



## Образование наноструктурированной пленки на границе «углеводород — графеновый нанофлюид»

Юрий Вавилович Пахаруков, Фарид Канафеевич Шабиев,  
Руслан Фаридович Сафаргалиев 

Тюменский государственный университет, Тюмень, Россия  
Контакт для переписки: [guslan.safargaliev@mail.ru](mailto:guslan.safargaliev@mail.ru) 

**Аннотация.** Механизмы взаимодействия между графеновыми наночастицами и молекулами нефти имеют решающее значение для успешного извлечения нефти. В печати ежегодно появляются более сотни исследований, показывающих эффективность использования наножидкостей на основе графеноподобных наночастиц для повышения нефтеотдачи в различных резервуарах. Повышение нефтеотдачи при закачке нанофлюидов объясняется изменением смачиваемости, снижением межфазного натяжения и изменением вязкости. Поэтому знание механизмов взаимодействия графеновых наночастиц с углеводородами является актуальной задачей современной науки, как фундаментальной, так и прикладной.

В работе было проведено комплексное исследование взаимодействия графеновых наночастиц и углеводородов с целью понять механизмы, влияющие на образование микрогетерофазного состояния на границе углеводородов и графеновых нанофлюидов. С помощью методов рентгеноструктурного анализа установлено, что структура микрогетерофазного состояния — это нанокристаллическая пленка. В статье представлены результаты исследования образования пленки на границе «углеводород — графеновый нанофлюид». Установлено, что при различных режимах теплоотвода от границы раздела можно наблюдать как медленный, так и быстрый рост наноструктурированных пленок. При быстром теплоотводе наблюдается медленный рост пленки с образованием фрактальных структур типа множества Мандельброта, при медленном — быстрый рост пленки с формированием сплошной однородной структуры, не являющейся фракталом.

**Ключевые слова:** графен, нанофлюиды на основе графена, наноструктурированная пленка, октан, теплоотвод, множество Мандельброта

**Благодарности:** авторы выражают благодарность доктору физико-математических наук, профессору Анатолию Александровичу Кислицыну за ценные обсуждения материалов данной статьи.

**Цитирование:** Пахаруков Ю. В., Шабиев Ф. К., Сафаргалиев Р. Ф. 2023. Образование наноструктурированной пленки на границе «углеводород — графеновый нанофлюид» // Вестник Тюменского государственного университета. Физико-математическое моделирование. Нефть, газ, энергетика. Том 9. № 2 (34). С. 23–38. <https://doi.org/10.21684/2411-7978-2023-9-2-23-38>

Поступила 17.02.2023; одобрена 23.06.2023; принята 30.06.2023

## Formation of a nanostructured film at the “hydrocarbon — graphene nanofluid” interface

Yuri V. Pakharukov, Farid K. Shabiev, Ruslan F. Safargaliev✉

University of Tyumen, Tyumen, Russia

Corresponding author: [ruslan.safargaliev@mail.ru](mailto:ruslan.safargaliev@mail.ru)✉

**Abstract.** The interaction mechanisms between graphene nanoparticles (GN) and oil molecules are crucial for successful oil recovery. More than a hundred studies appear in the press each year showing the effectiveness of using nanofluids based on graphene-like nanoparticles to enhance oil recovery in various reservoirs. Increased oil recovery with nanofluid injection is explained by changes in wettability, reduction of interfacial tension and changes in viscosity. Therefore, knowledge of the interaction mechanisms between graphene nanoparticles and hydrocarbons is an urgent task of modern science, both fundamental and applied.

A comprehensive study of the interaction of graphene nanoparticles and hydrocarbons was carried out in order to understand the mechanisms that affect the formation of microheterophase state at the interface of hydrocarbons and graphene nanofluids (GNF). Using the methods of X-ray analysis it was found that the structure of the microheterophase state is a nanocrystalline film. The paper presents the results of the film formation at the “hydrocarbon — graphene nanofluid” interface. It was found that both slow and fast growth of nanostructured films could be observed under different modes of heat sinking from the interface. At fast heat sinking a slow growth of the film with the formation of fractal structures of Mandelbrot set type is observed. With slow heat dissipation, rapid film growth is observed with the formation of a continuous homogeneous structure which is not a fractal.

**Keywords:** graphene, graphene-based nanofluids, nanostructured film, octane, heat sink, Mandelbrot set

**Acknowledgements:** The authors are grateful to Dr. Sci. (Phys.-Math.), Prof. Anatoliy A. Kisilitsin for his valuable comments about the article.

**Citation:** Pakharukov, Yu. V., Shabiev, F. K., & Safargaliev, R. F. (2023). Formation of a nanostructured film at the “hydrocarbon — graphene nanofluid” interface. *Tyumen State University Herald. Physical and Mathematical Modeling. Oil, Gas, Energy*, 9(2), 23–38. <https://doi.org/10.21684/2411-7978-2023-9-2-23-38>

Received February 17, 2023; Reviewed June 23, 2023; Accepted June 30, 2023

## Введение

Повышение нефтеотдачи трудноизвлекаемых запасов нефти является актуальной задачей современной нефтедобывающей промышленности. Одним из перспективных методов повышения нефтеотдачи является заводнение с использованием графеноподобных наночастиц [Пахаруков и др., 2018, 2019а, 2020]. Большинство исследователей, занимающихся данной проблематикой, связывают повышение вытесняющих свойств графеновых наножидов (ГНФ) с изменением смачиваемости, наличием расклинивающего давления или повышением вязкости заводняющего флюида [Radnia и др., 2018; Hajiabadi и др., 2020; Pavia и др., 2021]. Традиционно считается, что для эффективности вытеснения необходимо, чтобы межфазное поверхностное натяжение было порядка  $10^{-3} \dots 10^{-4}$  Н/м. В случае ГНФ при малых концентрациях графеновых наночастиц (ГН) ( $10^{-2} \dots 10^{-4}$  %) таких существенных изменений поверхностного натяжения и вязкости не наблюдается. Следовательно, встает вопрос о механизме вытеснения нефти графеновым наножидом. Ранее в наших работах [Пахаруков и др., 2018, 2019а, 2020] сообщалось об образовании микрогетерофазного состояния на границе раздела «нефть — ГНФ», являющегося одной из причин увеличения вытесняющей способности наножидов на основе графена. Тогда представляется необходимым детальное изучение границы раздела «нефть — ГНФ». Итак, целью данной работы является изучение процессов изменения микрогетерофазного состояния на границе раздела углеводородов и графенового наножида при разных теплофизических условиях.

