

на правах рукописи



ПАК АЛЕКСАНДР ЯКОВЛЕВИЧ

**ПОЛУЧЕНИЕ УЛЬТРАДИСПЕРСНЫХ КРИСТАЛЛИЧЕСКИХ
МАТЕРИАЛОВ В СВЕРХЗВУКОВОЙ СТРУЕ УГЛЕРОДНОЙ
ЭЛЕКТРОРАЗРЯДНОЙ ПЛАЗМЫ**

05.14.12 – Техника высоких напряжений

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени
кандидата технических наук

Томск – 2014

Работа выполнена в Федеральном государственном автономном образовательном учреждении высшего образования «Национальный исследовательский Томский политехнический университет»

Научный руководитель: Сивков Александр Анатольевич

доктор технических наук, старший научный сотрудник

Официальные оппоненты: Павленко Анатолий Александрович, доктор физико-математических наук, доцент, Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт проблем химико-энергетических технологий СО РАН, заведующий лабораторией химии азотсодержащих соединений (г. Бийск).

Пинжин Юрий Павлович, кандидат физико-математических наук, Институт физики прочности и материаловедения СО РАН, ведущий научный сотрудник (г. Томск).

Ведущая организация: Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего профессионального образования «Национальный исследовательский ядерный университет «МИФИ», г. Москва

Защита состоится «26» декабря 2014 г. в 15.00 часов на заседании диссертационного совета Д 212.269.10 при ФГАОУ ВО «Национальный исследовательский Томский политехнический университет». Адрес: 634050, г. Томск, пр. Ленина 30.

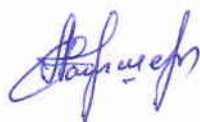
С диссертацией можно ознакомиться в научно-технической библиотеке ФГАОУ ВО «Национальный исследовательский Томский политехнический университет» и на сайте: <http://portal.tpu.ru/council/2800/worklist>

Автореферат разослан «6» ноября 2014 г.

Ученый секретарь

диссертационного совета

Д 212.269.10, д.т.н., с.н.с.



Кабышев А.В.

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность работы. Перспективы получения и применения ультрадисперсных материалов на основе углерода сегодня не вызывают сомнения. Большой интерес представляют наноалмазы, тубулярные наноструктуры, нановолокна, фуллерены и структуры на основе графена. Не ослабевает интерес и к традиционно используемым соединениям углерода с металлами и неметаллами: карбидам титана, вольфрама, бора, кремния и др., в силу высоких физико-механических характеристик, которые могут быть улучшены с переходом к субмикронной и нано-структуре. Особое внимание в последние годы уделяется соединениям углерода с азотом со стехиометрией C_3N_4 , которые до сих пор являются гипотетическими. Однако теоретические структурные модели нескольких полиморфных модификаций нитрида углерода существуют, занесены в базы структурных данных и используются при анализе продуктов, получаемых в экспериментальных попытках синтеза этого материала. Огромный интерес к C_3N_4 обусловлен теоретическими предсказаниями физико-механических характеристик, сравнимых с алмазом. Кроме того, в научной периодике появились сообщения о неординарных электрофизических и каталитических свойствах нитрида углерода с неоднозначной стехиометрией CN_x в отношении разложения воды под солнечным светом на водород и кислород. Поэтому разработка новых способов синтеза кристаллических фаз в системах с углеродом и азотом представляется крайне интересной и важной задачей. Согласно литературным данным, перспективным направлением осуществления синтеза в системе C-N может быть генерация плазмы, содержащей ионы углерода и азота при высоких давлениях, температурах и плотностях, в условиях быстрого охлаждения. Такие условия могут быть реализованы в сверхзвуковых импульсных струях углеродной электроразрядной плазмы. Одним из наиболее перспективных инструментов для генерации таких струй является сильноточный (порядка 10^5 А), импульсный (до 10^{-3} с) коаксиальный магнитоплазменный ускоритель (КМПУ) с графитовым ускорительным каналом.

Цель работы: Разработка научно-технических основ плазмодинамического метода получения ультрадисперсных кристаллических фаз в газоплазменной системе с углеродом и азотом с использованием сверхзвуковых струй углеродной электроразрядной плазмы, генерируемых коаксиальным магнитоплазменным ускорителем.

Идея работы: Создание сильноточного импульсного коаксиального магнитоплазменного ускорителя с графитовыми электродами и его использование для генерации сверхзвуковых струй углеродсодержащей электроразрядной плазмы.

Для достижения поставленной цели решались следующие задачи:

1. Анализ существующего состояния по проблеме синтеза кристаллических фаз в системе C-N.
2. Разработка и создание КМПУ с графитовыми ускорительным каналом и центральным электродом, обеспечивающего генерацию сверхзвуковых струй углеродной электроразрядной плазмы.
3. Исследование энергетических и динамических характеристик рабочего цикла одного КМПУ и синхронной работы двух встречно направленных ускорителей.
4. Исследование влияния основных конструктивных и энергетических параметров КМПУ на фазовый состав и кристаллическую структуру ультрадисперсного продукта плазмодинамического синтеза.

Научная новизна.

1. Разработан импульсный высоковольтный сильноточный коаксиальный магнитоплазменный ускоритель (КМПУ) с графитовым ускорительным каналом и

определены его параметры, обеспечивающие генерацию сверхзвуковых импульсных струй углеродсодержащей электроразрядной плазмы для получения ультрадисперсных кристаллических материалов в системах с углеродом.

2. Разработано устройство на основе двух встречно направленных КМПУ с графитовыми ускорительными каналами и способ получения ультрадисперсных материалов в системах с углеродом при встречном взаимодействии двух сверхзвуковых импульсных струй углеродсодержащей электроразрядной плазмы в газообразной среде.

3. Показана возможность получения ультрадисперсных карбидов вольфрама, многослойных нанотрубок и новой углеродной структуры, допированной азотом, в виде квазидвумерных мультислойных нанокристаллов при встречном взаимодействии двух сверхзвуковых струй вольфрам-углеродной и углеродной электроразрядной плазмы в газообразной среде.

Основные положения, выносимые на защиту.

1. Разработанный коаксиальный магнитоплазменный ускоритель с графитовым ускорительным каналом с диаметром до 10 мм обеспечивает генерацию сверхзвуковых ($2,1 \div 4,1$ км/с) импульсных струй углеродсодержащей электроразрядной плазмы при напряжении импульсного источника электропитания до 3,5 кВ токах разряда до 130 кА мощности разряда до 200 МВт, подводимой энергии до 30 кДж в газообразной атмосфере при нормальных условиях.

2. Устройство на основе двух встречно направленных КМПУ с графитовыми ускорительными каналами обеспечивает реализацию нового способа получения карбидов вольфрама, многослойных нанотрубок и новой углеродной кристаллической структуры, допированной азотом, в виде квазидвумерных мультислойных нанокристаллов с возможностью удаления избыточного углерода путем окисления в газообразной кислородсодержащей среде.

3. При встречном взаимодействии двух сверхзвуковых струй углеродной электроразрядной плазмы в среде газообразного азота при нормальных условиях происходит образование кристаллической фазы близкой к гипотетическому гексагональному нитриду углерода hC_3N_4 .

Практическая значимость работы.

1. Создан коаксиальный магнитоплазменный ускоритель с графитовыми электродами, обеспечивающий генерирование сверхзвуковых импульсных струй углеродной электроразрядной плазмы и проведение экспериментальных исследований по плазмодинамическому синтезу ультрадисперсных кристаллических материалов в газоплазменных системах с углеродом, углеродом и азотом, а также на основе вольфрама, бора, кремния, титана и др.

2. Создана система на основе двух ускорителей, позволяет осуществлять квазистационарный режим истечения при взаимодействии двух встречных сверхзвуковых струй углеродной электроразрядной плазмы для проведения экспериментальных исследований в областях физики высоких плотностей энергии и получения новых материалов в ультрадисперсном состоянии.

3. Получены образцы ультрадисперсных материалов на основе новой углеродной кристаллической фазы в виде квазидвумерных мультислойных кристаллов, в том числе допированных азотом, а также карбидов вольфрама, бора, кремния и титана.

Реализация работы. Результаты диссертационной работы реализованы в ходе выполнения работ в рамках ряда госбюджетных НИР и грантов: Аналитической ведомственной целевой программы «Развитие научного потенциала высшей школы (проект № 2.1.2/886), Российского фонда фундаментальных исследований (проекты № 09-08-01110-а, 11-08-00608-а), Госзадания ВУЗам (проект № 7.1659.2011), Федеральной

целевой программы «Научные и научно-педагогические кадры инновационной России» (проект № 14.132.21.1715).

Личный вклад автора. Планирование и постановка экспериментов, обработка экспериментальных данных, анализ и интерпретация результатов, проведение экспериментальных исследований получаемых образцов методом рентгеновской дифрактометрии на дифрактометре Shimadzu XRD 7000.

Апробация работы. Основные результаты диссертационной работы представлены на следующих конференциях и форумах: Международная научная конференция студентов, аспирантов и молодых учёных «Ломоносов» (Москва: 2010, 2011, 2012), Международная научная конференция студентов и молодых учёных «Современные техника и технологии» (Томск: 2009, 2011), Всероссийская научная конференция молодых ученых «Наука. Технологии. Инновации» (Новосибирск: 2008, 2009), Международная научно-практическая конференция «Нанотехнологии функциональных материалов» (Санкт-Петербург, 2010).

Публикации. По теме диссертационной работы было опубликовано 22 работы, в том числе 9 статей в журналах, рекомендованных ВАК, получено 2 патента на изобретение.

Структура и объем диссертации. Текст диссертационной работы изложен на 141 странице, в том числе 86 рисунках, 15 таблицах. Список цитируемой литературы 162 наименования. Основной текст разделен на четыре главы, введение и заключение.

СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во введении показана актуальность темы исследования, обозначены цель и задачи работы, приведены пункты научной новизны, положения, выносимые на защиту, показана практическая значимость, приведены данные о структуре диссертационной работы, а также о ее апробации и количестве опубликованных работ.

В первой главе приведены результаты анализа литературных данных по вопросу синтеза материалов на основе углерода и азота. Показана неоднозначность в вопросах получения нитрида углерода. Выведены наиболее перспективные тренды для получения материалов на основе углерода и азота, которые заключаются в генерации плазмы в условиях высоких давлений и температур в ограниченном объеме, содержащем углерод и азот.

Во второй главе описан метод плазмодинамического синтеза и получения ультрадисперсных кристаллических материалов на основе сильноточного импульсного коаксиального магнитоплазменного ускорителя (КМПУ). Приведены результаты экспериментальных исследований по разработке КМПУ с графитовым ускорительным каналом и вольфрамовым наконечником центрального электрода. Рассмотрен начальный этап работы ускорителя с использованием прекурсора (сажи) в качестве токопроводящей перемычки, обеспечивающей инициирование дугового разряда типа Z-пинч между центральным электродом и поверхностью ускорительного канала (УК). Проведена оценка динамических характеристик сверхзвуковых струй углеродной плазмы в условиях свободного истечения и встречного взаимодействия.

В традиционном исполнении КМПУ не дает возможности получения сверхзвуковых струй чисто углеродной электроразрядной плазмы в силу высокого электроэрозионного износа металлических поверхностей центрального электрода и УК. Предложено использовать плотный чистый графит для изготовления этих основных элементов классического Z-пинч-ускорителя. Рассмотрено и исследовано несколько вариантов. Оптимальный на сегодняшний день вариант представлен на рисунке 1.

Узел центрального электрода состоит из двух отдельных частей: хвостовика и наконечника. Металлический хвостовик выполнен в виде шпильки 1 со стеклопластиковыми проходным изолятором 2 и опорным 3. Наконечник центрального электрода представляет собой графитовый цилиндр 4 в стеклопластиковом корпусе 5 с

каналом для ввода контактного участка хвостовика с одной стороны, и каналом формирования плазменной структуры разряда со стороны УК. Ствол состоит из: графитового цилиндра 6 с УК длиной $l_{ук}=170$ мм и диаметром $d_{ук}=10$ мм, который плотно запрессован в прочную обойму 7 из нержавеющей стали и стеклопластикового вкладыша 11.

