

На правах рукописи



Богданов Денис Григорьевич

**СТРУКТУРНО - ФАЗОВОЕ СОСТОЯНИЕ КРИСТАЛЛИЧЕ-
СКОГО ЯДРА И ПРИМЕСНОЙ ОБОЛОЧКИ ДЕТОНАЦИОННОГО
НАНОАЛМАЗА**

Специальность 01.04.07 – физика конденсированного состояния

Автореферат
диссертации на соискание ученой степени
кандидата физико-математических наук

Барнаул 2015

Работа выполнена в ФГБОУ ВПО «Алтайский государственный университет»

Научный руководитель: доктор физико-математических наук, профессор
Плотников Владимир Александрович

Официальные оппоненты: **Винс Виктор Генрихович**, доктор физико-математических наук, ООО «ВинсДиам», директор

Клопотов Анатолий Анатольевич, доктор физико-математических наук, профессор, ФГБОУ ВПО «Томский государственный архитектурно-строительный университет», профессор кафедры прикладной механики и материаловедения

Ведущая организация: **Институт проблем химико-энергетических технологий СО РАН**, г. Бийск

Защита состоится «03» сентября 2015 г. в 13⁰⁰ часов на заседании диссертационного совета Д 212.004.04 при Алтайском государственном техническом университете им. И.И. Ползунова по адресу: 656038, г. Барнаул, пр. Ленина, 46., e-mail: veronika_65@mail.ru.

С диссертацией можно ознакомиться в научной библиотеке и на сайте Алтайского государственного технического университета им. И.И. Ползунова.
<http://www.altstu.ru/structure/unit/odia/scienceevent/2547/>

Автореферат разослан « » _____ 2015 г.

Ученый секретарь диссертационного совета,
кандидат физико-математических наук,
доцент



Романенко В.В.

Примечание: отзывы на автореферат, заверенные гербовой печатью организаций, просим присылать в **2-х экз.** на адрес университета и e-mail: veronika_65@mail.ru

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность работы. Углерод и углеродсодержащие материалы широко используются в различных прикладных задачах. За последние десятилетия открыты новые углеродные формы: нанотрубки, фуллерены, углеродные пленки, наноалмазы, изучение которых позволило установить фундаментальные аспекты формирования таких структур. Открытый в середине прошлого столетия способ синтеза искусственных алмазов привлек огромное внимание исследователей к изучению этого нового углеродсодержащего материала. Особое место в исследовании искусственных алмазов принадлежит детонационным наноалмазам. Детонационный наноалмаз синтезируют из продуктов детонации углеродсодержащих взрывчатых веществ [1]. Синтез осуществляется за короткий промежуток времени в сильно неравновесных условиях и проходит через область термодинамической стабильности решетки алмаза на диаграмме состояния углерода. Существующие методы синтеза не позволяют ограничить образующееся алмазное вещество от воздействия продуктов детонации. В связи с этим, отличительной особенностью полученных таким способом наноалмазов, является наличие большого количества примесей. Для удаления примесей существует множество способов очистки [2-4]. Однако, как показывают исследования, ни один из методов не позволяет полностью очистить наноалмаз от сопутствующих примесей. Фактически в процессе очистки наноалмазов происходит замещение одних примесей на другие.

Исследования детонационного наноалмаза показали, что наночастица алмаза состоит из наноядра с кристаллической решеткой алмаза и окружающего его слоя примесей [5,6]. Однако в настоящее время нет общего представления о структурном состоянии наноядра. Согласно одним данным, кристаллическая структура нанокристалла обладает большой дефектностью. Согласно другим данным, кристалл имеет правильное монокристаллическое строение. Элементный и молекулярный состав примесного слоя зависит от технологии синтеза и выбора метода очистки.

Возросший интерес к детонационному наноалмазу связан в первую очередь с привлекательностью использования его свойств для создания новых углеродных материалов. Он является перспективным компонентом для создания композиционных сверхтвердых материалов, сорбентов, покрытий или других материалов, где можно использовать его сверхпрочные кристаллические свойства, высокую удельную поверхность или свойства, связанные с его малым размером. Однако попытки создания компактных наноалмазных объемных материалов не привели к успеху [7]. Полученные материалы имели низкие прочностные характеристики. Другое возможное применение наноалмазов – гальванические покрытия [8,9]. Однако количество наноалмазов в покрытии очень мало (не более 1%). Кроме того, неоднократно отмечалось ухудшение качества изготавливаемого материала при увеличении концентрации детонационного наноалмаза.

Из всего сказанного следует, что исследование структуры детонационного наноалмаза, место примесей в структуре наноалмаза и их влияния на физико-химические свойства наночастиц является актуальной задачей.

Представленная диссертационная работа выполнялась при поддержке гранта РФФИ № 13-02-98026 «р-сибирь а» «Исследование примесной подсистемы детонационного наноалмаза для получения композиционных металлоалмазных и биофункциональных материалов».

Степень разработанности темы исследования. Накоплен большой объем экспериментальных данных, посвященных проблемам синтеза, структурного состояния, применения детонационного наноалмаза. Однако недостаточно внимания уделено проблемам, связанным с присутствующими в детонационном наноалмазе примесями. Отсутствуют исследования, в которых детонационный наноалмаз анализируется как вещество, состоящее из нанокристалла алмаза и окружающего его примесного слоя. Недостаточно анализируется структура примесного слоя и его взаимодействие с кристаллическим ядром наночастицы.

Цели и задачи: Исследование наноалмазного ядра и примесной оболочки детонационного наноалмаза и ее влияния на процессы консолидации и роста нанокристаллов.

Для достижения поставленной цели в диссертационной работе требовалось решить следующие **задачи:**

1. Исследовать структурное состояние кристаллического ядра детонационного наноалмаза.
2. Исследовать примесную оболочку детонационного наноалмаза.
3. Провести модификацию примесной оболочки детонационного наноалмаза, приводящую к консолидации наноалмазных ядер.

Научная новизна:

1. Детонационный наноалмаз рассматривается как совокупность наноалмазных ядер и оболочек из примесных элементов.
2. Установлено, что наноалмазное ядро детонационного наноалмаза имеет совершенную кристаллическую решетку, форма нанокристаллов близка к гексагональной. Грани кристалла имеют сложное строение: имеются незавершенные плоскости, оборванные атомные ряды, фасетированные грани. Все это в совокупности увеличивает площадь поверхности нанокристалла.
3. Установлено, что примесная оболочка имеет сложное строение. Она представляет собой конгломерат гетероатомов, сильно связанных с алмазным ядром и слабо связанных с ядром летучих молекулярных кластеров. Спектр как гетероатомов, так и молекулярных кластеров обширен. В исследуемом наноалмазе основными элементами слоя гетероатомов являются: железо, алюминий, кальций. Летучие молекулярные кластеры в основном представлены кислородом, серой, водородом и их соединениями.
4. Летучая примесная оболочка образует неразрывный сложноорганизованный слой некристаллического вещества, который сформирован из молекулярных комплексов разного размера.

