

Структурно-обусловленный переход в поведении упругих и неупругих свойств биоуглерода дерева бука

© Б.К. Кардашев¹, Т.С. Орлова¹, Б.И. Смирнов¹, А. Gutierrez², J. Ramirez-Rico²

¹ Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе РАН, Санкт-Петербург, Россия

² Dpto Fisica de la Materia Condensada—ICMSE Universidad de Sevilla, Sevilla, Spain

E-mail: orlova.t@mail.ioffe.ru, smir.bi@mail.ioffe.ru

(Поступила в Редакцию 11 марта 2013 г.)

Исследованы микроструктурные характеристики и амплитудные зависимости модуля Юнга E и внутреннего трения (логарифмического декремента δ) биоуглеродных матриц, изготовленных на основе дерева бука при различных температурах карбонизации T_{carb} от 600 до 1600°С. Получены зависимости $E(T_{\text{carb}})$ и $\delta(T_{\text{carb}})$, на которых выявлены две линейные области возрастания модуля Юнга и уменьшения декремента с температурой карбонизации: $\Delta E \sim A\Delta T_{\text{carb}}$ и $\Delta\delta \sim B\Delta T_{\text{carb}}$ с $A \approx 13.4$ МПа/К и $B \approx -2.2 \cdot 10^{-6}$ К⁻¹ для $T_{\text{carb}} < 1000^\circ\text{C}$ и $A \approx 2.5$ МПа/К и $B \approx -3.0 \cdot 10^{-7}$ К⁻¹ для $T_{\text{carb}} > 1000^\circ\text{C}$. Обнаруженный переход в поведении $E(T_{\text{carb}})$ и $\delta(T_{\text{carb}})$ при $T_{\text{carb}} = 900\text{--}1000^\circ\text{C}$ обусловлен изменением микроструктуры образцов, а именно изменением соотношения долей аморфной матрицы и нанокристаллической фазы. При $T_{\text{carb}} < 1000^\circ\text{C}$ упругие свойства определяются в основном аморфной матрицей, в то время как при $T_{\text{carb}} > 1000^\circ\text{C}$ основную роль играет нанокристаллическая фаза. Структурно-обусловленный переход в поведении упругих и микропластических характеристик при температуре, близкой к 1000°С, коррелирует с известным в литературе изменением физических свойств, таких как электро- и теплопроводность, а также термоэдс.

Работа выполнена при поддержке программы Президиума РАН (П-20) и частичной поддержке правительства Андалусии, Испания (грант P09-TEP-5152).

1. Введение

В последнее время объектами интенсивного исследования стали различные углеродные материалы, в том числе биоморфные наноструктурные углероды, получаемые путем пиролиза (карбонизации) прекурсоров натурального дерева и сохраняющие природную пористую „архитектуру“ [1–3].

Биоуглерод, полученный путем карбонизации дерева в атмосфере аргона, представляет собой высокопористый (до 75 vol.%) углеродный материал (матрицу) со сквозными микро- и наноразмерными порами, повторяющими картину естественных „питательных“ каналов исходного дерева [4]. При этом наблюдаются два вида пустых каналов [5]: с большим ($\sim 30\text{--}100\ \mu\text{m}$) и малым ($\sim 5\text{--}10\ \mu\text{m}$) диаметрами. Суммарный объем всех пор составляет 35–75 vol.%, причем размеры и доля этих пор для разных пород дерева могут значительно различаться. Биоморфный углерод представляет большой практический интерес. Использование окисляющих сред и тепловой обработки биоуглеродных материалов способствует введению в них дополнительной нанопористости, приводящей к значительному увеличению рабочей поверхности. Поэтому такие материалы рассматриваются как перспективные для создания современных литиевых батарей и углерод-оксидных суперконденсаторов [6]. Кроме того, пористые биоуглеродные материалы служат матрицами для получения пористых биоморфных керамик SiC (био-SiC) путем инфильтрации расплавленного кремния с последующей химической

реакцией его с углеродом и удаления остаточного непрореагировавшего кремния химическим путем [2,4,7]. Пористая биоморфная керамика SiC уже нашла ряд практических приложений [4], а также используется для создания новых функциональных композитов металл (Al, Ti и др.) — био-SiC [8–11]. В последние годы прикладывается много усилий для создания композитов на основе углеродных матриц, например композитов C–Cu, обладающих хорошей тепло- и электропроводностью [12–14].

Проведенные рентгеноструктурные исследования биоуглеродов, полученных карбонизацией различных пород натурального дерева (эвкалипта, сапели, сосны, бука) [15–18], а также искусственных прекурсоров, а именно прессованной микродревесной фибры [19,20], показали, что данные материалы обладают сложной бимодальной микроструктурой, состоящей из двух фаз: аморфного углерода, обладающего только ближним порядком, и нанокристаллитов двух типов — трехмерных графитовых и двумерных (типа графена) осколков, формирующих нанокристаллическую фазу. Степень кристалличности биоуглеродов повышается с увеличением температуры карбонизации [16,18–20]. Например, в [16,18] отмечалось, что увеличение температуры карбонизации дерева сосны [16] и бука [18] от 1000 до 2400°С повышает размеры кристаллитов от 12–35 до 25–75 Å, а также значительно увеличивает долю нанокристаллической фазы, возможно даже с некоторым упорядочением взаимной ориентации графитовых осколков, хотя без образования графита в явной форме.