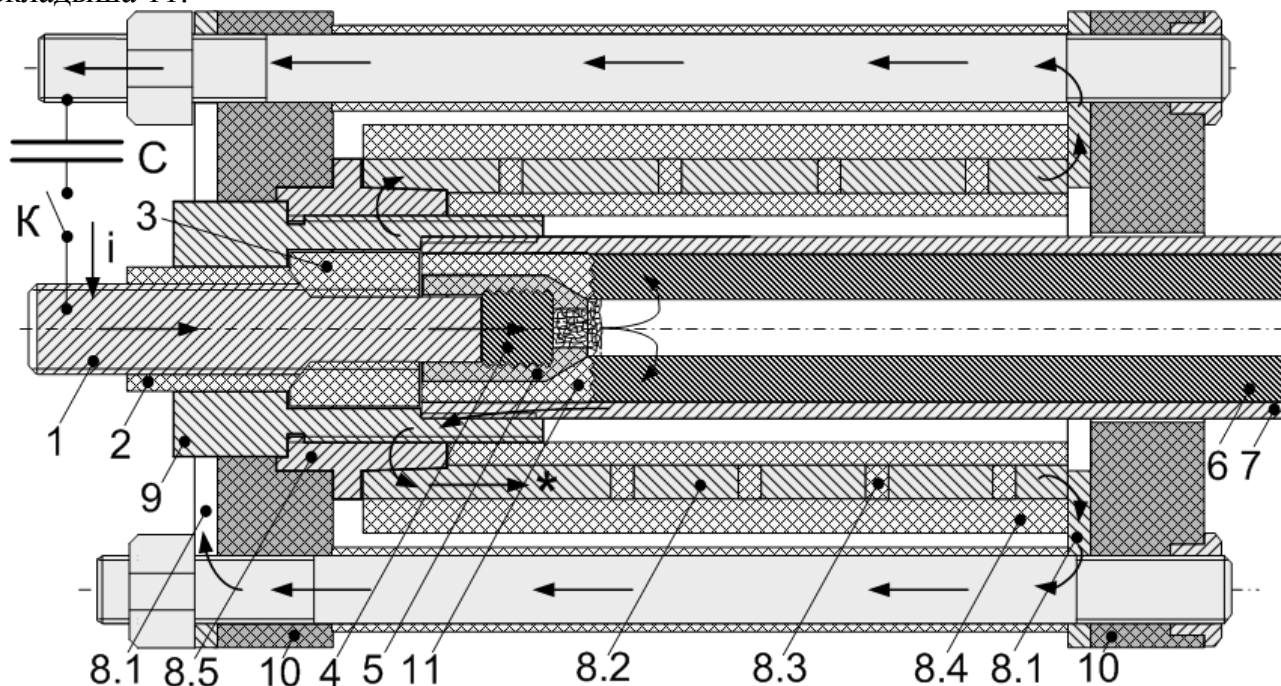
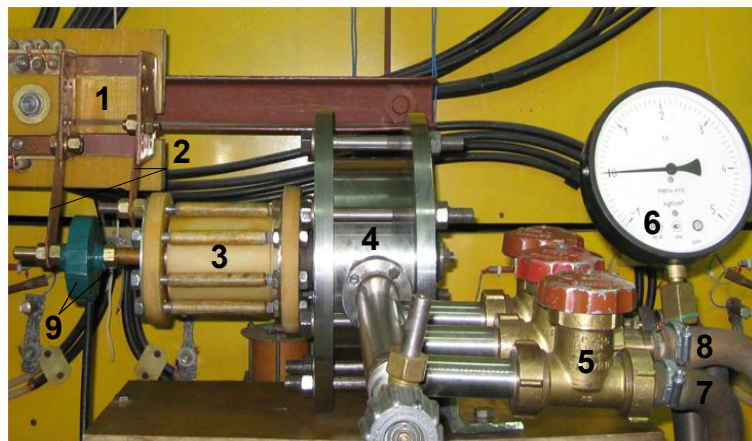


Рис. 1. Устройство КМПУ с графитовыми электродами

Плотная, герметичная сборка и надежное контактное соединение между наконечником и хвостовиком обеспечивается резьбовым соединением стального корпуса 9 с металлической обоймой. Внешняя резьба на стальном корпусе предназначена для установки Z-пинч-ускорителя по продольной оси индуктора (8.1-8.5) и сборки КМПУ в целом, как показано на рис.1. Предложенная конструкция обеспечивает минимальное экранирование УК, низкое продольное и поперечное омические сопротивления ствола, его высокую механическую прочность и сохранность графитовых элементов, герметичность и исключение прорыва плазмы. Все это в совокупности повышает эффективность преобразования подводимой электромагнитной энергии в кинетическую энергию ускоряемой массы по всем задействованным механизмам: электротермического, кондукционной и индукционной электродинамики. В качестве исходного прекурсора плазмодинамического синтеза использовался порошок аморфного углерода (сажа) массой около 1.0 г., который закладывался в канал формирования плазменной структуры (рис. 1). Одновременно он выполнял функцию токопроводящей перемычки между центральным электродом и поверхностью УК, обеспечивающей инициирование в нем дугового разряда типа Z-пинч.

Исследование возможностей и испытания созданного КМПУ в составе экспериментальной установки, показанной на рис. 2, проведены при импульсном электропитании от емкостного накопителя энергии (ЕНЭ) с последовательным повышением подводимой энергии за счет увеличения зарядного напряжения $U_{зар}$ от 2.0 кВ до 3,5 кВ и емкости батареи конденсаторов С от 4,8 мФ до 12,0 мФ при индуктивности разрядного контура, включая индуктор КМПУ, около 1,5 мкГн. В экспериментах осциллографировались ток $i(t)$ и напряжение на электродах $u(t)$ с помощью трансформатора Роговского и омического делителя напряжения. Строились кривые мощности разряда $p(t) = i(t) \cdot u(t)$ и подводимой к ускорителю энергии $w(t) = \int i(t) \cdot u(t) dt$.



1 – коллектор, 2 – шины питания КМПУ, 3 – КМПУ, 4 – реактор, 5 – система вентилей, 6 – манометр, 7 – порт вакуумного насоса, 8 – порт баллона с азотом, 9 – цепи регистрации тока и напряжения.

Рис. 2. Внешний вид установки с одним КМПУ

Процесс формирования ударно-волновой структуры сверхзвуковой струи электроразрядной плазмы на выходе из УК, ее истечения в свободное пространство, взаимодействия с твердой преградой или встречного взаимодействия двух плазменных струй регистрировался высокоскоростной фотосъемкой с помощью ВФУ-1.

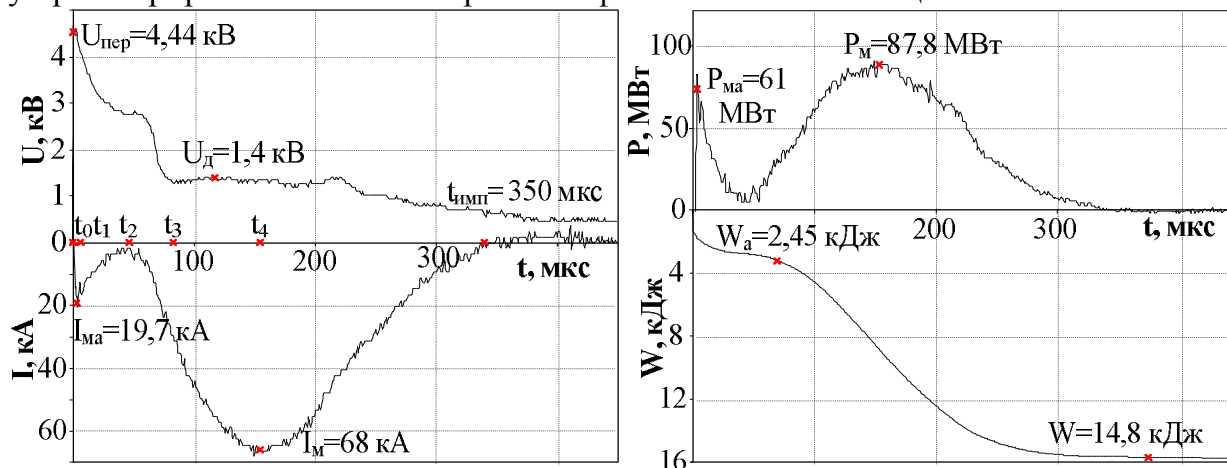


Рис 3. Типичные осциллограммы разрядного тока $i(t)$, напряжения на электродах $u(t)$, кривые мощности $p(t)$ и подводимой энергии $w(t)$

На рис. 3 приведены типичные осциллограммы и кривые энергетических характеристик работы КМПУ при $U_{зар} = 3,0 \text{ кВ}$ и $C = 4,8 \text{ мФ}$. Величина сопротивления углеродной перемычки составила около $2,0 \text{ Ом}$. Этим обусловлена характерная особенность процесса, выраженная наличием начального этапа аperiodического разряда на интервале от t_0 – замыкание цепи электропитания до t_3 – начала дуговой стадии разряда. На этом этапе происходит джоулев нагрев материала перемычки и переход его в плазменное состояние, сильное снижение сопротивления и напряжения на электродах, возникновение дуговой стадии периодического разряда с быстрым нарастанием тока, мощности и потребления энергии. С увеличением $U_{зар}$ происходит закономерное экспоненциальное сокращение длительности $t_0 - t_3$ (рис.4а) при естественном повышении всех энергетических характеристик. Момент t_3 принимается за начало ускорительного процесса. Разброс экспериментальных точек этой зависимости в основном обусловлен различием величин исходного сопротивления перемычки от $\sim 1,0 \text{ Ом}$ до $\sim 2,5 \text{ Ом}$. Подводимая на этом этапе энергия W_a расходуется на нагрев и перевод углеродного материала в плазменное состояние и практически линейно возрастает с ростом $U_{зар}$. Ее доля в полной подведенной энергии W_a/W снижается от $\sim 15\%$ до $\sim 7\%$, как это видно на рис. 4б.

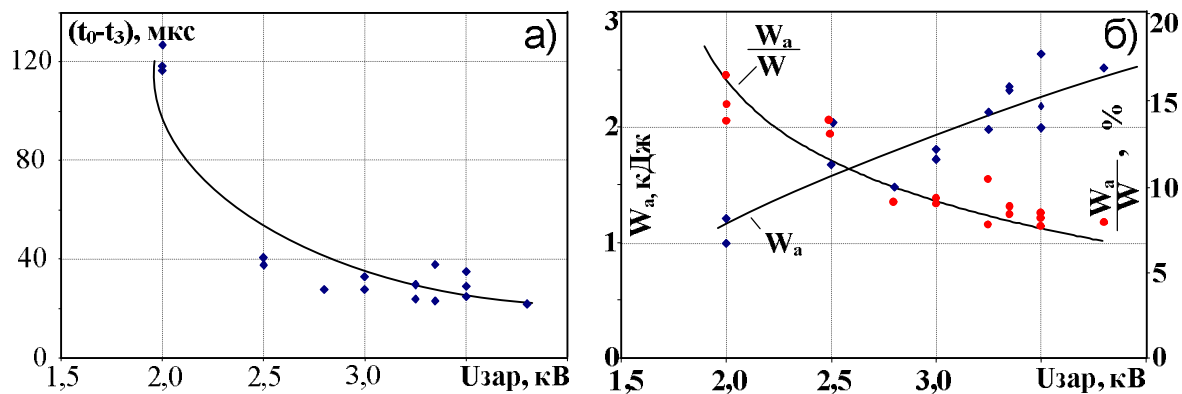


Рис. 4. Зависимости от величины $U_{зар}$: а) длительности преддуговой стадии разряда; б) величины энергии преддуговой стадии W_a и ее процентного отношения к полной подведенной энергии W_a/W

Минимум потерь энергии на начальном этапе работы КМПУ, достаточная устойчивость его элементов к термическим, электродинамическим и механическим воздействиям, а также электрическая прочность изоляции имеют место при использовании $U_{зар} = 3,0 \div 3,5$ кВ. При оптимальной емкости накопителя $C = 6,0$ мФ, накапливаемая энергия составляет $W_c = 27 \div 37$ кДж, разрядный ток достигает $I_M = 130 \div 140$ кА, а мощность $P_M = 180 \div 200$ МВт. При таких параметрах ресурс Z-пинч-ускорителя с графитовыми электродами достигает ~ 10 плазменных выстрелов, что вполне приемлемо для экспериментальной практики. В таких условиях ствол со стеклопластиковым усилением не выдерживает и одного выстрела. Кроме того, значительное уменьшение продольного сопротивления ствола позволяет увеличить скорость плазменной струи за счет активизации кондукционной электродинамики, как это заметно при анализе фотограмм на рис. 5.

