ( $1.05 \div 1.5$  раза), чем у аналогов.

Результаты диссертационного исследования рекомендуется использовать при изготовлении композиционных многофункциональных материалов и покрытий для защиты изделий авиастроения, ракетостроения, машиностроения и другой техники от ионизирующего, электромагнитного и радиоизлучения, а также возможно применение в качестве защиты электронных блоков и приборов от излучений естественных радиационных поясов Земли, радиации Солнца и космического пространства.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Микаева, С. А. Защитное покрытие для источников излучения / С. А. Микаева, А. С. Микаева, М. И. Бойчук // Автоматизация. Современные технологии. – 2016. - № 7. – С.34-36.
2. Купряшов, А. В. Создание multifunctional защитного материала для авиационной и аэрокосмической техники с тонкодисперсным углеродным наполнителем, полученным эксфолиацией графитового материала / А. В. Купряшов, А. В. Пронин, И. Я. Шестаков // Молодёжь и будущее авиации и космонавтики: сборник аннотаций конкурсных работ XIV Всероссийский межотраслевой молодежный конкурс научно-технических работ и проектов, Москва 21-25 ноября 2022 года. - Москва: Изд-во «Перо», 2022. – С. 187-188.
3. Rajimol, P.R. Smart anticorrosive and antimicrobial multifunctional epoxy coating using bergenin and malabaricone C bio-nanocomposite dispersoids on mild steel and aluminium-6061 alloy / P. R. Rajimol, S. B. Ulaeto, A. Puthiyamadam, S. Neethu, T. P. D. Rajan, K. V. Radhakrishnan, R. K. Sukumaran // Progress in Organic Coatings. – 2022. – Vol. 169. - Article number 106924. <https://doi.org/10.1016/j.porgcoat.2022.106924>.
4. Soboyejo, W. O. Review of High Temperature Ceramics for Aerospace Applications / W. O. Soboyejo, J. D. Obayemi, E. Annan, E. K. Ampaw, L. Daniels, N. Rahbar // Advanced Materials Research. – 2015. – Vol. 1132. – P. 385-407. <https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/AMR.1132.385>.
5. Шайдурова, Г. И. Разработка и подтверждение работоспособности ремонтного состава для наружного теплозащитного покрытия / Г. И. Шайдурова, И. Л. Васильев, Л. И. Карманова // Вестник ПНИПУ. Аэрокосмическая техника. - 2014. - № 36. – с. 49-63.
6. Yurishcheva, A. High Temperature Coatings for Oxidation and Erosion Protection of Heat-Resistant Carbonaceous Materials in High-Speed Flows / A. Yurishcheva, A. Astapov, I. Lifanov, L. Rabinskiy // Key Engineering Materials. – 2018. - Vol. 771. - P. 103-117. <https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/KEM.771.103>.
7. Бимбереков, П. А. Метод исследования параметров поверхностного упрочнения деталей с защитным покрытием / П. А. Бимбереков, А. О. Токарев, Е. С. Федотова // Морские интеллектуальные технологии. – 2020. - Т. 1, № 4. – С. 75-79. <https://doi.org/10.37220/MIT.2020.50.4.009>.
8. Купряшов, А. В. Современные multifunctional покрытия ракетно-космической техники на базе синтетических смол (обзор) / А. В. Купряшов // Полет. Общероссийский научно-технический журнал. - 2021. - № 4. - С. 29-34.
9. Lee, H. Highly transparent and resilient urethane-methacrylate siloxane composite for hard, yet stretchable protective coating / H. Lee, S. Kim, W. Kim, S.-M. Kang, Y. H. Kim, J. Jang, S. M. Han, B.-S. Bae // Progress in Organic Coatings. – 2022. – Vol. 162. - Article number 106567. <https://doi.org/10.1016/j.porgcoat.2021.106567>.

10. Купряшов, А. В. Способ получения тонкодисперсного графитового порошка электросинтезом на переменном токе / А. В. Купряшов // XXV Туполевские чтения: Международная молодёжная научная конференция, 10–11 ноября 2021 года: Материалы конференции. Сборник докладов. В 6-ти томах; Т. 1. – Казань: Изд-во ИП Сагиева А.Р., 2021. – С. 447-452.
11. Medvedovski, E. Protective coatings for high-temperature steam oxidation in coal-fired power plants / E. Medvedovski, T. Dudziak // *Surface and Coatings Technology*. – 2019. - Vol. 369. – P. 127-141. <https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2019.04.049>.
12. Gliścińska, E. A new thermographic method for determining the thickness of the polymer surface layer in sound-absorbing fibrous composite materials / E. Gliścińska, M. Michalak, I. Krucińska, M. Strąkowska, M. Kopec, B. Więcek // *Polymer Testing*. – 2022. - Vol. 115. - Article number 107748. <https://doi.org/10.1016/j.polymertesting.2022.107748>.
13. Aliofkhazraei, M. A novel method for preparing aluminum diffusion coating by nanocrystalline plasma electrolysis / M. Aliofkhazraei, A. S. Roohaghdam // *Electrochemistry Communications*. – 2007. – Vol.9, Is. 11. - P. 2686-2691. <https://doi.org/10.1016/j.elecom.2007.09.002>.
14. Myśliński, P. Thermomechanical method in application to measurement of changes in stress states in substrate-PVD coating systems / P. Myśliński, A. Gilewicz, K. Nadolny, B. Warcholiński, M. Sutowska, P. Sutowski, K. Mydlowska // *Measurement*. – 2022. – Vol. 188. - Article number 110380. <https://doi.org/10.1016/j.measurement.2021.110380>.
15. Smolentsev, V. P. Manufacturing of Coated Production Tooling / V. P. Smolentsev, A. V. Levin, A. V. Gribentchikov // *Advanced Materials Research*. – 2007. – Vol. 24-25. – P. 13-16. <https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/AMR.24-25.13>.
16. Гамбург, Ю. Д. Гальванические покрытия. Справочник по применению / Ю. Д. Гамбург. - Москва: Техносфера, 2006. – 216 с.
17. Zeng, Q. Gold-catalyzed reduction of metal ions for core-shell structures with subnanometer shells / Q. Zeng, D. Liu, H. Liu, L. Xu, P. Cui, D. Chen, J. Wang, J. Yang // *Cell Reports Physical Science*. – 2022. – Vol. 3, Is. 11. - Article number 101105. <https://doi.org/10.1016/j.xcrp.2022.101105>.
18. Mennig, G. Manufacturing and Machining Methods / G. Mennig, K. Stoeckhert // *Mold-Making Handbook (Third Edition)*: Hansen, 2013. – P. 471-606. <https://doi.org/10.3139/9781569905500.004>.
19. Fontes, A. Data-driven failure prediction of Fiber-Reinforced Polymer composite materials / A. Fontes, F. Shadmehri // *Engineering Applications of Artificial Intelligence*. – 2023. – Vol. 120. - Article number 105834. <https://doi.org/10.1016/j.engappai.2023.105834>.
20. Раскутин, А. Е. Стратегия развития полимерных композиционных материалов / А. Е. Раскутин // *Авиационные материалы и технологии*. – 2017. - № 5. – С. 344-348. <https://doi.org/10.18577/2071-9140-2017-0-S-344-348>.