5. Введено понятие примесной подсистемы детонационного наноалмаза, представляющей собой поверхностный слой гетероатомов и молекулярных кластеров в составе молекулярных комплексов, оказывающей существенное влияние на его физико-химические свойства.

6. Показано, что в ходе отжига детонационного наноалмаза с алюминием происходит консолидация наночастиц алмаза в результате активного взаимодействия алюминия с примесной подсистемой наноалмаза, приводящего к частичной очистке поверхности нанокристаллов алмаза. Прочность металлоалмазного композиционного материала с алюминием зависит от концентрации алюминия. Максимальной прочностью обладают композиционные материалы содержащие алюминий в шихте от 5 до 20 масс. %.

7. Установлено, что в ходе синтеза интерметаллических соединений NiAl и Ni₃Al происходит значительный (больше, чем на порядок) рост кристаллов детонационного наноалмаза, добавленного в стехиометрическую смесь металлов никеля и алюминия. Наиболее эффективно рост протекает в ходе синтеза интерметаллического соединения Ni₃Al.

Научная и практическая значимость работы:

Примесная оболочка является обязательным атрибутом детонационного наноалмаза. Учет примесной оболочки и ее роли в структуре наноалмаза позволяет решать прикладные задачи.

В работе предложен способ селективной очистки детонационного наноалмаза, позволяющий получить разную степень очистки наноалмазов.

Предложен способ консолидации наночастиц алмаза в процессе отжига детонационного наноалмаза с алюминием в вакууме.

Предложен способ увеличения размеров кристаллов наноалмаза в процессе синтеза интерметаллических соединений системы никель-алюминий.

Методология и методы исследования:

Рассматривание детонационного наноалмаза как системы состоящей из наноалмазного ядра и примесной оболочки, указывает на необходимость отдельного исследования как наноалмазного ядра, так и примесного слоя. Для исследования наноядра используется электронная микроскопия и рентгеноструктурный анализ. Примесная оболочка исследовалась с использованием рентгеноструктурного анализа, термогравиметрии, дифференциальной сканирующей калориметрии, совмещенной с масс-спектроскопией и с использованием элементного микроанализа.

Положения, выносимые на защиту:

1. Структурное состояние детонационного наноалмаза, представляющее собой наноалмазное ядро и примесную оболочку.

2. Понятие примесной подсистемы детонационного наноалмаза, состоящей из слоя гетероатомов и молекулярных кластеров, организованных в молекулярные комплексы.

3. Консолидация и рост нанокристаллов детонационного наноалмаза в присутствии активных металлов и интерметаллических соединений системы Ni-Al в ходе высокотемпературного отжига в вакууме.

Апробация работы. Основные результаты работы представлены на следующих международных и всероссийских семинарах и конференциях: Международной молодежной школе-семинаре «Ломоносовские чтения на Алтае-2013» (Россия, Барнаул, 2013), 54 Международной конференции «Актуальные проблемы прочности» (Россия, Екатеринбург, 2013), III Международной заочной научной конференции для молодых ученых, студентов и школьников «Наноматериалы и нанотехнологии: проблемы и перспективы» (Россия, Саратов, 2014), II Российско-Казахстанской молодежной научно-технической конференции «Новые материалы и технологии» (Россия, Барнаул, 2014).

Публикации. Результаты работы опубликованы в 9 работах, из них 5 статей в журналах, входящих в перечень ВАК, 1 патент на изобретение, 1 монография.

Объем и структура диссертации. Текст диссертации состоит из введения, пяти глав, заключения и списка литературы. Работа изложена на 138 страницах машинописного текста, содержит 81 рисунок, 40 таблиц и список литературы из 141 наименования.

СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ.

Во введении обосновывается актуальность темы диссертации. Формулируются цели и задачи. Приводятся положения, выносимые на защиту.

Первая глава имеет обзорный характер. В ней приведены результаты исследований детонационных наноалмазов.

Согласно литературным данным детонационный наноалмаз содержит большое количество примесей. Часть примесей адсорбирована на стадии синтеза, другая часть в момент очистки. Существующие методы очистки не позволяют получить наноалмазы, не содержащие примесей. Практическое применение детонационного наноалмаза встречает серьезные затруднения, связанные с недооценкой влияния примесного слоя на свойства наноалмазных частиц.

На основании литературного обзора сформулированы цели и задачи диссертации.

Вторая глава содержит сведения об объекте и методах исследования. В работе исследовался детонационный наноалмаз производства ФГУП ФНПЦ «Алтай» (ТУ 84-1124-87) марки УДА-С. Для модификации примесной оболочки детонационного наноалмаза использовался порошковый Al (ПАП-1) и порошковый Ni (ПНК-0Т1).

Для исследования структурного состояния детонационного наноалмаза применялась просвечивающая электронная микроскопия (JEM-2200FS) и рентгеноструктурный анализ (ДРОН-3.0, ДРОН-6.0 и XRD-6000). Элементный состав наноалмаза определялся с использованием метода рентгеноспектрального микроанализа (Quanta 200 3D с системой энергодисперсионного микроанализа). Исследование десорбции летучих примесей проводили с использованием синхронного термического анализа (ТГ/ДСК) (Luxx 409). Молекулярный состав летучих соединений анализировался по результатам масс-спектрометрии (Aeolos 403). Фазовый состав металлоалмазных композици-

онных материалов, исследуемых в работе, определяли с использованием рентгенофазового анализа. Исследования проводились в центре коллективного пользования при Томском государственном университете.

Образцы для исследований изготавливались из порошковых компонентов, путем их смешивания и прессования с усилием 2000 кг в пресс-форме в виде цилиндров диаметром 10 мм и высотой 3 мм. Готовили образцы из исходного порошка детонационного наноалмаза, из смеси (шихты) наноалмаза с алюминием и из смеси наноалмаза с алюминием и никелем. Шихта наноалмаз-никель-алюминий готовилась в два этапа. На первом этапе получали смесь никеля и алюминия нужного стехиометрического состава (NiAl или Ni_3Al), после этого в стехиометрическую смесь добавляли наноалмаз. Составы шихты, из которых готовили образцы, приведены в табл. 1. Для получения металлоалмазных композиционных материалов образцы отжигались в вакууме при температуре 950 °С в течение 30 минут.

Таблица 1.

Состав металлоалмазных смесей.

Шихта	Компонент шихты	Количество, масс. %								
		0	5	10	20	30	50	70	80	100
наноалмаз+ Al	Al	0	5	10	20	30	50	70	80	100
	Наноалмаз	100	95	90	80	70	50	30	0	
наноалмаз + (Ni-Al)	Ni-Al	10	20	30	40	50	60	70	80	90
	Наноалмаз	90	80	70	60	50	40	30	20	10
наноалмаз +(3Ni-Al)	3Ni-Al	10	20	30	40	50	60	70	80	90
	Наноалмаз	90	80	70	60	50	40	30	20	10
(90% наноалмаз +10%Al) +(Ni-Al)	Ni-Al	50								
	90% наноалмаз +10%Al	50								
(90% наноалмаз +10%Al)+(3Ni-Al)	3Ni-Al	50								
	90% наноалмаз +10%Al	50								

Примечание. 3Ni–Al означает порошковую смесь никеля и алюминия, соответствующую стехиометрии Ni_3Al , Ni–Al соответствующую стехиометрии NiAl .