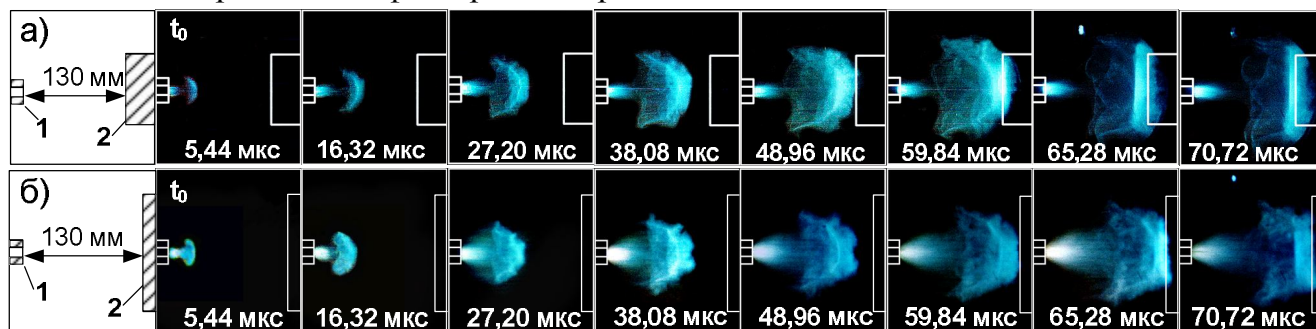


Рис. 5. Фотограммы истечения плазменной струи из двух вариантов конструкций стволов КМПУ: а) графитовый ствол со стеклопластиковым бандажом, б) ствол, укрепленный металлическим цилиндром

При реализации схемы со встречным взаимодействием плазменных струй необходимо обеспечение равенства длительностей начальных этапов $t_0 - t_3$ обоих КМПУ за счет равенства начальных сопротивлений углеродных перемычек. Их различие приводит к несинхронности выхода ударных волн из УК, несимметрии индуцированного скачка уплотнения и азимутального разлета продукта. Это видно из приведённой на рис. 6 фотограммы взаимодействия двух струй в эксперименте с сопротивлениями перемычек 1.2 Ом и 3.5 Ом. Если сопротивления составляют $1,3 \pm 0,3$ Ом, то картина взаимодействия становится практически симметричной (рис. 7.) с фотограммами взаимодействия струй при разных давлениях азотной атмосферы P_0 в реакторе: а) 0,5 атм., б) 1,0 атм. Их сравнение показывает закономерное увеличение скорости истечения в пространство с пониженным P_0 . При сближении головных ударных волн происходит их торможение и образование индуцированного скачка уплотнения, который примерно через 10 мкс начинает ярко светиться с ростом давления

и температуры. Он длительное время сохраняет неподвижное положение в центре промежутка между срезами стволов, увеличиваясь в диаметре. В дальнейшем из него происходит азимутальный разлет с гиперзвуковой скоростью.

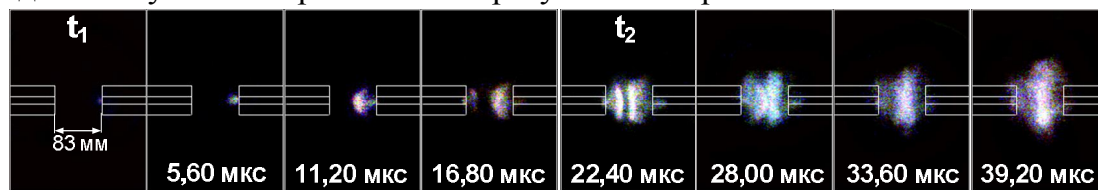


Рис. 6. Фотограмма формирования и взаимодействия встречных струй углеродной электроразрядной плазмы при значительной несинхронности срабатывания КМПУ

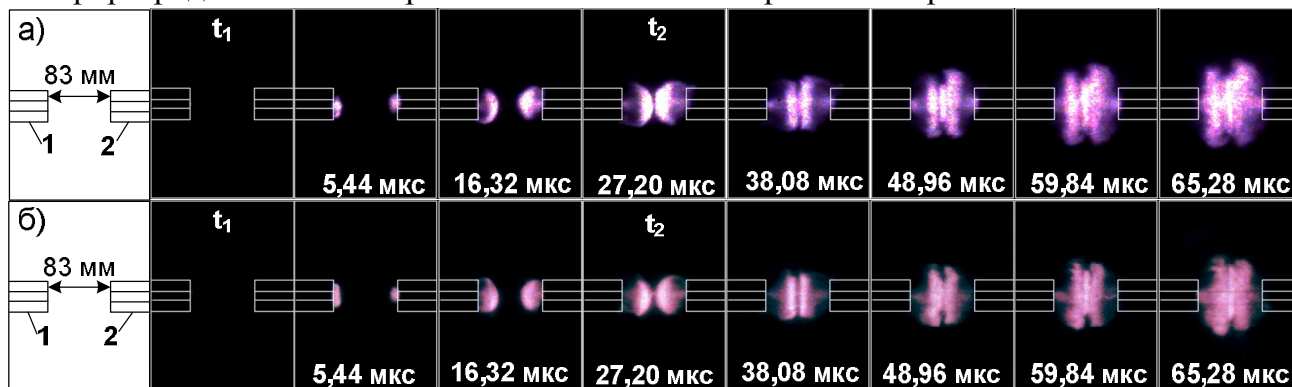


Рис. 7. Типичные фотограммы истечения из УК и взаимодействия двух встречных плазменных струй при: а) $P_0=0,5$ атм., б) $P_0=1,0$ атм.

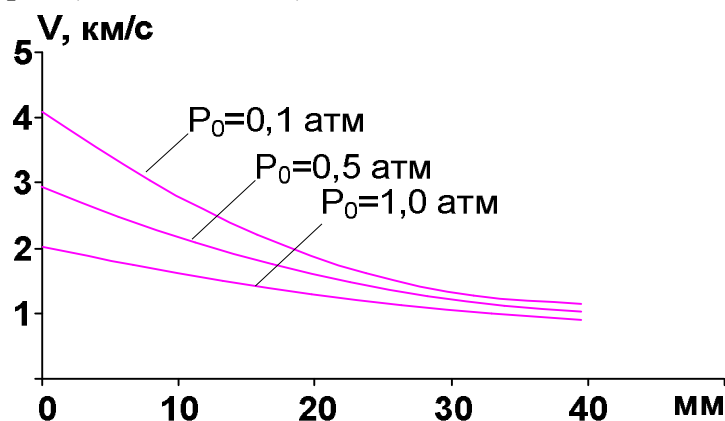


Рис. 8. Кривые затухания скорости головной ударной волны плазменных струй при различных давлениях газа в реакторе

На рис. 8 представлены кривые затухания скорости головных ударных волн сверхзвуковых плазменных струй по мере их удаления от срезов стволов до середины промежутка между ними. В соответствии с газодинамическими закономерностями с увеличением скорости на срезе ствола V_c степень затухания повышается. Полученные зависимости позволяют оценить скорости начала взаимодействия струй при разных условиях эксперимента и разных расстояниях между срезами стволов.

В третьей главе приведены результаты аналитических исследований продукта плазмодинамического синтеза, полученного с использованием КМПУ с графитовым ускорительным каналом и вольфрамовым центральным электродом. Показана возможность синтеза и получения нескольких кристаллических фаз на основе углерода: карбидов вольфрама; углеродных нанотрубок; других углеродных фаз. Установлено образование и существование новой углеродной структуры в виде квазидвумерных мультислойных нанокристаллов.

Эксперименты проведены по схеме встречного взаимодействия двух сверхзвуковых струй вольфрам-углеродной плазмы при следующих параметрах:

$C=12$ мФ; масса углеродного прекурсора в каждом КМПУ $m_c=0,5$ г; расстояние между срезами стволов $l_{cc}=33$ мм; давление внешней газообразной среды $P_0=1,0$ атм. В таблице 1 приведены усредненные данные (для одного ускорителя) серии экспериментов в азотной атмосфере с изменением энергетических параметров каждого КМПУ за счет изменения $U_{зар}$ от 2,9 кВ до 3,3 кВ. Их существенное повышение отразилось на массовом процентном соотношении образующихся кристаллических фаз в составе гетерофазного продукта. Это видно по соотношению интенсивностей когерентных рефлексов на типичных картинах рентгеновской дифракции (XRD-картинах) на рис. 9. В таблице 2 приведены фазовый состав продукта и численные результаты оценочного рентгено-структурного анализа, выполненного с использованием программы PowderCell 2.4. и базы структурных данных PDF4. Особенностью обеих дифрактограмм является характерно уширенная форма сильнейшего углеродного рефлекса в окрестности $2\theta \approx 26,2$ град., которая, как видно на вставках рис. 9, может быть обусловлена суперпозицией сильнейших рефлексов фаз многослойных углеродных нанотрубок MWCNT, графита gC и фазы, наиболее близко соответствующей структурной модели гексагонального (графитоподобного) нитрида углерода hC_3N_4 . На XRD-картинах выделяются и другие когерентные отражения этих кристаллических структур.

Таблица 1. Основные исходные данные серии экспериментов

№	$U_{зар}$, кВ	C, мФ	W_c , кДж	U_m , кВ	I_m , кА	P_m , МВт	W , кДж	W/V , кДж/см ³	m_p , г
1	2,9	12	50,46	1,02	141,0	140,0	31,5	1,8	0,45
2	3,3	12	65,34	1,20	180,0	205,0	42,5	2,4	0,58

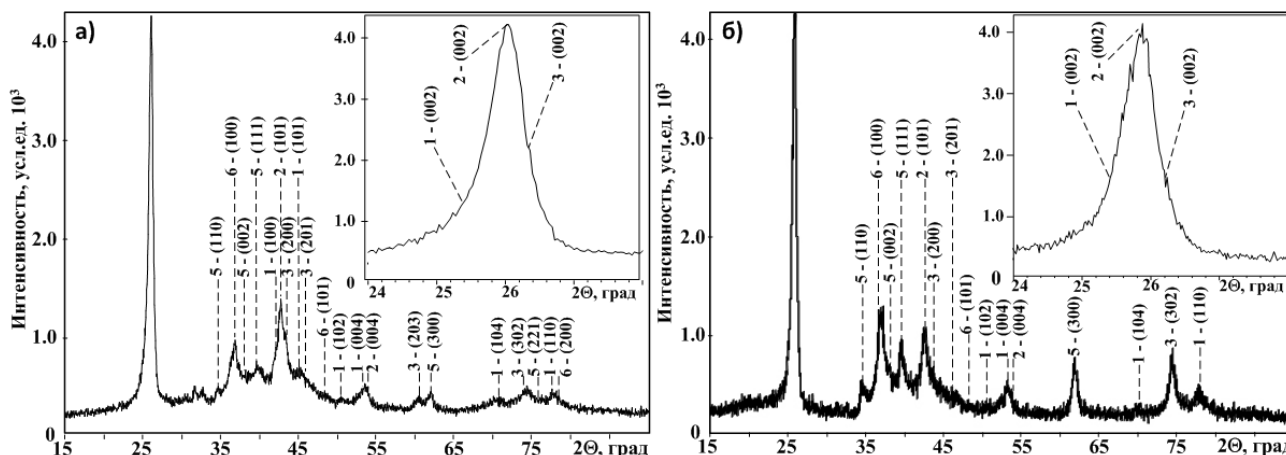


Рис. 9. XRD – картины продуктов, полученных при разных значениях выделившейся в системе энергии: а) $W_1 \approx 63$ кДж, б) $W_2 \approx 85$ кДж.