21. Dhandapani, E. Recent development and prospective of carbonaceous material, conducting polymer and their composite electrode materials for supercapacitor - A review / E. Dhandapani, S. Thangarasu, S. Ramesh, K. Ramesh, R. Vasudevan, N. Duraisamy // *Journal of Energy Storage*. – 2022. – Vol. 52, Part C. - Article number 104937. <https://doi.org/10.1016/j.est.2022.104937>.
22. Verma, C. Carbon allotropes and MXenes composites as superdurable nanofillers for polymer coatings: Emerging materials / C. Verma, I. Barsoum, A. Alfantazi, M. A. Quraishi // *Materials Letters*. – 2023. - Vol. 52. - Article number 133892. <https://doi.org/10.1016/j.matlet.2023.133892>.
23. Oyinbo, S. T. A numerical analysis of compressive residual stresses in cold gas dynamic spray (CGDS) deposition method / S. T. Oyinbo, T.-C. Jen, P. O. Oviroh // *Materials today: Proceedings*. – 2021. – Vol. 44, Part 1. – P. 1931-1938. <https://doi.org/10.1016/j.matpr.2020.12.096>.
24. Кравченко, И. Н. Ресурсосберегающие технологии получения функциональных наноструктурированных покрытий высокоскоростными методами нанесения / И. Н. Кравченко, М. Ю. Карелина, Е. М. Зубрилина, А. А. Коломейченко // *Вестник Донского государственного технического университета*. – 2015. - №3 (82). – с. 19-27. <https://doi.org/10.12737/12590>.
25. Arkhipov, V. Properties of coating structure based on the mixture of copper, zinc and corundum powders formed under the influence of technological parameters of gas-dynamic spraying / V. Arkhipov, G. Moskvitin, M. Pugachev // *Procedia Structural Integrity*. – 2022. – Vol. 40. – P. 27-31. <https://doi.org/10.1016/j.prostr.2022.04.003>.
26. Magarò, P. Tribological properties of wear-resistant coatings obtained by cold gas dynamic spray / P. Magarò, A. L. Marino, C. Maletta, M. Tului, A. Di Schino // *Procedia Structural Integrity*. – 2018. - Vol. 9. - P. 287-294. <https://doi.org/10.1016/j.prostr.2018.06.030>.
27. Magarò, P. Effect of process parameters on the properties of Stellite-6 coatings deposited by Cold Gas Dynamic Spray / P. Magarò, A. L. Marino, A. Di Schino, F. Furgiuele, C. Maletta, R. Pileggi, E. Sgambitterra, C. Testani, M. Tului // *Surface and Coatings Technology*. – 2019. - Vol. 377. - Article number 124934. <https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2019.124934>.
28. Jafarlou, D. M. Solid-state additive manufacturing of tantalum using high-pressure cold gas-dynamic spray / D. M. Jafarlou, B. C. Sousa, M. A. Gleason, G. Ferguson, A. T. Nardi, D. L. Cote, I. R. Grosse // *Additive Manufacturing*. – 2021. – Vol. 47. - Article number 102243. <https://doi.org/10.1016/j.addma.2021.102243>.
29. Купряшов, А. В. Современные многофункциональные материалы и покрытия ракетно-космической техники на каучуковой основе / А. В. Купряшов, И. Я. Шестаков // *Справочник. Инженерный журнал с приложением*. - 2022. - № 2 (299). - С.3-10.
30. Wypych, G. 15 - Fillers in Commercial Polymers / G. Wypych // *Handbook of Fillers*. Fifth Edition. – 2021. – P. 787-932. <https://doi.org/10.1016/B978-1-927885-79-6.50018-5>.
31. Tripathy, S. Corrosion resistant nickel coating on mild steel by cold gas dynamic spraying / S. Tripathy, A. Behera, S. Pati, S. Roy // *Materials today: Proceedings*. – 2021. – Vol. 46, Part 10. – P. 4395-4399. <https://doi.org/10.1016/j.matpr.2020.09.668>.

32. Pourhashem, S. Antifouling nanocomposite polymer coatings for marine applications: A review on experiments, mechanisms, and theoretical studies / S. Pourhashem, A. Seif, F. Saba, E. G. Nezhad, X. Ji, Z. Zhou, X. Zhai, M. Mirzaee, J. Duan, A. Rashidi, B. Hou // *Journal of Materials Science & Technology*. – 2022. – Vol. 118. – P. 73-113. <https://doi.org/10.1016/j.jmst.2021.11.061>.

33. Ненахов, С. А. Физико-химия вспенивающихся огнезащитных покрытий на основе полифосфата аммония (обзор литературы) // *Пожаровзрывобезопасность*. – 2010. – Т. 19, № 8. – С. 11-58.

34. Wang, L. Multifunctional polymer composite coatings and adhesives by incorporating cellulose nanomaterials / L. Wang, P. V. Kelly, N. Ozveren, X. Zhang, M. Korey, C. Chen, K. Li, S. Bhandari, H. Tekinalp, X. Zhao, J. Wang, M. Ö. Seydibeyoğlu, E. Alyamac-Seydibeyoglu, W. M. Gramlich, M. Tajvidi, E. Webb, S. Ozcan, D. J. Gardner // *Cell Reports Physical Science*. – 2023. – Vol. 6, Is. 2. – P. 344-372. <https://doi.org/10.1016/j.matt.2022.11.024>.

35. Fink, J. K. 3 - Epoxy Resins / J. K. Fink // *Reactive Polymers: Fundamentals and Applications (Third edition). A Concise Guide to Industrial Polymers Plastics Design Library*. – 2018. - P. 139-223. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-814509-8.00003-8>.

36. Купряшов, А. В. Использование углеродного наполнителя в качестве основного компонента многофункциональных материалов и покрытий в ракетно-космической технике / А. В. Купряшов, И. Я. Шестаков // *Упрочняющие технологии и покрытия*. – 2021. – Т. 17. - № 6 (198). - С. 282-288.

37. Cui, Y. Research and application of multi-functional acrylic resin grouting material / Y. Cui, Z. Tan, C. An // *Construction and Building Materials*. – 2022. – Vol. 359. - Article number 129381. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2022.129381>.

38. Kupriashov, A.V. Influence of electrode arrangement method on specific energy consumption and productivity in electrosynthesis of fine graphite powder / A.V. Kupriashov, I.Y. Shestakov // *The International Journal of Advanced Manufacturing Technology*. – 2022. - Vol. 119. - P. 7615-7628. <https://doi.org/10.1007/s00170-021-08500-6>.

39. Pat. 106893436 (A) China, IPC C09D 133/14, C09D 5/33, C09D 7/12. Heat-reflecting insulating coating for two-component metallic external surface, and preparation and use methods thereof / L. Jianzhong. Beijing Lanshan Shangke Coating Tech Co Ltd. - Appl. No 201510963818; Filed: 21.12.2015; Publ: 27.06.2017.

40. He, D. Thermal insulation and anti-vibration properties evaluation of modified epoxy resin-based thermal protection coatings in arc-jet / D. He, F. Jiao, D. Ou, H. Gao, J. Wu // *Progress in Organic Coatings*. – 2022. – Vol. 173. - Article number 107158. <https://doi.org/10.1016/j.porgcoat.2022.107158>.

41. Pat. 2004327727 (A) Japan, IPC B32B 27/10, B32B 7/02, H05K 9/00. Electromagnetic wave absorbing material / S. Toshihiko, I. Kazuhiko, S. Sueaki. Mitsubishi Paper Mills Ltd. - Appl. No 2004327727; Filed: 24.04.2003; Publ: 18.11.2004.

42. Pat. 106634283 (A) China, IPC C09D 131/04, C09D 5/08, C09D 5/32. Anti-radar coating for air vehicles and preparation method of anti-radar coating / W. Weigen. Nanjing Yougu Intellectual Property Service Co Ltd. - Appl. No 201611260299; Filed: 30.12.2016; Publ: 10.05.2017.

43. Hu, Z. Superior anti-corrosion performance on Cu substrate achieved by dense polypropylene coating with ultrahigh inhibition efficiency deposited via the environmental-friendly method / Z. Hu, F. Ma, L. Shen, B. Zhu, J. Yi, Z. Zeng, Q. Li // *Corrosion Science*. – 2021. – Vol. 191. - Article number 109783. <https://doi.org/10.1016/j.corsci.2021.109783>.

44. Pat. 103725073 (A) China, IPC C09D 123/34, C09D 127/24. Camouflage coating / Z. Jinbi. - Appl. No 201310748339; Filed: 31.12.2013; Publ: 16.04.2014.

45. Pat. 106519816 (A) China, IPC C09D 125/06, C09D 133/00, C09D 133/20. Paint for absorbing electromagnetic wave and preparation method and application thereof / D. Renxing. Jiangsu Amb Tongfeng Paint Co Ltd. - Appl. No 201610878261; Filed: 08.10.2016; Publ: 22.03.2017.

46. Cao, X. A chemically robust and self-healing superhydrophobic polybenzoxazine coating without fluorocarbon resin modification: Fabrication and failure mechanism / X. Cao, J. Pan, G. Cai, S. Xiao, X. Ma, X. Zhang, Z. Dong // *Progress in Organic Coatings*. – 2022. – Vol. 163. - Article number 106630. <https://doi.org/10.1016/j.porgcoat.2021.106630>.

47. Pat. 106046992 (A) China, IPC C09D 127/12, C09D 133/00, C09D 133/04. Protective water-borne coating and preparation method thereof / Z. Guowen. Anqing Ruitai Chemical Co Ltd. - Appl. No 201610629250; Filed: 01.08.2016; Publ: 26.10.2016.

48. Пильщиков, В. О. Самоклеящиеся эластичные радиационно-защитные покрытия растворов: дис. ... канд. техн. наук: 05.23.05 / Пильщиков Владислав Олегович. – Саранск. – 2021. – 137 с.

49. Сухарева, К. В. Защитные покрытия на основе синтетических каучуков / К. В. Сухарева, Ю. О. Андриясян, И. А. Михайлов, А. А. Попов // *Пластические массы*. - 2015. - № 11-12. - С. 57-63.

50. Yong, M. Y. Novel natural rubber-based epoxy coating / M. Y. Yong, D. T. C. Ang, N. M. Sarih // *Progress in Organic Coatings*. – 2019. – Vol. 135. – P. 105-113. <https://doi.org/10.1016/j.porgcoat.2019.05.040>.

51. Pat. 3892884 (A) USA, IPC B05D 7/24. Method for the preparation of protective coating / P. G. Garratt, J. Hoigne. - Appl. No 19720220684; Filed: 25.01.1972; Publ: 01.07.1975.

52. Pat. 105111833 (A) China, IPC C09D1 07/00. Acid-base erosion-resistant arrester external protective coating / X. Li, W. Zhang. - Appl. No 201510591984; Filed: 17.09.2015; Publ: 02.12.2015.