## Материалы и методы

Для синтеза ГНФ был использован углеродный материал: наночастицы малослойного графена (Нанотехцентр, Россия), не содержащие в составе ПАВ и посторонних примесей со средним диаметром частиц  $\sim 2$  мкм и толщиной  $\sim 2$  нм. ГНФ был синтезирован методом ультразвукового диспергирования исходного графенового материала в дистиллированной воде в течение 30 минут.

В качестве модели нефти был выбран химически чистый *n*-октан. Выбор данного углеводорода ( $C_8H_{18}$ ) был продиктован методикой эксперимента по созданию и изучению микрогетерофазного состояния с последующим математическим описанием данного явления.

Для изучения изменений на межфазной границе «углеводород — ГНФ» была сконструирована установка, изображенная на рис. 1. Изучение переходной области состоит из нескольких этапов. На первом этапе в теплоизолированную чашу, соединенную с жидкостным термостатом, наливается подготовленный ГНФ. Затем система термостатируется. Температура, при которой изучалось образование переходной области, выбиралась от 0 до 60 °С с шагом 5 °С. Абсолютная погрешность термометра термостата составляет  $\Delta T = \pm 0,01$  °С. Октан также предварительно термостатируется при той же температуре. На втором этапе в чашу при помощи дозатора наливается октан. Далее при помощи видеомикроскопа UCMOS05100KPA (Альтами, Россия) ведется запись процесса образования микрогетерофазного состояния на межфазной границе «октан — ГНФ». Тепловая картина формирования микрогетерофазного состояния фиксируется при помощи тепловизионной камеры FLIR X6400sc (Teledyne FLIR, США). Погрешность измерения тепловизионной камеры по паспорту — 2% от измеренного значения.



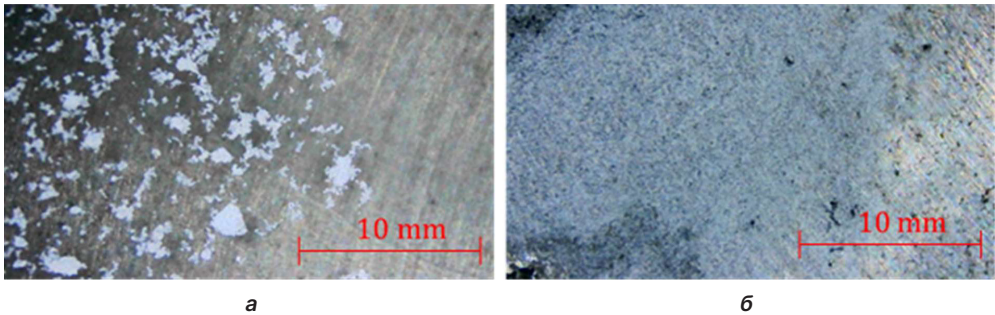
**Рис. 1.** Фотография экспериментальной установки: 1 — теплоизолированная чаша, соединенная с жидкостным термостатом; 2 — видеомикроскоп UCMOS05100KPA; 3 — тепловизионная камера FLIR X6400sc

**Fig. 1.** Photo of the experimental setup: 1 — thermally insulated dish connected to a liquid thermostat; 2 — video microscope UCMOS05100KPA; 3 — thermal imaging camera FLIR X6400sc

Далее, на заключительном этапе, изучение структуры переходной области производилось при помощи рентгеноструктурного анализа на рентгеновском дифрактометре «ДРОН-7» (Буревестник, Россия) ( $CuK\alpha$ -излучение  $\lambda = 1,5406 \text{ \AA}$ , сцинтилляционный детектор). Межплоскостные расстояния в кластерах оценивались по методу наименьших квадратов с применением программного пакета PDWin [Дымченко и др., 1974]. Для упрощения анализа результатов структурных исследований в качестве углеводорода был выбран химически чистый октан.

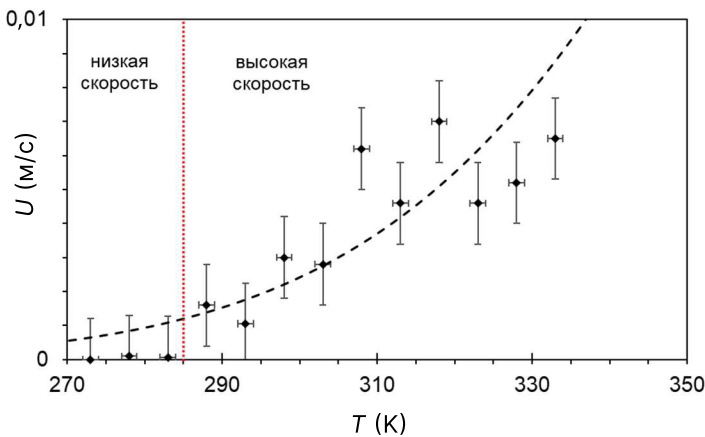
## Результаты и обсуждения

В результате формирования микрогетерофазного состояния на пограничной области было установлено образование пленок (рис. 2). При различных температурах наблюдаются различные структуры пленок. Так, при температурах от 0 до 10 °C формируется неоднородная пленка с фрактальной размерностью (рис. 2а). При температурах от 15 до 60 °C формируется сплошная однородная пленка (рис. 2б). Далее была определена скорость формирования подобной пленки при различных температурах (рис. 3). Как можно видеть, в первом случае (0...10 °C) наблюдается низкая скорость роста пленки, во втором (15...60 °C) — высокая скорость пленки. Например, при температуре 10 °C скорость роста пленки  $U = 7 \cdot 10^{-5}$  м/с, а при температуре 20 °C скорость  $U = 1,05 \cdot 10^{-3}$  м/с.