Повышение $U_{зар}$ и энергетических параметров процесса приводит к увеличению температуры и давления в плазме разряда и, как следствие, обеспечивает повышение содержания азот-углеродной фазы hC_3N_4 . Увеличивается и содержание фаз карбида вольфрама в результате роста электроэрозии вольфрамового центрального электрода ускорителя.

Образование тубулярных углеродных структур типа MWCNT и уменьшение их содержания с повышением энергетических параметров однозначно подтверждается сравнением данных просвечивающей электронной микроскопии (TEM) на рис. 10. На картинах электронной микродифракции на выделенных областях (SAED) эти изменения отражаются уменьшением ширины и общей интенсивности первого дебаевского кольца, соответствующего отражениям на плоскостях графитоподобных фаз gC (002), MWCNT (002) и hC_3N_4 (002). При этом выделяются симметрично расположенные группы

дискретных точечных рефлексов (рис 10), которые можно идентифицировать как отражения на плоскостях (002) hC_3N_4 .

Таблица 2. Результаты анализа XRD – картин продуктов синтеза в системе W-C-N

№ п/п	Кристаллическая фаза	W, кДж	Содерж., % (масс)	Параметр решетки, Å		ОКР, нм	$\Delta d/d \cdot 10^3$
				эксп. а/с	PDF а/с		
1	MWCNT	63	40,0	2,4461/6,9121	2,4770/6,8500	24,8	6,5
		85	12,1	2,4229/6,7937		12,3	6,0
2	Графит gC	63	47,6	2,5625/6,8406	2,4700/6,7900	24,80	6,2
		85	47,7	2,5226/6,6900		10,90	2,8
3	Нитрид углерода hC_3N_4	63	10,2	4,7877/6,8205	4,7420/6,7205	23,74	1,9
		85	34,0	4,6420/6,6379		41,10	6,5
4	Карбид вольфрама W_2C	63	1,4	5,1663/4,7772	5,1900/4,7240	9,55	7,3
		85	4,0	5,0900/4,7382		17,40	9,0
5	Карбид вольфрама $WC_{0,98}$	63	0,8	2,8300/3,0060	2,8370/2,9060	14,98	7,7
		85	2,3	2,7531/3,0060		41,80	1,5

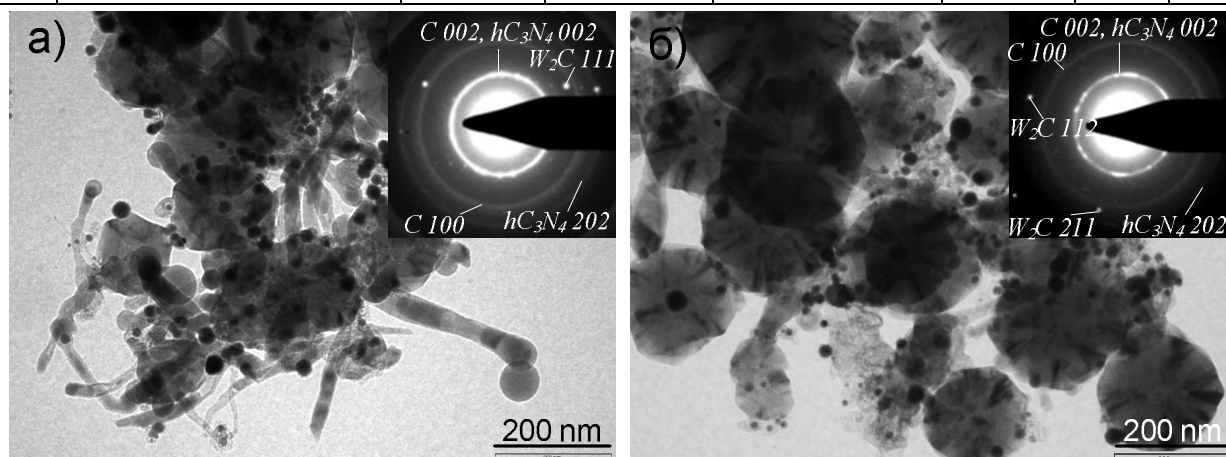


Рис. 10. Светлопольные TEM снимки и SAED материалов, полученных при различной энергии: а) $W_1 \approx 63$ кДж (поз. 1 таблицы 1), б) $W_2 \approx 85$ кДж (поз. 2 таблицы 1).

На микроснимках высокого разрешения (HRTEM-снимки) на рис. 11 наблюдается дальний порядок дефектной кристаллической структуры стенок MWCNT, состоящих из $\sim 8 \dots 18$ слоев с межслоевым расстоянием $\sim 4,1 \pm 0,5$ Å. Внутри трубок находятся высокоплотные нанокристаллиты с межплоскостным расстоянием $\sim 2,1 \pm 0,01$ Å, что соответствует карбиду вольфрама W_2C (R-312/m) в направлении [102] ($2,0909$ Å). Эти факты подтверждаются картиной электронной нанодифракции и соответствуют известным представлениям о каталитических свойствах карбида вольфрама как центров кристаллизации и роста тубулярных углеродных наноструктур.

Темные наночастицы на TEM-снимках рис. 10 идентифицируются как нанокристаллиты карбида вольфрама, дающие отражения на приведенных SAED. Об этом однозначно свидетельствуют HRTEM-снимки на рис. 12 отдельного нанокристаллита, в теле которого хорошо различим дальний порядок с $d \approx 2,55 \pm 0,05$ Å, практически совпадающим с $d_{100} = 2,5488$ Å в направлении [100] W_2C . Такого типа многочисленные кристаллиты имеют мультислойную кристаллическую оболочку с межслоевым расстоянием $3,69 \pm 0,02$ Å, скорее всего из графеновых слоев.

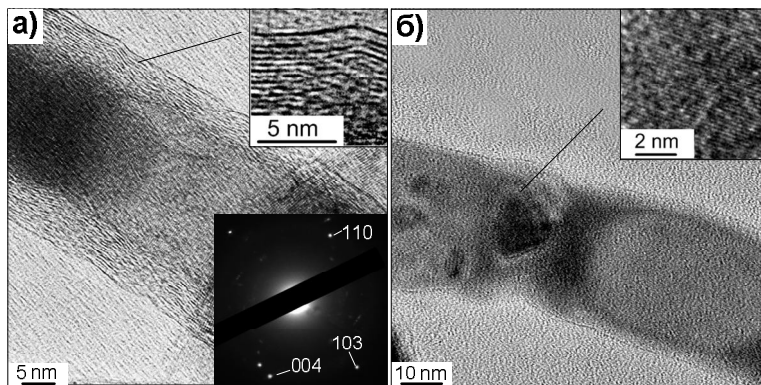


Рис. 11. HRTEM-снимки и SAED фазы MWCNT

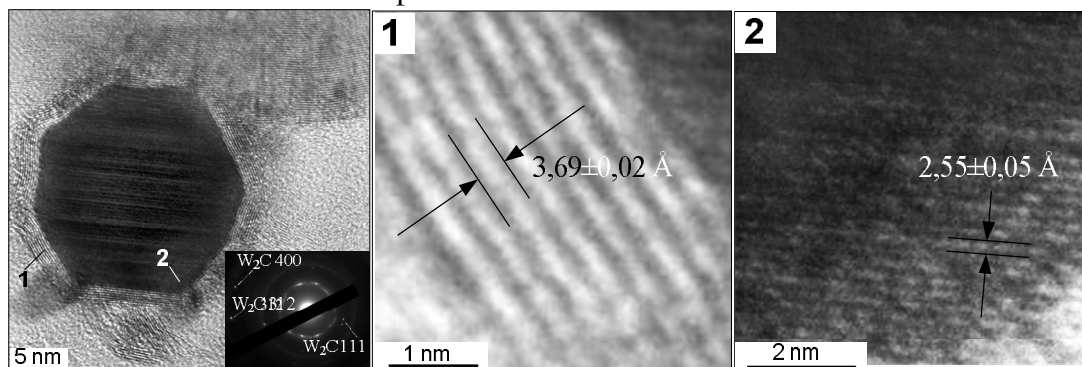


Рис. 12. HRTEM-снимки и SAED фазы W_2C

Достаточно убедительно и наглядно образование углерод-азотных структур демонстрируют результаты сканирующей просвечивающей микроскопии (STEM), представленные на рис. 13. в виде карт распределения основных элементов в скоплении частиц. Согласно данным энергодисперсионного анализа (EDS) содержание углерода и азота составляет соответственно около $\sim 90\%$ at.% и 10% at.%. Азот присутствует в материале доминирующего в продукте ранее нам не известного морфологического типа квазидвумерных мультислойных углерод-азотных ($2D\text{-MLS } gCN_x$) кристаллических частиц, детально представленных на HRTEM-снимках рис. 14.

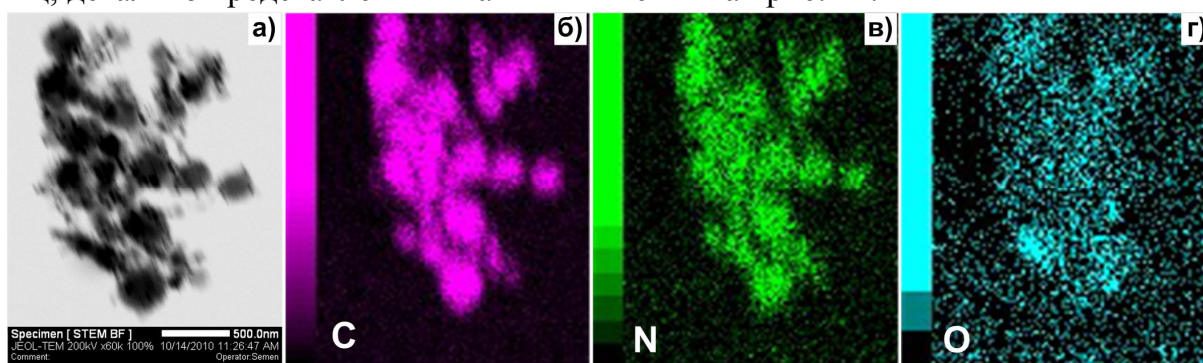


Рис. 13. Результаты EDS анализа: (а) - STEM-снимок скопления объектов в составе продукта, (б, в, г) - карты распределения основных химических элементов

Уникальность их строения выражена чередованием треугольных секторов с различной степенью упорядоченности кристаллической структуры. Картина электронной нанодифракции на отдельной частице дает основание говорить о двойниковой структуре, с восьмикратной симметрией, судя по симметрии расположения групп когерентных отражений. Эти отражения соответствуют радиальным контурам на ТЕМ-снимках, которые дают изгибы-складки атомных слоев на секторах с наиболее упорядоченной структурой, судя по HRTEM-снимкам с прямым разрешением на рис. 14. Измеренное по ним межплоскостное расстояние $3,60 \pm 0,05 \text{ \AA}$ не соответствует ни одной и известных углеродных структур, но близко к $d_{101} = 3.5042 \text{ \AA}$ гипотетической фазы гексагонального нитрида углерода в направлении $[101]$.