53. Pat. 107841123 (A) China, IPC C08K 13/04. Three-dimensional graphene-based wave-absorbing meta-material substrate and preparation method thereof / K. Li. - Appl. No 201610827830; Filed: 18.09.2016; Publ: 27.03.2018.

54. Pat. 2020146958 (A1) Chile, IPC C08L 7/00. Coating composition of highly wear-resistant nonwoven nanostructured elastomer rubber, comprising short polyparaphenylene terephthalamide

fibres, zirconium oxide particles and carbon nanotubes / C. Ramirez. - Appl. No 2020CL50006; Filed: 13.01.2020; Publ: 23.07.2020.

55. Pat. 105670370 (A) China, IPC B05C 1/06. Wool top type broadband stealth material / J. Tian, J. Guo. - Appl. 20161004691; Filed: 04.01.2016; Publ: 15.06.2016.

56. Pat. 101440250 (A) China, IPC C09D 123/34. Radar invisible coating / C. Yue. - Appl. No 200710187656; Filed: 21.11.2007; Publ: 27.05.2009.

57. Pat. 0380267 (A1) USA, IPC B32B 7/02. Microwave absorber employing acicular magnetic metallic filaments / C. E. Boyer, E. J. Borchers, R. J. Kuo, C. D. Hoyle. - Appl. No 19900300632; Filed: 22.01.1990; Publ: 01.08.1990.

58. Pat. 103614058 (A) China, IPC C09D 123/16. Infrared camouflage paint as well as preparation method and application thereof / Z. Mao. - Appl. No 201310571785; Filed: 13.11.2013; Publ: 05.03.2014.

59. Купряшов, А. В. Защитные покрытия электронных приборов аэрокосмического назначения на основе бутадиеновых каучуков / А. В. Купряшов // Актуальные проблемы авиации и космонавтики: Сборник материалов VIII международной научно-практической конф. (11-15 апреля 2022 г, г. Красноярск) - Красноярск: Изд-во СибГУ им. ак. М.Ф. Решетнёва, 2022. - С. 468-470.

60. Pat. 108070306 (A) China, IPC C09D 133/00. Laser camouflage coating and preparation method thereof / L. Gao. - Appl. No 201711383816; Filed: 20.12.2017; Publ: 25.05.2018.

61. Мисин, В. М. Коагуляция промышленных эмульсионных каучуков в России полимерными четвертичными аммонийными солями. Хронология развития работы / В. М. Мисин, С. С. Никулин, К. М. Дюмаев // Вестник казанского технологического университета. – 2013. – Т. 16, № 1. – С. 97-109.

62. Pat. 5790304 (A) USA, IPC B05D 5/00. Self-healing UV-barrier coating for flexible polymer substrate / M. L. Sanders, S. F. Rowlands. - Appl. No 19970816955; Filed: 24.02.1997; Publ: 04.08.1998.

63. Pat. 5314741 (A) USA, IPC B32B 25/08. Rubber article having protective coating / R. F. Roberts, D. K. Parker. - Appl. No 19920957121; Filed: 07.10.1992; Publ: 24.05.1994.

64. Каблов, В. Ф. Озонированный изопреновый каучук как основа клеевых композиций / В. Ф. Каблов, Д. А. Провоторова, Н. А. Кейбал [и др.] // Вестник Казанского технологического университета. – 2013. – Т. 16, № 3. – С. 99-101.

65. Pat. 104059403 (A) China, IPC C09D 4/02. Communication station high hardness coating material / H. Zhang. - Appl. No 201410279084; Filed: 22.06.2014; Publ: 24.09.2014.

66. Pat. 103866556 (A) China, IPC D06M 11/74. Micron laser radar absorbing material and preparation method thereof / Z. Huang, N. Wang, Y. Hu, P. Xu, H. Sun, H. Zhu, X. Wang. - Appl. No 201410127085; Filed: 31.03.2014; Publ: 18.06.2014.



67. Pat. 101899289 (A) China, IPC C09K 3/00. Wave-absorbing heat dissipation material / J. Wenkai. - Appl. No 200910302794; Filed: 31.05.2009; Publ: 01.12.2010.

68. Pat. 6022626 (A) USA, IPC B32B 25/08. Coatings for high temperature engine mounts / X.-Y. Guo. - Appl. No 19960639772; Filed: 24.09.1996; Publ: 08.02.2000.

69. Pat. 101235243 (A) China, IPC B05D 1/36. Multifunctional protection composite coating material / C. Shuwang, L. Shaoxiang, J. Aichang, N. Zuoxian. - Appl. No 20081014055; Filed: 23.01.2008; Publ: 06.08.2008.

70. Солнцев, С. С. Высокотемпературные композиционные материалы и покрытия на основе стекла и керамики для авиакосмической техники / С. С. Солнцев // Российский химический журнал. - 2010. - Т. 54, № 1. - С. 25-33.

71. Halasa, A. F. Anionic solution copolymerization of  $\alpha$ -methylstyrene with conjugated dienes above the ceiling temperature of  $\alpha$ -methylstyrene / A. F. Halasa, K. S. Seo // European Polymer Journal. - 2014. - Vol. 51. - P. 80-86. <https://doi.org/10.1016/j.eurpolymj.2013.11.017>.

72. Флид, Р. Р. Норборнен, норборнадиен и их производные - перспективные полупродукты для органического синтеза и получения полимерных материалов / Р. Р. Флид, М. Л. Грингольц, Р. С. Шамсиев, Е. Ш. Финкельштейн // Успехи химии. - 2018. - Т. 87, № 12. - С. 1169-1205. <https://doi.org/10.1070/RCR4834>.

73. Купряшов, А. В. Анализ многофункциональных композиционных покрытий ракетно-космической техники на основе синтетических каучуков специального назначения / А. В. Купряшов, И. Я. Шестаков, Ц. Г. Надараиа // Упрочняющие технологии и покрытия. - 2022. - Т. 18. - № 8 (212). С. 339-346.

74. Rajesh, P.S.M. Continuous and selective-area coating of silver on fiber-reinforced polymer composites for aerospace applications / P.S.M. Rajesh, C. Delaroa, M. Gagné, J. E. Klemberg-Sapieha, F. Sirois, D. Therriault // Materials today communications. - 2019. - Vol. 18. - P. 206-212.

75. Чалых, А. Е. Структурообразование в бинарных смесях карбоксилсодержащий каучук, эпоксидный олигомер / А. Е. Чалых, Е. С. Жаворонок, З. А. Кочнова, М. Р. Киселев // Химическая физика. - 2009. - Т. 28, № 6. - С. 91-96.

76. Pat. 2049168 (A1) Spain, IPC C08L 23/12, C08L 23/16. Chlorine-free waterproofing, soundproofing and anti-vibration sheet - based on EPDM and/or EPM mineral oil, isotactic polypropylene@ and EVA with addn. of fillers and usual additives / G. Fuster. - Appl. No 19920001188; Filed: 08.06.1992; Publ: 01.04.1994.

77. Pat. 1066294 (A) Great Britain, IPC C09D 5/18. Process relating to fire-protective coating compositions / K. Herberts. - Appl. No 19640013451; Filed: 01.04.1964; Publ: 26.04.1967.

78. Pat. 2806726 (A1) Germany, IPC B60R 13/08, C08L 23/16. Protective coating for vehicle under bodies - contains ethylene-propylene rubber / S. Guenter. - Appl. No 19782806726; Filed: 17.02.1978; Publ: 23.08.1979.

79. Патент № 2012152595 (А) РФ, МПК C09D 163/02. Энергосберегающий состав покрытия / Ю. Х. Хабибуллин. № 20120152595; заявл. 06.12.2012; опубл. 20.06.2014.

80. Патент № 2016124644 (А) РФ, МПК C08J 3/205, C08K 13/02. Состав для изготовления теплозащитного покрытия и способ его изготовления / Е. Н. Каблов, Л. В. Чурсова, Л. Л. Краснов, З. В. Кирина. № 20160124644; заявл. 21.06.2016; опубл. 26.12.2017.

81. Greene, J. P. 9 - Elastomers and Rubbers / J. P. Greene // Automotive Plastics and Composites. Materials and Processing. Plastics Design Library. – 2021. – P. 127-147. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-818008-2.00016-7>.

82. Pat. 2003211129 (A1) USA, IPC C03C 17/00, C03C 17/34. Self-assembled thin film coating to enhance biocompatibility of materials / W. B. Spillman, Y.-X. Wang, R. O. Claus. - Appl. No US20020257814; Filed: 14.10.2002; Publ: 13.11.2003.

83. Pat. 2016194453 (A1) Japan, IPC C07F 9/22, C08G 77/08. Room-temperature-curable resin composition / T. Katayama, T. Sakamoto. - Appl. No 201414916355; Filed: 10.07.2014; Publ: 07.07.2016.

84. Qu, L. Improved flame retardancy of epoxy resin composites modified with a low additive content of silica-microencapsulated phosphazene flame retardant / L. Qu, Y. Sui, C. Zhang, X. Dai, P. Li, G. Sun, B. Xu, D. Fang // Reactive and Functional Polymers. - 2020. - Vol. 148. - Article number 104485.

