

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

© Б.К. Кардашев<sup>1</sup>, Т.С. Орлова<sup>1</sup>, Б.И. Смирнов<sup>1</sup>, А. Gutierrez<sup>2</sup>, J. Ramirez-Rico<sup>2</sup>

<sup>1</sup> Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе РАН, Санкт-Петербург, Россия

<sup>2</sup> 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  $\delta$ ) биоуглеродных матриц, изготовленных на основе дерева бука при различных температурах карбонизации  $T_{\text{carb}}$  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<sup>-1</sup> для  $T_{\text{carb}} < 1000^\circ\text{C}$  и  $A \approx 2.5$  МПа/К и  $B \approx -3.0 \cdot 10^{-7}$  К<sup>-1</sup> 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  $\rho$  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  $T_{\text{carb}}$  выше и ниже  $1000^\circ\text{C}$ .

Исследования упругих (модуля Юнга) и неупругих (логарифмического декремента  $\delta$ ) 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  $2400^\circ\text{C}$ , 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  $\delta$ ) 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  $500^\circ\text{C}$ , а затем со скоростью  $5^\circ\text{C}/\text{min}$  до соответствующей максимальной температуры ( $600, 850, 1000, 1150, 1300, 1400, 1500$  и  $1600^\circ\text{C}$ ), 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- $T_{\text{carb}}$ , 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  $532\text{ nm}$ . 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  $\delta$  использовался метод составного вибратора. В образцах возбуждались продольные резонансные колебания на частоте около  $100\text{ kHz}$ . Диапазон амплитуд колебательной деформации  $\epsilon$  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  $\delta$  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 ( $3\text{--}7\ \mu\text{m}$ ) и большого ( $22\text{--}38\ \mu\text{m}$ ) 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  $2400\ ^\circ\text{C}$ , 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  $1000\ ^\circ\text{C}$  нет преимущественной ориентации в пространственном распределении кристаллитов в аморфной матрице. Размеры трехмерных осколков типа графита составляют  $\sim 12\ \text{\AA}$ , а двумерных типа графена —  $24\text{--}26\ \text{\AA}$ ; в образцах с  $T_{\text{carb}} = 2400\ ^\circ\text{C}$  они увеличиваются до  $\sim 25$  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  $T_{\text{carb}}$ . Для рамановских спектров карбонизированных углеродов характерными являются четыре линии.  $G$ -линия ( $1580\ \text{cm}^{-1}$ ) представляет колебательную моду идеального графита. Другие линии указывают на разупорядочение в решетке графита. Наиболее выраженная из них  $D_1$ -линия ( $1350\ \text{cm}^{-1}$ ) представляет колебательную моду краев графеновых слоев,  $D_2$ -линия ( $1620\ \text{cm}^{-1}$ ) соответствует колебаниям от поверхности графеновых слоев,  $D_3$ -линия ( $1500\ \text{cm}^{-1}$ ) 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  $1600\ ^\circ\text{C}$ . 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-

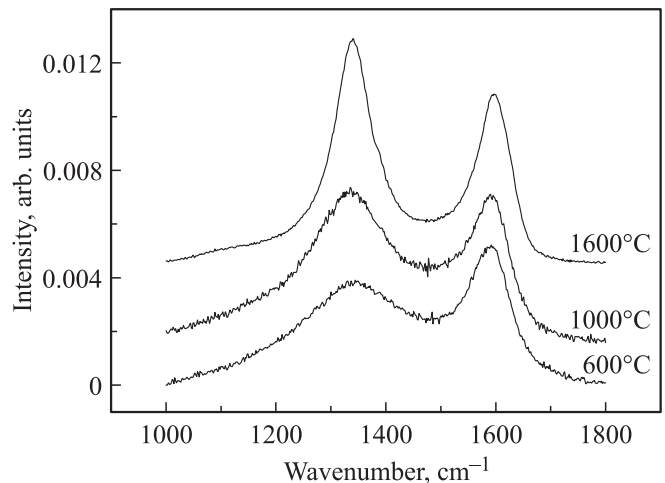


Рис. 1. Рамановские спектры для образцов биоуглерода дерева бука с различными температурами карбонизации.