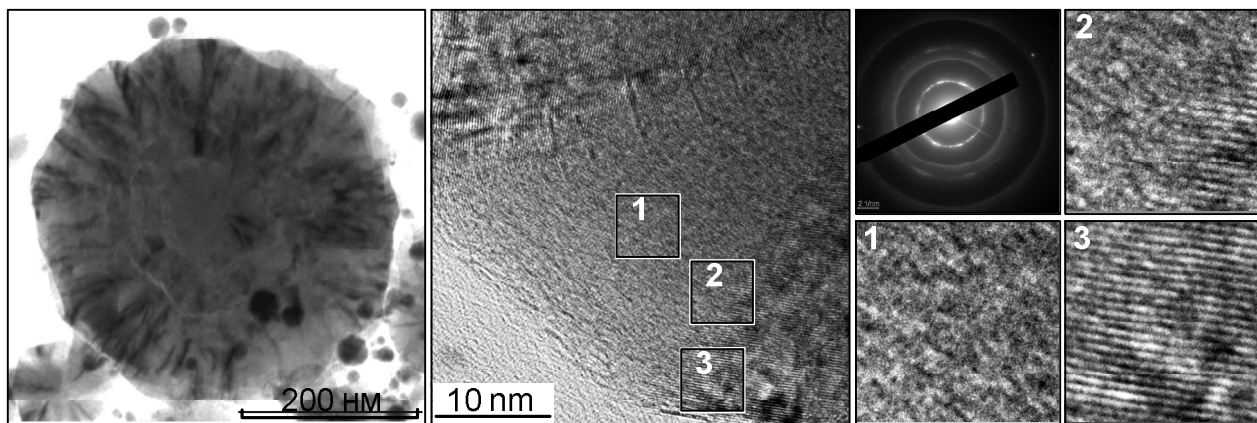


Рис. 14. HRTEM-снимки графитоподобных gCN_x структур в составе продукта

Упомянутые изгибы-складки, возникающие, возможно, в результате внедрения в структуру атомов азота, и появляющиеся на них контуры экстинкции придают частицам сходство с «ананасными дольками». Результаты структурно-фазового анализа дают основания предположить, что углеродный нанодисперсный материал, состоящий в основном из этих частиц, включает в себя две кристаллические фазы: графит gC и допированную азотом графитоподобную структуру gCN_x близкую к гексагональному нитриду углерода hC_3N_4 .

Возможность удаления из продукта чисто углеродных фаз показана термографическими исследованиями (рис. 15). По кривым ДСК, ТГ и ДТГ видно протекание экзотермических процессов окисления с поглощением атмосферного O_2 , выделением CO_2 и интенсивной потерей массы навески в температурном диапазоне от $\sim 480^\circ C$ до $\sim 790^\circ C$. Остаток массы соответствует оценке суммарного содержания нитрида углерода и вольфрам содержащих фаз (табл. 2). На SEM-снимке отожженного продукта (рис. 16) видно образование микронных кристаллитов высокоплотного материала с близкой к кубической формой и стержнеобразных нанокристаллитов.

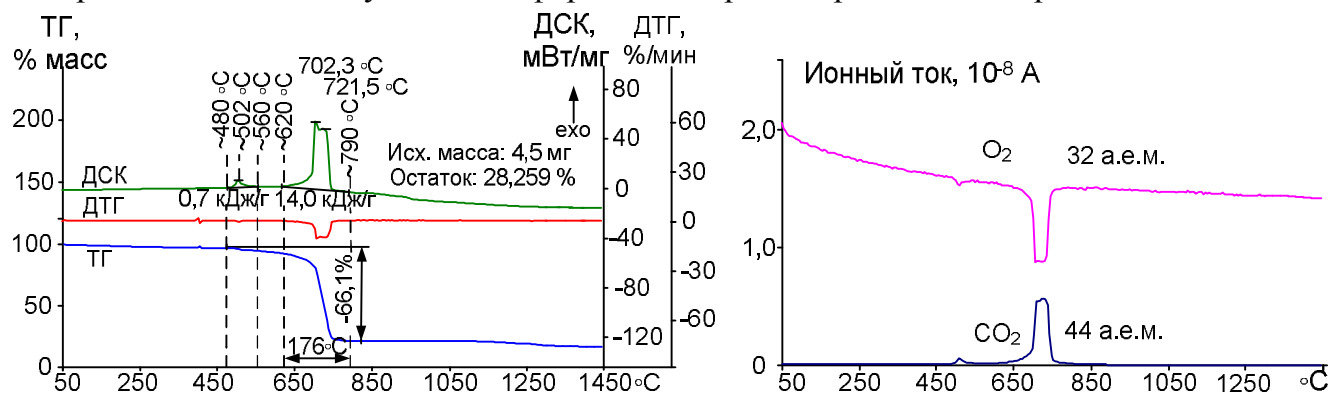


Рис. 15. Результаты термического анализа

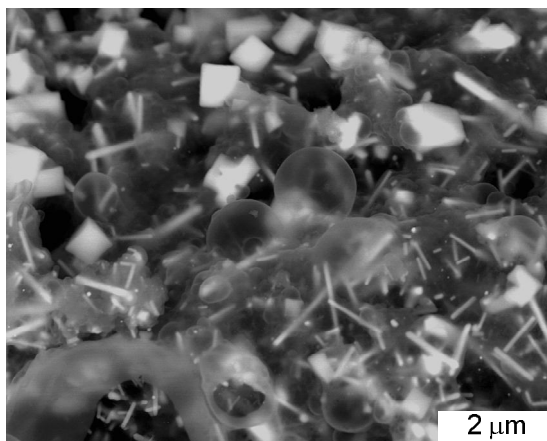


Рис. 16. SEM – снимок продукта после термической обработки

Согласно данным STEM (рис.17), и TEM (рис.18) первые являются кристаллитами карбида вольфрама W_2C . Достаточно многочисленные стержнеобразные объекты прямоугольного сечения и заостренные с одного конца скорее всего представляют углерод-азотную кристаллическую фазу. Это следует из результатов микроанализа и карт распределения основных элементов (рис. 17), электронной нанодифракции (рис. 18) и прямого измерения межплоскостного расстояния по HRTEM-снимку на рис. 18. Оно составило $2,79 \pm 0,08 \text{ \AA}$ и близко к $d_{102} = 2,6006 \text{ \AA}$ структурной модели hC_3N_4 . Это предположение подтверждается результатами китайских ученых (Long-Wei Yin et. al. Adv. mater, - 2003- vol.15. №21. P.1840-1844; Y.P. Zhang et. al. Material Science and Engineering, B, №78, -2000, p. 11-15; Xianjiao Bai et al. Materials Science and Engineering B, №175в – 2010, p.95-99) и нашими исследованиями методом ИК-Фурье спектроскопии, показавшими наличие C-N, C=N C≡N связей в материале.

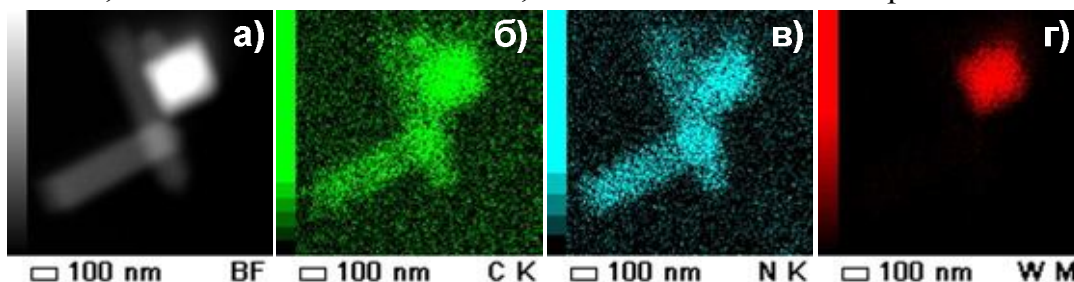


Рис.17. Результаты энергодисперсионного анализа: (а) - STEM-снимок скопления объектов в составе продукта; б), в), г) - карты распределения основных химических элементов

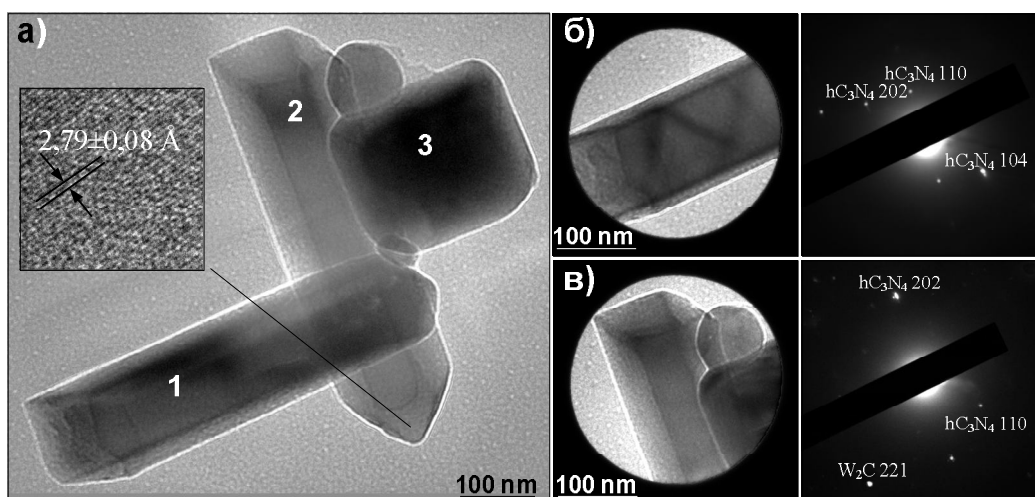


Рис.18. HRTEM-снимки в режиме прямого разрешения заостренного кристалла

На основании полученных результатов предложен способ снижения содержания чисто углеродных структур путем их окисления непосредственно при проведении процесса в воздушной атмосфере при нормальных условиях. Проведена серия экспериментов с изменением суммарной подведенной энергии (два ускорителя) от $\sim 40,0$ кДж до $\sim 70,0$ кДж и массы углеродного прекурсора в каждом ускорителе от 0,5 г до 1,2 г. Эффективность способа убедительно показывает сравнение XRD-картин продукта синтеза в воздушной атмосфере (рис.19) и в азотной (рис.9). Многократному снижению интенсивности сильнейшего углеродного рефлекса на $2\theta = 26,2$ град. и заметному уменьшению диффузного рассеяния соответствует абсолютное исчезновение из продукта тубулярных структур типа MWCNT и уменьшение рентgenoаморфной фракции, как это видно из данных TEM на рис.20. При истечении плазменной струи в воздушную атмосферу в продукте сохраняются в основном квазидвумерные мультислойные углерод-азотные структуры и наночастицы высокоплотных материалов с естественной огранкой на основе вольфрама. Увеличение их содержания отражается

повышением интенсивности рефлексов фаз карбида вольфрама на XRD-картине (рис. 19). На SAED (рис. 20) отчетливо выделяются точечные рефлексы карбидных фаз. Первое дебаевское кольцо состоит из множества дискретных микроотражений, которые укладываются как минимум на три concentric окружности, соответствующие межплоскостным расстояниям 3,42 Å; 3,59 Å; 3,36 Å возможно относящимся к структурам графита gC [002] и hC₃N₄ [101] и [002].