85. Патент № 2415289 C1 РФ, МПК F02K 9/34. Способ изготовления внутреннего теплозащитного покрытия корпуса ракетного двигателя / Б. А. Нестеров, В. З. Каримов, М. Е. Волк. № 2009142396/06; заявл. 17.11.2009; опубл. 27.03.2011, Бюл. № 9.

86. Pat. 2009016025 (A1) USA, IPC B05D 5/12, B32B 9/00, H01L 23/373, H01L 23/552. Thermally conductive EMI shield / R. N. Johnson. - Appl. No 20080173802; Filed: 15.07.2008; Publ: 15.01.2009.

87. Asare, J. Effects of Deformation on Failure Mechanisms and Optical Properties of Flexible Organic Solar Cell Structures / J. Asare, B. Agyei-Tuffour, O. K. Oyewole, V. C. Anye, D. Y. Momodu, G. M. Zebaze-Kana, W. O. Soboyejo // Advanced Materials Research. - 2015. - Vol. 1132. - P. 125-143. <https://doi.org/10.4028/AMR.1132.125>.

88. Pat. 107033842 (A) China, IPC C09K 3/00. Novel compound wave-absorbing agent and preparation method and application thereof / M. Yu, C. Wang, S. Xie, Z. Huang. - Appl. No 201710344480; Filed: 16.05.2017; Publ: 11.08.2017.

89. Pat. 110591463 (A) China, IPC C09D 109/06, C09D 115/00, C09D 123/16. Composite coating antioxidation and wear-resistant material / G. Zhang. - Appl. No 201910936418; Filed: 30.09.2019; Publ: 20.12.2019.

90. Pat. 101497757 (A) China, IPC C09D 125/14, C09D 5/32. Radiation protective paint / P. Zhijun, Y. Jinlong. - Appl. No 20081018873; Filed: 29.01.2008; Publ: 05.08.2009.

91. Pat. 106118190 (A) China, IPC C09D 4/06, C09D 5/08, C09D 5/14. Protective coating for aluminum alloy frame of solar photovoltaic cell panel module / F. Liang. - Appl. No 201610556073; Filed: 12.07.2016; Publ: 16.11.2016.

92. Трегер, Ю. А. Хлоропреновый каучук: применение и получение / Ю. А. Трегер, К. А. Морозов, Г. С. Дасаева, А. К. Фролкова // Тонкие химические технологии. – 2018. – Т. 13, № 4. – С. 26-38. <https://doi.org/2410-6593-2018-13-4-26-38>.

93. Патент № 2626073 С1 РФ, МПК H01Q 17/00. Сверхширокополосное радиопоглощающее покрытие / В. Н. Семенов, С. Г. Кибец, В. А. Чистяев, В. И. Иванова, А. В. Тимкин, Г. Я. Лило, Л. Н. Иванова, И. А. Боровик, Д. Д. № 2016138947; заявл. 03.10.2016; опубл. 21.07.2017, Бюл. № 21.

94. Патент № 2256984 С2 РФ, МПК H01Q 17/00. Радиопоглощающее покрытие и способ его изготовления / А. Г. Алексеев, М. Ф. Клиодт, С. В. Козырев, А. П. Старостин, Б. В. Айзикович, Т. В. Старостина, Е. В. Жукова. № 2003112634/09; заявл. 24.04.2003; опубл. 20.07.2005, Бюл. № 20.

95. Карпова, С. Г. Влияние состава системы бутадиен-нитрильный каучук–хлорированный полиизопрен–Растворитель на структурно-динамические характеристики пленочного материала / С. Г. Карпова, Ю. А. Наумова, Л. Р. Люсова [и др.] // Высокомолекулярные соединения. Серия А. – 2019. – Т. 61, № 1. – С. 11-23. <https://doi.org/10.1134/S2308112019010176>.

96. Pat. 106609081 (A) China, IPC C09D 109/02, C09D 123/12, C09D 133/00. Aircraft anti-radar stealth coating and preparation method thereof / W. Wang. - Appl. No 201611260298; Filed: 30.12.2016; Publ: 03.05.2017.

97. Pat. 109370320 (A) China, IPC C09D 109/02, C09D 145/02, C09D 181/04. Preparation method of aviation anti-radar coating / Y. Wang, Y. Xia. - Appl. No 201811163759; Filed: 02.10.2018; Publ: 22.02.2019.

98. Мультиановская, Н. А. Влияние технологических параметров получения на структуру композитов из эластомеров и термопластов / Н. А. Мультиановская, Л. М. Гуревич // Известия Волгоградского государственного технического университета. – 2013. – № 6(109). – С. 112-115.

99. Патент № 2189992 С2 РФ, МПК C08F 259/08, C09D 127/06, C08L 27/16. Способ получения изделий, покрытий и плёнок на основе фторкаучука / М. А. Ваниев, А. М. Огрель, Н. Н. Кирюхин, А. В. Егорова. № 99112934/04; заявл. 16.06.1999; опубл. 27.09.2002.

100. Патент № 2717803 С1 РФ, МПК C09D 5/32, B82B 1/00. Радиопоглощающее покрытие, снижающее отражения электромагнитного излучения от металлических и металлизированных поверхностей в X-диапазоне частот, и способ его приготовления и нанесения / Е. А. Голубцов, В. С. Ефремов, В. А. Кашин, А. А. Семенов, В. В. Перекатова. № 2019130431; заявл. 26.09.2019; опубл 25.03.2020, Бюл. № 9.

101. Пересторонина, З. А. Структурно-технологические аспекты получения смесевых термоэластопластов / З. А. Пересторонина, И. В. Баранец, С. К. Курлянд, Р. И. Аблеев // Каучук и резина. – 2011. – № 6. – С. 11-14.

102. Брык, Я. А. Защита от коррозии магниевых сплавов полисульфидными герметиками / Я. А. Брык, О. А. Елисеев, Д. Н. Смирнов // Труды ВИАМ. – 2017. – № 10(58). – С. 10. <https://doi.org/10.18577/2307-6046-2017-0-10-10-10>.

103. Pat. 109897518 (A) China, IPC C08G 18/54, C08G 18/76, C09D 175/04, C09D 5/10. Solvent-free epoxy heavy-duty anticorrosive coating for underwater coating, and preparation method thereof / J. Liu. - Appl. No 201910105870; Filed: 01.02.2019; Publ: 18.12.2019.

104. Гадельшин, Р. Н. Высоконаполненные резины на основе силоксанового каучука / Р. Н. Гадельшин, А. Д. Хусаинов, Ю. Н. Хакимуллин // Вестник Казанского технологического университета. – 2011. – № 14. – С. 163-168.

105. Pat. 110669429 (A) China, IPC B05B 16/20, B05D 7/24, C09D 183/04. Spacecraft silicone rubber polymer material protective coating and application method and device thereof / W. Shi. - Appl. No 201910875662; Filed: 17.09.2019; Publ: 10.01.2020.

106. Panin, S. V. Functionalized Composite Coatings Based on Filled Powder Paint Processed in Planetary Ball Mill / S. V. Panin, S. Yu. Yazykov, V. Kh. Dammer // Applied Mechanics and Materials. - 2015. - Vol. 770. - P. 93-98.

107. Pat. 103073981 (A) China, IPC C08G 18/10, C09D 175/06. High-temperature resistance radar wave absorbing coating and preparation method thereof / D. Longjiang, S. Zhenjiang, X. Jianliang, L. Difei, P. Jianing, T. Yupei. Univ Electronic Science & Tech. - Appl. No 201210590783; Filed: 21.12.2012; Publ: 01.05.2013.

108. Pat. 101838501 (A) China, IPC C09D 201/00, C09D 5/32. Oily antiradar coating and preparation method thereof / S.Gong, M. Wu, S. Yang, J. Zhuang. Fujian Quanzhou Jiantian Paintings Co Ltd. - Appl. No 201010191377; Filed: 26.05.2010; Publ: 22.09.2010.

109. Прокопчук, Н. Р. Технология получения и состав порошковых полиэфирных красок / Н. Р. Прокопчук, Н. Т. Кухта, К. В. Вишневецкий, В. Ф. Шкодич // Вестник технологического университета. – 2015. – Т. 18, № 2. – С. 213-219.

110. Pat. 109401476 (A) China, IPC C09D 133/00, C09D 5/08. Reflective insulation coating for oil tank and preparation method thereof / L. Jinqing, L. Changyong, W. Quanzhong. Guangxi Nanning Weiyi Anti Corrosion Tech Co Ltd. - Appl. No 201811304357; Filed: 04.11.2018; Publ: 01.03.2019.

111. Pat. 110577772 (A) China, IPC C09D 7/20, C09D 7/61. Aircraft integral fuel tank surface protection sealing coating / C. Bao, C. Sun, G. Liu, P. Qin, S. Wu. AECC Beijing Inst Aeronautical Mat. - Appl. No 201910797629; Filed: 27.08.2019; Publ: 08.07.2020.

112. Волкова, Е. Ф. Влияние некоторых примесей на структуру, фазовый состав и свойства магниевых сплавов, содержащих редкоземельные элементы / Е. Ф. Волкова, И. В. Мостяев // Металлы. – 2018. – № 1. – С. 64-71.

