

Ультрадисперсные алмазы детонационного синтеза: свойства и применение

В.Ю.Долматов

*Специальное конструкторско-технологическое бюро «Технолог»
Санкт-Петербургского государственного технологического института
(Технического университета)
193076 Санкт-Петербург, Советский просп., 33А, факс (812) 100–3898*

Впервые обобщены и систематизированы данные о свойствах нового наноматериала — ультрадисперсных алмазов (УДА) детонационного синтеза. Сопоставлены некоторые свойства УДА, полученных в различных условиях. Особое внимание удалено обоснованию кластерной модели УДА и фракタルному характеру их агрегатов. Рассмотрены возможные области применения УДА, указаны эксплуатационные характеристики новых материалов. Библиография — 110 ссылок.

Оглавление

I. Введение	687
II. Получение, морфология	688
III. Элементный состав, примеси	688
IV. Свойства поверхности	690
V. Фазовый состав, микроструктура, текстура поверхности	691
VI. Сорбционные свойства, обменная емкость	692
VII. Химические свойства ультрадисперсных алмазов	694
VIII. Спектроскопия	696
IX. Термический анализ	697
X. Объемные структурные дефекты	697
XI. Электрофизические свойства ультрадисперсных алмазов	698
XII. Фракционирование и седиментационная устойчивость	699
XIII. Структурный фазовый переход алмаз–графит	699
XIV. Кластерная модель и фрактальный характер агрегатов ультрадисперсных алмазов	700
XV. Сопоставление свойств алмазов различной природы	702
XVI. Области применения ультрадисперсных алмазов	703

I. Введение

Ультрадисперсные алмазы (УДА, или наноалмазы) детонационного синтеза относятся к классу наноматериалов, получение, модификация и применение которых вызывают интерес ученых и инженеров из разных стран. Это научно-техническое направление, находящееся на стыке материаловедения, физики и химии твердого тела, становится самым быстрорастущим в мире по объему выделяемого на его развитие финансирования.

В.Ю.Долматов. Кандидат химических наук, начальник отдела Специального конструкторско-технологического бюро «Технолог» СПбГТИ (ТУ).

Телефон: (812)100–3898, e-mail: alcen@comset.net

Область научных интересов: теоретические и прикладные основы синтеза детонационных ультрадисперсных алмазов, их химической очистки и модификации; разработка технологий использования наноалмазов в различных областях техники и медицины.

Дата поступления 28 февраля 2001 г.

В настоящее время изучен широкий спектр наночастиц, которые различаются как по своей природе (металлы, неметаллы, химические соединения) и технологии получения (газофазный и плазмохимический синтез, осаждение из коллоидных растворов, термическое разложение и восстановление, механосинтез, электровзрыв и детонационный синтез), так и по свойствам самих частиц, материалов и изделий из них, что особенно важно в связи с развитием новых промышленных технологий, в том числе миниатюризации техники.

На наш взгляд, из всех разновидностей наноматериалов УДА являются самым интересным объектом исследования. Действительно, во-первых, даже массивный алмаз (например, природный) обладает уникальным сочетанием химических, физико-химических (в особенности, теплофизическими) и механических свойств. Во-вторых, в результате миниатюризации, точнее получения в виде наночастиц (среднего размера 4–6 нм) из плазмы в процессе детонации мощных взрывчатых веществ (ВВ), алмаз приобретает еще более ярко выраженные аномальные свойства.

Если обычные (природные) алмазы, как правило, используют в технике в качестве абразивных, режущих материалов или подложек для микроэлектроники, то сфера применения

УДА в настоящее время весьма широка. С помощью химической, барометрической и термической обработки УДА можно придать различные поверхностные свойства. В связи с этим внимание исследователей сосредоточено на детальном изучении характеристик и свойств алмазов и на поиске новых областей их применения.

В нашей стране УДА используют в качестве композиционного материала в электрохимических и химических металл-алмазных покрытиях, полимерных пленках и мембранах; в резинах различной природы; как антифрикционные и противоизносные присадки к смазкам разнообразного назначения; в финишных и суперфинишных полировальных композициях; в шлифовальных материалах. Наноалмазы служат для изготовления магнитотвердых и магнитомягких носителей информации, антифрикционных триботехнических алмазодержащих материалов на основе термопластов (используемых в узлах трения), абразивостойких конструкционных материалов на основе термопластичных сополимеров этилена, а также для получения радиационно- и озоностойких резин; кроме того, они являются важнейшим компонентом в процессе переработки изношенных шинных резин. Проводятся исследования по спеканию УДА под действием высоких динамических и статических давлений (для изготовления режущих инструментов, абразивов, подложек для микроэлектроники), по использованию в медицинских целях (в качестве антиракового препарата и компонента таких препаратов, эффективного гастроэнтерологического средства, иммобилизатора биологически активных веществ, сверхэффективного сорбента для очистки крови, лимфы и др.).