**Рис. 2.** Пленка, полученная в процессе формирования микрогетерофазного состояния на межфазной границе «углеводород — ГНФ»: а — полученная при медленном росте при температуре 10 °C; б — полученная при быстром росте при температуре 20 °C

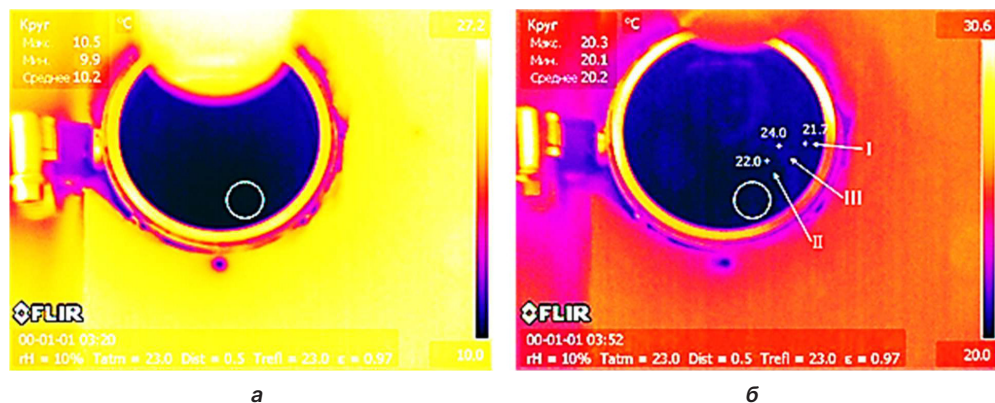
**Fig. 2.** The film obtained in the process of formation of a microheterophase state at the "hydrocarbon — GNF" interface: а — obtained by slow growth at 10 °C; б — obtained by fast growth at 20 °C



**Рис. 3.** Скорость роста пленки  $U$ , определенная при различных температурах

**Fig. 3.** Film growth rate  $U$  determined at different temperatures

Термограммы, сделанные в процессе роста пленок, приведены на рис. 4. На рис. 4а можно наблюдать тепловизионную картину чаши, термостатированной при температуре 10 °С, в которой происходит формирование фрактальной пленки. Как видно, тепловых неоднородностей тепловизор не зафиксировал.



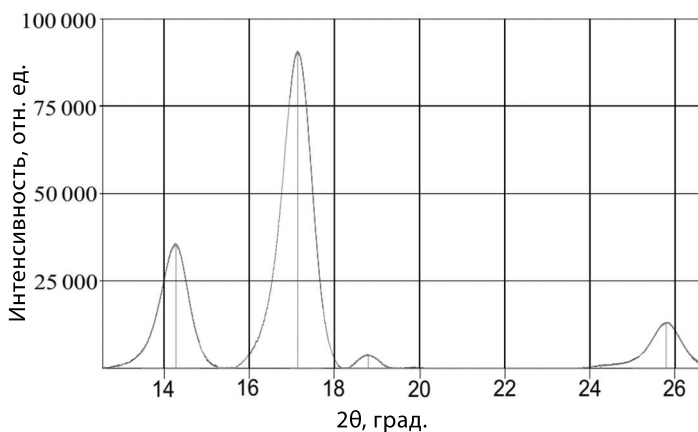
**Рис. 4.** Термограмма изучаемой области формирования пленки на границе «октан — ГНФ»: а — тепловизионный снимок при температуре 10 °С; б — тепловизионный снимок при температуре 20 °С (I — область сформировавшейся пленки; II — область октана; III — переходная область, где происходит рост пленки)

**Fig. 4.** Thermogram of the studied film formation area at the “octane — GNF” interface: а — thermal imaging at 10 °С; б — thermal imaging at 20 °С (I — formed film area; II — octane region; III — transition region where film growth occurs)

На рис. 4б приведена тепловизионная картина области роста пленки при температуре 20 °С. Как можно заметить, температура области сформировавшейся пленки составляет 21,7 °С. Температура области октана составляет 22,5 °С. Температура переходной области, где происходит рост пленки, составляет 24,0 °С. Таким образом, в процессе роста пленки наблюдается некоторая перегретая область (III на рис. 4).

Результаты рентгеноструктурного анализа (РСА) пленки, образовавшейся на межфазной границе «октан — ГНФ» при температуре роста 20 °С, приведены на рис. 5 и в таблице 1. По данным РСА установлено, что пленка имеет нанокристаллическую упорядоченную структуру из молекул октана и графена. Межплоскостные расстояния 6,2, 5,2 и 4,7 Å соответствуют расстояниям кристаллизации углеводородов [Pakharukov и др., 2022], расстояние 3,4 Å соответствует межплоскостному расстоянию пика 002. Таким образом, мы наблюдаем кристаллизацию октана из жидкой фазы при температуре 20 °С.

В результате проведенных исследований были выделены следующие закономерности: образующаяся пленка является результатом фазового перехода первого рода, который сопровождается выделением тепла и перегревом переходной области (III на рис. 4б). При этом отмечаются два режима роста пленки: быстрый и медленный. При быстром росте формируется сплошная кристаллическая пленка, что подтверждается результатами РСА. При медленном росте наблюдается фрактальная структура пленки (рис. 2).