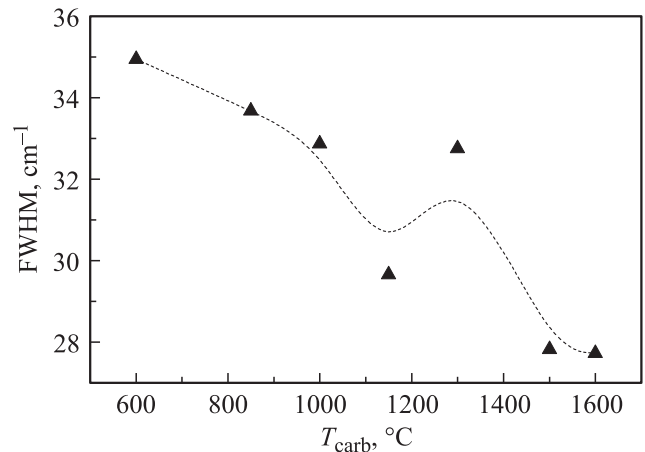
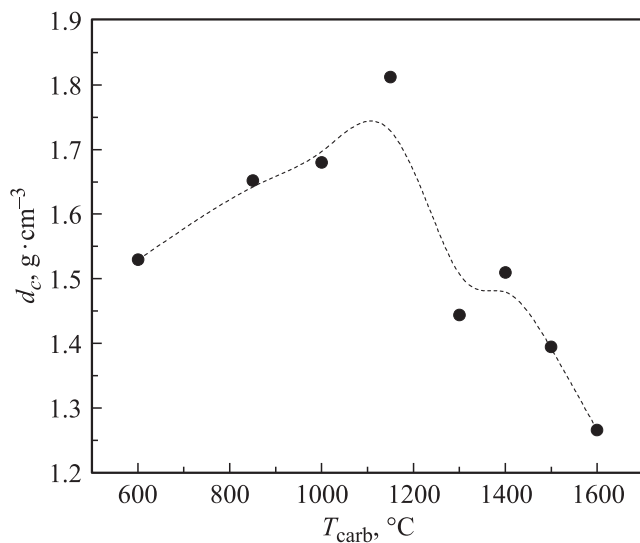


Рис. 2. Зависимости FWHM пика  $G$  рамановского спектра биоуглерода бука от температуры его карбонизации.

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

Плотности всех исследованных пористых биоуглеродных образцов имели значения, близкие к  $0.4\ \text{g/cm}^3$ . Плотности самих углеродных каркасов  $d_c$ , определенные с помощью гелиевого пикнометра, показаны в зависимости от  $T_{\text{carb}}$  на рис. 3. Видно, что с повышением  $T_{\text{carb}}$  до  $1000\text{--}1100\ ^\circ\text{C}$  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



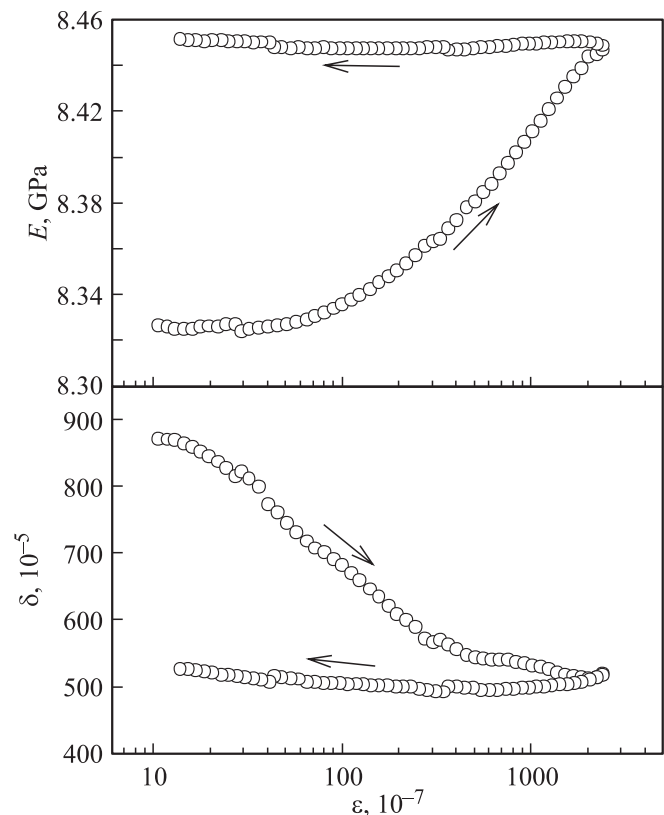
**Рис. 3.** Зависимость плотности углеродных каркасов биоуглеродных матриц дерева бука от температуры карбонизации.