113. Tyrina, L.M. Oxide coatings modified with transition and rare-earth metals on aluminum and their activity in the CO oxidation reaction / L. M. Tyrina, V. S. Rudnev, A. Yu. Ustinov, I. V. Lukiyanchuk, P. M. Nedorozov, I. V. Chernykh, E. E. Dmitriyeva // *Physical chemistry of the surface and protection of materials*. - 2014. - Vol. 50, No. 4. - P. 420–427.

114. Котов, С. А. Получение композиционного материала с редкоземельными металлами методом прокатки / С. А. Котов, А. Н. Бурлова, Е. Д. Зверева // *Заготовительные производства в машиностроении*. - 2018. - Т. 16, № 3. - С. 134-136.

115. Васеха, М. В. Сульфитная технология железогидратных соединений: Монография / М. В. Васеха, Д. Л. Мотов. – Мурманск: Мурманский государственный технический университет, 2013. – 174 с.

116. Nanda, B. P. Wear characteristics of epoxy based hybrid composites reinforced with short hair fibers and glass micro spheres / B. P. Nanda, A. Satapathy // *Materials today: Proceedings*. – 2018. – Vol. 5, Is. 5, Part 2. – P. 12588-12594. <https://doi.org/10.1016/j.matpr.2018.02.241>.

117. Урханова, Л. А. Модификация цемента и бетона углеродными наноматериалами, полученными из угольного кека / Л. А. Урханова, С. Л. Буянтуев, С. А. Лхасаранов [и др.] // *Строительные материалы*. – 2017. – № 1-2. – С. 19-25.

118. Ковальчук, В. С. Перспективы применения углеродных материалов для создания тампонажных растворов с улучшенными физико-механическими свойствами / В. С. Ковальчук, Е. Ю. Цыгельнюк // *Деловой журнал Neftegaz.RU*. – 2020. – № 2(98). – С. 46-49.

119. Герасимова, А. В. Электропроводящие композиты на основе эпоксидной смолы, модифицированной графеном / А. В. Герасимова, Н. Р. Меметов, А. Г. Ткачев, В. С. Ягубов // *Вектор науки Тольяттинского государственного университета*. – 2020. – № 3(53). – С. 19-25. <https://doi.org/10.18323/2073-5073-2020-3-19-25>.

120. Xu, C. Synthesis of paraffin PS/reduced graphene oxide microcapsules via Pickering emulsion for multi-protective coatings / C. Xu, W. Gou, X. Wang, J. Zhou, J. Liu, K. Chen // *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*. - 2021. - Vol. 613. - Article number 126054. <https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2020.126054>.

121. Щербина, А. А. Клеевые композиции на основе трехблочного сополимера стирол-изопрен-стирол с различными модификаторами / А. А. Щербина, А. Е. Чалых // *Клеи. Герметики. Технологии*. – 2017. – № 11. – С. 2-9.

122. Gomez, C. M. An experimental study of dynamic behaviour of graphite–polycarbonatediol polyurethane composites for protective coatings / C. M. Gomez, M. Culebras, A. Cantarero, B. Redondo-Foj, P. Ortiz-Serna, M. Carsí, M. J. Sanchis // *Applied surface science*. 2013. Vol. 275. P. 295-302. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2012.12.108>.

123. Pat. 106519816 (A) China, IPC C09D 125/06, C09D 133/00. Paint for absorbing electromagnetic wave and preparation method and application thereof / D. Renxing. Jiangsu Amb Tongfeng Paint Co Ltd. - Appl. No 201610878261; Filed: 08.10.2016; Publ: 22.03.2017.

124. Pat. 103881298 (A) China, IPC C08K 3/04, C08K 7/00. Thermosetting resin composite material with electricity and heat conduction functions, and preparation method thereof / Y. Zongrong, S. Fang, Z. Xueli. - Appl. No 201210558250; Filed: 20.12.2012; Publ: 25.06.2014.

125. Pat. 104845044 (A) China, IPC C08K 3/04. Coated wave-absorbing material prepared from nano-graphite powder and preparation method of coated wave-absorbing material / Y. Jiang. - Appl. No 201510214413; Filed: 29.04.2015; Publ: 19.08.2015.

126. Christy, J. V. Influence of Graphite and Polytetrafluoroethylene Dispersions on Mechanical, Abrasive, and Erosive Wear Performance of Thermal Spray Coatings / J. V. Christy, A.-H. I. Mourada, S. Tiwari, M. M. Sherif // Surfin. - 2020. - Article number 100737. <https://doi.org/10.1016/j.surfin.2020.100737>.

127. Pat. 101497757 (A) China, IPC C09D 125/14, C09D 5/32. Radiation protective paint / Z. Pan, J. Yu. - Appl. No 20081018873; Filed: 29.01.2008; Publ: 05.08.2009.

128. Патент № 2256984 С2 РФ, МПК H01Q 17/00. Радиопоглощающее покрытие и способ его изготовления / А. Г. Алексеев, М. Ф. Клиодт, С. В. Козырев, А. П. Старостин, Б. В. Айзикович, Т. В. Старостина, Е. В. Жукова, Е. А. Петрова. № 2003112634/09; заявл. 24.04.2003; опубл. 20.07.2005, Бюл. № 20.

129. Патент № 2583099 С1 РФ, МПК C01B 32/20, B01J 13/00. Способ получения активированного мелкодисперсного графита для покрытия на сверхтонкое стекловолокно / М. В. Прокофьев, К. А. Смольников, С. Ю. Журавлёв. № 20140141911; заявл. 17.10.2014; опубл. 10.05.2016.

130. Гейм, А. К. Случайные блуждания: непредсказуемый путь к графену / А. К. Гейм // Успехи физических наук. – 2011. – Т. 181, № 12. – С. 1284-1298. <https://doi.org/10.3367/UFNr.0181.201112e.1284>.

131. Довгаль, А. Н. Слоистые соединения графита / А. Н. Довгаль, А. А. Костиков, А. А. Кузнецов, В. Н. Черномаз // Восточно-Европейский журнал передовых технологий. – 2012. – Т. 6, № 5(60). – С. 32-39.

132. Грешняков, В. А. Моделирование структурного превращения графита в орторомбическую алмазоподобную фазу / В. А. Грешняков, Е. А. Беленков // Химическая физика и мезоскопия. – 2016. – Т. 18, № 2. – С. 199-205.

133. Хасков, М. А. Реакции внедрения и карбидообразования в системах графит – литий и фуллерит (C60; C70) – литий: дис. ... канд. хим. наук: 02.00.01 / Хасков Максим Александрович. – Москва. – 2008. – 208 с.

134. Беленков, Е. А. Формирование структуры графита в углеродном волокне / Е. А. Беленков // Вестник Челябинского государственного университета. – 1998. – Т. 6, № 1(2). – С. 42-53.

135. Тиньгаев, М. И. Структура гибридных углеродных фаз, формирующихся из гексагонального графена / М. И. Тиньгаев, Е. А. Беленков // Челябинский физико-математический журнал. – 2018. – Т. 3, № 4. – С. 486-497.

136. Тюменцев, А. Н. Локальные обратимые превращения мартенситного типа как механизмы деформации и переориентации кристалла в металлических материалах с ГЦК-решеткой / А. Н. Тюменцев, А. Д. Коротаев, В. М. Чернов // Кристаллография. – 2009. – Т. 54, № 6. – С. 1043-1052.

137. Дубский, Г. А. Электросопротивление, теплопроводность и теплоемкость прессованного порошка из естественного графита / Г. А. Дубский, Т. Я. Дубская, А. А. Нефедьев, А. Р. Бондарева // Актуальные проблемы современной науки, техники и образования. – 2012. – Т. 2, № 70. – С. 75-78.

138. Полищук, В. П. Плавление графита при "низкой" температуре / В. П. Полищук, И. С. Самойлов, Р. Х. Амиров [и др.] // Теплофизика высоких температур. – 2020. – Т. 58, № 2. – С. 215-231. <https://doi.org/10.31857/S0040364420020155>.

139. ГОСТ 17022-81 Графит. Типы, марки и общие технические требования. - Изд-во стандартов, 1991. – 141 с.

140. Самойлов, В. М. Получение тонкодисперсных углеродных наполнителей и разработка технологии производства тонкозернистых графитов на их основе: дис. ... докт. техн. наук: 05.17.11 / Самойлов Владимир Маркович. – Москва. – 2006. – 358 с.

141. Ворошилов, С. П. Исследование каменных углей с использованием рентгеновской томографии / В. А. Клименов, Б. И. Капранов [и др.] // Вестник научного центра по безопасности работ в угольной промышленности. – 2013. – № 1-2. – С. 5-11.

142. Гуров, А. А. Химия (4-е издание). Учебник для технических вузов / А. А. Гуров, Ф. З. Бадаев, Л. П. Овчаренко, В. Н. Шаповал. – Москва: Изд-во МГТУ им. Н.Э. Баумана, 2017. – 776 с.

143. Левшин, Г. Е. О сыпучих противопопригарных углеродсодержащих материалах / Г. Е. Левшин, А. А. Серебряков // Литейное производство. – 2007. – № 1. – С. 32-35.