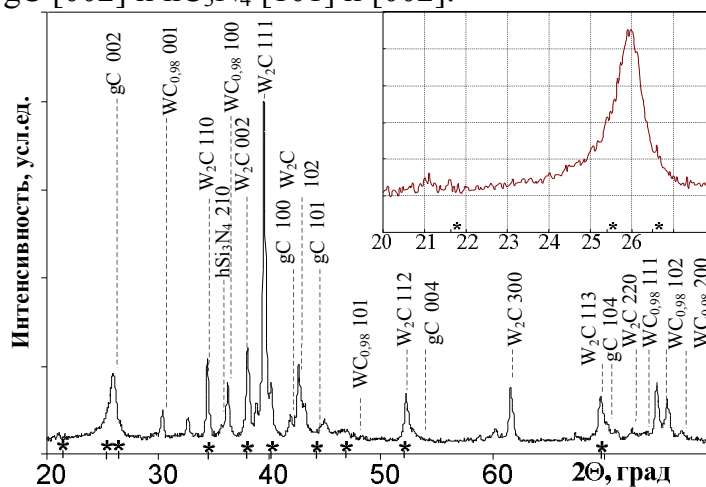


Рис. 19. Рентгеновская дифрактограмма продукта, полученного в воздухе

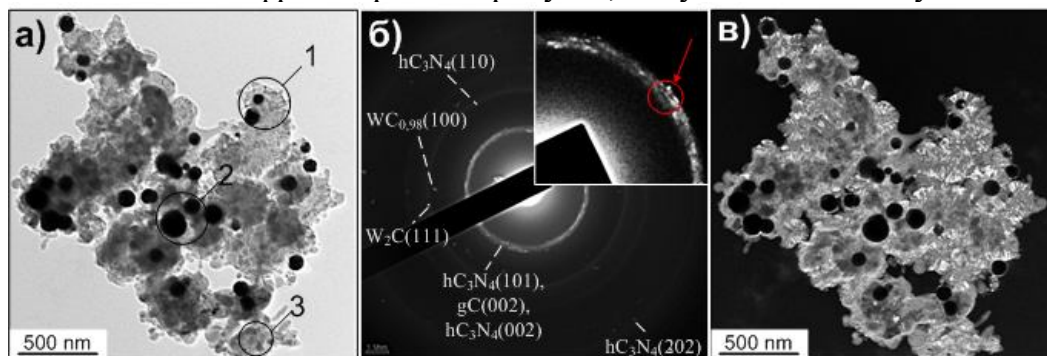


Рис. 20. Результаты просвечивающей электронной микроскопии образца №3: а) светлопольный TEM-снимок, б) SAED, в) темнопольный TEM-снимок

Оценка соотношения оставшихся в продукте кристаллических фаз и химических элементов производилась методами XRD, EDS, DTA и приведены зависимости от массы углеродного прекурсора на рис. 21. Видно, что в рассматриваемых условиях минимальное содержание чисто углеродных фаз и максимальное присутствие углерод-азотной структуры достигается при загрузке прекурсора (сажи) 0,5-0,6 г, суммарной энергетике процесса 40÷50 кДж, обеспечиваемой при зарядном напряжении накопителей $U_{зар}=3,0$ кВ и емкостях 9÷12 мФ.

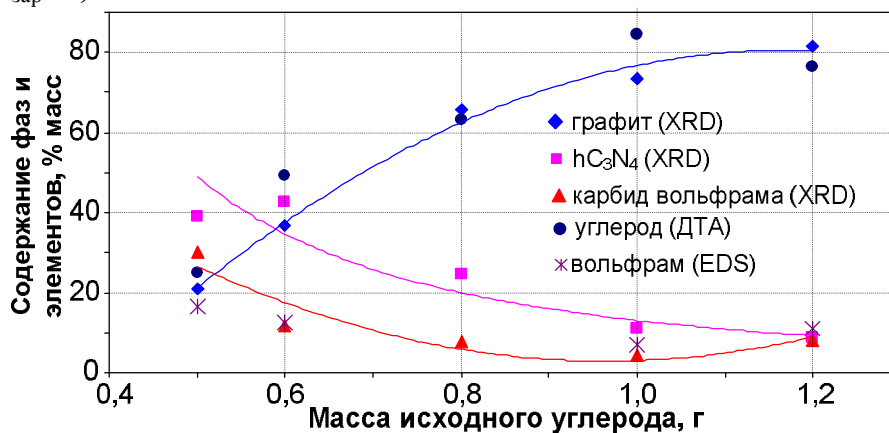


Рис. 21. Зависимость содержания компонентов (фазового и элементного состава) продукта от массы исходного углерода (сажи) при истечении плазмы в воздухе

В четвертой главе представлены результаты исследований влияния энергетики плазмодинамического процесса и типа газообразной среды на характеристики и состав продукта, полученного с использованием двух встречно работающих КМПУ с графитовыми ускорительными каналами и центральными электродами.

Эксперименты проведены при $C=6,0$ мФ и $U_{\text{зар}}=2,5\div3,8$ кВ, что обеспечило изменение амплитуды разрядного тока I_m от ~ 55 кА до ~ 160 кА, мощности разряда в каждом ускорителе от ~ 80 МВт до ~ 230 МВт и суммарной подведенной энергии от 22 кДж до 60 кДж при постоянной в среднем длительности импульса $\sim 300\pm 20$ мкс.

Показанная на рис.22а типичная XRD-картина продукта, полученного в азотной атмосфере при нормальных условиях, демонстрирует практическое отсутствие загрязняющих фаз. Рентгено-структурный анализ с использованием программы PowderCell2.4 и базы структурных данных PDF4 показал преимущественное содержание в продукте нанокристаллического графита gC (P6m2), наноструктуры близкой к hC_3N_4 (P6m2), а также возможное присутствие ортокарбона C_8 (12/m3) до 10%. Использование в расчетах структурной модели MWCNT дало основание предположить исчезновение из продукта углеродных тубулярных структур с переходом к полностью углеродной электроразрядной системе в КМПУ. Расчетные оценки массового процентного содержания основных фаз представлены на рис. 22в в зависимости от суммарной энергетики плазмодинамического процесса. Видно, что массовое содержание углерод-азотной структуры (gCN_x) увеличивается с ростом W примерно до ~ 50 кДж с последующим снижением содержания этой фазы. Обусловлено это повышением электроэрозионной наработки графита с поверхности электродов и даже их разрушением при превышении некоторого порога устойчивости графитовых элементов конструкции ускорителя при $I_m > 120$ кА, $P > 170$ МВт и $W > 25$ кДж в каждом ускорителе. На XRD-картинах эта закономерность отражается смещением сильнейшего углеродного максимума в область большего 2θ (рис.22б) в интервале $\Delta 2\theta \approx 0,1$ град. Что несколько выше возможной инструментальной ошибки нормально настроенного дифрактометра Shimadzu XRD7000.

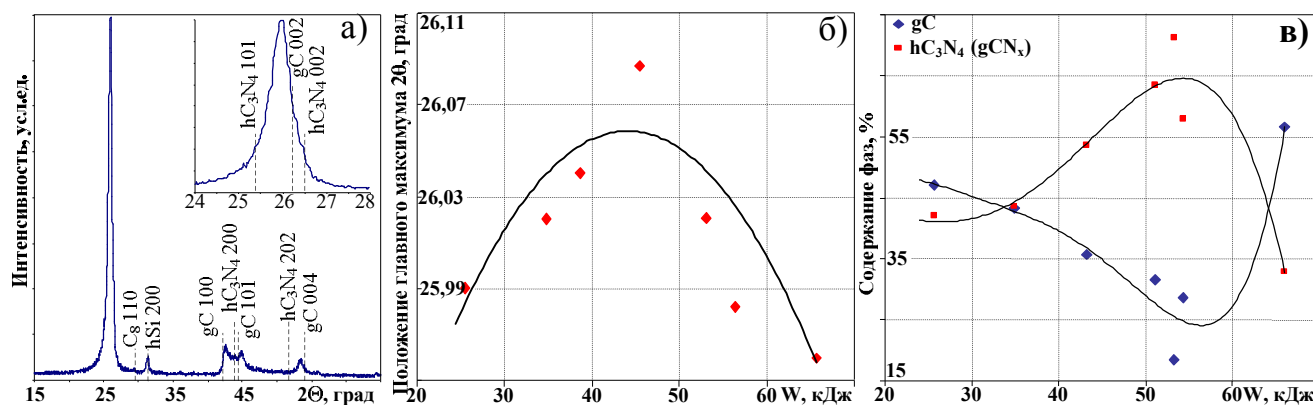


Рис. 22. Результаты XRD анализа: а) типичная XRD - картина б) зависимость положения главного максимума от W , в) содержание gC и gCN_x в зависимости от W .

Отсутствие в рассматриваемых продуктах углеродных тубулярных структур однозначно показывают данные TEM. При относительно низкой энергетике процесса $W < 40.0$ кДж в образцах синтезированного материала доминируют агрегаты, показанные на TEM-снимке 23а. В литературе объекты такого морфологического типа называют «bucky shuttle». Снятая на выделенном объекте картина электронной дифракции (рис.23б) представляет собой серию дебаевских колец, отвечающих фазе графита gC. Первое кольцо состоит из множества дискретных микроотражений на плоскостях изогнутых лентовидных нанокристаллитов, как это видно на темнопольном TEM-изображении в свете дифрагированного пучка на плоскостях (002) (рис. 23в).

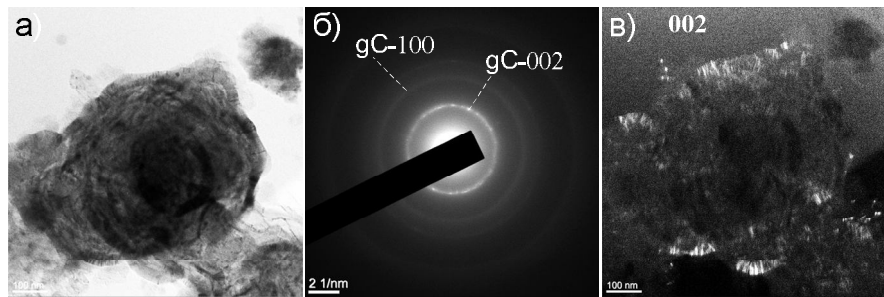


Рис. 23. Типичные светлопольный (а), темнопольный (в) TEM-снимки и SAED (б)

Изменению фазового состава, вызванного увеличением суммарной энергии процесса свыше 50,0 кДж, соответствует значительное увеличение доли объектов с морфологией типа квазидвумерных мультислойных частиц, как на TEM-снимке на рис. 24. Они становятся основным морфологическим типом дисперсного продукта, помимо небольшого содержания аморфного углерода. Данные XRD, индексация картины электронной нанодифракции, а также HRTEM – изображения с прямым разрешением показывают практически полную идентичность кристаллической структуры и морфологии с частицами, получаемыми в системе с небольшим массовым содержанием вольфрама (рис.14). Первое широкое кольцо электронограммы также формируется множественными сгруппированными точечными рефлексами и состоит из двух окружностей, отвечающих отражениями на плоскостях (002) gC и hC₃N₄. Эти когерентные отражения дают «складки» на клиновидных секторах-двойниках, как это видно на темнопольном TEM-снимке. Измеренные значения межплоскостного расстояния на HRTEM-снимке (рис. 24в) составляет $3,50 \pm 0,05 \text{ \AA}$, что близко к $d_{101} = 3,5042 \text{ \AA}$ структурной модели hC₃N₄.

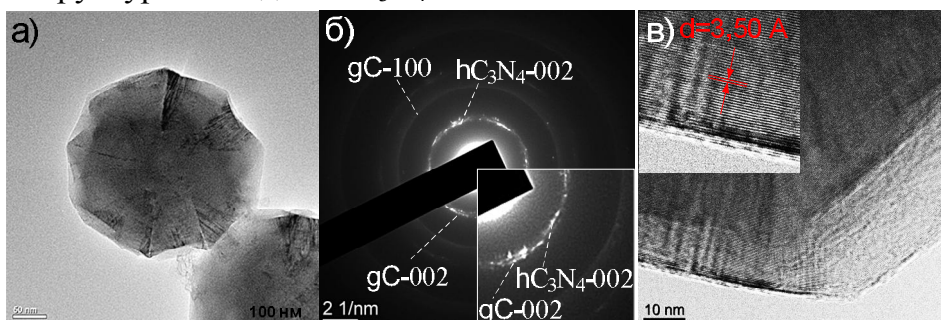


Рис. 24. Типичные HRTEM – снимки: светлопольный а), SAED б), прямое разрешение в)

Принципиальная возможность получения плазмодинамическим методом углерод-азотных структур подтверждается результатами серии экспериментов с проведением процесса в разных газообразных средах: азоте, аргоне и воздухе при нормальных условиях. В таблице 3 приведены средние значения энергетических параметров для одного КМПУ с графитовыми электродами, в условиях, обеспечивающих максимальный выход углерод-азотных структур.