Третья глава посвящена исследованию структурного состояния детонационного наноалмаза. Исследование проводили с использованием просвечивающей электронной микроскопии и рентгеноструктурного анализа.

Согласно электронно-микроскопическим данным, кристаллы детонационного наноалмаза имеют близкие по значению размеры, их форма близка к шестиугольной, и имеют правильную монокристаллическую структуру (рис. 1, а).

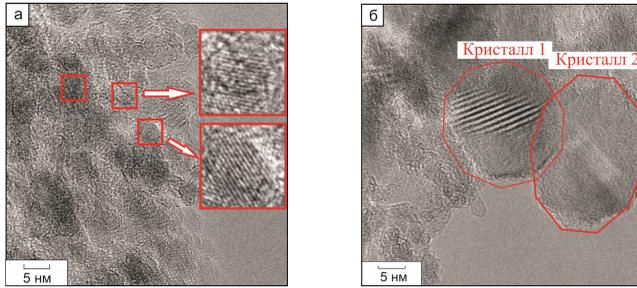


Рис. 1. *a* - кристаллы детонационного наноалмаза; *б* - субструктура некоторых крупных нанокристаллов (цифрами 1 и 2 отмечены кристаллы с разными субструктурами)

В крупных кристаллах, которые встречаются достаточно редко, могут присутствовать дефекты кристаллической структуры (рис. 1, *б* кристалл 1 и кристалл 2).

На рис. 2 *а* приведено увеличенное изображение кристалла 1.

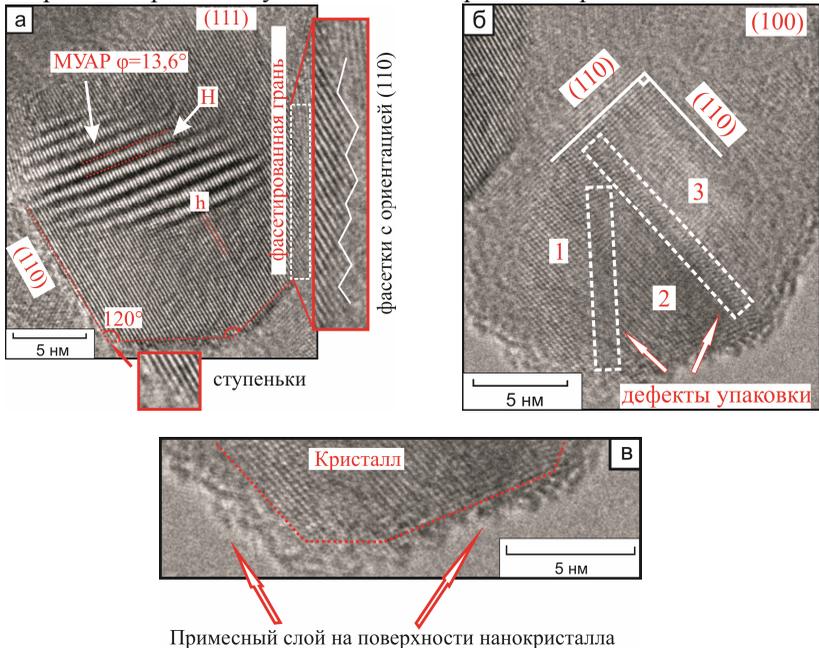


Рис. 2. *a* - кристаллографические особенности нанокристалла 1; *б* - кристаллографические особенности нанокристалла 2; *в* - примесная оболочка детонационного наноалмаза.

В качестве граней присутствуют кристаллографические плоскости типа $\{110\}$, образующие углы близкие к 120° , плоскость рисунка идентифицирована как плоскость (111) . Те грани кристалла, которые не совпадают с

плотнупакованной плоскостью (110) фасетируются так, чтобы грани фасеток имели ориентацию (110). Грань (110) может иметь одноатомные ступеньки.

Центральная часть кристалла имеет полосчатый контраст, представляющий собой муаровый узор. Область муарового узора показывает присутствие границы зерен, имеющей тип кручения с углом разворота около $13,6^\circ$. Отсюда следует, что в кристалле присутствуют субзерна с малоугловыми границами кручения.

Кристалл номер 2 (рис 2, б) имеет слегка вытянутую форму, он ориентирован таким образом, что плоскость изображения совпадает с кристаллографической плоскостью (100).

Анализ атомной структуры кристалла позволяет выделить в нем три части, обозначенные на рисунке цифрами. Согласно проведенному анализу части 2 и 3 разделены границей по дефекту упаковки, расположенному в плоскости (110). Части кристалла 1 и 2 также разделены по дефекту упаковки.

Кроме нанокристаллов алмаза, можно выделить и не кристаллическую составляющую детонационного наноалмаза, расположенную по периферии нанокристаллов (рис. 2 в). Слой примеси образует по периферии фактически без разрывов поверхностную оболочку детонационного наноалмаза, не позволяющую нанокристаллам соприкасаться друг с другом.

Для определения кристаллографических параметров ядра детонационного наноалмаза был проведен рентгеноструктурный анализ детонационного наноалмаза.

Система рефлексов на рентгенограмме детонационного наноалмаза (рис 3 а) идентифицирована как система рефлексов углерода с кристаллической решеткой алмаза. Как видно из рисунка, все рефлексы имеют аномальное уширение, свидетельствующее о малом размере кристаллов. Данные рентгенографического анализа детонационного наноалмаза представлены в табл. 2.

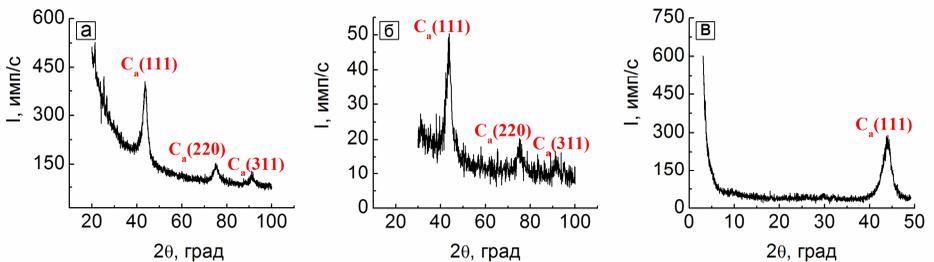


Рис. 3. а - рентгенограмма детонационного наноалмаза, б - рентгенограмма детонационного наноалмаза после термообработки в вакууме, в - диффузный фон рентгеновского рассеяния примесных комплексов детонационного наноалмаза.

Таблица 2.

Положение рентгеновских рефлексов 2θ , значения межплоскостных расстояний d , физического уширения β и размеры кристаллов для крупнокристаллических алмазов и детонационных наноалмазов до и после высокотемпературного отжига.