144. ГОСТ 23463-79 Графит порошок особой чистоты. – М.: Изд-во стандартов, 1991. – 11 с.

145. Кожинова, Е. С. Нанопорошки металлов / Е. С. Кожинова, М. В. Попова // Современные материалы, техника и технологии. – 2016. – № 2(5). – С. 115-118.

146. Yao, N. Resuscitation of spent graphite anodes towards layer-stacked, mechanical-flexible, fast-charging electrodes / N. Yao, F. Liu, Y. Zou, H. Wang, M. Zhang, X. Tang, Z. Wang, M. Bai, T. Liu, W. Zhao, R. Xue, Y. Liu, Y. Ma // Energy Storage Materials. – 2023. – Vol. 55. – P. 417-425. <https://doi.org/10.1016/j.ensm.2022.12.001>

147. Чесноков, Н. В. Углеродные и композиционные материалы из природных графитов / Н. В. Чесноков, Б. Н. Кузнецов, Н. М. Микова // Журнал Сибирского федерального университета. Серия: Химия. – 2013. – Т. 6, № 1. – С. 11-22.

148. Витушкин, В. В. Исследование разгона частиц твердого материала в пневмоструйных измельчителях / В. В. Витушкин, Г. К. Каретников, В. М. Овчинников, В. Н. Прохоров, И. А. Сутырин // Вестник МГТУ им. Н.Э. Баумана. Сер. “Машиностроение”. - 2004. - № 4. – С. 43-56.

149. Самойлов, В. М. Свойства тонкозернистых графитов на основе двухкомпонентных наполнителей / В. М. Самойлов // Неорганические материалы. – 2004. – Т. 40, № 12. – С. 1448-1454.

150. Самойлов, В. М. Получение тонкодисперсных углеродных наполнителей и разработка технологии производства тонкозернистых графитов на их основе: автореф. дис. ... д-ра. техн. наук: 05.17.11 / Самойлов Владимир Маркович. – Москва. – 2006. – 58 с.

151. Самойлов, В. М. Удельная поверхность, размеры и форма частиц тонкодисперсных углеродных наполнителей / В. М. Самойлов // Неорганические материалы. – 2010. - Т. 46, № 8. – С. 913–918.

152. Тимощук, Е. В. Влияние длительности совместного виброизмельчения и давления прессования на плотности и усадки заготовок графита / Е. В. Тимощук, В. М. Самойлов, Е. И. Тимощук, В. К. Смирнов // Химия твердого топлива. – 2011. - № 1. - с. 60–64.

153. Самодурова, М. Н. Исследование и разработка упрощенной технологии производства графитопластовых щеток / М. Н. Самодурова, Л. А. Барков, В. А. Иванов, Б. А. Яров // Вестник ЮУрГУ. Серия «Металлургия». – 2013. – Т. 13, № 2. – С. 77-84.

154. Galimov, E. R. Development of technologies for producing heat-conducting syntactic carbon foams with specified operational properties / E. R. Galimov, E. E. Sharafutdinova, N. Ya. Galimova, V. M. Samoylov, E. A. Danilov // IOP Conf. Series: Materials Science and Engineering. - 2019. - Vol. 570. – Article number 012023. <https://doi.org/10.1088/1757-899X/570/1/012023>

155. Постникова, И. В. Струйные мельницы / И. В. Постникова, В. Н. Блиничев, Я. Кравчик // Современные наукоемкие технологии. Региональное приложение. – 2015. - №2 (42). – С. 144-151.

156. Бараковских, Д. С. Эжекторная струйная мельница с внешним давлением / Д. С. Бараковских, С. Ф. Шишкин // Промышленное производство и металлургия: материалы межд. науч.-техн. конф. (Нижний Тагил, 1-19 июня 2020 г.). – Нижний Тагил: НТИ (филиал) УрФУ. - 2020. - С. 14-19.

157. Nishad, W. A qualitative understanding of high intensity mechanical shearing and exfoliation of graphite nanoplatelets in a three-body contact using molecular dynamic simulations / W. Nishad, S. Subbiah, N. Swaminathan // Journal of Manufacturing Processes. – 2021. – Vol. 71. – P. 645-652. <https://doi.org/10.1016/j.jmapro.2021.09.051>



158. Левый, Д. В. Технологическое повышение эффективности лезвийной обработки деталей из графита: автореф. дис. ... канд. техн. наук: 05.02.08 / Левый Дмитрий Владимирович. – Брянск. – 2006. – 20 с.

159. Михеенко, И. С. Анализ влияния режимов резания на шероховатость поверхностного слоя при точении композиционного материала на основе терморасширенного графита / И. С. Михеенко, А. А. Смелик, С. А. Егоров, В. В. Черняк // Вестник РУДН. Серия: Инженерные исследования. - Вестник РУДН. Серия: Инженерные исследования. - 2021. - Т. 22, № 2. - С. 162—171. <https://doi.org/10.22363/2312-8143-2021-22-2-162-171>

160. Муратов, К. Р. Обработка материала на основе графита на оборудовании с «растровой» траекторией инструмента / К. Р. Муратов, Е. А. Гашев // Современные проблемы науки и образования. – 2014. - № 2. С. 70 – 77.

161. Li, Y. Influence of (photo)bromination on the transformation, aggregation and sedimentation of graphene oxide / Y. Li, M. Zhang, R. Hao, H. Wang, X. He, T. Du, X. Yang, Y. Wang // Chemical Engineering Journal. – 2019. - Vol. 355. – P. 487-497. <https://doi.org/10.1016/j.ccej.2018.08.199>.

162. Zhao, T. Adsorption, aggregation and sedimentation of titanium dioxide nanoparticles and nanotubes in the presence of different sources of humic acids / T. Zhao, M. Fang, Z. Tang, X. Zhao, F. Wu, J. P. Giesy // Science of The Total Environment. – 2019. – Vol. 692. – P. 660-668. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2019.07.312>.

163. Янилкин, В. В. Электрохимия наносистем / В. В. Янилкин, А. Г. Кривенко. – М.: РАН. – 2021. – 240 с.

164. Thanh, D. V. Plasma-assisted electrochemical exfoliation of graphite for rapid production of graphene sheets / D. V. Thanh, L.-J. Li, C.-W. Chu, P.-J. Yen, K.-H. Wei // RSC Adv. – 2014. – Vol. 4. – P. 6946–6949. <https://doi.org/10.1039/c3ra46807k>

165. Яковлев, А. В. Синтез многослойного оксида графена при электрохимическом диспергировании графита в H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> / А. В. Яковлев, Е. В. Яковлева, В. Н. Целуйкин, В. В. Краснов, А. С. Мостовой, М. А. Викулова, И. Н. Фролов, Л. А. Рахметулина // Журнал прикладной химии. - 2020. - Т. 93, Вып. 2. – С. 222-228.

166. Яковлева, Е. В. Электрохимическое диспергирование графита в 58% азотной кислоте для получения многослойного оксида графена / Е. В. Яковлева, А. В. Яковлев, А. С. Мостовой, В. Н. Целуйкин, И. Н. Фролов // Изв. вузов. Химия и хим. технология. - 2021. - Т. 64, Вып. 3. – С. 59-65. <https://doi.org/10.6060/ivkkt.20216403.6324>

167. Яковлев, А. В. Электрохимический синтез многослойного оксида графена анодным окислением дисперсного графита / А. В. Яковлева, Е. В. Яковлева, В. Н. Целуйкин, В. В. Краснов, А. С. Мостовой, Л. А. Рахметулина, И. Н. Фролов // Электрохимия. – 2019. - Т. 55, № 12. - С. 1463–1470.

168. Volkov, V.V. Metal nanoparticles in catalytic polymer membranes and ion-exchange systems for advanced purification of water from molecular oxygen / V. V. Volkov, T. A. Kravchenko, V. I. Roldugin // *Russ. Chem. Rev.* - 2013. - Vol. 82. - P. 465–482. <https://doi.org/10.1070/RC2013v-082n05ABEH004325>.

169. Fazleeva, R.R. Mediated electrosynthesis of silver nanoparticles in a two-phase water—isoctane system / R. R. Fazleeva, G. R. Nasretdinova, Yu. N. Osin, V. V. Yanilkin // *Russ. Chem. Bull., Int. Ed.* - 2019. - Vol. 68. - P. 1525–1531. <https://doi.org/10.1007/s11172-019-2587-z>.

170. Mohamed, M. B. Temperature-Dependent Size-Controlled Nucleation and Growth of Gold Nanoclusters / M. B. Mohamed, Z. L. Wang, M. A. El-Sayed // *J. Phys. Chem. A.* - 1999. – Vol. 103. - P.10255–10259. <https://doi.org/10.1021/jp9919720>.

171. Yanilkin, V.V. Methyl viologen and tetraviologen calix[4]resorcinol as mediators of the electrochemical reduction of [PdCl<sub>4</sub>]<sup>2-</sup> with formation of finely dispersed Pd<sup>0</sup> / V. V. Yanilkin, G. R. Nasybullina, E. D. Sultanova, A. Yu. Ziganshina, A. I. Konovalov // *Russ. Chem. Bull., Int. Ed.* - 2014. – Vol. 63. - P. 1409–1415. <https://doi.org/10.1007/s11172-014-0611-x>.