**Рис. 5.** Рентгенограмма пленки, образовавшейся на межфазной границе «октан — ГНФ»

**Fig. 5.** X-ray diffraction pattern of a film formed at the “octane — GNF” interface

**Таблица 1.** Результаты рентгеноструктурного анализа пленки, образовавшейся на межфазной границе «октан — ГНФ»

**Table 1.** Results of X-ray diffraction analysis of the film formed at the “octane — GNF” interface

$2\theta_{\max}$ , град.	$I_{\max}$	$d$ , Å	$I_{\text{int}}$
14,280 9	31 860,9	6,197 02	2 493 267,0
17,142 0	81 478,5	5,168 58	4 535 385,0
18,797 3	3 298,5	4,717 00	178 016,6
25,791 1	11 690,8	3,451 57	1 024 918,0

### Модель формирования кристаллической пленки на границе раздела «наножидкость — углеводород»

Известно, что наножидкость является бистабильной жидкостью, обладающей запасенной энергией, находящейся в метастабильном состоянии. Переходу из одного метастабильного состояния в другое препятствует активационный барьер, связанный с молекулярным взаимодействием [Кузнецов, 2021].

Из теории роста пленки следует, что именно медленный рост должен быть близок к термодинамическому росту. Значит, молекулярный слой является результатом перехода молекул из одного равновесного состояния в другое. При этом термодинамическая стабильность должна быть залогом роста кристаллической бездефектной пленки. При небольшой скорости роста выделение тепла будет тормозить движение фронта кристаллизации:

$$\frac{dU}{dT} < 0 \text{ при } T \ll T_{\text{п}}$$

где  $U$  — скорость движения границы пленки;  $T$  — температура;  $T_n$  — температура фазового перехода.

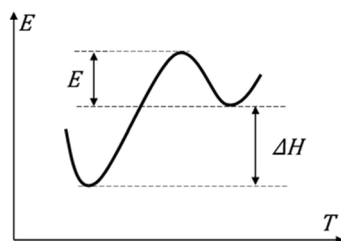
Такая зависимость связана с тем, что нанofлюид является метастабильной жидкостью, т. е. такой флюид обладает запасом энергии. Это следует из самого метода получения нанofлюида. Графеновые наночастицы, находясь в базовом флюиде, подвергаются ультразвуковому воздействию. В результате образуется флюид, содержащий случайное распределение наночастиц, подобный коллоидному раствору со своими особенностями.

В этом случае скорость роста пленки при небольших температурах может быть определена соотношением:

$$U \sim \exp(-E/RT),$$

где  $E$  — энергия активации;  $T$  — температура пленки.

Экзотермичность образования пленки из метастабильного нанofлюида в кристаллическую фазу определяется запасом энергии  $\Delta H$  в потенциальном профиле на границе раздела «углеводород — ГНФ» (рис. 6).



**Рис. 6.** Потенциальный профиль на границе раздела фаз (модельное представление):  $E$  — энергия активации;  $\Delta H$  — энтальпия фазового перехода

**Fig. 6.** Potential profile at the interface (model representation):  $E$  — activation energy;  $\Delta H$  — enthalpy of phase transition

Феноменологический подход позволяет выявить общие закономерности роста пленки. Будем считать, что рост пленки развивается по нормальному механизму. В этом случае скорость роста пленки может быть представлена формулой из теории кристаллизации пленок [Шкловский, 1982]:

$$U = U_0 \exp\left(-\frac{E}{RT}\right) \left\{ \exp\left(-\frac{\Delta H}{RT_n}\right) - \exp\left(-\frac{\Delta H}{RT}\right) \right\}, \quad (1)$$

где  $\Delta H$  — теплота фазового перехода (кристаллизации — см. рис. 6);  $T$  — температура движущегося фронта;  $T_n$  — температура фазового перехода;  $U_0$  — предэкспоненциальный множитель, не зависящий от температуры, близкий по порядку величины к скорости звука. Из формулы (1) видно, что скорость роста пленки имеет колоколообразный вид (рис. 7).

Выделение энергии при фазовом переходе первого рода может быть источником тепловой неустойчивости [Шкловский, 1982], при которой будет наблюдаться стремительный



рост пленки. Для этого теплоотвод от границы раздела должен быть медленным, тогда выделившееся тепло пойдет на уменьшение активационного барьера, что приведет к увеличению скорости роста пленки. Если же скорость теплоотвода будет большой, выделившееся тепло не будет уменьшать активационный барьер, и скорость роста пленки будет медленной.

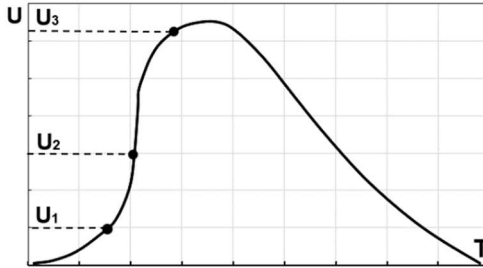


Рис. 7. Зависимость скорости роста пленки от температуры на границе раздела

Fig. 7. Dependence of the film growth rate on the temperature at the interface

На кривой зависимости скорости роста пленки от температуры можно выделить два участка:  $dU/dT > 0$  и  $dU/dT < 0$ ; на втором участке выделение тепла будет тормозить скорость роста пленки. Состояние системы со скоростью  $U_2$  неустойчиво; при малых изменениях температуры из этой точки система может перейти либо в состояние со скоростью  $U_3$  (соответствует большей скорости роста пленки), либо в состояние со скоростью  $U_1$  (рост происходит с малой скоростью). Но в обоих случаях такой переход будет плавным, а функция  $U(T)$  остается однозначной.