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  $\delta$  плавно уменьшается. Изменения модуля в значительной степени оказываются необратимыми: после окончания измерений в области малых  $\epsilon$  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, практи-

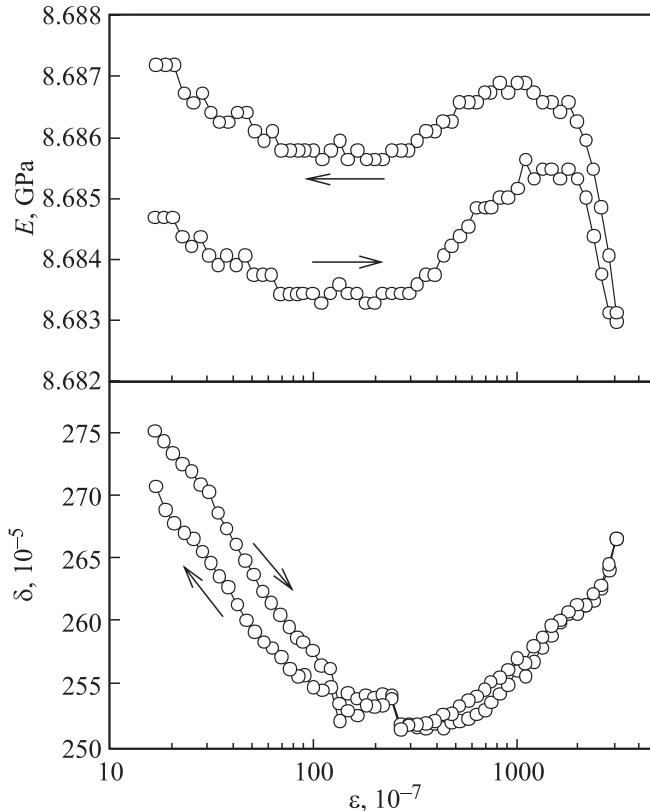
чески совпадают друг с другом и с первоначальной кривой, полученной при уменьшении  $\epsilon$  (данные повторных измерений на рис. 4 не показаны).

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  $\delta$  при увеличении амплитуды колебаний также вначале падает, а далее, проходя через минимум, растет. Падение модуля  $E$  и рост декремента  $\delta$  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

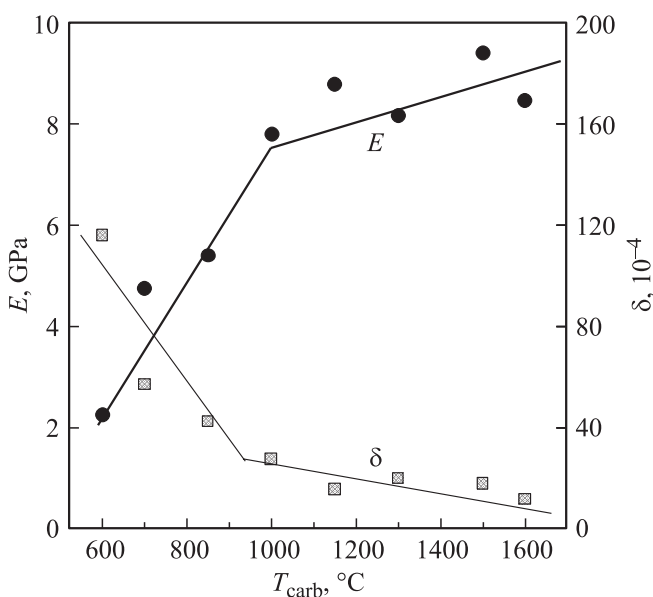


**Рис. 4.** Амплитудные зависимости модуля Юнга  $E$  и декремента  $\delta$  для образцов BE-C, полученных при  $T_{carb} = 1000^\circ C$ . Измерения выполнены на воздухе при атмосферном давлении на свежеприготовленном образце. Стрелки указывают направление изменения  $\epsilon$ .  $T = 293$  К.

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



**Рис. 5.** Амплитудные зависимости модуля Юнга  $E$  и декремента  $\delta$  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  $\epsilon$ .  $T = 293\text{ K}$ .



**Рис. 6.** Зависимости модуля Юнга  $E$  и декремента  $\delta$  для образцов BE-C от температуры их карбонизации.

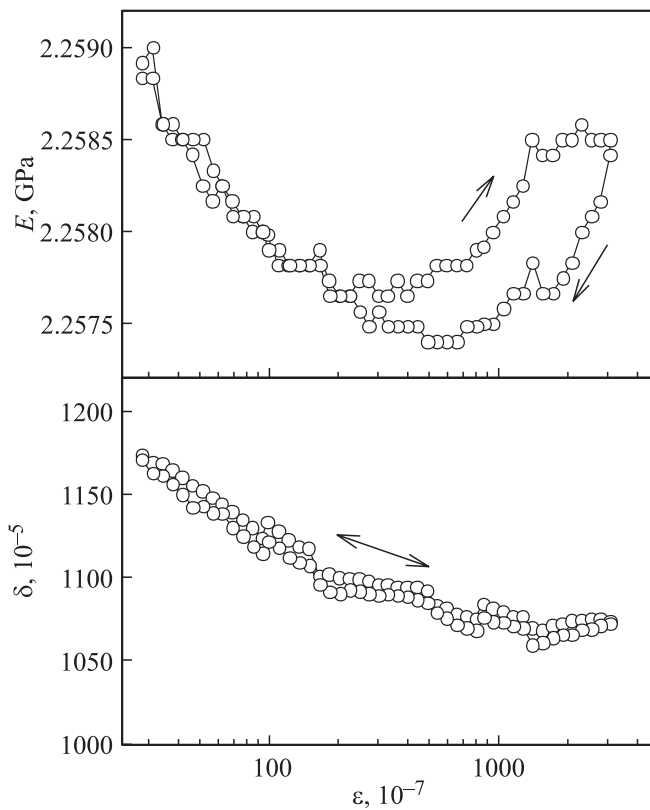
Плотность  $d$ , модуль Юнга  $E$ , амплитудно-независимый логарифмический декремент  $\delta_i$  для пористых биоуглеродных образцов, полученных карбонизацией дерева эвкалипта, сосны, бука и прессованной микродревесной фибры (MDF) при  $T_{\text{carb}} = 1000^\circ\text{C}$