Оказалось, что физические свойства биоуглеродов очень чувствительны к микроструктурным особенностям образцов и зависят от температуры карбонизации, при которой они были получены. В связи с этим выявлению основных закономерностей в поведении физико-механических свойств биоуглеродов в корреляции с их микроструктурными особенностями уделяется значительное внимание. На основе полученных температурных зависимостей удельного электросопротивления ρ и постоянной Холла R_H [20] было сделано заключение, что определяющую роль в осуществлении электротранспортных свойств биоуглеродов с $T_{\text{carb}} < 1000^\circ\text{C}$ играет аморфная фаза, а для образцов с $T_{\text{carb}} > 1000^\circ\text{C}$ — кристаллическая. Для биоуглеродов с $T_{\text{carb}} < 1000^\circ\text{C}$ зависимость $\rho(T)$ хорошо описывается законом Мотта с переменной длиной прыжка для систем с экспоненциальным распределением плотности локализованных состояний вблизи уровня Ферми. Образцы с $T_{\text{carb}} > 1000^\circ\text{C}$ относятся к сильно разупорядоченным металлическим системам с зонной проводимостью [21], за которую ответственна главным образом нанокристаллическая фаза. На основании этих данных сделан вывод, что при $T_{\text{carb}} \approx 1000^\circ\text{C}$ наблюдается фазовый переход типа изолятор-металл. О наличии такого перехода свидетельствует также и характер температурных зависимостей термоэдс [22] и теплопроводности [23] образцов биоуглерода бука, приготовленных при T_{carb} выше и ниже 1000°C .

Исследования упругих (модуля Юнга) и неупругих (логарифмического декремента δ) свойств высокопористых биоуглеродов проводились в основном для образцов, полученных карбонизацией при $T_{\text{carb}} = 1000^\circ\text{C}$. В [24–26] изучалось влияние амплитуды колебательной деформации на модуль Юнга и поглощение ультразвука в биоуглеродах, полученных на основе дерева белого эвкалипта, сосны и прессованной микродревесной фибры при $T_{\text{carb}} = 1000^\circ\text{C}$. Было показано, что значения модуля Юнга зависят от вида исходного дерева и находятся в пределах 5–15 ГПа. Обнаружено, что адсорбция-десорбция молекул внешней среды (воздуха) в значительной степени определяет величины действующего модуля упругости и декремента акустических колебаний. Однако в литературе практически отсутствует информация о влиянии температуры карбонизации на упругие и микропластические свойства биоморфных углеродов, полученных карбонизацией натурального дерева. В единственной работе [24] на примере биоуглеродов дерева сосны, полученных при $T_{\text{carb}} = 1000$ и 2400°C , было показано, что повышение температуры карбонизации приводит к заметному увеличению модуля Юнга и снижению напряжения микропластического деформирования этих биоматериалов, что объясняется увеличением размеров кристаллитов, формирующих структуру данных биоуглеродов.

Настоящая работа посвящена исследованию акустических характеристик (модуля Юнга E и декремента δ) пористого углерода, полученного на основе дерева бука

при различных температурах карбонизации в области $600\text{--}1600^\circ\text{C}$.

2. Образцы и экспериментальная методика

В качестве объектов исследований были выбраны образцы биоуглерода, полученного путем карбонизации дерева бука в специальных условиях при различных температурах карбонизации в области $600\text{--}1600^\circ\text{C}$. Пиролиз (карбонизация) производился в печи Thermolyne-59300 в потоке инертного газа (азот чистоты 99.999%). Для осуществления пиролиза исходные образцы сначала нагревались со скоростью $1^\circ\text{C}/\text{min}$ до 500°C , а затем со скоростью $5^\circ\text{C}/\text{min}$ до соответствующей максимальной температуры ($600, 850, 1000, 1150, 1300, 1400, 1500$ и 1600°C), после чего выдерживались при данной температуре в течение 30 min с последующим охлаждением со скоростью $5^\circ\text{C}/\text{min}$ до комнатной температуры. Далее образцы биоуглерода бука будем обозначать ВЕ-С- T_{carb} , т.е., например, ВЕ-С-800 — биоуглерод, полученный карбонизацией дерева бука при $T_{\text{carb}} = 800^\circ\text{C}$. Подробно метод получения биоуглеродов приведен в [27].

Плотность самих углеродных каркасов пористых биоуглеродных образцов (матриц) определялась с помощью гелиевого пикнометра. Исследование микроструктуры проводилось на сканирующем электронном микроскопе Hitachi S-3400.

Структура образцов исследовалась рентгеноструктурным методом. Дополнительно степень упорядоченности (разупорядоченности) структуры характеризовалась методом рамановской спектроскопии на спектрометре Jobin Yvon LabRam, соединенном с конфокальным микроскопом, на длине волны возбуждения 532 nm . Спектры регистрировались при сканировании области $1000\text{--}1800\text{ cm}^{-1}$, которая содержит большинство рамановских линий, характерных для углеродных материалов [28]. Время экспозиции для регистрации одного спектра составляло 3 с. Для каждого исследованного образца результаты усреднялись на базе 40 спектров, полученных в разных точках образца.

Образцы для акустических исследований представляли собой стержни длиной $\sim 20\text{ mm}$ с примерно квадратным поперечным сечением площадью $\sim 16\text{ mm}^2$. Изучались образцы, ориентированные вдоль ростовых волокон исходного дерева. Для измерений модуля Юнга E и декремента ультразвуковых колебаний δ использовался метод составного вибратора. В образцах возбуждались продольные резонансные колебания на частоте около 100 kHz . Диапазон амплитуд колебательной деформации ϵ был в пределах от 10^{-7} до $2 \cdot 10^{-4}$. Подробное описание метода можно найти в [29].

Исследования были выполнены в следующем порядке. Сначала измерялись амплитудные зависимости $E(\epsilon)$ и $\delta(\epsilon)$ на образце, хранившемся после изготовления в нормальных условиях, т.е. на воздухе при атмосферном

давлении и комнатной температуре. Затем акустическая система (исследуемый образец и кварцевый преобразователь) помещалась в вакуумную камеру. Далее измерения проводились при давлении $\sim 10^{-3}$ mm Hg. Измерялись амплитудные зависимости модуля Юнга E и декремента δ при комнатной температуре.