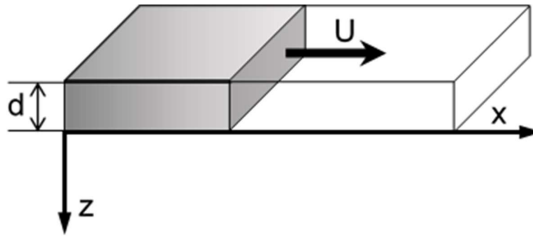


Рис. 8. Постановка геометрии задачи: плоский фронт кристаллизации;  $U$  — скорость кристаллизации параллельна оси  $x$ ;  $d$  — толщина пленки

Fig. 8. Statement of the geometry of the problem: flat crystallization front;  $U$  — crystallization rate parallel to the  $x$ -axis;  $d$  — film thickness

Рассмотрим рост пленки в условиях меняющегося теплоотвода. На рис. 8 изображен участок плоского фронта кристаллизации. В такой постановке задачи теплоотвод будет определяться выражением:

$$q = \frac{C(T - T_0)}{\tau_0} = \frac{\alpha}{d}(T - T_0),$$

где  $T_0$  — температура подложки;  $\alpha$  — коэффициент прозрачности для фононов;  $d$  — толщина пленки;  $q$  — тепловой поток в подложку;  $C$  — теплоемкость;  $\tau_0$  — время тепловой релаксации пленки ( $1/\tau_0 = \alpha/(d \cdot C)$ ).

Скорость теплоотвода оказывает принципиальное влияние на скорость роста пленки и ее структуру. Распространение плоского фронта кристаллизации с учетом теплообмена с подложкой описывается уравнением теплопроводности [Шкловский, 1982]:

$$\frac{1}{\chi} \frac{\partial \theta}{\partial t} = \nabla^2 \theta + \frac{1}{l_{\text{пар}}} \frac{\partial \theta}{\partial x} - \frac{\theta}{l_{\text{пер}}^2}, \quad (2)$$

где  $\theta = T - T_0$ ;  $l_{\text{пар}}$  и  $l_{\text{пер}}$  — характерные значения длины остывания пленки соответственно в параллельном и перпендикулярном направлениях к вектору скорости кристаллизации;  $l_{\text{пер}}^2 = \chi \tau_0$ ;  $l_{\text{пар}} = \chi/u$ ;  $\chi$  — температуропроводность пленки;  $\tau_0$  — время тепловой релаксации пленки.

Уравнение (2) должно быть дополнено условием теплового баланса на фронте фазового перехода

$$Qu = \lambda' \frac{\partial \theta'_{\phi}}{\partial x} - \lambda \frac{\partial \theta_{\phi}}{\partial x}, \quad (3)$$

граничными условиями, нулевыми при  $x = \pm\infty$ , а также условием непрерывности температуры на фронте  $\theta_{\phi}(0) = \theta'_{\phi}(0)$ . Здесь  $Q$  — удельная теплота кристаллизации;  $\lambda$  — коэффициент теплопроводности;  $\theta_{\phi} = T_{\phi} - T_0$ ;  $T_{\phi}$  — температура на фронте кристаллизации; величины со штрихами относятся к стабильной фазе. Решение уравнения (2) имеет вид [Шкловский, 1982]:

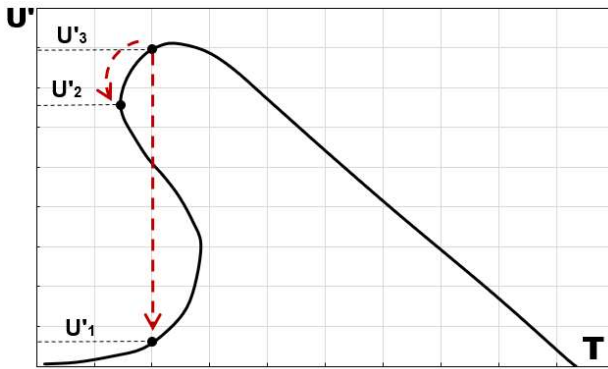
$$\begin{aligned} \theta(x) &= \theta_{\phi} \exp(-\gamma x), \quad x > 0, \\ \theta'(x) &= \theta_{\phi} \exp(-\gamma' x), \quad x < 0, \\ \gamma &= \left[ \frac{(1+v^2)^{\frac{1}{2}} + 1}{2l_{\text{пар}}} \right], \quad \gamma' = \left[ \frac{(1+v'^2)^{\frac{1}{2}} - 1}{2l_{\text{пар}}} \right], \end{aligned} \quad (4)$$

где для краткости записи введен безразмерный параметр  $v = v/u$ ;  $v = 2(\chi/\tau_0)^{1/2}$  — параметр, имеющий размерность скорости.

Зависимость  $U(T)$  радикально меняется в случае уменьшения теплоотвода. В системах с запасенной энергией при плохом теплоотводе функция  $U(T)$  приобретает S-образный вид, т. е. нарушается ее однозначность. Для нахождения этой зависимости надо из уравнений (1) и (4) исключить  $T_{\phi}$  и из полученного уравнения выразить  $U$ . Однако ввиду нелинейности этих уравнений представить  $U(T)$  в явном виде удастся только графически, либо в виде таблицы. На рис. 9 представлен один из вариантов такой зависимости.

При перемещении плоского фронта кристаллизации энергия не успевает диссипировать, следовательно, оставшаяся ее часть идет на перегрев границы. Такой перегрев уменьшает активационный барьер для следующего перехода, что увеличивает скорость

движения фронта кристаллизации. Плохой теплоотвод соответствует параметру  $\nu \ll 1$ , при этом температура  $\theta_\phi$  приближается к максимально возможному значению  $Q/C$ . Теперь положение системы со скоростью фронта  $U_3$  становится неустойчивым. При небольшом изменении теплоотвода скорость скачком может измениться и перейти из неустойчивой точки  $U_3$  в одно из устойчивых состояний: либо в точку  $U_2$ , что соответствует большой скорости движения фронта, либо в точку  $U_1$  с малой скоростью (рис. 9).