В России, в частности в СКТБ «Технолог», разработаны промышленные технологии детонационного синтеза УДА, которые позволяют производить наноалмазы (в виде порошков или суспензий) в количествах, исчисляемых тоннами.

В настоящем обзоре впервые предпринята попытка достаточно полного описания свойств наноалмазов детонационного синтеза. Проанализирована вся доступная литература, посвященная УДА, за последние 15 лет, в том числе работы автора.

Поскольку УДА имеют очень сложную природу и их характеристики в основном определяются методом получения, способами химической очистки и модификации поверхности, данные разных исследователей по свойствам наноалмазов могут различаться. Представленный в обзоре материал не является исчерпывающим, так как подходы различных авторов не одинаковы, использованные образцы УДА отличались друг от друга, а исследования проводились в разных условиях и зачастую носили эпизодический характер.

II. Получение, морфология

Детонационное превращение мощных взрывчатых веществ или их смесей состава $C_aH_bN_cO_d$ с отрицательным кислородным балансом (т.е. с меньшим, чем стехиометрическое, содержанием кислорода) в неокислительной среде приводит к образованию конденсированной углеродной фазы, в состав которой входят ультрадисперсные алмазы.^{1,2} Давление и температура в детонационной волне ($P-T$ -параметры) соответствуют областям термодинамической стабильности алмаза ($P \geq 10$ ГПа, $T \geq 3000$ К).^{3,4} Такой конденсированный углерод, называемый чаще алмазной шихтой (АШ), может содержать до 75% УДА. Расчетными и экспериментальными методами^{5,6} показано, что первичные частицы УДА диаметром ~ 4 нм образуют фрактальные кластерные структуры (размером 30–40 нм), из которых формируются более крупные агрегаты (размером порядка сотен нанометров). Кластеры состоят из ограниченного числа атомов (от нескольких десятков до нескольких тысяч) и по своим свойст-

вам занимают промежуточное положение между индивидуальными атомами и твердым телом.^{7,8}

При жидкофазном окислении конденсированного углерода происходит постепенное разложение неалмазных структур, причем наиболее совершенным методом химической очистки АШ является обработка разбавленной азотной кислотой при высоких температуре и давлении.^{9,10}

Согласно литературным данным,¹¹ в очищенных УДА промежуточная аморфная фаза отсутствует, о чем можно судить по форме линии (111) на дифрактограммах, а также по данным электронной микроскопии. В зависимости от условий детонационного синтеза средний размер зерен УДА варьирует от 2 до 20 нм.

Показано, что зерна алмазов размером до 100 нм облашают высокодефектной блочной структурой (размер блоков, выявляемых на темнопольных изображениях, составляет 1–3 нм);¹² по мере увеличения размера зерен их кристаллическая структура совершенствуется. Эти данные подтверждены исследованиями методом высокоразрешающей электронной микроскопии.¹³

Установлено,¹⁴ что УДА являются монофазными и не содержат лонсдейлита, графита и других примесей. Проведенные в работе¹⁴ исследования УДА с помощью метода дифрактометрии координционных сфер (ДКС)¹⁵ показали, что размер субзерен (блоков мозаики) составляет 4 нм, микрокражжения решетки отсутствуют; плотность дислокаций, определенная исходя из размера субзерен по формуле Вильямсона–Смоллмена $N = 3/z^2$, равна $1.8 \cdot 10^{17} \text{ м}^{-2}$.

Полученная для порошков УДА рентгенограмма дифракционного спектра¹⁶ также характеризует УДА как алмазную фазу без примесей лонсдейлита и графита.

Установлено, что области когерентного рассеяния (ОКР) имеют средний размер 4.2 ± 0.2 нм и представляют собой собственно зерна УДА со структурой алмазной решетки и незначительным количеством рассеянных по объему совокупностей атомов углерода, не образующих решетку и в основном находящихся на расстояниях ~ 0.15 нм друг от друга.¹⁶ По межзеренным границам располагаются совокупности атомов углерода, для которых распределение межатомных расстояний близко к гауссовому, что может свидетельствовать об аморфной структуре пограничных слоев.