3. Экспериментальные данные и их обсуждение

3.1. Структурная характеристика образцов. Пористая структура биоуглеродных образцов дерева бука подобна для всех температур карбонизации и характеризуется наличием пор малого ($3-7 \mu\text{m}$) и большого ($22-38 \mu\text{m}$) диаметров, ориентированных вдоль направления роста дерева. Суммарный объем таких микроскопических пор у образцов составлял $65 \pm 5\%$ [30]. Типичная микроструктура биоуглерода дерева бука в сечении, перпендикулярном росту дерева (или канальным порам), показана в работе [31].

Проведенные рентгеноструктурные исследования подтвердили, что все исследуемые биоуглеродные матрицы представляют собой низкоразмерные графитоподобные структуры. Специальный рентгеноструктурный анализ подобных биоуглеродов, полученных на основе дерева бука с температурами карбонизации $T_{\text{carb}} = 800, 1000$ и 2400°C , был проведен в [18,23], где было предложено рассматривать биоморфные углероды в качестве композитов, состоящих из аморфной матрицы и наноразмерных кристаллитов. Было показано, что у образцов с $T_{\text{carb}} = 800$ и 1000°C нет преимущественной ориентации в пространственном распределении кристаллитов в аморфной матрице. Размеры трехмерных осколков типа графита составляют $\sim 12 \text{ \AA}$, а двумерных типа графена — $24-26 \text{ \AA}$; в образцах с $T_{\text{carb}} = 2400^\circ\text{C}$ они увеличиваются до ~ 25 и $\sim 60 \text{ \AA}$ соответственно, возрастает и степень кристалличности [18].

В работе дополнительно было проведено исследование методом рамановской спектроскопии степени упорядочения структуры исследуемых биоуглеродов в зависимости от T_{carb} . Для рамановских спектров карбонизированных углеродов характерными являются четыре линии. G -линия (1580 cm^{-1}) представляет колебательную моду идеального графита. Другие линии указывают на разупорядочение в решетке графита. Наиболее выраженная из них D_1 -линия (1350 cm^{-1}) представляет колебательную моду краев графеновых слоев, D_2 -линия (1620 cm^{-1}) соответствует колебаниям от поверхности графеновых слоев, D_3 -линия (1500 cm^{-1}) происходит от колебаний аморфной фазы [32].

На рис. 1 приведены типичные рамановские спектры для образцов с различными температурами карбонизации: $T_{\text{carb}} = 600, 1000$ и 1600°C . Для анализа G -линии использовались лоренцева форма и нелинейный метод наименьших квадратов. Видно, что высота обеих наиболее характерных линий (G и D_1) растет с увеличе-

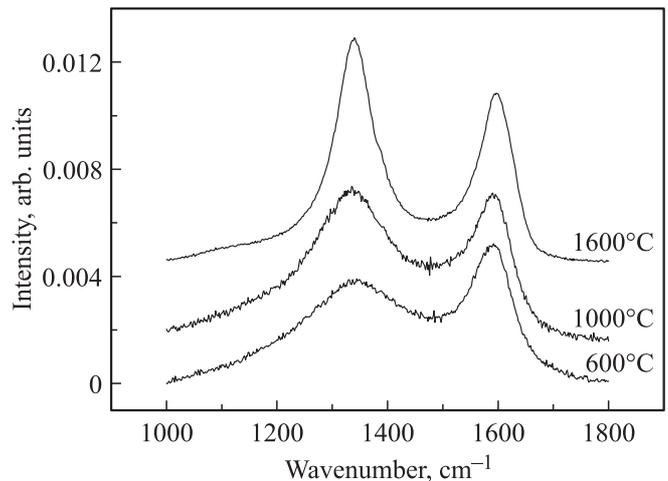


Рис. 1. Рамановские спектры для образцов биоуглерода дерева бука с различными температурами карбонизации.

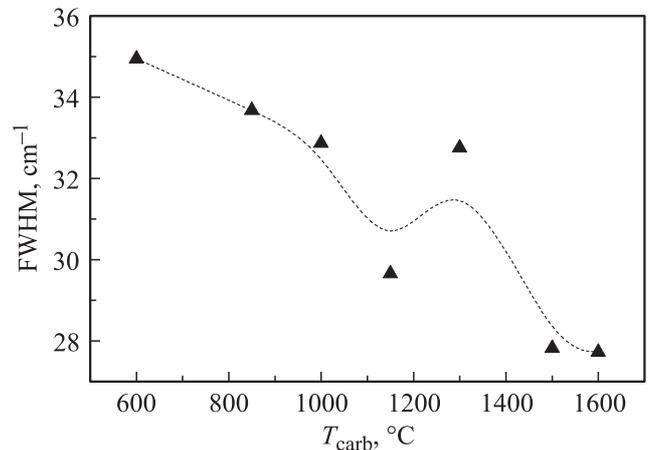


Рис. 2. Зависимости FWHM пика G рамановского спектра биоуглерода бука от температуры его карбонизации.

нием температуры карбонизации, что свидетельствует об увеличении доли как нанокристаллов графита, так и кристаллитов типа графена. Примечательно, что при повышении температуры карбонизации выше $900-1000^\circ\text{C}$ прирост доли кристаллитов типа графена выражен сильнее. На рис. 2 показана зависимость от T_{carb} полной ширины на половине максимума (FWHM) для наиболее характерной G -линии. Наблюдается выраженная тенденция уменьшения FWHM линии G при увеличении T_{carb} , что также указывает на повышение степени кристалличности.