172. Jammi, S. CuO Nanoparticles Catalyzed C–N, C–O, and C–S Cross-Coupling Reactions: Scope and Mechanism / S. Jammi, S. Sakthivel, L. Rout, T. Mukherjee, S. Mandal, R. Mitra, P. Saha, T. Punniyamurthy // *J. Org. Chem.* - 2009. - Vol. 74. - P. 1971–1976. <https://doi.org/10.1021/jo8024253>.

173. Kaushik, M. Review: nanocelluloses as versatile supports for metal nanoparticles and their applications in catalysis / M. Kaushik, A. Moores // *Green Chem.* - 2016. - Vol. 18. - P. 622–637. <https://doi.org/10.1039/C5GC02500A>.

174. Doria, G. Noble Metal Nanoparticles for Biosensing Applications / G. Doria, J. Conde, B. Veigas, L. Giestas, C. Almeida, M. Assunção, J. Rosa, P.V. Baptista // *Sensors.* - 2012. - Vol. 12. - P. 1657–1687. <https://doi.org/10.3390/s120201657>.

175. Зельдович, Я. Б. Физика ударных волн и высокотемпературных гидродинамических явлений / Я. Б. Зельдович, Ю. П. Райзер. – Moscow: ООО Издательская фирма "Физико-математическая литература", 2008. – 656 с.

176. Хусайнов, З. К. Электропроводность водных растворов гидразина при различных температурах и атмосферных давлениях / З. К. Хусайнов, М. М. Сафаров, К. Мухаммадали // *Вестник Технологического университета Таджикистана.* – 2021. – № 2(45). – С. 124-131.

177. Петрухина, В. А. Исследование влияния температуры на электропроводность водных растворов электролитов. Часть 3. Нитраты / В. А. Петрухина, Е. В. Андреева, Н. И. Кольцов // *Бутлеровские сообщения.* – 2017. – Т. 49, № 1. – С. 104-107.

178. Мухаммадеев, А. Э. Влияние состава нитратсодержащих электролитов на анодное растворение железа / А. Э. Мухаммадеев, И. О. Григорьева, А. Ф. Дресвянников [и др.] // *Herald Of Technological University.* – 2022. – Т. 25, № 7. – С. 64-69. [https://doi.org/10.55421/1998-7072\\_2022\\_25\\_7\\_64](https://doi.org/10.55421/1998-7072_2022_25_7_64).

179. Волков, А. И. Справочник по электрохимии / А. И. Волков, А. А. Черник. – Минск: Книжный Дом: Литера Гранд, 2017. – 127 с.
180. Шачнева, Е. Ю. Основные понятия электрохимии. Гальванические элементы / Е. Ю. Шачнева // Экология Прикаспийского региона. – 2013. – № 8. – С. 1-64.
181. Бесфамильная, Е. В. О научной системе понятий в электрохимии ч. 2. Выход по току и выход по массе вещества / Е. В. Бесфамильная, Ф. И. Кукоз, И. Г. Бобрикова, В. Ф. Кукоз // Известия вузов. Северокавказский регион. Технические науки. - 2004. - № 2. – С. 50-51.
182. Черноуцан, А. И. Физика для поступающих в вузы / А. И. Черноуцан. – Moscow, 2008. – 224 с.
183. Shi, C. Process model for flow-electrode capacitive deionization for energy consumption estimation and system optimization / C. Shi, H. Wang, A. Li, G. Zhu, X. Zhao, F. Wu // Water Research. – 2023. – Vol. 230. – Article number 119517. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2022.119517>
184. Шахрай, С. Г. Исследование параметров технологических процессов и анализ производительности оборудования / С. Г. Шахрай, Э. П. Ржечицкий, В. О. Горовой // Современные технологии. Системный анализ. Моделирование. – 2016. – № 3(51). – С. 84-88.
185. Волков, А. И. Справочник по физической химии: Таблицы термических констант веществ / А. И. Волков, И. М. Жарский. – Минск: Литера Гранд, 2016. – 394 с.
186. Смолин, А. А. Электрохимическое окисление дисперсного графита в серной кислоте / А. А. Смолин, А. В. Яковлев, С. Л. Забудьков, Е. В. Яковлева, А. И. Финаенов // Известия высших учебных заведений. Химия и химическая технология. – 2009. – Т. 52, вып. 10. – 122-124.
187. Афанасов, И. М. Особенности электрохимически окисленного графита и материалов на его основе: автореф. дис. ... канд. техн. наук: 02.00.21 / Афанасов Иван Михайлович. – Москва. – 2009. – 25 с.
188. Джирард, Д. Е. Основы химии окружающей среды / Д. Е. Джирард. – Moscow, 2008. – 640 с.
189. Гаркушин, И. К. Электролиты для высокотемпературных химических источников тока: формирование и исследование систем, составы и свойства / И. К. Гаркушин, Т. В. Губанова, Е. И. Фролов [и др.] // Электрохимическая энергетика. – 2015. – Т. 15, № 4. – С. 180-195.
190. Купряшов, А. В. Получение мелкодисперсного графитового порошка электросинтезом на переменном токе / А. В. Купряшов, И. Я. Шестаков // Научно-технические технологии в машиностроении. - 2021. - № 6 (120). - С. 42-48.
191. Gellings, P. J. Ion and mixed conducting oxides as catalysts / P. J. Gellings, H. J. M. Bouwmeester // Catalysis Today. – 1992. – Vol.12, Is. 1. – P. 1-101. [https://doi.org/10.1016/0920-5861\(92\)80046-P](https://doi.org/10.1016/0920-5861(92)80046-P)
192. Танака, Ё. Массоперенос в пограничном слое и в ионообменной мембране: механизм концентрационной поляризации и диссоциации воды / Е. Танака // Электрохимия. – 2012. – Т. 48, № 7. – С. 739.

193. Li, Y. H. Anomalous ion transport through angstrom-scale pores: Effect of hydration shell exchange on ion mobility / Y. H. Li, Y. Z. Yu, J. H. Qian, H. A. Wu, F. C. Wang // *Applied Surface Science*. – 2021. – Vol. 560. – Article number 150022. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2021.150022>
194. ГОСТ Р 56679-2015 Композиты полимерные. Метод определения пустот. – М.: Стандартинформ, 2016. – 12 с.
195. ГОСТ 15139-69 Пластмассы. Методы определения плотности (объемной массы). – М.: Изд-во стандартов, 1988. – 18 с.
196. Stokes, M. Expansion dynamics and radiation absorption in plumes induced by irradiation of a copper target by single and multiple nanosecond laser pulses in the doughnut beam mode / M. Stokes, O. A. Ranjbar, Z. Lin, A. N. Volkov // *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy*. – 2021. – Vol. 177. – Article number 106046. <https://doi.org/10.1016/j.sab.2020.106046>.
197. ГОСТ Р 51102-97 Покрyтия полимерные защитные дезактивируемые. Общие технические требования. – М.: Госстандарт России, 1998. – 11 с.
198. ГОСТ 12020–2018 Пластмассы. Методы определения стойкости к действию химических сред. – М.: Стандартинформ, 2018. – 26 с.
199. ГОСТ 25945-98 Материалы и изделия полимерные строительные герметизирующие нетвердеющие. Методы испытаний. – М.: Госстрой России, ГУП ЦПП, 2001. – 32 с.
200. ГОСТ 7076-99 Материалы и изделия строительные. Метод определения теплопроводности и термического сопротивления при стационарном тепловом режиме. – М.: Изд-во стандартов, 1999. 13 с.
201. Román, F. A comparative study of corona discharges in a coaxial cylinder using electric field impulses generated by electrically floating electrodes / F. Román, V. Cooray, V. Scuka // *Journal of Electrostatics*. – 1999. – Vol. 47, Is. 3. – Pa. 99-120.
202. Братков, И. В. Электрофоретическое осаждение диспергированного графита и электрохимические свойства полученных пленок / И. В. Братков, Т. Ф. Юдина, А. Г. Мельников, Т. В. Ершова, Д. А. Филимонов // *Изв. вузов. Химия и хим. технология*. – 2017. – Т. 60, Вып. 3. – С. 77-82. <https://doi.org/10.6060/tcct.2017603.5451>
203. Абоносимов, О. А. Кинетические зависимости и технологическая эффективность электрохимического мембранного разделения сточных вод на предприятиях / О. А. Абоносимов, М. А. Кузнецов, О. А. Ковалева, В. М. Поликарпов, В. М. Дмитриев // *Вестник ТГТУ*. – 2017. – Т. 23, № 4. – С. 641-655. <https://doi.org/10.17277/vestnik.2017.04.pp.641-655>
204. Сысоев, И. А. Моделирование энергетического состояния электролизеров с обожженными анодами при увеличении силы тока / И. А. Сысоев, В. В. Кондратьев, Т. И. Зимина, А. И. Карлина // *Металлург*. – 2017. – № 11. – С. 27-32.
205. Ромасева, Ю. А. Конструктивный расчет электролизера / Ю. А. Ромасева // *Инновационная наука*. – 2016. – № 11-2. – С. 60-65.