Размеры кристаллитов УДА оценивали на основе так называемой модели фононного конфайнмента.^{17–19} Установлено, что размер нанокристаллов составляет 4.3 нм, что совпадает с данными рентгеновской дифракции, полученными с использованием этих образцов.²⁰

В обычном состоянии УДА представляют собой порошок с удельной поверхностью $250–350 \text{ м}^2 \cdot \text{г}^{-1}$ и объемом пор $0.3–1.0 \text{ см}^3 \cdot \text{г}^{-1}$ (см.²¹). Прогрев образцов до 1273 К не приводит к уменьшению удельной поверхности. В суспензии размер частиц УДА достигает $0.05 \cdot 10^{-6} \text{ м}$, в высушеннем виде наноалмазы представляют собой полидисперсный порошок. При нагревании в инертной атмосфере начиная с 873 К происходит рост частиц УДА, которые принимают форму сферолитов размером до $(150–200) \cdot 10^{-6} \text{ м}$, разрушающихся при нагрузке $10–15 \text{ кг} \cdot \text{мм}^{-2}$. Поликристаллы в данном случае не образуются.

Вследствие неравновесных условий синтеза для частиц УДА характерны высокая плотность дефектов, активная развитая поверхность (до $450 \text{ м}^2 \cdot \text{г}^{-1}$) и избыточная энталпия образования.

III. Элементный состав, примеси

Характерной особенностью УДА является наличие значительного количества трудноудаляемых летучих и твердофазных примесей. К первым относятся адсорбированные газы ($\text{CO}, \text{CO}_2, \text{N}_2$), вода, кислоты, оставшиеся после химической

очистки (HNO_3 , H_2SO_4); ко вторым — неалмазный углерод, нерастворимые соединения металлов (оксиды, карбиды) и солевые примеси. Порошки УДА можно рассматривать как некий композиционный алмазосодержащий материал, состоящий из разных форм углерода (80–89%), азота (2–3%), водорода (0.5–1.5%), кислорода (до 10%) и несгораемого остатка (0.5–8.0%). Углерод представляет собой смесь собственно ультрадисперсного алмаза (90–97%) и неалмазного углерода (3–10%). В детонационныхnanoалмазах доля примесей выше, чем в прочих синтетических алмазах (в алмазах статического синтеза содержится не менее 96% углерода), и, следовательно, влияние примесей на физико-химические свойства УДА должно быть выражено в большей степени, чем в других алмазах.

Условно все примеси, присутствующие в УДА, можно разделить на следующие группы:

- 1) водорастворимые ионизованные (свободные электролиты);
- 2) химически связанные с поверхностью алмаза, способные к гидролизу и ионизации (солевые формы функциональных поверхностных групп);
- 3) нерастворимые в воде (механические загрязнения, недиссоциирующие солевые и оксидные формы поверхностных примесей);
- 4) включенные в кристаллическую решетку алмаза и капсулированные.

Примеси первой и второй групп формируются на стадии химической очистки УДА кислотами.⁹ Основные водорастворимые примеси (первая группа) удаляют отмыкой УДА водой, для повышения эффективности их отделения супензии дополнительно обрабатывают ионообменными смолами.

Поверхностные функциональные группы (вторая группа) типа COOH , OH , SO_3H , NO_3 , NO_2 можно рассматривать как ионогенные, а сам алмаз — как ионообменник.²² В данном случае также наиболее эффективна обработка водных суспензий УДА ионообменными смолами, при которой происходит десолезация поверхностных групп.

Нерастворимые в воде примеси (третья группа) представляют собой как отдельные микрочастицы металлов, оксидов, карбидов, солей (сульфаты, силикаты, карбонаты), так и поверхностные солевые и металлоксидные соединения, не способные к диссоциации. Для их удаления, т.е. перевода в растворимую форму, УДА обрабатывают кислотами.

Используя различные способы очистки УДА, можно удалить примеси этих трех групп на 40–95%. Получить индивидуальный УДА не удается. Это связано с тем, что четвертую группу примесей практически невозможно удалить химическими способами; кроме того, примеси третьей группы не полностью переходят в растворимое состояние.

Основные примесные элементы — кремний, кальций, железо, сера; практически постоянно присутствуют в малых количествах титан, медь, хром, калий. Наноалмазы, обладающие активной развитой поверхностью, способны сорбировать примеси из раствора. Поэтому наличие некоторых примесей, а именно кремния, калия и частично железа, можно объяснить жесткостью воды, используемой в технологии очистки УДА.