Плотности всех исследованных пористых биоуглеродных образцов имели значения, близкие к 0.4 g/cm^3 . Плотности самих углеродных каркасов d_c , определенные с помощью гелиевого пикнометра, показаны в зависимости от T_{carb} на рис. 3. Видно, что с повышением T_{carb} до $1000-1100^\circ\text{C}$ значения d_c увеличиваются от 1.55 до $\sim 1.8 \text{ g/cm}^3$, а затем понижаются и достигают $\sim 1.25 \text{ g/cm}^3$ при $T_{\text{carb}} = 1600^\circ\text{C}$. Первоначальное

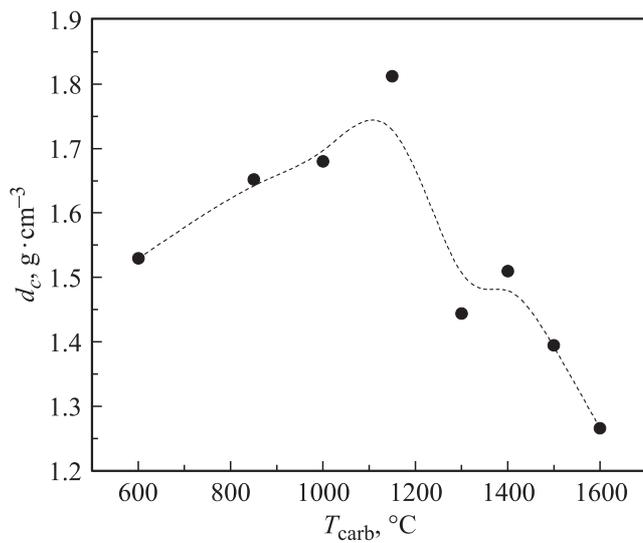


Рис. 3. Зависимость плотности углеродных каркасов биоуглеродных матриц дерева бука от температуры карбонизации.

увеличение d_c при повышении T_{carb} объясняется возрастанием доли кристаллической (более плотной) фазы в аморфной матрице углерода. Последующее уменьшение d_c с дальнейшим увеличением T_{carb} , скорее всего, свидетельствует о формировании нанопористости (закрытой для проникновения гелия). Уменьшение объемной плотности биоуглеродов на основе прессованной микродревесной фибры при увеличении T_{carb} от 900–1000 °C наблюдали в [19], где авторы предлагают квазиперколяционную модель формирования микроструктуры и нанопористости. Согласно этой модели, при достижении указанной температуры количество нанокристаллитов увеличивается до такой степени, что они приходят в соприкосновение, обеспечивая перколяцию и формирование нанопор в местах контактов. В [33] при проведении рентгеноструктурных исследований углеродов, полученных карбонизацией природных минеральных углей и древесного угля эвкалипта при подобных T_{carb} , авторы также приходят к предположению о существовании наноразмерных пор в данных материалах.

3.2. Упругие и неупругие свойства. На рис. 4 приведены зависимости $E(\epsilon)$ и $\delta(\epsilon)$ для образцов углеродной матрицы BE-C-1000, ориентированных вдоль волокон исходного дерева. В этих измерениях образцы впервые после приготовления подвергались воздействию высоких амплитуд. Из рисунка видно, что при первом увеличении амплитуды Юнга E заметно растет, а декремент δ плавно уменьшается. Изменения модуля в значительной степени оказываются необратимыми: после окончания измерений в области малых ϵ модуль E увеличивается по сравнению с первоначальным значением. Декремент же при этом необратимо уменьшается. При повторных измерениях зависимостей $E(\epsilon)$ и $\delta(\epsilon)$ кривые, полученные при увеличении и уменьшении амплитуды, практически

совпадают друг с другом и с первоначальной кривой, полученной при уменьшении ϵ (данные повторных измерений на рис. 4 не показаны).

На рис. 5 показаны зависимости $E(\epsilon)$ и $\delta(\epsilon)$ для BE-C-1000, полученные на образце в вакууме. Видно, что после предварительного воздействия высоких амплитуд и вакуума вид кривых $E(\epsilon)$ и $\delta(\epsilon)$ существенно изменяется. При увеличении амплитуды колебаний модуль E сначала падает, а затем возрастает и, не достигая первоначального значения, быстро уменьшается с дальнейшим увеличением амплитуды колебаний. Декремент δ при увеличении амплитуды колебаний также вначале падает, а далее, проходя через минимум, растет. Падение модуля E и рост декремента δ при воздействии высокой амплитуды колебаний характерны для материалов, обладающих заметной пластичностью. В исследуемом биоматериале наблюдается также небольшой амплитудный гистерезис как для $E(\epsilon)$, так и для $\delta(\epsilon)$, также проявляющийся в пластичных материалах [29]. При рассмотрении данных рис. 5 можно отметить более высокие значения модуля и более низкие значения декремента по сравнению с величинами, измеренными на воздухе (рис. 4), что является обычным для вакуумных измерений. Возрастание модуля в процессе откачки воздуха с

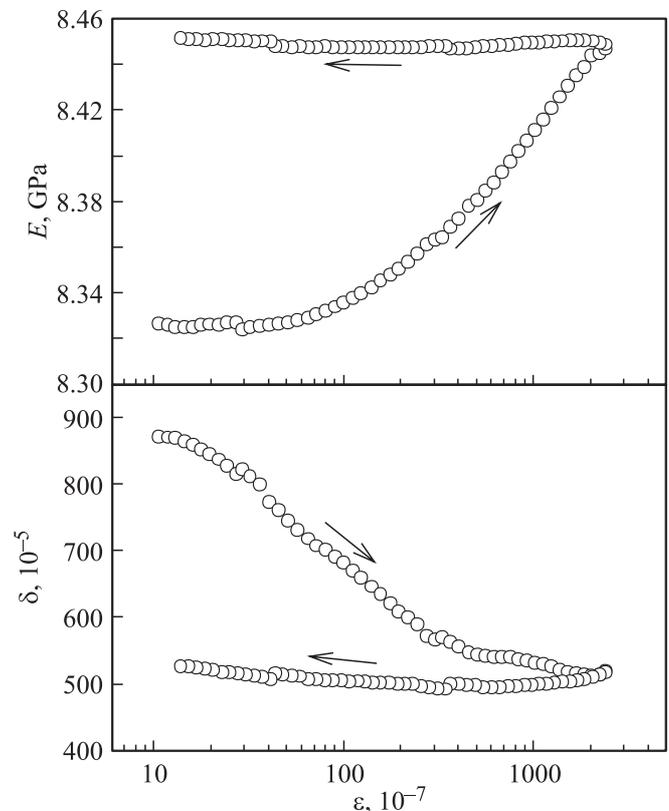


Рис. 4. Амплитудные зависимости модуля Юнга E и декремента δ для образцов BE-C, полученных при $T_{\text{carb}} = 1000^\circ\text{C}$. Измерения выполнены на воздухе при атмосферном давлении на свежеприготовленном образце. Стрелки указывают направление изменения ϵ . $T = 293\text{ K}$.