**Рис. 9.** Скорость роста пленки на границе раздела с учетом медленного теплоотвода

**Fig. 9.** Film growth rate at the interface taking into account the slow heat sink

Вернемся к результатам наших экспериментов. На рис. 4б отчетливо видно увеличение температуры на границе раздела (перегрев границы  $T_\phi = T_0 + \theta_\phi = 24,0^\circ\text{C}$ ). Перегрев границы является результатом выделения тепла на границе раздела. Из экспериментальных данных (рис. 4б) видно, что тепло не успевает диссипировать в результате тепловой релаксации. Следовательно, избыток тепла идет на уменьшение активационного барьера, что приводит к увеличению скорости кристаллизации.

Оценим величины  $E$ ,  $\Delta H$ ,  $T_n$  и  $U_0$  системы «ГНФ — октан». Пусть для взаимодействия октана и графена энергия активации составляет  $E = 4\,000$  Дж/моль, что соответствует энергии взаимодействия молекул октана друг с другом, энтальпия кристаллизации  $\Delta H = 6\,400$  Дж/моль, что соответствует энергии взаимодействия графена с молекулой октана [Pakharukov и др., 2022], скорость  $U_0 = 1\,500$  м/с, что соответствует скорости звука в воде при температуре  $20^\circ\text{C}$ , температура разрушения пленки  $T_n = 398$  К, что соответствует температуре кипения октана. При таких значениях функция  $U = f(T)$  принимает вид деформированной колоколообразной кривой, изображенной на рис. 10 пунктирной линией. На этом же рисунке изображены экспериментальные точки, приведенные выше на рис. 3. Найдем зависимость  $U(T)$  из уравнений (1) и (4) графическим методом. Для этого на график кривой  $U = f(T)$  наложим скорость теплоотвода  $q = (\alpha/d)(T - T_0)$ . При  $\alpha = 3,6 \cdot 10^{-6}$  м<sup>2</sup>/с,  $d = 150$  нм и  $T_0 = 273$  К, что соответствует быстрому теплоотводу, получим одно пересечение (синяя сплошная линия на рис. 10) с кривой  $U = f(T)$ . В результате получаем малую скорость кристаллизации. Для графеновой нанопленки с увеличением температуры уменьшается прозрачность границы

для фононов [Карпов, 2006]. В работе [Селезнев и др., 2013] приведены экспериментальные результаты уменьшения теплопроводности с ростом температуры. Это означает, что с ростом температуры величина  $\alpha$  уменьшается. При  $\alpha = 3,3 \cdot 10^{-6} \text{ м}^2/\text{с}$ ,  $d = 150 \text{ нм}$  и  $T_0 = 293 \text{ К}$ , что соответствует медленному теплоотводу, получаем другую прямую, которая пересекает кривую  $U = f(T)$  в трех точках, одна из которых будет соответствовать большой скорости роста пленки (красная сплошная линия на рис. 10).

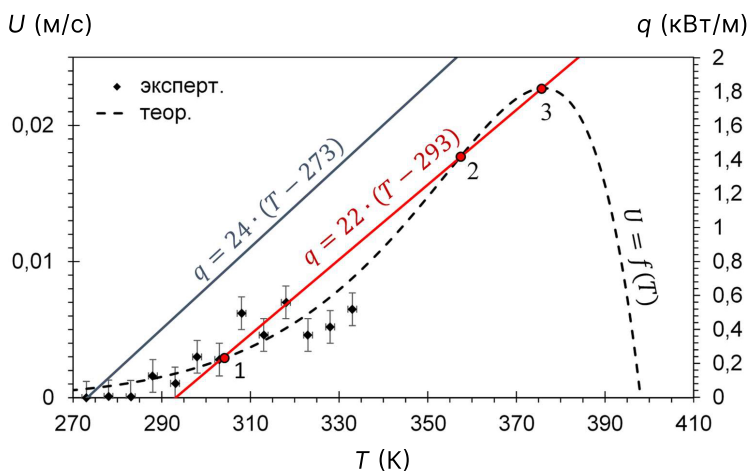


Рис. 10. Графическое решение уравнений (1) и (4)

Fig. 10. Graphical solution of equations (1) and (4)

Если теплоотвод от фронта кристаллизации будет испытывать небольшие колебания, то скорость границы раздела будет меняться с гораздо большей амплитудой вследствие ее экспоненциальной зависимости от температуры, что приведет к развитию кривизны фронта кристаллизации. Участки границы будут двигаться с разной скоростью. На движение границы будет оказывать влияние ее кривизна. Это приведет к смене механизма движения границы с нормального на диффузионный. При такой модели роста пленки (рис. 11) необходимо учитывать нормальную  $U_n$  и тангенциальную  $U_\tau$  составляющие скорости:

$$\vec{U} = \vec{U}_\tau + \vec{U}_n.$$

Известно, что скорость движения фронта кристаллизации пленок при диффузионном механизме определяется следующим выражением:

$$U = \frac{\beta D}{L},$$

где  $\beta$  — безразмерный параметр, зависящий от концентрации на поверхности пленки подвижных наночастиц, упругости материала пленки, а также температуры;  $D$  — эффективный коэффициент диффузии наночастиц;  $L$  — размер зерна. Учитывая нормальную и тангенциальную составляющие скорости, получим выражение:

$$U = \frac{\beta D_n}{R_1} + \frac{\beta D_\tau}{R_2} \approx \beta D \left( \frac{1}{R_1} + \frac{1}{R_2} \right),$$

где  $D \approx D_n \approx D_\tau$  — эффективный коэффициент диффузии;  $R_1$  и  $R_2$  — радиусы кривизны поверхности у границы раздела.

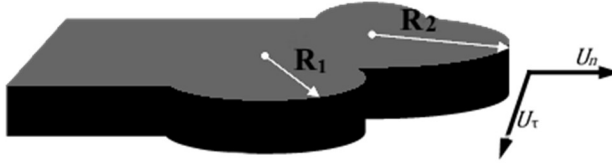


Рис. 11. Модель роста пленки с учетом диффузионного механизма

Fig. 11. Film growth model with regard to the diffusion mechanism

В итоге должны формироваться небольшие участки пленки радиусами  $R_1$ ,  $R_2$  и далее (рис. 11). Таким образом, будет образовываться фрактал со множеством самоподобных окружностей, т. е. множества Мандельброта [Mandelbrot, 1982] (рис. 4а), а не дендрит.

