

АҢДАТПА

6D071000 – «Материалтану және жаңа материалдар технологиясы»
мамандығы бойынша философия докторы (PhD) дәрежесін алу үшін
диссертация

ТУЛЕГЕНОВА МАЛИКА АСКАРОВНА

Графен нанокұрылымдардың негізінде антикоррозиялық қорғаныш
жабындылары

Зерттеудің жалпы сипаттамасы

Жалпы тұрғыдан алғанда, бұл жұмыс графен нанокұрылымдарына негізделген коррозияға қарсы қорғаныс жабындарының қасиеттерін зерттеу әдістерін қарастырады.

Бірінші бөлім әдебиеттерге шолу жасауға арналған, оның ішіне материалдардың коррозиясы және коррозиядан қорғау әдістері, графеннің құрылымы мен негізгі қасиеттері, графен алу әдістері, функционалдық графен нанокұрылымдары, графен нанокұрылымдарына негізделген коррозияға қарсы жабындар және компьютерлік модельдеу негіздеріне арналған тақырыптар кірген. Сонымен қатар әдебиеттерге шолу графен нанокұрылымдарын сипаттайтын әдістерді қамтиды, олар: Раман спектроскопиясы, сканерлеуші электронды микроскопия және энергия-дисперсиялық рентгендік спектроскопия.

Диссертацияның екінші бөлімінде графен нанокұрылымдарының компьютерлік модельдері, «алғашқы принциптер» әдістерін қолдану арқылы олардың коррозияға қарсы қасиеттерінің тиімділігінің есептеулері, сонымен қатар графеннің коррозияға қарсы қасиеттерінің тиімділігін кванттық-механикалық сандық есептеулері, ақаулары бар графен және галлиймен функционалданған графен жабыны қарастырылған.

Үшінші бөлімде химиялық буларды тұндыру (CVD) және никель арқылы көміртекті диффузиялау арқылы графен алу әдістері, галлий иондарымен азқабатты графен нанокұрылымдарын функционалдау және модификацияланған Хаммерс әдісімен графен оксидін алу, содан кейін алынған мыс пен никельдің бетіне графен оксидін электрофоретикалық тұндыру жүргізілген әдістер сипатталды. Сонымен қатар, энергодисперсиялық рентгендік спектроскопия әдісімен графен нанокұрылымдары негізінде жасалған қорғаныш жабындарының тиімділігін зерттеу нәтижелері мен конустық өріс негізінде жасалған жаңа үлгідегі электростатикалық энергия анализаторларының фокусталған қасиеттерінің сандық есептеулері берілген. Жаңа мамандандырылған Оже-талдағышты сынау кезінде никель фольгасының Оже-спектрі ондағы азқабатты графен нанокұрылымдары негізінде коррозияға қарсы қорғаныс жабындары пайда болғаннан кейін алынды.

Зерттеудің өзектілігі

Қазіргі заманғы маңызды конструкциялық, техникалық және экономикалық мәселелердің бірі, материалдар мен бұйымдарды агрессивті қоршаған орта факторларының әсерінен қорғау болып табылады, оларға механикалық әсерлер, газдар мен сұйықтықтардың химиялық әсерлері, жоғары температуралар, сонымен қатар әртүрлі радиациялар жатады. Мұндай агрессивті әсерлер физикалық-механикалық сипаттамалардың нашарлауына ғана емес, тіпті толық қирауына әкелуі мүмкін. Бұл жұмыста негізгі назар коррозия мәселесін шешуге бағытталған, ол материалдармен қоршаған ортаның әсерлесу нәтижесінде химиялық, электрохимиялық, физикалық-химиялық немесе толық бұзылу. Металл бұйымдарының коррозиясы кең таралған проблема болып табылады, әсіресе кәсіпорындары көп, металл бұйымдары мен жабдықтары агрессивті ортада, жоғары температура мен қысымда күнделікті қолданылатын өнеркәсібі дамыған елдерде. Жақын арада коррозия проблемасы әлемдік металл қорының таусылуына байланысты әлемдік экономиканың маңызды проблемаға айналуы мүмкін, сол себепті металл өнімдері қорының қауіпсіздігін қамтамасыз ету үшін қазірден шешу қажет. Жоғарыда айтылғандарға сүйене отырып, коррозияға байланысты проблемаларды болжау және алдын алу өнеркәсіп пен экономиканың маңызды міндеттерінің бірі болып табылады. Бұл мәселені шешу үшін Нобель сыйлығының лауреаты К.С. Новоселов графен нанокұрылымдарын химиялық инерттілігі мен өткізбейтін қасиеттерін пайдалана отырып, өте тиімді коррозияға қарсы жабын ретінде қолдануды ұсынған.