Для крупнокристаллических кристаллов			Для исходных нанокристаллов				Для отожженных нанокристаллов			
hkl	d, Å	2 θ , град	2 θ , град	d, Å	β , град	Размер кристаллов, нм	2 θ , град	d, Å	β , град	Размер кристаллов, нм
111	2,060 0	43,93	43,61	2,07	2,11	4,5±0,2	43,59	2,07	2,22	4,1±0,2
220	1,261 0	75,34	75,13	1,26	2,45		75,12	1,26	2,83	
311	1,075 4	91,53	91,15	1,07	2,78		91,6	1,07	3,03	

Приведенные в табл. 2 значения хорошо согласуются с данными для крупнокристаллического алмаза. Так как изменения межплоскостных расстояний в ковалентных кристаллах не могут быть большими, то основной вклад в уширение рефлексов вносит малый размер кристаллитов. Поэтому для расчета размера кристаллов использовалась формула, согласно которой уширение связано только с размером частиц:

$$\beta = \frac{\lambda}{D \cos \theta}$$

Согласно расчетам размер кристаллов наноалмаза очень мал, и равен 4,5±0,2 нм.

Для определения влияния температуры на структурное состояние наноалмаза исходные образцы детонационного наноалмаза отжигались в вакууме при температуре 950 °С. Сравнительный анализ кристаллографических параметров показал, что температурное воздействие не оказало существенного влияния на структурное состояние нанокристаллов (табл. 2). Расчеты размера частиц выявили незначительное уменьшение размеров кристаллов наноалмаза после отжига в вакууме до 4,1 нм, что может быть связано с графитизацией алмаза в момент нагрева.

На рентгенограммах исходного и отожженного наноалмаза присутствует диффузный фон (рис. 3 а,б), наблюдаемый практически во всем диапазоне углов. Для анализа диффузного фона были получены рентгенограммы в области малых углов (рис. 3 в). Характер угловой зависимости интенсивности рентгеновского излучения позволяет считать, что диффузное рассеяние относится к рассеянию, возникающему при наличии конгломерата частиц малого размера не имеющих кристаллической решетки.

Проведенные расчеты, с использованием уравнения Гинье $I(s)=I_0 \exp(-s^2 r_q^2/3)$, показывают, что размеры молекулярных комплексов детонационного наноалмаза составляют $r_1 = 2,2 \pm 0,4$ нм, $r_2 = 1,2 \pm 0,3$ нм.

Согласно проведенным исследованиям, частица детонационного наноалмаза состоит из алмазного наноядра, средний размер которого составляет 4,5 нм. Наноядро имеет достаточно совершенную кристаллическую структуру.

ру. На периферии нанокристалла находятся молекулярные комплексы разного размера, не имеющие кристаллического строения. Они образуют примесный слой, обволакивающий нанокристаллы.

Четвертая глава посвящена исследованию элементного и молекулярного состава примесной оболочки детонационного наноалмаза. Для этого был проведен элементный микроанализ, термический анализ и масс-спектрометрический анализ продуктов десорбции детонационного наноалмаза.

Элементный анализ исходного и отожженного в вакууме порошка детонационного наноалмаза (после отжига образец помещался в среду атмосферы при комнатной температуре и нормальном атмосферном давлении, после чего проводился элементный анализ) показал, что наноалмаз состоит из углерода и примесей (табл. 3).

Таблица 3.

Элементный состав детонационного наноалмаза

Элемент	C	O	Fe	S	Ca	Al	Cu	Cr	Si
Содержание в исходном наноалмазе, масс. %	82,28± 2,88	4,93± 0,72	4,52± 1,35	4,33± 0,40	1,92± 0,80	1,27± 0,11	0,61	0,56	0,40± 0,01
Содержание в отожженном наноалмазе, масс. %	76,80± 1,95	9,66± 1,37	4,64± 0,35	2,52± 0,22	2,58± 0,48	1,86± 0,17	0,70± 0,16	-	1,18± 0,21

К основным примесям наноалмаза можно отнести кислород, железо, серу, кальций и алюминий. После проведения отжига содержание элементов меняется. Отличие в содержании элементов может быть связано с выделением летучих веществ с поверхности наночастиц алмаза в процессе нагрева в вакууме. Однако при элементном анализе отожженного наноалмаза надо учитывать, что анализ может показывать и вторично адсорбированные элементы, так как наноалмаз согласно исследованиям [10] обладает высокой сорбционной способностью.

Синхронный термический анализ детонационного наноалмаза.

Для исследования летучей компоненты примесей проводился термический анализ детонационного наноалмаза.

На рис. 4 а представлены данные термогравиметрии (ТГ) и дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК) для исходного наноалмаза.

Как следует из рисунка, нагрев сопровождается изменением массы и теплосодержания образца. Убыль массы составляет примерно 20 %. При нагреве наблюдается низкотемпературный эндотермический эффект. В области высоких температур нагрев сопровождается двумя, идущими друг за другом, экзоэффетами. Присутствие экзоэффетов может свидетельствовать о протекании химических реакций между примесными элементами наноалмаза с выделением тепла.

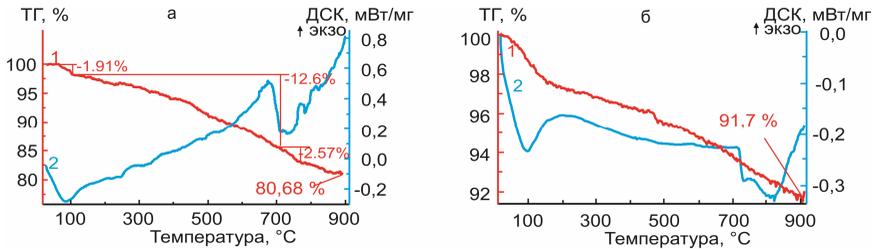


Рис. 4. а - изменение массы (1) и тепла (2) в ходе нагрева образца наноалмаза, б - изменение массы (1) и тепла (2) в ходе нагрева образца наноалмаза после

Для определения сорбционной способности наноалмаза проводился повторный термический анализ. Для этого образцы исходного наноалмаза отжигались в вакууме при температуре 950 °С. Такая процедура, согласно полученным выше данным, позволит избавиться от значительной части летучих примесей. После этого образцы помещались в среду атмосферы при комнатной температуре и нормальном атмосферном давлении.

Согласно данным (рис 4 б), характер изменения массы и теплосодержания для обоих образцов при их нагреве во многом совпадает.

Повторная убыль массы образца на 10 % указывает на то, что наноалмаз адсорбировал примеси из окружающей атмосферы после предварительной очистки в вакууме.

Масс-спектрометрия продуктов десорбции при нагреве детонационного наноалмаза.

Для анализа молекулярного состава летучих примесей проводился масс-спектрометрический анализ процесса десорбции в ходе нагрева образцов исходного и отожженного наноалмаза. Согласно полученным данным нагрев образцов сопровождается выделением широкого спектра летучих веществ (табл. 4).