206. Макаров, А. М. Стабилизация тока серии электролизёров в процессе электролитического получения алюминия / А. М. Макаров, В. М. Салов // Вестник Иркутского государственного технического университета. – 2012. – № 4(63). – С. 149-152.
207. Щербань, Г. И. Повышение показателей промышленного электролизера / Г. И. Щербань // Технологический аудит и резервы производства. – 2013. – Т. 6, № 5(14). – С. 4-5.
208. Ивашечкин, В. В. Изучение энергетических характеристик щелочных электролизеров с коническими электродами / В. В. Ивашечкин, Н. П. Матвейко // Энергетика. Известия высших учебных заведений и энергетических объединений СНГ. – 2006. – № 1. – С. 83-89.
209. Щербань, Г. И. Контроль обратной ЭДС и общего сопротивления алюминиевого электролизера / Г. И. Щербань, И. Е. Лукошников, Д. В. Прутцов [и др.] // Восточно-Европейский журнал передовых технологий. – 2011. – Т. 3, № 6(51). – С. 14-17.
210. Кулешов, Н. В. Разработка и исследование диафрагм на основе полимерных материалов для щелочного электролиза воды / Н. В. Кулешов, В. Н. Кулешов, Н. В. Мясникова, Ю. А. Славнов // Наука в центральной России. – 2013. – № 5S. – С. 22-27.
211. Патент № 2631302 С2 РФ, МПК С09D 183/04, С09D 5/18. Теплозащитное покрытие / В. Г. Орлов, О. А. Савватеева, А. Е. Шумов, В. А. Борисенко, Г. О. Прохоров, Т. И. Некрасова. № 2015105402; заявл. 18.02.2015; опубл. 20.09.2017, Бюл. № 26.
212. Патент № 2558103 С2 РФ, МПК С09D 183/04, С08L 83/04. Теплоизоляционный полимерный материал и способ его получения / А. Е. Исаев. № 2012112615/05; заявл. 02.04.2012; опубл. 27.07.2015, Бюл. № 21.
213. Вилков, Ф. Е. Разработка композитного радиационно-защитного покрытия для радиоэлектронной аппаратуры космических аппаратов: дис. ... канд. техн. наук: 05.16.06 / Вилков Федор Евгеньевич. – Москва. – 2018. – 122 с.
214. Kaşkaş A. Determination of the radiological properties of materials: A new approximation method for calculation of the mass attenuation coefficients / A. Kaşkaş, T. Şahmaran // Applied Radiation and Isotopes. - 2022. - Vol. 187. - Article number 110340. <https://doi.org/10.1016/j.apradiso.2022.110340>.
215. Коротких, А.Г. Теплопроводность материалов: учебное пособие / А.Г. Коротких; Томский политехнический университет. – Томск: Изд-во Томского политехнического университета, 2011. – 97 с.
216. Barba-Lobo A. A general function for determining mass attenuation coefficients to correct self-absorption effects in samples measured by gamma spectrometry / A. Barba-Lobo, F. Mosqueda, J. P. Bolívar // Radiation Physics and Chemistry. - 2021. - Vol. 179. - Article number 109247. <https://doi.org/10.1016/j.radphyschem.2020.109247>.

## ПРИЛОЖЕНИЯ

Диплом VII Всероссийского молодежного конкурса научно-технических работ «Орбита молодежи» (г. Москва, 2021 г.)



## Патент на изобретение № 2 771 846

РОССИЙСКАЯ ФЕДЕРАЦИЯ

**ПАТЕНТ**

НА ИЗОБРЕТЕНИЕ

№ 2771846

**Электрохимический способ получения  
мелкодисперсного порошка графита**

Патентообладатель: *Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования "Сибирский государственный университет науки и технологий имени академика М.Ф. Решетнева" (СибГУ им. М.Ф. Решетнева) (RU)*

Авторы: *Шестаков Иван Яковлевич (RU), Купряшов Андрей Викторович (RU)*

Заявка № 2021114124

Приоритет изобретения 18 мая 2021 г.

Дата государственной регистрации  
в Государственном реестре изобретений  
Российской Федерации 12 мая 2022 г.Срок действия исключительного права  
на изобретение истекает 18 мая 2041 г.

Руководитель Федеральной службы  
по интеллектуальной собственности

*Ю.С. Зубов*



## Патент на изобретение № 2 793 823

РОССИЙСКАЯ ФЕДЕРАЦИЯ

**ПАТЕНТ**

НА ИЗОБРЕТЕНИЕ

**№ 2793823****Способ получения тонкодисперсного графитового порошка**

Патентообладатель: *Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования "Сибирский государственный университет науки и технологий имени академика М.Ф. Решетнева" (СибГУ им. М.Ф. Решетнева) (RU)*

Авторы: *Шестаков Иван Яковлевич (RU), Купряшов Андрей Викторович (RU)*

Заявка № 2022109819

Приоритет изобретения 11 апреля 2022 г.

Дата государственной регистрации

в Государственном реестре изобретений

Российской Федерации 06 апреля 2023 г.

Срок действия исключительного права

на изобретение истекает 11 апреля 2042 г.

Руководитель Федеральной службы  
по интеллектуальной собственности

Ю.С. Зубов





## Акт внедрения результатов диссертационной работы

Утверждаю  
 Главный технолог АО «Красмаш»  
 В.В. Худогов  
 2023



### Акт внедрения результатов диссертационной работы Купряшова Андрея Викторовича

Настоящим актом подтверждается, что результаты работы, изложенные в диссертации на соискание учёной степени кандидата технических наук Купряшова А. В. по теме: «Электрохимический метод получения тонкодисперсного графитового наполнителя композиционных многофункциональных покрытий», внедрены в производство АО «Красноярский машиностроительный завод» и представляют научно-практический интерес в виде:

- информативных результатов аналитического исследования по выявлению основных способов производства углеродных наполнителей защитных покрытий; состава и рецептурных характеристик современных композиционных многофункциональных покрытий;
- разработанного электрохимического метода получения тонкодисперсного порошка графита, расслоением графитового анода, с целью применения в качестве армирующего наполнителя композиционных многофункциональных материалов и покрытий современной техники (патент РФ № 2771846, патент РФ № 2793823);
- разработанного состава композиционного многофункционального покрытия, имеющего возможность нанесения на пространственные поверхности крупногабаритных изделий, с высокой адгезией.

Разработанный метод получения графитового наполнителя и технология изготовления композиционных защитных материалов с графитовым наполнителем позволяет получать химически стойкие материалы и покрытия с повышенной плотностью, с заданной структурой и толщиной, с высокими радиационно-защитными поглощающими и теплозащитными свойствами.

Использование указанных результатов позволяет повысить качество наносимых защитных покрытий, уменьшить трудовые затраты производства защитных материалов и покрытий, а также расширить сферу деятельности предприятия в плане производства новой продукции: изделий приборостроения, робототехники, наноэлектроники, космической техники.

Заместитель главного технолога –  
 начальник опытно-экспериментального  
 технологического отдела  
 АО «Красноярский  
 машиностроительный завод»



Скомороха А.В.

**Выписка из протокола заседания научно-технического совета СибГУ им. ак. М.Ф. Решетнева о внедрении в учебный процесс результатов диссертационной работы**

**МИНИСТЕРСТВО НАУКИ И ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ**  
федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение  
высшего образования

**«Сибирский государственный университет науки и технологий  
имени академика М.Ф. Решетнева»**

**НАУЧНО-ТЕХНИЧЕСКИЙ СОВЕТ**

проспект Мира, 82, г. Красноярск, Россия, 660049

**ВЫПИСКА №2/8**

из протокола от 30.03.2023 № 2  
заседания научно-технического совета

Присутствовало на заседании 26 чел.  
Из 39 членов НТС

**СЛУШАЛИ:** Проректора по научной и инновационной деятельности Ю.Ю. Логинова о практическом применении научных исследований аспиранта 4 курса Купряшова А. В.

**ПОСТАНОВИЛИ:**

Купряшов Андрей Викторович работает в должности ведущего инженера в АО «Красноярский машиностроительный завод», является аспирантом СибГУ им. ак. М.Ф. Решетнева.

Тема диссертационной работы: «Электрохимический метод получения тонкодисперсного графитового наполнителя композиционных многофункциональных покрытий». Результаты исследований могут иметь полезное использование при изготовлении многофункциональных материалов и покрытий для защиты изделий авиастроения, ракетостроения, машиностроения, ядерной и космической техники.

Зарегистрированные изобретения, автором которых является Купряшов А.В., используется в разработках новой машиностроительной и аэрокосмической техники, что является показателем актуальности научной деятельности аспиранта.

Научные исследования Купряшова А.В. находят применения в учебном процессе обучения бакалавров и магистров по направлениям «Машиностроение», «Композиционные материалы».

*Результаты голосования: «За» – 26, «Против» – нет, «Воздержались» – нет.*

Председатель НТС,  
д.ф.-м.н., профессор

Ученый секретарь НТС



Ю.Ю. Логинов

М.Н. Логинова