Мінсіз ақаусыз графен пленкасы өте жұқа және тиімді коррозияға қарсы жабынға айналуы мүмкін. Дегенмен, өнеркәсіптік ауқымда үлкен графен пленкасын алу шешілмеген технологиялық проблема болып табылады. Бұған қарамастан, мінсіз графен жабынын алу қиындықтарын шешуге болады, мысалы графенді функционалдық графен нанокұрылымдарымен алмастыру арқылы және оны кең ауқымда алуда әлдеқайда оңай. Олардың физикалық, механикалық қасиеттері графендікіне жақын болуы мүмкін. Бұл өз кезегінде әлемнің түкпір-түкпірінен келген зерттеушілердің үлкен ғылыми қызығушылығын тудырады. Функционалды графен нанокұрылымының кеңінен таралған түрінің бірі - графен оксиді. Ол әртүрлі беттерге оңай жағылады, сондықтан ол жабу технологияларында үлкен артықшылық болып табылады.

Бұл диссертация графен нанокұрылымдарына негізделген коррозияға қарсы қорғаныс жабындарының теориялық және эксперименттік зерттеулеріне арналған. Графен жабындарын өсірудің кең таралған және оңтайлы әдісі химиялық буфазалық тұндыру (CVD) әдісі, сондай-ақ никель арқылы көміртекті диффузия арқылы графен алу ұсынылған және енгізілген әдістердің бірі болып табылады. Әсіресе CVD әдісі арқылы мыс пен никельдің бетінде тікелей өсірілген графен, тасымалданатын графенге қарағанда коррозияға төзімділігі жоғары. Графеннің функционалдануы әртүрлі әдістермен, соның ішінде тотығу, легирлену, радиациялық ақауларды жасау және басқа әдістермен жүзеге асырылуы мүмкін. Графенді функционалдаудың екі негізгі категориясы

бар: химиялық және химиялық емес. Функционализацияның екі түрі де графеннің қасиеттерін өзгертуге ықпал етеді, бірақ химиялық модификация ең тиімді және үнемді болып табылады.

Қорғаныс жабындарын егжей-тегжейлі зерттеу жұмыстары тіпті жақсы жабдықталған наножүйелер зертханалар үшін де қиын міндет болып табылады. Графен нанокұрылымдарының тосқауылдық қасиеттерін зерттеу және болжау үшін маңызды әдіс компьютерлік модельдеу және кванттық механикалық сандық есептеулер болып табылады. DFT сияқты сандық есептеу әдістерін қолдану зерттелетін күрделі наножүйелердің қасиеттері туралы жеткілікті дәл ақпарат алуға және әртүрлі сыртқы факторлардың әсерінен олардың әрекетін болжауға мүмкіндік береді. Наноматериалдардың компьютерлік модельдері зерттеушіге олардың ерекшеліктерін жақсы түсінуге мүмкіндік береді және олардың физикалық, механикалық және химиялық қасиеттерін функционалдау және өзгерту үшін жаңа мүмкіндіктер ашады.

Диссертациялық жұмыстың мақсаты – сыртқы факторлардың әсерінен графен нанокұрылымдарына негізделген коррозияға қарсы қорғаныс жабындарының тиімділігін теориялық және эксперименттік зерттеу.