Таблица 4.

Масс-спектрометрические данные процесса десорбции молекулярных ионов исходного и отожженного порошка детонационного наноалмаза.

m/z	1	17	18	16	36	64	16	32	12	28	44	2
Вещество	H	OH	H ₂ O	CH ₄	H ₂ S	SO ₂	O	O ₂	?	N ₂ или CO	CO ₂	H ₂
Интервал десорбции для исходного порошка наноалмаза, °С		40-180	30-200	175-300	До 480	210-580	510-800			700- 830	520-820	680-900
Интервал десорбции для отожженного порошка наноалмаза, °С	60-140	30-260	30-210	50-210			620-780	До 730	560-880	690- 890	560-830	

К основным летучим примесям можно отнести воду, углеводороды, кислород, водород и CO₂.

Взаимодействие летучих примесей с наноалмазным ядром имеет Ван-дер-Ваальсовский характер взаимодействия (табл. 5).

Энергия активации процесса десорбции.

Температурный интервал, °С	Энергия активации, кДж/моль	Предэкспоненциальный множитель	Коэффициент корреляции
25 – 225	30,8 ± 4,0	6,5 ± 4,4	0,97
250 – 430	44,7 ± 14,6	2,5 ± 2,3	0,94

Сопоставление масс-спектрометрических данных показывает, что нагрев образцов сопровождается выделением практически одного и того же спектра летучих веществ, за исключением соединений с серой. Отсутствие соединений серы в спектре выделяющихся веществ в ходе повторного нагрева наноалмаза свидетельствует о том, что окружающая среда не содержит их (сера в исходном порошке наноалмаза связана с первичной очисткой детонационного наноалмаза серной кислотой). Таким образом, детонационный наноалмаз после термодесорбционного отжига в вакууме адсорбировал молекулярные комплексы из окружающей среды.

Согласно полученным данным, детонационный наноалмаз содержит большое количество твердофазных и газообразных примесей. Большая часть летучих примесей выделяется при нагреве наноалмаза в вакууме. В ходе термодесорбции выделяются как адсорбированные соединения, так и образующиеся в результате протекающих на поверхности наночастиц химических реакций. Летучие соединения представлены широким спектром веществ. Очищенные при термообработке в вакууме наноалмазы обладают высокой сорбционной способностью.

Примесная подсистема детонационного наноалмаза.

Проведенные исследования детонационного наноалмаза позволяют сделать вывод, что наноалмаз - это система, состоящая из алмазного наноядра и окружающего его слоя гетероатомов и молекулярных кластеров. Совокупность гетероатомов, молекулярных кластеров в составе молекулярных комплексов образуют сложноорганизованную **примесную подсистему детонационного наноалмаза**, которая является неотъемлемой, всегда присутствующей его частью.

Пятая глава посвящена модификации примесной подсистемы детонационного наноалмаза. Проведенные исследования показывают - примесная оболочка наноалмаза экранирует наноядра, препятствуя их взаимодействию. В связи с этим возникает необходимость в модификации примесной подсистемы, в результате которой создавались бы условия как для очистки наноядер, так и для их взаимодействия.

Можно предположить, что с примесным слоем будет взаимодействовать, например какое - либо активное вещество, добавленное в исходный порошок наноалмаза. Возможным активным веществом может быть алюминий.

Взаимодействие алюминия с примесной подсистемой детонационного наноалмаза.

Для исследования воздействия алюминия на примесную подсистему наноалмаза готовились образцы с различной концентрацией алюминия в металлоалмазной шихте (от 5% до 70% по массе).

Синхронный термический анализ шихты наноалмаз - Al.

На рис. 5 представлены данные термического анализа шихты наноалмаза с алюминием. Как видно, убыль массы при нагреве образца носит немотонотный характер. Общая убыль массы при термообработке шихты составляет около 9 %.

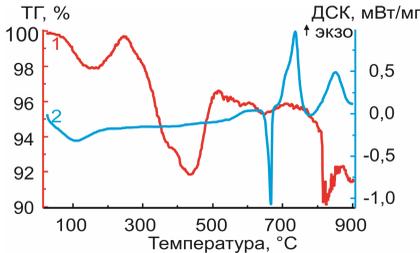


Рис. 5. Изменение массы (1) и тепла (2) в ходе нагрева металлоалмазной шихты детонационного наноалмаза с алюминием.

До температуры примерно 650 °С картина тепловых эффектов не отличается от наблюдаемой при нагреве исходного порошка наноалмаза. Однако при дальнейшем нагревании характер теплосодержания меняется. При температуре 665 °С наблюдается сильный эндотермический эффект, очевидно связанный с

плавлением алюминия. Дальнейший нагрев сопровождается двумя, идущими друг за другом, экзоэффектами. Присутствие на термограмме этих тепловых эффектов обусловлено, скорее всего, протеканием химических реакций между примесями наноалмаза и алюминием с образованием нелетучих соединений.

Масс-спектрометрия продуктов десорбции шихты наноалмаз - Al.

Для определения влияния алюминия на молекулярный состав летучих примесей детонационного наноалмаза был проведен масс-спектрометрический анализ летучих соединений, выделяющихся в ходе десорбции при нагреве металлоалмазной шихты с алюминием (табл. 6). Спектр летучих соединений (табл. 6) в основном схож с веществами, выделяющимися при нагреве исходного порошка детонационного наноалмаза (табл. 4).

Таблица 6.

Масс-спектрометрические данные процесса десорбции молекулярных ионов металлоалмазной шихты детонационные наноалмаз - Al.

Вещество	H	OH	H ₂ O	CH ₄	Возможно C ₂ H ₆	SO ₂	SO	NO	N ₂ или CO	H ₂
Температурный интервал десорбции, °С	40-620	30-340	30-320	170-340	110-390	260-450	250-490	430-560	550-720	740-900

Но детальное сопоставление данных позволяет заметить отсутствие молекулярных ионов, связанных с десорбцией CO₂, что может свидетельствовать о взаимодействии алюминия с кислородом, входящим в состав примесной подсистемы наноалмаза, при нагреве шихты.

Механические свойства металлоалмазных композиционных материалов наноалмаз-Al.

Для получения композиционных материалов изготовленные из шихты образцы отжигались в вакууме при температуре 950 °С в течение 30 мин. В табл. 7 приведены данные значения микротвердости композиционного материала в зависимости от концентрации алюминия в шихте.

Таблица 7.

Механические свойства металлоалмазного композиционного материала детонационный алмаз - Al.

Шихта	Детонационный наноалмаз-Al								
Содержание Al, масс. %.	0	5	10	20	30	40	50	70	100
Микротвердость H_V , ГПа	0,5±0,1	3,7±0,5	4,3±0,7	4,0±0,7	2,7±0,2	1,8±0,5	1,5±0,4	0,9±0,2	0,4±0,1

Как видно максимальное значение микротвердости наблюдается у композиционных материалов с содержанием алюминия в шихте от 5 до 20 масс. %.