одновременным падением декремента свидетельствует о влиянии адсорбированных молекул воздуха на измеряемые акустические параметры [25,34].

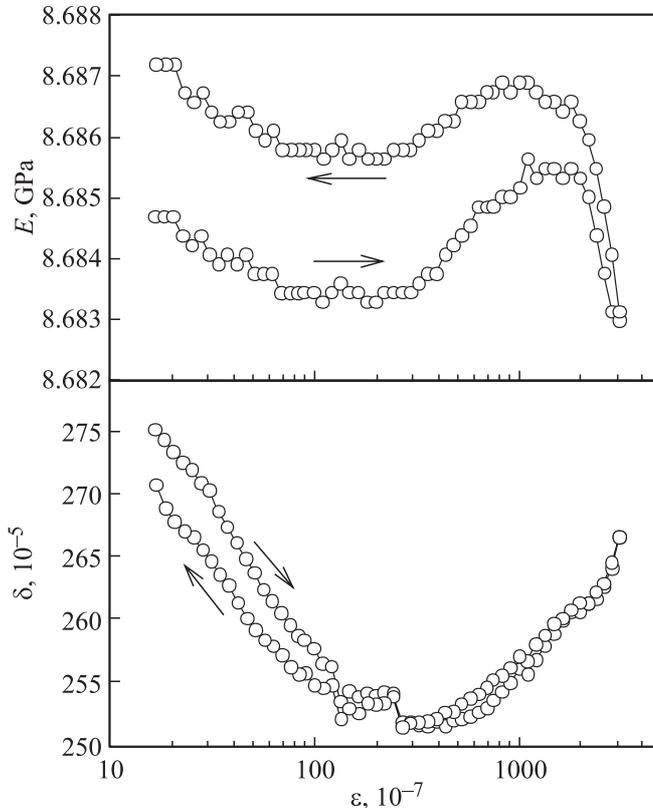


Рис. 5. Амплитудные зависимости модуля Юнга E и декремента δ для образцов BE-C, полученных при $T_{\text{carb}} = 1000^\circ\text{C}$. Измерения выполнены в вакууме на образцах, подвергавшихся воздействию высоких амплитуд при комнатной температуре. Стрелки указывают направление изменения ϵ . $T = 293\text{ K}$.

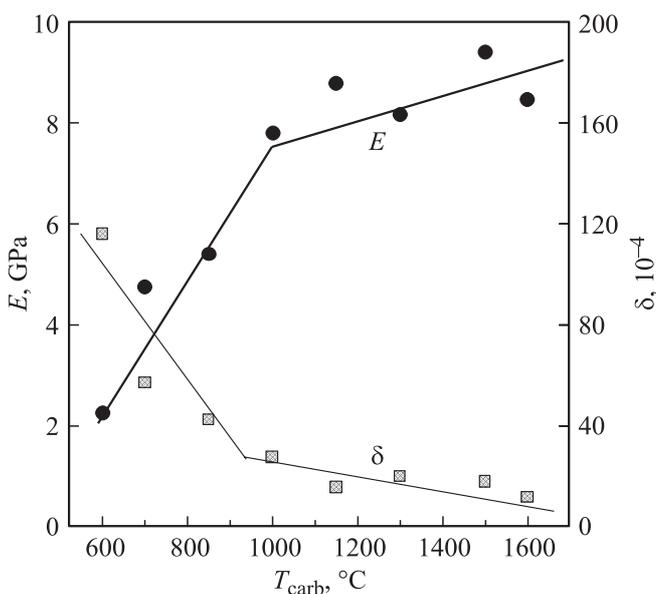


Рис. 6. Зависимости модуля Юнга E и декремента δ для образцов BE-C от температуры их карбонизации.

Плотность d , модуль Юнга E , амплитудно-независимый логарифмический декремент δ_i для пористых биоуглеродных образцов, полученных карбонизацией дерева эвкалипта, сосны, бука и прессованной микродревесной фибры (MDF) при $T_{\text{carb}} = 1000^\circ\text{C}$

Материал	$d, \text{g/cm}^3$	E, GPa	$\delta_i, 10^{-5}$	Литературная ссылка
EU-C	0.68	15.1	152	[25]
PI-C	0.40	7.85	251	[24]
BE-C	0.40	8.65	273	Наст. раб.
MDF-C	0.64	4.90	187	[26]

Качественно подобное поведение демонстрируют и другие биоуглеродные матрицы, полученные карбонизацией при $T_{\text{carb}} = 1000^\circ\text{C}$ натурального дерева эвкалипта (EU-C-1000) [25] и сосны (PI-C-1000) [24]; различие состоит главным образом в значениях модуля и декремента (см. таблицу). Отличие акустических свойств биоуглерода бука от биоуглерода эвкалипта заключается в низких значениях модуля Юнга и высоких значениях декремента (см. таблицу). Значения E и δ у BE-C-1000 ближе всего к таковым для PI-C-1000. Это, по-видимому, связано с более близкими величинами пористости у биоматриц бука (65%) и сосны (75%) и большим их отличием от пористости эвкалипта (37%).

Зависимости $E(\epsilon)$ и $\delta(\epsilon)$ были измерены для всех исследованных биоуглеродных образцов, полученных при различных температурах карбонизации, наиболее типичные из них приведены далее.