Зерттеу мақсаттары:

1. Графен нанокұрылымдарын компьютерлік модельдеу, олардың коррозияға қарсы қасиеттерінің тиімділігін «алғашқы принциптер» әдістерімен есептеу;
2. Коррозиядан қорғау үшін мыс пен никель бетінде графен нанокұрылымдар негізінде алынатын жабындар технологиясын жасау;
3. Графендік нанокұрылымдар негізінде алынған жабындардың қорғаныс тиімділігін әртүрлі сыртқы факторлар әсерінен энергодисперсиялық спектроскопия әдісімен зерттеу;
4. Графен нанокұрылымдар негізінде жасалған коррозияға қарсы қорғаныс жабындарының ультра жұқа қабаттарын талдау үшін арнайы Оже-талдағыш жасау.

Зерттеу объектілері графен және ФГНҚ негізіндегі қорғаныс жабындары болып табылады.

Зерттеу заты

Әртүрлі сыртқы факторлардың әсерінен графен нанокұрылымдарының коррозияға қарсы қасиеттері

Зерттеудің әдістемелік базасы

Тығыздық функционалдық теориясының кванттық-механикалық сандық әдістері, химиялық буфазалық тұндыру арқылы графен нанокұрылымдарын алу технологиясы, вакуумда диффузиялық әдіспен графен нанокұрылымдарын алу, электрофоретикалық тұндыру әдісін қолдану арқылы графен оксиді

кабықшаларын алу, талдау әдістері (оптикалық микроскопия, электрондық микроскопия, Раман спектроскопиясы, Оже-электрондық спектроскопиясы, энергодисперсиялық рентгендік спектроскопия, термогравиметрлік талдау, рентгендік дифракция).

Диссертацияның ғылыми жаңалығы

1. Алғаш рет компьютерлік модельдеу және әртүрлі ықтимал жағдайлардың кванттық механикалық сандық есептеулері жүргізілді, мұнда графен нанокұрылымдарына оттегі молекуласы енген кезде, ол жеткілікті жоғары энергетикалық тосқауыл көрсетеді;

2. Аргон-сутекті қоспалы ағынында (90% Ar + 10% H₂), ағынды түтікте алдын ала термиялық өңдеу арқылы графен оксиді қабықшасын тұндыру әдісі жақсартылды, бұл коррозияға қарсы қорғаныс жабындарының адгезиялық қасиеттері мен тұрақтылығын арттырды;

3. Материалдардың сипаттамасының кешенді әдістерін қолдана отырып, температуралық әсер ету кезінде графен негізінде жасалған коррозияға қарсы қорғаныс жабындарының жоғары тиімділігі мен төзімділігі байқалды;

4. Алғаш рет Оже-электрондық спектроскопия үшін графен нанокұрылымдары негізінде коррозияға қарсы қорғаныс жабындарының ультра жұқа қабаттарын талдауға мүмкіндік береін арнайы электростатикалық энергия анализаторы әзірленді.

Зерттеудің ғылыми-практикалық маңыздылығы

Алынған нәтижелердің теориялық және практикалық маңызы бар. Теориялық құндылық тұрғысынан компьютерлік модельдеу үлкен ғылыми қызығушылық тудырады, өйткені ол графен нанокұрылымдарының коррозияға қарсы қорғаныс қасиеттерін наноөлшемде болжауға және бағалауға мүмкіндік береді, оған нақты зертханалық жағдайларда қол жеткізу қиын. Қазіргі уақытта компьютерлік модельдеу физика мен химияның кең ауқымды мәселелерін шешеді және соның ішінде коррозия процестерін зерттеудің таптырмас құралы болып табылатыны белгілі.

Модельдеу нәтижелері графен нанокұрылымдарына негізделген коррозияға қарсы жабындардың қорғаныс қасиеттерінің жоғары тиімділігін болжайды, бұл өз алдына айтарлықтай маңызды ғылыми жетістік. Сонымен қатар, жұмыс барысында алынған тәжірибелік нәтижелер кванттық механикалық есептеулермен жақсы сәйкес келеді. Коррозиямен байланысты, жыл сайын үлкен шығындарға ұшырайтын өнеркәсіптер: кеме жасау, мұнай-газ және басқа компаниялар. Олар үшін бұл мәселе үлкен практикалық қызығушылық тудырады.