Рентгеноструктурный, рентгенофазовый анализ металлоалмазного композиционного материала наноалмаз-Al.

Рентгеновские исследования металлоалмазного композиционного ма-

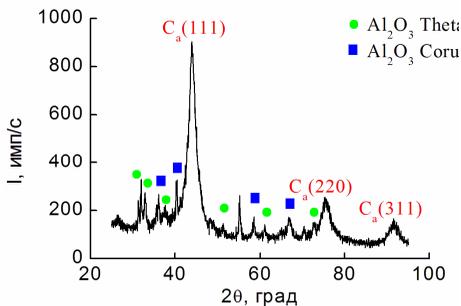


Рис. 6. Рентгенограмма металло-

териала, содержащего 10 масс. % Al в шихте, показали, что на рентгенограмме (рис. 6) кроме рефлексов наноалмаза (111), (220) и (311) присутствуют и другие рефлексы. Система дополнительных рефлексов идентифицирована как оксид алюминия Al_2O_3 различной модификации с общим содержанием 8,23 масс. % (theta модификация -6,64 %, модификация *corund* - 1,59 %).

Образование оксидов алюминия при отжиге шихты в вакууме возможно, так как кислород в наноалмазе присутствует в большом количестве (табл. 3).

Расчеты размеров частиц наноалмаза показали, что произошел небольшой рост наночастиц алмаза в композиционном материале с 4,5 нм до 6,6±0,3 нм.

Таким образом, согласно полученным данным, нагрев детонационного наноалмаза с алюминием существенно изменяет процесс десорбции летучих примесей наноалмаза. Скачкообразное изменение массы образцов свидетельствует о взаимодействии алюминия с летучими соединениями, предварительно выделившимися при нагреве образца. Отсутствие в структуре металлоалмазного композиционного материала чистого алюминия также указывает на активное протекание химических реакций с примесными элементами, и в первую очередь с кислородом с образованием оксидов.

Такое взаимодействие алюминия с примесной подсистемой детонационного наноалмаза способствует частичной очистки поверхности наноча-

стиц, тем самым создавая условия для консолидации наноалмазных ядер. Свидетельством взаимодействия нанокристаллов является обнаруженный небольшой рост наночастиц алмаза в структуре композиционного материала.

Модификация примесной подсистемы в ходе синтеза интерметаллических соединений системы Ni-Al (NiAl и Ni₃Al).

Другой возможный способ влияния на примесную подсистему детонационного наноалмаза - это создание активной среды, оказывающей комплексное воздействие на помещенные в нее наноалмазы. Такая среда может возникать, например, в процессе синтеза интерметаллических соединений системы Ni-Al, таких как NiAl и Ni₃Al в присутствии детонационного наноалмаза. Выбор системы Ni-Al обусловлен следующими факторами.

Во-первых, синтез интерметаллических соединений NiAl и Ni₃Al сопровождается локальным повышением температуры образцов превосходящей 2000 °С, что может обеспечить достижение термодинамических параметров устойчивого существования кристаллической решетки алмаза на время формирования кристаллической среды интерметаллических соединений.

Во-вторых, алюминий, находясь при такой температуре в жидком состоянии, взаимодействует с кислородом находящимся на поверхности частиц наноалмаза.

В-третьих, известно, что соединения никеля с лантаноидами [11] или с марганец [12] используются для каталитического синтеза алмазов. Можно предполагать, что такими же каталитическими свойствами обладают и интерметаллические соединения NiAl, Ni₃Al.

В совокупности этот комплекс факторов в момент синтеза интерметаллических соединений будет оказывать комплексное воздействие на наноалмазы, добавленные в стехиометрическую смесь металлов.

Для исследования влияния синтеза интерметаллических соединений на примесную подсистему детонационного наноалмаза готовились образцы с разным содержанием наноалмазов в порошковой смеси Ni и Al. Для экспериментов готовились образцы с содержанием Ni и Al, соответствующим стехиометрии NiAl и Ni₃Al.

Синхронный термический анализ шихты наноалмаз – (Ni-Al) и наноалмаз – (3Ni-Al).

На рис. 7 представлены данные термического анализа. Как видно, нагрев образцов сопровождается убылью массы. Наиболее активно уменьшение массы происходит при температурах до 200 °С. Для образцов с содержанием Ni и Al, соответствующим стехиометрии NiAl, убыль массы составила примерно 7,1 %, а с содержанием Ni и Al, соответствующим Ni₃Al, около 15,6 %. Характер зависимости теплосодержания от температуры образцов совпадает с тем, который наблюдается при нагреве шихты с алюминием. Разница лишь в величине тепловых эффектов.

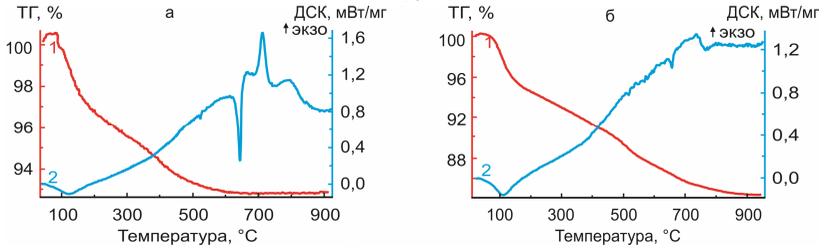


Рис. 7. а - изменение массы (1) и тепла (2) в ходе нагрева металлоалмазной шихты детонационный наноалмаз – (Ni – Al), б - изменение массы (1) и тепла (2) в ходе нагрева металлоалмазной шихты детонационный наноалмаз (3Ni – Al).

Масс-спектрометрия продуктов десорбции при нагреве шихты наноалмаз - (Ni-Al) и наноалмаз - (3Ni-Al).

В табл. 8 и 9 представлены данные масс-спектрометрических исследований летучих соединений при десорбции в ходе нагреве образцов.

Таблица 8.

Масс-спектрометрические данные процесса десорбции молекулярных ионов металлоалмазной шихты детонационный наноалмаз – (Ni-Al).

Вещество	Возможно CH ₄	CH ₄	N ₂	Возможно C ₂ H ₄	O ₂	ОН	H ₂ O	Возмож-но C ₃ H ₄	H ₂ S	CO ₂
Температурный интервал десорбции, °С	25-50	25-50	25-60	25-40	25-80	70-190	70-205	220-420	25-700	300-660

Таблица 9.

Масс-спектрометрические данные процесса десорбции молекулярных ионов металлоалмазной шихты детонационный наноалмаз – (3Ni-Al).

Вещество	Возможно CH ₄	CH ₄	N ₂	Возмож-но C ₂ H ₄	O ₂	H ₂ S	ОН	H ₂ O	Возмож-но C ₃ H ₄	Возмож-но H ₂ S	CO ₂
Температурный интервал десорбции, °С	25-78	25-60	25-60	25-50	25-60	25-50	75-200	70-200	100-735	25-900	460-600

Сопоставляя данные табл. 8 и табл. 9 видно, что в процессе нагрева образцов выделялся практически одинаковый спектр веществ. Особенностью десорбции является выделение большого количества углеводородов.