На рис. 6 показаны измеренные в вакууме после откачки воздуха зависимости модуля E и декремента δ от температуры карбонизации для биоуглерода бука. Видно, что полученные зависимости $E(T_{\text{carb}})$ и $\delta(T_{\text{carb}})$ можно разбить на две линейные области возрастания модуля Юнга и убывания декремента с увеличением температуры карбонизации: $\Delta E \sim A\Delta T_{\text{carb}}$ и $\Delta\delta \sim B\Delta T_{\text{carb}}$ с $A \approx 13.4 \text{ MPa/K}$ и $B \approx -2.2 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ для $T_{\text{carb}} < 1000^\circ\text{C}$ и $A \approx 2.5 \text{ MPa/K}$ и $B \approx -3.0 \cdot 10^{-7} \text{ K}^{-1}$ для $T_{\text{carb}} > 1000^\circ\text{C}$. Видно, что поведение модуля и декремента демонстрирует ярко выраженный переход в области температур $T_{\text{carb}} = 900\text{--}1000^\circ\text{C}$. При этом возрастание T_{carb} от 600 до 1000°C приводит к увеличению значения E и уменьшению δ приблизительно в 4 раза. В области $T_{\text{carb}} > 1000^\circ\text{C}$ скорости изменения этих величин заметно ниже. В этой же области температур $T_{\text{carb}} = 900\text{--}1000^\circ\text{C}$ наблюдается известный в литературе переход изолятор—сильно разупорядоченный металл [20,21], а также происходит изменение в поведении тепловых свойств [22,23]. Как отмечалось выше, переход в поведении электро- и теплопроводности является структурно-обусловленным и объясняется тем, что при $T_{\text{carb}} < 1000^\circ\text{C}$ ответственной за эти свойства является аморфная фаза (матрица), тогда как при $T_{\text{carb}} > 1000^\circ\text{C}$ — нанокристаллическая. Как следует из структурных исследований (см. выше), данная

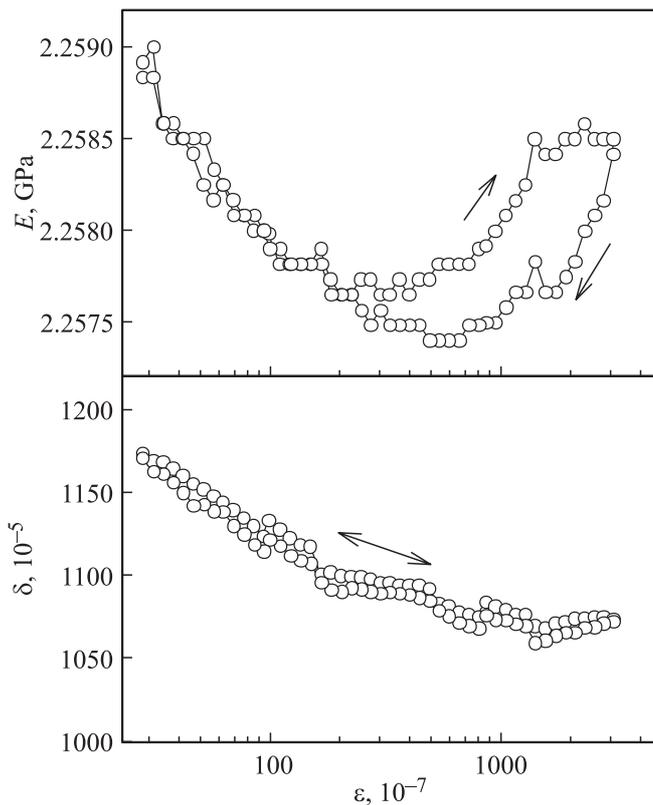


Рис. 7. Амплитудные зависимости модуля Юнга E и декремента δ для образцов ВЕ-С, полученных при $T_{\text{carb}} = 600^\circ\text{C}$. Измерения выполнены в вакууме на образцах, подвергавшихся воздействию высоких амплитуд при комнатной температуре. Стрелки указывают направление изменения ϵ . $T = 293\text{ K}$.

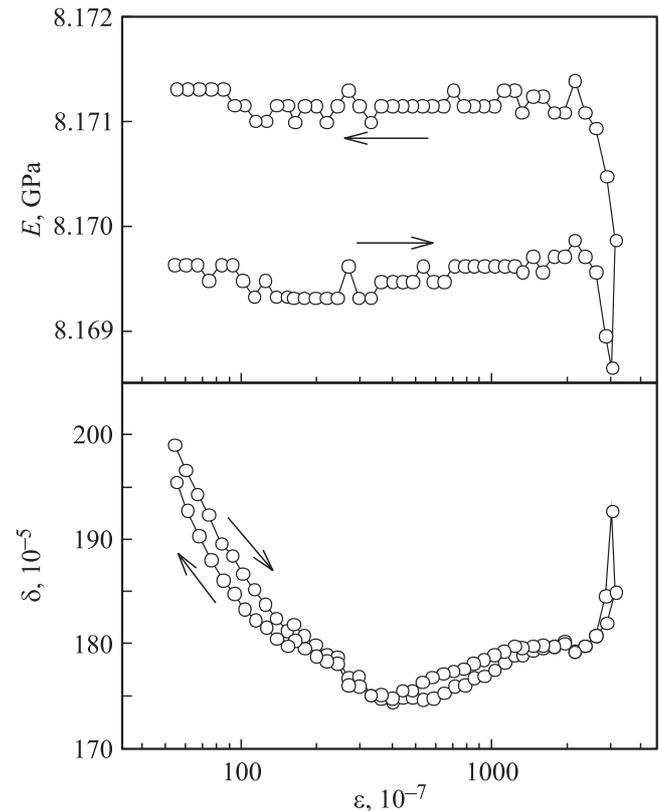


Рис. 8. Амплитудные зависимости модуля Юнга E и декремента δ для образцов ВЕ-С, полученных при $T_{\text{carb}} = 1300^\circ\text{C}$. Измерения выполнены в вакууме на образцах, подвергавшихся воздействию высоких амплитуд при комнатной температуре. Стрелки указывают направление изменения ϵ . $T = 293\text{ K}$.