Диссертациялық жұмыс барысында графеннің жұқа қабаттарының құрамы мен құрылымын дәлірек сандық талдау үшін арнайы Оже-талдағыш әзірленді және бұл талдау әдісі жоғары вакуумдық УСУ-4 қондырғыда жүзеге асырылды. Бұл әртүрлі материалдардың бетіндегі жұқа қабаттарды жеңіл элементтерге сезімтал талдауға мүмкіндік берді.

Қорғаудың негізгі ережелері

1. Мінсіз графен, вакансия түріндегі құрылымдық ақаулары бар графендер, дивакансия және графен парағында шағын саңылау (0,25 нм) болған жағдайда оттегінің енуінен қорғайтын потенциалды жоғары тосқауыл болып табылады, ол оттегі молекуласымен графен қабаты беті әрекеттескенде байқалады.

2. Графен парағында үлкен жарық (0,45 нм) болған жағдайда оттегінің енуінен қорғайтын потенциалды жоғары тосқауыл галлий қоспалары атомдарын функционализациялау арқылы алынады, ол үшін күшті ковалентті Ga-C байланыс түзілуі (2,6 эВ) және оттегі галлиймен жоғары энергиялы адсорбциялануы керек (1,8 эВ).

3. Химиялық бу фазасынан тұндыру арқылы алынған коррозияға қарсы графен жабындары мыс және никель беттерін термиялық коррозиядан жақсы қорғайды, ол алынған жабындардың жоғары сапасымен байланысты (қатынас D/G \approx 0,08).

4. Конустық шеткі өріске негізделген электростатикалық энергия анализаторын қолдану арқылы әзірленген Өже-спектрометр ($R_E \approx 0.71\%$ үшін $\gamma = -0.04$ және $R_E \approx 0.60\%$ үшін $\gamma=0$) шағын және үлкен аумақтарды, сонымен қатар олардың *in situ* режиміндегі құрылымдарды бақылауға мүмкіндік береді.

Автордың жеке үлесі

Компьютерлік модельдер мен теориялық есептеулерді автор Materials Studio программасының Dmol3 модулінде DFT әдісі арқылы жүргізді. Графен нанокұрылымдарына негізделген коррозияға қарсы қорғаныс жабындарының эксперименттік зерттеулері, атап айтқанда нәтижелерін алу, өңдеу және талдау жұмыстарын өзі жүргізді. Сондай-ақ автор 2019 жылдың 15 маусым мен 15 қыркүйек аралығында ғылым докторы Г.В. Билл жетекшілігімен Сан-Маркосе, Техас штатында, АҚШ ғылыми тәжірибеден өтті.

Басылымдар

Диссертация материалдары бойынша 11 басылым бар, оның ішінде Қазақстан Республикасы Білім және ғылым министрлігі саласында бақылау комитеті ұсынған журналдарда 3 мақала, 1-і Scopus базасына енгізілген «Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena» 2022 жылы (пайыздық үлес: 60%), 2019 жылы Scopus базасына енгізілген журналда: «Journal of Computational and Theoretical Nanoscience» 2-і жарияланған, тағы 1-і халықаралық журналда: «Journal of Materials Science and Engineering B» және ұлттық және халықаралық конференцияларда 4 тезис жарияланған.

Диссертация тақырыбының ғылыми жұмыс жоспарларымен байланысы

Диссертациялық жұмыс Қазақстан Республикасы Білім және ғылым министрлігі, Ғылым комитетінің ғылыми және ғылыми-техникалық жобалар гранттық қаржыландыру шеңберінде орындалған ғылыми жобамен байланысты: № AP05130413 «Функционалданған графен нанокұрылымдардың

негізінде даярланған қорғаныш жабын технологиясын құру және олардың қасиеттерін зерттеу».

Диссертацияның көлемі мен құрылымы

Диссертациялық жұмыста шартты белгілер мен қысқартулар, кіріспе, 3 бөлім, қорытынды және пайдаланылған әдебиеттер тізімінен тұрады. Диссертациялық жұмыс көлемі: 102 бет. Оның ішінде: 69 сурет, 5 кесте және 232 библиографиялық анықтамаға сілтеме бар.