Таблица 3 - Основные параметры серии экспериментов по динамическому синтезу в системах C-N, C-Ar и C-Air.

№	газ	P ₀ , атм.	U _{зар} , кВ	C, мФ	W _с , кДж	U _м , кВ	I _м , кА	P _м , МВт	t, мкс	W, кДж
1	N ₂	1,0	3,5	6,0	36,75	1,50	138	197	279	28,2
2	Ar	1,0				1,46	153	216	256	28,4
3	Air	1,0				1,46	141	198	283	30,7

Сравнительный анализ XRD-картин (рис. 25) показывает, что основная углеродная фаза продукта, полученного в инертной атмосфере аргона, наиболее близка к структуре графита. Об этом свидетельствуют как наибольшая интенсивность

сильнейшего рефлекса, так и некоторое смещение его максимума в сторону увеличения 2θ на $\sim 0,1$ град. относительно максимумов на XRD-картинах азотсодержащих материалов. Их межплоскостные расстояния в направлении $[002]$ увеличены на $\sim 0,005$ Å за счет допирования структуры атомами азота.

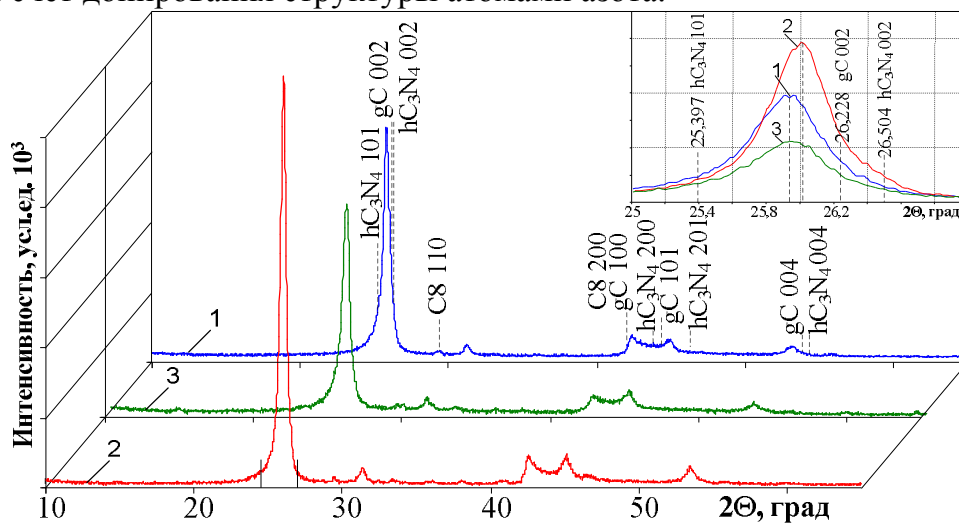


Рис. 25. Типичные XRD-картины продуктов, полученных в разных газах: а) N_2 , б) Ar , в) воздух (Air)

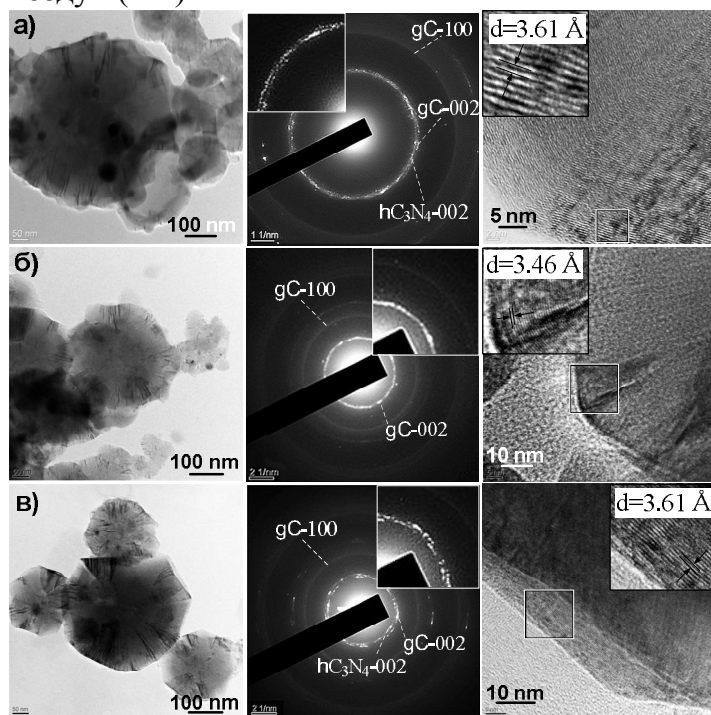


Рис. 26. Типичные HRTEM-снимки и SAED трех образцов: а) система C-N, б) система C- Ar , в) система C-Air

ТЕМ-исследования морфологии и кристаллической структуры основного типа нанобъектов проведены с использованием ТЕМ микроскопов высокого разрешения Jeol JEM 2100F, Technai F20, а их результаты представлены на рис.26. Сопоставление светопольных ТЕМ-изображений свидетельствует о близости строения уникальных частиц, образующихся при близких параметрах процессов в азоте, аргоне и воздухе. Однако использование атмосферы аргона (Ar) отразилось менее четким кристаллографическим оформлением треугольных секторов-двойников в телах частиц, существенно меньшим числом складок с контурами экстинкции и высокой дефектностью структуры, судя по ее изображению в режиме прямого разрешения (рис. 26).

Все это интегрально отобразилось на картине электронной нанодифракции. Первое кольцо не имеет очевидного раздвоения и отвечает исключительно фазе графита gC, как и другие кольца, диффузное гало, судя по рассчитанным величинам межплоскостных расстояний: 3.40 Å ($d_{002}=3.3950$ Å); 2.14 Å ($d_{100}=2.1391$ Å); 1.69 Å ($d_{004}=1.6975$ Å); 1.24 Å ($d_{110}=1.2350$ Å). Индексация SAED порошков, полученных в азотсодержащих средах (N_2 и воздух) (рис.26), указывает как и ранее на присутствие углерод-азотной структуры (gCN_x), близкой к hC_3N_4 . Аналогично могут быть истолкованы результаты непосредственного измерения d по HRTEM-снимкам (рис.26) с прямым разрешением атомных слоев, численные значения которых указаны на изображениях.

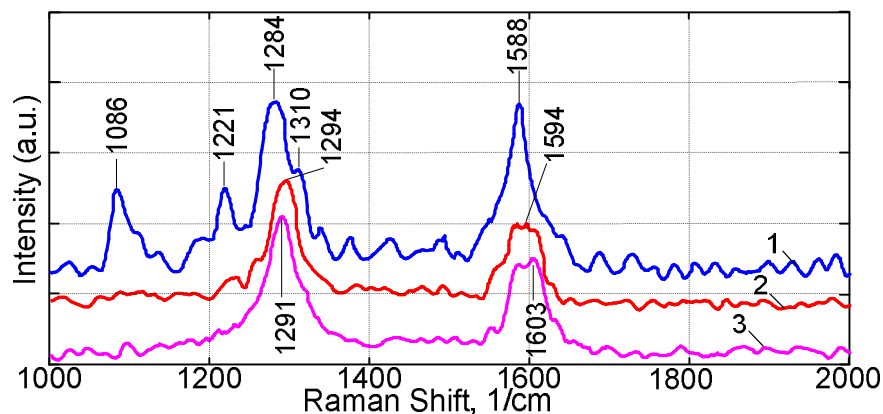


Рис. 27. Рамановские спектры синтезированных образцов: 1 – система C-N, 2 – система C-Ar, 3- система C-N-O

На рис.27. приведены Рамановские спектры продуктов, полученных в атмосфере азота, аргона, воздуха. В области от 1000 cm^{-1} до 2000 cm^{-1} на всех спектрах выделяются D-пики (disordered carbon) и G-пики (graphite carbon). Отличительной особенностью образца 1 (азотная атмосфера) является наличие трех пиков на 1086 cm^{-1} , 1221 cm^{-1} и 1316 cm^{-1} расчетного спектра C_3N_4 [Jinchun Jiang et. al. J. Mater Sci. - 2006. - №41. P. 4117-4121]. Данные Рамановской спектроскопии так же как и ИК-Фурье-спектроскопии, приведенные в диссертации, являются косвенными доказательствами образования углерод-азотных структур.

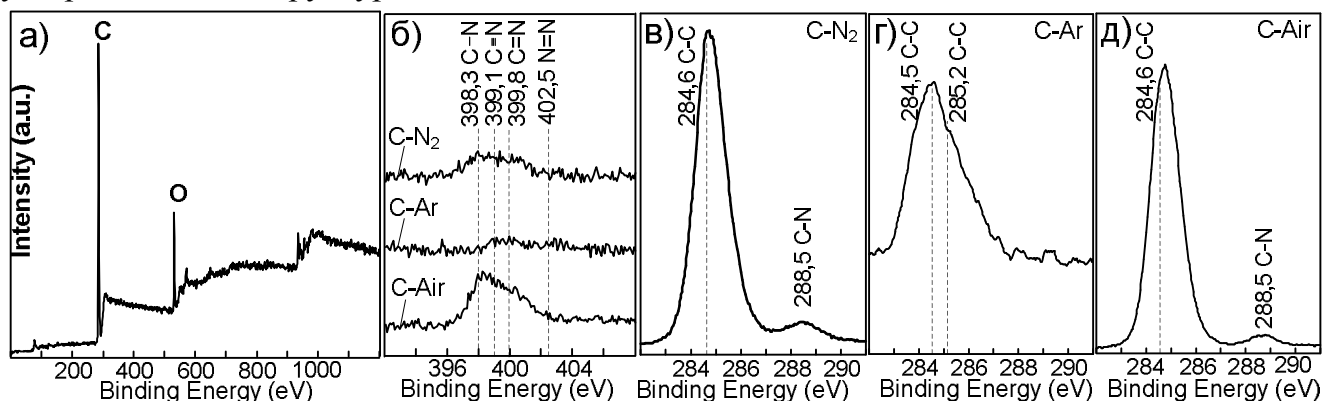


Рис. 28. Результаты XPS: а) типичный обзорный спектр, спектр N1s (б), спектры C1s для продуктов, полученных в: азоте в), аргоне г), воздухе д)

На рис.28. представлены данные рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (XPS). Обзорные спектры всех трех образцов практически одинаковы. Отличия видны на составляющих спектрах C1s и N1s. Небольшие, но выделяемые и значительно превышающие погрешность пики видны в сравнении на C1s спектрах, по которым можно заключить о наличии C-N и C=N связей. Такой же вывод следует из сопоставления N1s-спектров материалов, полученных при истечении струи углеродной плазмы в азотсодержащую атмосферу. XPS-спектры материала, полученного в атмосфере аргона, показывают наличие исключительно C-C связей. Данные XPS являются однозначным и прямым доказательством присутствия в продукте углерод-азотных структур с содержанием на уровне единиц процентов.

Среди большого числа публикаций по вопросам синтеза нитрида углерода имеются работы, в частности [Yao Zheng et. al. Journal of the American Chemical Society. – 2011 - 133. – P.20116-20119], в которых приведены экспериментальные данные и высказываются обоснованные предположения о синтезе и существовании кристаллического нитрида углерода в виде включений размерами в единицы нанометров в кристаллической или псевдоаморфной углеродной матрице $\text{C}_3\text{N}_4@\text{C}$. Исходя из этого и в связи с вышеизложенными результатами данной работы проведен

анализ кристаллической структуры уникальных по морфологии частиц по HRTEM-снимкам с прямым разрешением, аналогичным приведенному на рис.29. На вставках с увеличенными изображениями выделенных областей с различной степенью упорядоченности нанесены измеренные величины межплоскостных расстояний и наиболее близкие к ним значения $d_{[hkl]}$ для структурных моделей нитрида углерода и углеродных фаз. Видно даже по одному примеру, что в теле одной кристаллической частицы из порошка, полученного в азотсодержащей атмосфере, присутствуют кристаллические области с хорошо упорядоченной структурой, которые по величинам d могут быть отнесены к нитриду углерода. Поэтому, наверное, наиболее корректно следует говорить о возможности допирования новой углеродной структуры типа «ананасные дольки» атомами азота с образованием C-N связей в условиях высоких P,t-параметров плазмодинамического процесса.