Таким образом, добавление в порошок детонационного наноалмаза металлов Ni и Al в различных стехиометрических соотношениях влияет на десорбцию летучих примесей. Наиболее интенсивно процесс десорбции происходит при нагреве шихты с содержанием Ni и Al соответствующим стехиометрии Ni₃Al.

Рентгеноструктурный, рентгенофазовый анализ металлоалмазных композиционных материалов наноалмаз – (Ni-Al) и наноалмаз – (3Ni-Al).

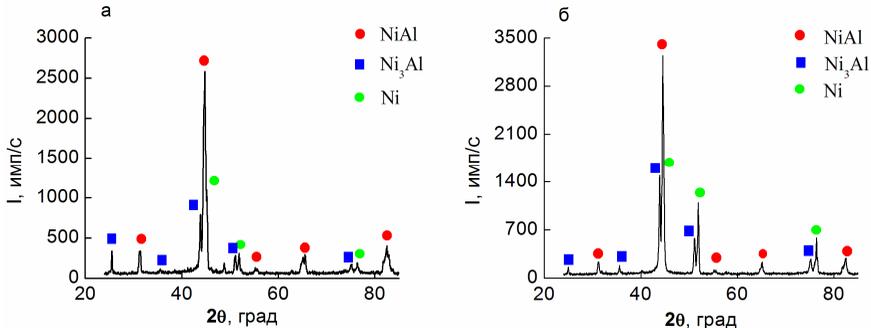


Рис. 8 Рентгенограммы металлоалмазных композиционных материалов: *a* - наноалмаз – (Ni – Al), *б* - наноалмаз – (3Ni – Al).

Рентгенофазовый анализ полученных металлоалмазных композиционных материалов свидетельствует об их сложном фазовом составе (рис. 8). Наиболее яркие рефлексы принадлежат фазам NiAl, Ni₃Al и Ni.

Положение рефлексов алмаза практически совпадает с положением рефлексов NiAl, Ni₃Al и Ni. Поэтому для анализа уширения проводилась отдельная съемка рентгенограммы в диапазоне углов соответствующих положению рефлексов наноалмаза (111), (220) и (311) с последующей реконструкцией (рис. 9).

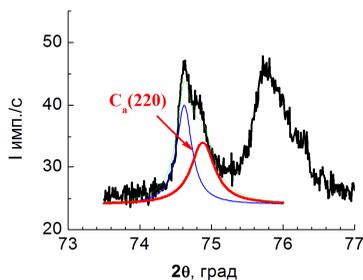


Рис. 9 Рентгенограмма композиционного материала в диапазоне углов 73-77 град с реконструированным рефлексом

Экспериментальные данные по положению, физическому уширению рефлексов и размерам наноалмаза в структуре металлоалмазных композиционных материалов приведены в табл. 10.

Таблица 10.

Положение рентгеновских рефлексов 2θ , значения физического уширения и размеров кристаллов детонационного наноалмаза в структуре металлоалмазных композиционных материалов.

Образец	Положение основных рефлексов наноалмаза, град.			Уширение, град.	Размер кристаллов наноалмаза, нм
	111	220	311		
C – 50% Ni ₃ Al	44,44			0,12	79
C – 70% Ni ₃ Al		74,88		0,373	29
C – 80% Ni ₃ Al		75,94		0,555	20
C – 50% NiAl			91,92	0,36	35

Согласно расчетам, синтез интерметаллических соединений NiAl и Ni₃Al в присутствии детонационного наноалмаза приводит к существенному увеличению кристаллов наноалмаза, больше, чем на порядок.

Как было выявлено, алюминий эффективно участвует в процессе очистки наноалмазных частиц. Поэтому, полагая, что добавление алюминия в шихту сверх стехиометрии обеспечит дополнительную очистку наноалмаза

от примесей, проводились исследования композиционных материалов синтезированных из шихты содержащей алюминий сверх стехиометрии Ni_3Al и $NiAl$ (табл. 11).

Таблица 11.

Размер кристаллов детонационного наноалмаза в структуре композиционных материалов.

Состав шихты композита	Размер частиц наноалмаза, нм
50 %(90% наноалмаз + 10 % Al) + 50% (Ni+Al)	15
50 %(90% наноалмаз + 10 % Al) + 50% (3Ni+Al)	>100

Анализ размеров частиц наноалмаза показал (табл. 11), что при получении композиционного материала из шихты, содержащей смесь никеля и алюминия соответствующую стехиометрии Ni_3Al , произошел значительный рост частиц детонационного наноалмаза.

На основании полученных результатов можно сделать следующие выводы.

Добавление активных металлов, таких как никель и алюминий, в исходный порошок детонационного наноалмаза влияет на его примесную подсистему. В процессе температурного воздействия металлы активно взаимодействуют с ее элементами, способствуя очистке наночастиц от примесей. Наиболее активно с элементами примесей взаимодействует алюминий.

Синтез интерметаллических соединений системы никель-алюминий в присутствии наноалмазов приводит к существенному увеличению размеров кристаллов детонационного наноалмаза.

Таким образом, в процессе синтеза интерметаллических соединений одновременно создаются условия как для очистки (частичной) наночастиц от примесей, так и для их роста с образованием поликристаллических сростков и монокристаллов алмазов. Ведущее значение в процессе очистки занимает алюминий. Он активно взаимодействует с примесными элементами на поверхности частиц детонационного наноалмаза. Основная роль в процессе роста нанокристаллов алмаза принадлежит синтезируемым интерметаллическим соединениям системы никель-алюминий. Перекристаллизация наночастиц с образованием монокристаллов происходит по поверхностям соприкосновения частиц после их очистки. Такой процесс активизируется благодаря существенному повышению температуры локализованной в зоне синтеза, а также за счет каталитических свойств интерметаллических соединений системы Ni—Al. Наиболее активно процесс очистки и роста нанокристаллов алмаза протекает в ходе синтеза интерметаллического соединения Ni_3Al .

Селективная очистка детонационного наноалмаза.

Как было определено, нагрев детонационного наноалмаза сопровождается выделением широкого спектра летучих примесей. Нагревая наноалмаз до определенной температуры с последующей выдержкой, можно производить селективную очистку наноалмаза. Так, например, при нагреве наноалмаза до температуры 200 °С, он освобождается от воды, до температуры 300 °С вместе с водой с поверхности улетучиваются углеводороды. При дальнейшем нагревании можно избавиться от примесей, выделяющихся при более высо-

ких температурах. Однако полученные способом селективной очистки нанодиамазы обладают свойством повторной адсорбции, что можно использовать для избирательного поглощения веществ поверхностью наночастицы алмаза.

Отжиг нанодиамаза с алюминием в вакууме позволяет произвести более глубокую очистку наночастиц, параллельно с формированием достаточно прочного алмазосодержащего композиционного материала.

ОСНОВНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ И ВЫВОДЫ

1. Установлено, что детонационный нанодиамаз состоит из углерода алмазной фазы со средним размером кристалла $4,5 \pm 0,2$ нм, а также других элементов, основные из которых кислород, железо, сера, кальций и их соединений. Часть этих элементов, таких как железо, кальций входят в подстилающий гетерослой, другая часть - в состав летучих соединений.

2. Установлено, что нагрев детонационного нанодиамаза в вакууме сопровождается десорбцией летучих соединений, что позволяет избавиться от значительной части летучих примесей, представленных широким спектром веществ, таких как водород, углеводороды, вода, сероводород, диоксид серы, азот, углекислый газ.

3. Показано, что детонационный нанодиамаз обладает высокой сорбционной способностью, что приводит к частичному восстановлению летучей компоненты примесной подсистемы.

4. Молекулярные кластеры организованы в молекулярные комплексы размером $1,2 \pm 0,3$ и $2,2 \pm 0,4$ нм, в которые погружены алмазные наноядра.

5. Установлено, что модификация примесной оболочки детонационного нанодиамаза алюминием в процессе формирования металлоалмазного композиционного материала позволяет произвести частичную очистку и консолидацию кристаллов нанодиамаза, что приводит к незначительному (с $4,5$ нм до $6,6 \pm 0,3$ нм) росту частиц.

6. Установлено, что в процессе синтеза интерметаллических соединений системы Ni-Al осуществляется воздействие на примесный слой нанодиамаза, приводящее к существенному (до 100 нм) росту частиц детонационного нанодиамаза.

7. Учет примесной подсистемы в структуре детонационного нанодиамаза позволяет применять нанодиамазы для создания металлоалмазных композиционных материалов, и увеличить размеры части нанодиамаза в ходе синтеза интерметаллических соединений NiAl и Ni_3Al в присутствии нанодиамаза.

ПУБЛИКАЦИИ ПО ТЕМЕ ДИССЕРТАЦИИ

1. Д.Г. Богданов, С.В. Макаров, В.А. Плотников Десорбция примесей при отжиге детонационного нанодиамаза // Известия АлтГУ. – 2010. – В. 65. – Т. 1. – С. 123-124.

2. Д.Г. Богданов, С.В. Макаров, В.А. Плотников Кинетика десорбции примесей при нагреве детонационного нанодиамаза // Известия АлтГУ. – 2010. – В. 65. – Т. 2. – С. 156-157.

3. В.А. Плотников, С.В. Макаров, Д.Г. Богданов, М.А. Жуковский, J. Vanchinkhuu, С.А. Безносюк Биосовместимая примесная подсистема детона-

ционного наноалмаза // *Фундаментальные проблемы современного материаловедения* – 2011. – Т. 8. – №4. – С. 54-59.

4. Д.Г. Богданов, С.В. Макаров, В.А. Плотников Десорбция примесей при нагреве детонационного наноалмаза // *Письма в ЖТФ*. – 2012. – Т. 38. – В. 4. – С. 89-95.

5. В.А. Плотников, С.В. Макаров, Д.Г. Богданов Способ селективной очистки детонационного наноалмаза. // Патент Российской Федерации № 2463249, опубликован 10.10.2012.

6. В.А. Плотников, Б.Ф. Демьянов, С.В. Макаров, Д.Г. Богданов Примесная подсистема детонационного наноалмаза // *Фундаментальные проблемы современного материаловедения*. – 2013. – Т. 10. – №4. – С. 487-492.

7. В.А. Плотников, С.В. Макаров, Д.Г. Богданов Десорбция летучих соединений примесной подсистемы детонационного наноалмаза // *Вестник алтайской науки* – 2014. – № 1. – С. 161-163.

8. В.А. Плотников, Д.Г. Богданов, С.В. Макаров Детонационный наноалмаз: моногр. Изд-во АлтГУ, Барнаул, 2014, С. 224.

9. В.А. Плотников, С.В. Макаров, Д.Г. Богданов Структурное состояние примесной подсистемы детонационного наноалмаза // *Фундаментальные проблемы современного материаловедения* – 2015. – Т. 12. – № 2. – С. 183-187.

Список цитируемой литературы:

1. А.И. Лямкин, Е.А. Петров, А.П. Ершов и др. Получение алмазов из взрывчатых веществ // *ДАН СССР* – 1988. – Т. 302. – № 3. – С. 611-613.

2. И.С. Ларионова, И.Н. Молостов, Л.С. Кулагина, В.Ф. Комаров Способ очистки синтетических ультрадисперсных алмазов // Патент Российской Федерации № 2168462, опубликован 10.06.2001.

3. А.Е. Алексенский, А.Я. Вуль, М. А. Яговкина Способ очистки наноалмазов // Патент Российской Федерации №2322389 опубликован 20.04.2008.

4. С.А. Михайленко, Т.П. Милошенко, О.Ю. Фетисова, А.Н. Филонов Способ очистки ультрадисперсных алмазов // Патент Российской Федерации № 2383492, опубликован 10.03.2010.

5. А.Е. Алексенский, М.В. Байдакова, А.Я. Вуль, В.И. Сиклицкий Структура алмазного нанокластера // *Физика твердого тела*. – 1999. – Т. 41. – В. 4. – С. 740-743.

6. М.В. Байдакова, А.Я. Вуль, В.И. Сиклицкий, Н.Н. Фалеев Фрактальная структура кластеров ультрадисперсного алмаза // *Физика твердого тела*. – 1998. – Т. 40. – В. 4. – С. 776-780.

7. П.А. Витязь, В.Т. Сеньюк Компактирование наноалмазов детонационного синтеза и свойства композиционных и поликристаллических материалов на их основе // *Физика твердого тела*. – 2004. – Т. 46. – В. 4. – С. 743-745.

8. Г.К. Буркат, В.Ю. Долматов Ультрадисперсные алмазы в гальванотехнике // *Физика твердого тела*. – 2004. – Т. 46. – В. 4. – С. 685-692.

9. Лунг Бернгард, Г.К. Буркат, В.Ю. Долматов, В.Ю. Сабурбаев Способ получения композиционных покрытий на основе золота // Патент Российской Федерации № 2191227 опубликован 20.10.2002.

10. С.А. Паркаева, Л.Д. Белякова, О.Г. Ларионов Адсорбционные свойства модифицированных порошков детонационного наноалмаза по данным газовой хроматографии // Сорбционные и хроматографические процессы. – 2010. – Т. 10. – №. 2. – С. 283-292.

11. И.В. Никольская, А.А. Путятин, Я.А. Калашников Синтез алмазов в присутствии интерметаллических соединений // Алмазы и сверхтвердые материалы. – 1983. – № 10. – С. 2-4.

12. С.В. Кидалов, Ф.М. Шахов, В.М. Давиденко, В.А. Яшин, И.Е. Богомазов, А.Я. Вуль Статический синтез микроалмазов из шихты, содержащей наноалмазы // Письма в ЖТФ. – 2008. – Т. 34. – В. 15. – С. 16-21.