## Заключение

Благодаря самоорганизации наночастиц графена в углеводороде образуется наноструктурированная кристаллическая пленка, что подтверждается результатами рентгеноструктурного анализа. Конечная скорость теплоотвода оказывает принципиальное влияние на рост пленки. Быстрый теплоотвод способствует медленному росту, в результате пленка получает фрактальную структуру в виде множества Мандельброта. Напротив, медленный теплоотвод приводит к быстрому росту пленки, и тогда фрактал не образуется. При понижении температуры системы быстрый рост может перейти в режим медленного роста пленки. Для получения режима быстрого роста необходимо также малое значение теплопроводности поперек пленки и большое значение вдоль, т. к. толщина пленки много меньше ее латеральных размеров ( $d \sim 10^{-7}$  м), т. е. наблюдается анизотропия теплопроводящих свойств подобных объектов. Таким образом, результаты работы указывают на справедливость выбранной модели, в рамках которой становится понятным наличие двух скоростей — быстрой и медленной.

При создании технологии вытеснения нефти необходимо детальное изучение взаимодействия графенового наноплюида с различными углеводородами, содержащимися в нефтях различного состава. Необходимо понимание роста пленки как на молекулярном, так и на теплофизическом уровне.

Еще один немаловажный результат, полученный в данной работе, — возможность контроля роста пленки. Эффект перегрева границы раздела позволяет управлять как скоростью, так и направлением роста графеновых пленок, например, за счет локального разогрева. Поэтому результаты работы могут способствовать созданию новой технологии нанесения графеновых пленок с управляемой геометрией и структурой.

## СПИСОК ИСТОЧНИКОВ

- Дымченко Н. П., Шишлянникова Л. М., Ярославцева Н. Н. 1974. Применение ЭВМ при расчете тонкой кристаллической структуры поликристаллов методом вторых и четвертых моментов // *Аппаратура и методы рентгеновского анализа*. № 15. С. 37–45.
- Карпов С. В. 2006. *Фононы в нанокристаллах*. М.: Физматлит. 320 с.
- Кузнецов С. И. 2021. Курс физики с примерами решения задач. Часть I. Механика. Молекулярная физика. Термодинамика. СПб.: Лань. 464 с.
- Пахаруков Ю. В., Шабиев Ф. К., Сафаргалиев Р. Ф. 2018. Вытеснение нефти из пористой среды с использованием графитовой суспензии // *Письма в Журнал технической физики*. Том 44. № 4. С. 3–8. <https://doi.org/10.21883/PJTF.2018.04.45632.16943>
- Пахаруков Ю. В., Шабиев Ф. К., Григорьев Б. В., Сафаргалиев Р. Ф., Поточняк И. Р. 2019а. Фильтрация нефти в пористой среде при наличии наночастиц графена // *Прикладная механика и техническая физика*. Том 60. № 1 (353). С. 37–40. <https://doi.org/10.15372/PMTF20190105>
- Пахаруков Ю. В., Шабиев Ф. К., Мавринский В. В., Сафаргалиев Р. Ф., Воронин В. В. 2019б. Формирования волновой структуры на поверхности графеновой пленки // *Письма в Журнал экспериментальной и теоретической физики*. Том 109. № 9–10. С. 634–638. <https://doi.org/10.1134/S0370274X19090133>
- Пахаруков Ю. В., Шабиев Ф. К., Сафаргалиев Р. Ф., Ездин Б. С., Каляда В. В. 2020. Использование нанофлюидов на основе углеродных наночастиц для вытеснения нефти из модели пористой среды // *Вестник Тюменского государственного университета. Физико-математическое моделирование. Нефть, газ, энергетика*. Том 6. № 4 (24). С. 141–157. <https://doi.org/10.21684/2411-7978-2020-6-4-141-157>
- Селезнев А. А., Алейников А. Ю., Ганчук Н. С., Ганчук С. Н. 2013. Расчет коэффициента теплопроводности однослойных и многослойных пластин графена методом молекулярной динамики // *Физика твердого тела*. Том 55. № 4. С. 816–821.
- Шкловский В. А. 1982. Тепловая неустойчивость фронта фазового превращения при распаде «замороженных» метастабильных состояний // *Журнал экспериментальной и теоретической физики*. Том 82. № 2. С. 536–547.
- Hajjibadi S. H., Aghaei H., Kalateh-Aghamohammadi M., Shorgasthi M. 2020. An overview on the significance of carbon-based nanomaterials in upstream oil and gas industry // *Journal of Petroleum Science and Engineering*. Vol. 186. Article 106783. <https://doi.org/10.1016/j.petrol.2019.106783>
- Mandelbrot B. B. 1982. *The Fractal Geometry of Nature*. San Francisco: W. H. Freeman and Company. 460 p. <https://doi.org/10.1002/esp.3290080415>
- Pakharukov Yu., Shabiev F., Safargaliev R., Mavrinskii V., Vasiljev S., Ezdin B., Grigoriev B., Salihov R. 2022. The mechanism of oil viscosity reduction with the addition of graphene nanoparticles // *Journal of Molecular Liquids*. Vol. 361. Article 119551. <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2022.119551>
- Pavia M., Alajami Kh., Estellé P., Desforges A., Vigolo B. 2021. A critical review on thermal conductivity enhancement of graphene-based nanofluids // *Advances in Colloid and Interface Science*. Vol. 294. Article 102452. <https://doi.org/10.1016/j.cis.2021.102452>
- Radnia H., Rashidi A., Nazar A., Eskandari M., Jalilian M. 2018. A novel nanofluid based on sulfonated graphene for enhanced oil recovery // *Journal of Molecular Liquids*. Vol. 271. Pp. 795–806. <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2018.09.070>