область $T_{\text{carb}} = 900\text{--}1000^\circ\text{C}$ является переходной для характера зависимости плотности углеродных каркасов от T_{carb} . Данные рамановской спектроскопии также свидетельствуют о принципиальном изменении структурного фактора в данной температурной области.

Быстрое нарастание величины E (и уменьшение δ) связано, по-видимому, с быстрым увеличением при повышении температуры карбонизации объемной доли наноразмерных кристаллитов более жестких по сравнению с аморфной матрицей, о чем свидетельствуют данные рентгеноструктурного анализа [18,23] и рамановской спектроскопии. Этим же объясняется и достаточно резкое падение декремента, поскольку деформация (изменение длины и возможность поворота) химических связей представляется более легкой в аморфной фазе, чем в кристаллической. В области $T_{\text{carb}} > 1000^\circ\text{C}$ модуль и декремент определяются уже нанокристаллической фазой, занимающей основную долю биоморфного композита. В этой температурной области E и δ изменяются с увеличением T_{carb} значительно медленнее, поскольку, по-видимому, при достижении $T_{\text{carb}} \sim 1000^\circ\text{C}$ нанокристаллиты занимают основную долю в структуре биоморфного углерода, которая при дальнейшем росте T_{carb} увеличивается не так сильно. При анализе рент-

геноструктурным методом биоморфных углеродов, полученных карбонизацией прессованной микродревесной фибры при различных температурах, авторы [19] также приходят к выводу о формировании квазиперколяционной структуры из нанокристаллитов при достижении $T_{\text{carb}} \sim 1000^\circ\text{C}$.

Представляло интерес сравнить характер амплитудных зависимостей модуля E и декремента δ для образцов, полученных при низкой и высокой температурах карбонизации. На рис. 7 и 8 представлены зависимости $E(\epsilon)$ и $\delta(\epsilon)$ для $T_{\text{carb}} = 600$ и 1300°C соответственно. Зависимости $E(\epsilon)$ и $\delta(\epsilon)$ для ВЕ-С-1300 (как и для ВЕ-С-1500 и ВЕ-С-1600) по характеру близки к таковым для ВЕ-С-1000 с той лишь разницей, что при увеличении амплитуды колебаний значение модуля остается практически неизменным до достижения больших амплитуд ($\epsilon > 10^{-4}$) и только затем уменьшается. Для образцов биоуглерода, полученных при $T_{\text{carb}} = 600^\circ\text{C}$ (как и для ВЕ-С-700 и ВЕ-С-850), зависимости $E(\epsilon)$ подобны таковым для образцов ВЕ-С-1000 при увеличении амплитуды колебаний до $\epsilon \sim 10^{-4}$, однако и при дальнейшем росте ϵ в отличие от случая образцов с $T_{\text{carb}} \geq 1000^\circ\text{C}$ модуль продолжает расти. Что касается декремента, то зависимости $\delta(\epsilon)$ также качественно от-

личаются от таковых для биоуглеродов с $T_{\text{carb}} \geq 1000^\circ\text{C}$: для образцов с $T_{\text{carb}} < 1000^\circ\text{C}$ (рис. 7) декремент не растет даже при достижении максимальных амплитуд, используемых в работе. Это свидетельствует о пониженной микропластичности образцов с $T_{\text{carb}} < 1000^\circ\text{C}$. Следует отметить, что эффект пластичности (падение E и рост δ с увеличением ε) проявляется в биоуглеродах начиная с $T_{\text{carb}} \sim 1000^\circ\text{C}$, когда формируется квазиперколяционная структура из нанокмозитов [19], т.е. при переходе в область, где поведение упругих и неупругих свойств определяется уже нанокристаллической фазой. Естественно предположить, что скольжение дислокаций, обеспечивающее пластическое течение, легче осуществить в кристаллической структуре (даже если она сильно разупорядочена и представляет собой совокупность нанокристаллитов), чем в аморфной. В пользу этого свидетельствуют данные работы [24], в которой при исследовании упругих и неупругих свойств биоуглеродов сосны с $T_{\text{carb}} = 1000$ и 2400°C было показано, что при повышении T_{carb} размер кристаллитов увеличивается примерно в 2 раза, что приводит к понижению условного предела текучести, т.е. к облегчению процесса микропластической деформации.

4. Заключение

Таким образом, в работе были впервые получены зависимости модуля Юнга E и декремента δ биоуглерода, полученного на основе натурального дерева (бука), в зависимости от температуры его карбонизации T_{carb} . Показана сильная чувствительность E и δ к T_{carb} : при изменении T_{carb} от 600 до 1600°C значения E и δ изменяются примерно в 4 раза. Полученные зависимости $E(T_{\text{carb}})$ и $\delta(T_{\text{carb}})$ демонстрируют две различные линейные области возрастания модуля Юнга и уменьшения декремента с температурой карбонизации. Обнаруженный переход в поведении упругих и неупругих характеристик при температурах карбонизации, близких к 1000°C , обусловлен изменением микроструктуры образцов, а именно изменением соотношения долей аморфной матрицы и нанокристаллической фазы, что подтверждается данными рентгеноструктурного анализа и рамановской спектроскопии.