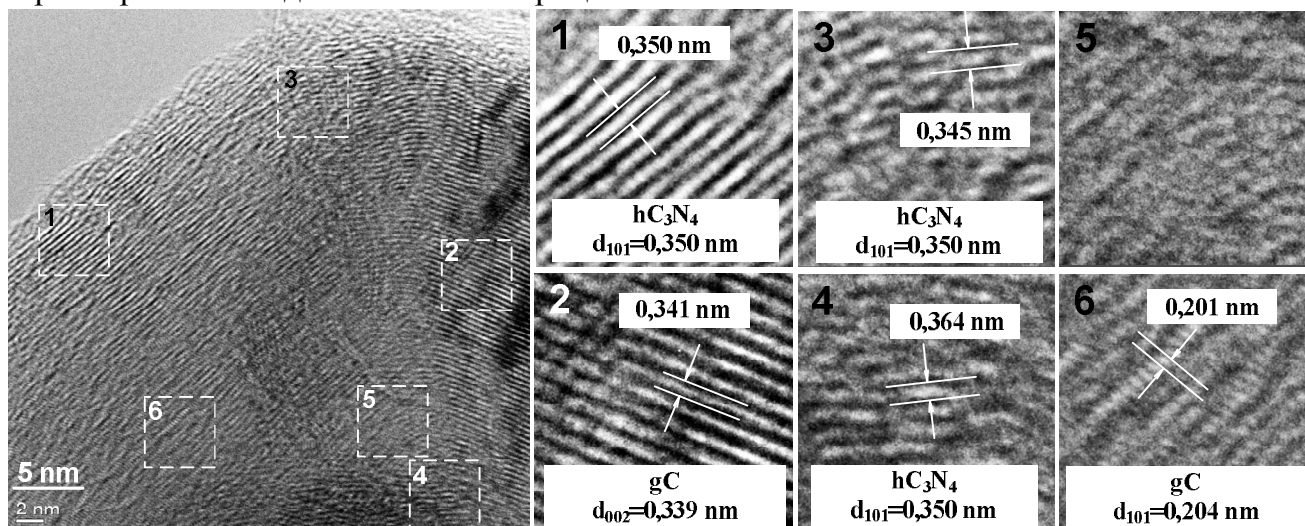


Рис. 29. HRTEM-снимок в режиме прямого разрешения частицы gCN_x

ОСНОВНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ И ВЫВОДЫ ПО РАБОТЕ:

1. Разработан ряд технических решений и конструкция КМПУ с графитовыми электродами, который обеспечивает генерацию гиперзвуковых струй углеродной электроразрядной плазмы при мощности разряда до 200 МВт и подведенной энергии до 35 кДж и требуемый для экспериментальной практики ресурс до 10 плазменных выстрелов.
2. Разработана и создана конструкция устройства на основе двух встречно направленных КМПУ для реализации нового способа плазмодинамического синтеза ультрадисперсных кристаллических материалов в системах с углеродом в условиях встречного взаимодействия двух гиперзвуковых струй углеродной электроразрядной плазмы.
3. Получены экспериментальные результаты, показавшие возможности синтеза и получения ультрадисперсных кристаллических фаз карбидов вольфрама, многослойных углеродных нанотрубок, различных чисто углеродных структур.
4. Экспериментально установлено образование новой уникальной углеродной структуры в виде квазидвумерных мультислойных нанокристаллов с двойниковой структурой.
5. С использованием современных аналитических методов доказана возможность допирования новой углеродной структуры атомами азота и получения графитоподобной фазы, близкой к гексагональному нитриду углерода hC_3N_4 при проведении процесса плазмодинамического синтеза в условиях встречного взаимодействия двух гиперзвуковых струй углеродной электроразрядной плазмы в азотной газообразной среде.

6. Разработан способ удаления из продукта синтеза избыточного аморфного углерода путем его окисления непосредственно при проведении процесса синтеза и диспергированного в газообразной азотно-кислородной среде, в частности в воздухе.

Основной результат работы соответствует ее цели – создан уникальный инструмент в виде экспериментальной мощной импульсной установки на основе двух встречнонаправленных коаксиальных магнитоплазменных ускорителей, позволяющий получать сверхвысокие температуры и давления в скачке уплотнения, возникающем при встречном взаимодействии двух гиперзвуковых струй углеродной электроразрядной плазмы.

В работе экспериментально продемонстрированы возможности системы по реализации плазмодинамического синтеза и получения в ультрадисперсном состоянии сверхтвердых и жаропрочных кристаллических материалов, на примере фаз карбида вольфрама, многослойных углеродных нанотрубок и других чисто углеродных наноструктур. Об уникальности разработанной системы свидетельствует факт получения новой углерод-азотной нанокристаллической структуры, близкой по некоторым кристаллографическим параметрам к структурной модели гексагонального нитрида углерода.

ОСНОВНЫЕ ПУБЛИКАЦИИ ПО ТЕМЕ ДИССЕРТАЦИИ

Статьи в журналах, рекомендованных ВАК:

1. Сивков А.А., Найденов Е.П., Пак А.Я. Динамический синтез ультрадисперсных кристаллических фаз системы С-N// Сверхтвердые материалы. – 2009 г., №5, с. 22-29.
2. Сивков А.А., Пак А.Я. О возможности динамического синтеза ультрадисперсных кристаллических фаз системы В-С-N в гиперзвуковой плазменной струе// Сверхтвердые материалы. – 2010 г., №1, с. 29-38.
3. Сивков А.А., Пак А.Я. О возможности синтеза и кристаллической структуре нанодисперсного нитрида углерода C_3N_4 // Письма в ЖТФ – 2011 г., том 37, вып. 14., с. 18-23.
4. Сивков А.А., Пак А.Я., Рахматуллин И.А. Термографические исследования продукта динамического синтеза в системе С-N// Сверхтвердые материалы – 2011 г., №3, с. 46-54.
5. Сивков А.А., Никитин Д.С., Пак А.Я., Рахматуллин И.А. Прямой плазмодинамический синтез ультрадисперсного карбида кремния// Письма в ЖТФ - 2012 г., том 39, вып. 2., с. 15-20.
6. Сивков А.А., Пак А.Я. Исследование ультрадисперсного продукта динамического синтеза в системе С-N методом электронной микроскопии высокого разрешения// Журнал Технической Физики - 2013, Том 83, вып. 4., с. 85-91.
7. Сивков А.А., Пак А.Я., Никитин Д.С., Рахматуллин И.А., Шаненков И.И. Плазмодинамический синтез нанокристаллических структур в системе С-N// Российские нанотехнологии - 2013, Том 8, №7-8, с. 52-55
8. I.A. Rakhmatullin, A.A. Sivkov, A.Ya. Pak, Shanenkov I.I. Boron Carbide Synthesized Using Coaxial Magnetoplasma Accelerator// Известия вузов. Физика. - 2012 - Т. 55 - №. 12/3. - С. 61-63
9. A.A. Sivkov, A.Ya. Pak, Shanenkov I.I., Yu.L. Kolganova, I.P. Prosvirin. Effect of Energy on Plasmodynamic Synthesis Product in the Carbon- Nitrogen System// Advanced Materials Research, 2014 г., Vol. 880, p. 36-41

Авторские свидетельства и патенты:

10. Патент на изобретение №2431947 РФ. Н05Н 11/00 F41В 6/00. Коаксиальный магнитоплазменный ускоритель/ Сивков А.А., Пак А.Я. Заявка №2010117466/07. Приор. 30.04.2010. Опубликовано 20.10.2011 г. Бюл. №29.
11. Патент на изобретение № 2475449 РФ. МПК СС01 В21/082. Способ динамического синтеза ультрадисперсного кристаллического ковалентного нитрида углерода C_3N_4 и

устройство для его осуществления // Сивков А.А., Пак А.Я., Рахматуллин И.А. Заявка №2011120882/05. Приор. 24.05.2011. Опубликовано 20.05.2013 г. Бюл. №5.

Материалы конференций:

12. Sivkov A. A., Saigash A. S., Pak A.Ya. Direct dynamic synthesis of nanodispersed titanium nitride in highvelocity pulsed electric-discharge plasma jet// 9th International Conference on Modification of Materials with Particle Beams and Plasma Flows (9th CMM): Proceedings. Tomsk: Publishing house of the IAO SB RAS, 2008. Tomsk, Russia, 21 – 26.09.08. P.668-671.
13. Сайгаш А.С., Пак А.Я. Фазовый состав нанопорошков сTiN в последовательных циклах работы магнитоплазменного ускорителя. // Наука. Технологии. Инновации. Материалы всероссийской научной конференции молодых ученых в 7-ми частях. Новосибирск: Изд-во НГТУ, 2008. Часть 2, с.36-38.
14. Пак А.Я. О возможности синтеза кристаллического C₃N₄.// Материалы докладов IV-й молодежной Межд. научной конференции “Тинчуринские чтения”. Казань: КГЭУ, 2009, Т.3. с. 67-69.
15. Сивков А.А., Найденов Е.П., Пак А.Я. О возможности динамического синтеза ультрадисперсного кристаллического ковалентного нитрида углерода. Сборник трудов научно-технической конференции с международным участием «Ультрадисперсные порошки, наноструктуры, материалы: получение, свойства, применение (V Ставеровские чтения), Красноярск. 2009 г. с.161-165
16. Пак А.Я. Динамический синтез нанодисперсного кубического нитрида бора.// “Наука. Технологии. Инновации”. Материалы всероссийской научной конференции молодых ученых в 7 частях. Новосибирск: Изд-во НГТУ, 2009. Часть 3. с. 40-42.
17. A.A. Sivkov, Pak A.Ya., I.A. Rakhmatullin, and V.A. Tarbakov. FTIR Studies of Ultradispersed C-N System’s Crystalline Phases. // 10th International Conference on Modification of materials with Particle Beams and Plasma Flows: Proceedings. Tomsk: Publishing House of the IOA SB RAS, 2010. pp.736-739.
18. Пак А.Я. О возможности повышения концентрации кристаллических фаз ковалентного нитрида углерода в продукте синтеза, полученного в газоплазменной системе C-N.//Наука. Технологии. Инновации. Материалы всероссийской научной конференции молодых ученых в 4-х частях. Новосибирск: Изд-во НГТУ, 2010. Часть 1, с.220-224.
19. Pak A.Ya. The Ultradispersed Carbon Nitride Thermal Studies.// Сборник научных трудов XI Всероссийской научно-практической конференции «Язык и мировая культура: взгляд молодых исследователей», часть 3, Томск, изд-во Томский политехнический университет, 2011, с. 136-140.
20. Никитин Д.С., Пак А.Я. О возможности получения карбида кремния с помощью коаксиального магнитоплазменного ускорителя. Современные техника и технологии: сборник трудов XVIII Международной научно-практической конференции студентов, аспирантов и молодых ученых. В 3 т. Т. 2 / Томский политехнический университет.– Томск: Изд-во Томского политехнического университета, 2012. – С. 203-204.
21. Шаненков И.И., Колганова Ю.Л., Пак А.Я. О возможности синтеза графитоподобного нитрида углерода в системе с меламином. // Современные техника и технологии: сборник трудов XIX Международной научно-практической конференции студентов, аспирантов и молодых ученых: в 3 т., Томск, 15-19 Апреля 2013. - Томск: ТПУ, 2013 - Т. 3 - С. 467-468.
22. Пак А.Я. О возможности использования коаксиального ускорителя плазмы для синтеза ультрадисперсных углеродсодержащих материалов. Материалы международного молодежного научного форума Ломоносов-2012, ISBN 978-5-317-04041-3