## References

- Dymchenko, N. P., Shishliannikova, L. M., & Yaroslavtseva, N. N. (1974). Application of computers to calculate thin crystal structure of polycrystals by second and fourth moments method. *Apparatura i metody rentgenovskogo analiza*, (15), 37–45. [In Russian]
- Karpov, S. V. (2006). *Phonons in nanocrystals*. Fizmatlit. [In Russian]
- Kuznetsov, S. I. (2021). *Course of physics with examples of problem solving. Part I. Mechanics. Molecular physics. Thermodynamics*. Lan. [In Russian]
- Pakharukov, Yu. V., Shabiev, F. K., & Safargaliev, R. F. (2018). Oil displacement from a porous medium with the aid of a graphite suspension. *Technical Physics Letters*, 44(2), 130–132. <https://doi.org/10.1134/S1063785018020268>
- Pakharukov, Yu. V., Shabiev, F. K., Grigorev, B. V., Safargaliev, R. F., & Potochnyuk, I. R. (2019a). Oil filtration in a porous medium in the presence of graphene nanoparticles. *Journal of Applied Mechanics and Technical Physics*, 60(1), 31–34. <https://doi.org/10.1134/S002189441901005X> [In Russian]
- Pakharukov, Yu. V., Shabiev, F. K., Mavrinskii, V. V., Safargaliev, R. F., & Voronin, V. V. (2019b). Formation of a wave structure on the surface of a graphene film. *Journal of Experimental and Theoretical Physics Letters*, 109(9), 615–619. <https://doi.org/10.1134/S002136401909011X>
- Pakharukov, Yu. V., Shabiev, F. K., Safargaliev, R. F., Yezdin, B. S., & Kalyada, V. V. (2020). Use of nanofluids based on carbon nanoparticles to displace oil from the porous medium model. *Tyumen State University Herald. Physical and Mathematical Modeling. Oil, Gas, Energy*, 6(4), 141–157. <https://doi.org/10.21684/2411-7978-2020-6-4-141-157> [In Russian]
- Selezenov, A. A., Aleinikov, A. Yu., Ganchuk, N. S., Ganchuk, S. N., Jones, R. E., & Zimmerman, J. A. (2013). Molecular dynamics calculation of the thermal conductivity coefficient of single-layer and multilayer graphene sheets. *Physics of the Solid State*, 55(4), 889–894. <https://doi.org/10.1134/S1063783413040264>
- Shklovskii, V. A. (1982). Thermal instability of the phase-transition front in the decay of “frozen” metastable states. *Journal of Experimental and Theoretical Physics*, 55(2), 311–318. [In Russian]
- Hajiabadi, S. H., Aghaei, H., Kalateh-Aghamohammadi, M., & Shorgasthi, M. (2020). An overview on the significance of carbon-based nanomaterials in upstream oil and gas industry. *Journal of Petroleum Science and Engineering*, 186, Article 106783. <https://doi.org/10.1016/j.petrol.2019.106783>
- Mandelbrot, B. B. (1982). *The fractal geometry of nature*. W. H. Freeman and Company. <https://doi.org/10.1002/esp.3290080415>
- Pakharukov, Yu., Shabiev, F., Safargaliev, R., Mavrinskii, V., Vasiljev, S., Ezdin, B., Grigoriev, B., & Salihov, R. (2022). The mechanism of oil viscosity reduction with the addition of graphene nanoparticles. *Journal of Molecular Liquids*, 361, Article 119551. <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2022.119551>
- Pavía, M., Alajami, Kh., Estellé, P., Desforges, A., & Vigolo, B. (2021). A critical review on thermal conductivity enhancement of graphene-based nanofluids. *Advances in Colloid and Interface Science*, 294, Article 102452. <https://doi.org/10.1016/j.cis.2021.102452>
- Radnia, H., Rashidi, A., Nazar, A., Eskandari, M., & Jalilian, M. (2018). A novel nanofluid based on sulfonated graphene for enhanced oil recovery. *Journal of Molecular Liquids*, 271, 795–806. <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2018.09.070>

## Информация об авторах

*Юрий Вавилович Пахаруков*, доктор физико-математических наук, профессор кафедры прикладной и технической физики, Физико-технический институт, Тюменский государственный университет, Тюмень, Россия  
pacharukovyu@yandex.ru; <https://orcid.org/0000-0002-3937-4937>

*Фарид Канафеович Шабиев*, кандидат физико-математических наук, доцент кафедры прикладной и технической физики, Физико-технический институт, Тюменский государственный университет, Тюмень, Россия  
faridshab@mail.ru; <https://orcid.org/0000-0003-0551-3836>

*Руслан Фаридович Сафаргалиев*, старший преподаватель кафедры прикладной и технической физики, Физико-технический институт, Тюменский государственный университет, Тюмень, Россия  
ruslan.safargaliev@mail.ru; <https://orcid.org/0000-0002-4799-8651>

## Information about the authors

*Yuri V. Pakharukov*, Dr. Sci. (Phys.-Math.), Professor, Department of Applied and Technical Physics, Institute of Physics and Technology, University of Tyumen, Tyumen, Russia  
pacharukovyu@yandex.ru; <https://orcid.org/0000-0002-3937-4937>

*Farid K. Shabiev*, Cand. Sci. (Phys.-Math.), Department of Applied and Technical Physics, Institute of Physics and Technology, Associate Professor, University of Tyumen, Tyumen, Russia  
faridshab@mail.ru; <https://orcid.org/0000-0003-0551-3836>

*Ruslan F. Safargaliev*, Senior Lecturer, Department of Applied and Technical Physics, Institute of Physics and Technology, Tyumen State University, Tyumen, Russia  
ruslan.safargaliev@mail.ru; <https://orcid.org/0000-0002-4799-8651>