Материал	$d, \text{g/cm}^3$	$E, \text{GPa}$	$\delta_i, 10^{-5}$	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]

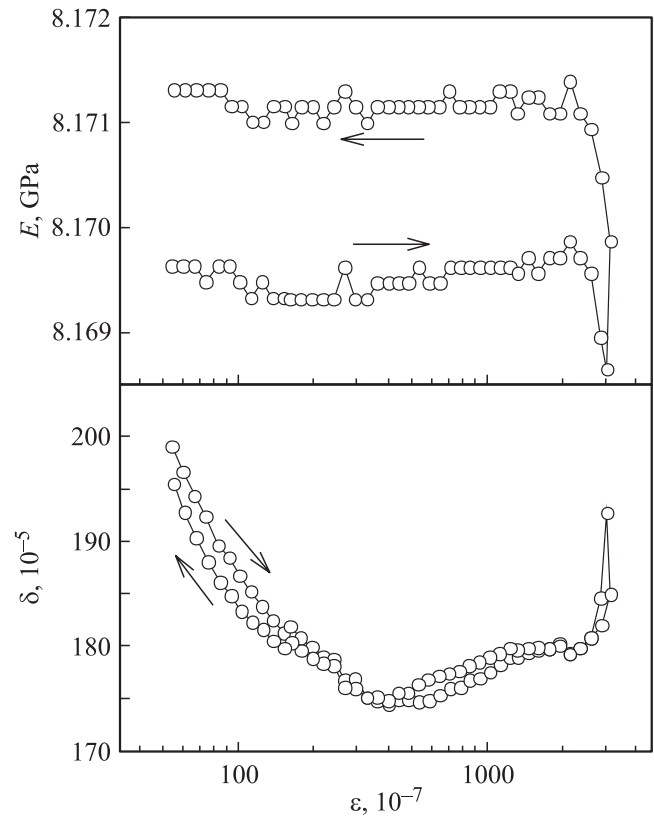
Качественно подобное поведение демонстрируют и другие биоуглеродные матрицы, полученные карбонизацией при  $T_{\text{carb}} = 1000^\circ\text{C}$  натурального дерева эвкалипта (EU-C-1000) [25] и сосны (PI-C-1000) [24]; различие состоит главным образом в значениях модуля и декремента (см. таблицу). Отличие акустических свойств биоуглерода бука от биоуглерода эвкалипта заключается в низких значениях модуля Юнга и высоких значениях декремента (см. таблицу). Значения  $E$  и  $\delta$  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  $\delta$  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  $T_{\text{carb}}$  от 600 до  $1000^\circ\text{C}$  приводит к увеличению значения  $E$  и уменьшению  $\delta$  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  $\delta$  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  $\epsilon$ .  $T = 293\text{ K}$ .



**Рис. 8.** Амплитудные зависимости модуля Юнга  $E$  и декремента  $\delta$  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  $\epsilon$ .  $T = 293\text{ K}$ .

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

Быстрое нарастание величины  $E$  (и уменьшение  $\delta$ ) 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  $\delta$  изменяются с увеличением  $T_{\text{carb}}$  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  $T_{\text{carb}}$  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  $\delta$  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  $1300^\circ\text{C}$  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  $\epsilon$  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 растёт 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  $\delta$  с увеличением  $\varepsilon$ ) 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  $2400^\circ\text{C}$  было показано, что при повышении  $T_{\text{carb}}$  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  $\delta$  биоуглерода, полученного на основе натурального дерева (бука), в зависимости от температуры его карбонизации  $T_{\text{carb}}$ . Показана сильная чувствительность  $E$  и  $\delta$  к  $T_{\text{carb}}$ : при изменении  $T_{\text{carb}}$  от  $600$  до  $1600^\circ\text{C}$  значения  $E$  и  $\delta$  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  $1000^\circ\text{C}$ , 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, E. 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).