Список литературы

- [1] C.E. Byrne, D.C. Nagle. Carbon **35**, 267 (1997).
- [2] P. Greil, T. Lifka, A. Kaindl. J. Eur. Ceram. Soc. **18**, 1961 (1998).
- [3] C. Zollfrank, H. Siber. J. Eur. Ceram. Soc. **24**, 495 (2004).
- [4] A.R. de Arellano-Lopez, J. Martinez-Fernandez, P. Gonzalez, C. Dominguez, V. Fernandez-Quero, M. Singh. Int. J. Appl. Ceram. Technol. **1**, 1, 56 (2004).
- [5] F.M. Varela-Feria. Ph.D. Thesis. Universidad de Sevilla (2004).
- [6] A.K. Kercher, D.C. Nagle. Carbon **40**, 1321 (2002).
- [7] V.S. Kaul, K.T. Faber, R. Sepulveda, A.R. de Arellano-Lopez, J. Martinez-Fernandez. Mater. Sci. Eng. A **428**, 225 (2006).
- [8] В.В. Шпейзман, Н.Н. Песчанская, Т.С. Орлова, Б.И. Смирнов. ФТТ **51**, 2315 (2009).
- [9] T.E. Wilkes, J.Y. Pastor, J. Liorca, K.T. Faber. J. Mater. Res. **23**, 1732 (2008).
- [10] T.E. Wilkes, M.L. Young, R.E. Sepulveda, D.C. Dunand, K.T. Faber. Scripta Mater. **55**, 1083 (2006).
- [11] Б.К. Кардашев, Т.С. Орлова, Б.И. Смирнов, Т.Е. Wilkes, К.Т. Faber. ФТТ **50**, 1807 (2008).
- [12] P. Sebo, P. Stefanik. Int. J. Mater. Product. Technol. **18**, 141 (2003).
- [13] J. Kovacic, J. Bielek. Scripta Mater. **35**, 151 (1996).
- [14] Л.С. Парфеньева, Т.С. Орлова, Б.И. Смирнов, И.А. Смирнов, Н. Misiorek, A. Jezowski, K.T. Faber. ФТТ **52**, 1262 (2010).
- [15] Л.С. Парфеньева, Т.С. Орлова, Н.Ф. Картенко, Н.В. Шаренкова, Б.И. Смирнов, И.А. Смирнов, Н. Misiorek, A. Jezowski, J. Mucha, A.R. de Arellano-Lopez, J. Martinez-Fernandez, F.M. Varela-Feria. ФТТ **48**, 415 (2006).
- [16] Л.С. Парфеньева, Т.С. Орлова, Н.Ф. Картенко, Н.В. Шаренкова, Б.И. Смирнов, И.А. Смирнов, Н. Misiorek, A. Jezowski, T.E. Wilkes, K.T. Faber. ФТТ **50**, 2150 (2008).
- [17] Л.С. Парфеньева, Т.С. Орлова, Н.Ф. Картенко, Н.В. Шаренкова, Б.И. Смирнов, И.А. Смирнов, Н. Misiorek, A. Jezowski, J. Mucha, A.R. de Arellano-Lopez, J. Martinez-Fernandez. ФТТ **51**, 1909 (2009).
- [18] Л.С. Парфеньева, Т.С. Орлова, Н.Ф. Картенко, Н.В. Шаренкова, Б.И. Смирнов, И.А. Смирнов, Н. Misiorek, A. Jezowski, T.E. Wilkes, K.T. Faber. ФТТ **52**, 1045 (2010).
- [19] A.K. Kercher, D.C. Nagle. Carbon **41**, 15 (2003).
- [20] В.В. Попов, Т.С. Орлова, Е. Enrique Magarino, M.A. Bautista, J. Martinez-Fernandez. ФТТ **53**, 259 (2011).
- [21] В.В. Попов, Т.С. Орлова, J. Ramirez-Rico. ФТТ **51**, 2118 (2009).
- [22] И.А. Смирнов, Б.И. Смирнов, Т.С. Орлова, Cz. Sulkovski, Н. Misiorek, A. Jezowski, J. Mucha. ФТТ **53**, 2133 (2011).
- [23] Л.С. Парфеньева, Т.С. Орлова, Н.Ф. Картенко, Б.И. Смирнов, И.А. Смирнов, Н. Misiorek, A. Jezowski, J. Mucha, M.C. Vera. ФТТ **53**, 2278 (2011).
- [24] Б.К. Кардашев, Т.С. Орлова, Б.И. Смирнов, Т.Е. Wilkes, К.Т. Faber. ФТТ **51**, 2320 (2009).
- [25] Б.К. Кардашев, Ю.А. Буренков, Б.И. Смирнов, A.R. de Arellano-Lopez, J. Martinez-Fernandez, F.M. Varela-Feria. ФТТ **47**, 860 (2005).
- [26] Б.К. Кардашев, Т.С. Орлова, Б.И. Смирнов, A.R. de Arellano-Lopez, J. Martinez-Fernandez. ФТТ **52**, 1937 (2010).
- [27] M.A. Bautista, A.R. de Arellano-Lopez, J. Martinez-Fernandez, A. Bravo-Leon, J.M. Lopez-Cepero. Int. J. Refractory Met. Hard Mater. **27**, 431 (2009).
- [28] F. Tunistra, J.L. Koenig. J. Chem. Phys. **53**, 3, 1126 (1970).
- [29] С.П. Никаноров, Б.К. Кардашев. Упругость и дислокационная неупругость кристаллов. Наука, М. (1985). 254 с.
- [30] M.T. Johnson, K.T. Faber. J. Mater. Res. **26**, 18 (2011).
- [31] J. Martinez-Fernandez, A. Munoz, A.R. de Arellano-Lopez, F.M. Varela-Feria, A. Domínguez-Rodríguez, M. Singh. Acta Mater. **51**, 3259 (2003).
- [32] A. Sadezky, H. Muckenhuber, H. Grothe, R. Niessner, U. Pöschl. Carbon **43**, 1731 (2005).
- [33] J.G. Hernandez, I. Hernandez-Calderon, C.A. Luengo, R. Tsu. Carbon **20**, 201 (1982).
- [34] В.К. Кардашев, Б.И. Смирнов, A.R. de Arellano-Lopez, J. Martinez-Fernandez, F.M. Varela-Feria. Mater. Sci. Eng. A **442**, 444 (2006).