Железо является одним из основных технологических загрязнений УДА и в концентрации менее 0.1–0.5 мас.% (что соответствует содержанию нерастворимых соединений железа, преимущественно поверхностных) с трудом поддается удалению.

Порошок УДА содержит также значительные количества летучих примесей (~10 мас.%);²³ термообработка УДА в вакууме (0.01 Па) позволяет очистить его от летучих примесей или существенно снизить их содержание. Оптимальная температура отжига составляет 673 К.

Таблица 1. Содержание (мас.%) примесных элементов в образцах УДА (данные атомно-эмиссионной спектроскопии).

Примесь	Порошок УДА марки УДД-СТП ^a	Водная супен- зия УДА марки УДД-ТАН ^a	Типовые УДА ^b
Fe	0.150	0.100	0.100
Cr	0.070	0.050	0.500
Si	0.300	0.100	0.150
Al	0.005	0.001	0.010
Na	0.030	0.003	0.050
K	0.002	0.002	0.002
Cu	0.005	0.002	0.003
Ca	0.002	0.002	0.010
Mg	0.005	0.003	0.005
Mn	0.001	См. ^c	0.001
Ti	0.010	0.005	0.002
Pb	0.001	0.001	0.001
Всего	0.580	0.270	0.840
Несгораемый остаток	0.950	0.400	1.400

^a Производство СКТБ «Технолог» по ТУ 05121441-275-95. ^b Производство РФЯЦ-ВНИИТФ. ^c Не обнаружен при чувствительности $5 \cdot 10^{-4}$ мас.%.

Исследованные в работе²¹ УДА имели следующий состав: углерод — до 88%; водород — до 1%; азот — до 2.5%; кислород — до 10%. Это же соотношение между элементами сохраняется и после термообработки до 1273 К в восстановительной (водород) или нейтральной (аргон) среде. Содержание углерода в образцах УДА проходит через максимум в диапазоне 973–1073 К, в то время как количество водорода и азота практически не меняется. Максимальная плотность УДА достигалась после прогрева в атмосфере аргона при 1073 К и составляла $3.21 \cdot 10^3 \text{ кг} \cdot \text{м}^{-3}$.

Сотрудники Российского федерального ядерного центра — Всероссийского научно-исследовательского института технической физики (РФЯЦ-ВНИИТФ, Снежинск) определили содержание примесных элементов в образцах УДА производства СКТБ «Технолог» и РФЯЦ-ВНИИТФ (табл. 1).

Из-за очень малого времени образования УДА поверхностные атомы углерода не успевают стабилизироваться за счет замыкания всех своих связей внутри формирующейся кристаллической решетки алмаза. Одну или две связи они образуют с другими элементами ВВ — водородом, азотом, кислородом. Поэтому большое значение имеет оценка изменения относительного содержания гетероатомов, стабилизирующих поверхностные атомы углерода на границе раздела фаз, в зависимости от условий химической обработки и степени окислительного разложения АШ.²⁴ Для этого исходную шихту обрабатывают окислительными системами на основе азотной кислоты, а также органическими растворителями, углеводородами и спиртами в интервале температур 358–578 К. Результаты анализа, представленные в виде условных брутто-формул в расчете на 100 атомов углерода, приведены в табл. 2. Вообще относительное содержание гетероатомов варьирует в широком диапазоне: на 100 атомов углерода приходится от 5 до 35 атомов водорода и от 4 до 32 атомов кислорода. Содержание азота колеблется в пределах 2–4 атомов на 100 атомов углерода и не зависит от условий обработки.

Неокислительная обработка АШ органическими растворителями (углеводородами $\text{C}_n\text{H}_{2n+2}$ и спиртами $\text{C}_n\text{H}_{2n+1}\text{OH}$) не затрагивает углеродного остова частиц, но приводит к изменению состава поверхностных функциональных групп.

Таблица 2. Элементный состав АШ.²⁴

Условия обработки	Условная брутто-формула	Число гетероатомов на 100 атомов углерода
<i>Образец АШ</i>		
Исходный, $\alpha = 0$	$C_{100}H_{5.3}N_{2.8}O_{4.1}$	12.2
Обработка углеводородами C_nH_{2n+2}	$C_{100}H_{13.8}N_{2.9}O_{4.6}$	21.3
Обработка спиртами $C_nH_{2n+1}OH$	$C_{100}H_{15.5}N_{2.6}O_{8.0}$	26.1
Окислительное разложение, $\alpha = 26.3\%$	$C_{100}H_{25.4}N_{2.9}O_{22.5}$	50.8
Окислительное разложение, $\alpha = 31.8\%$	$C_{100}H_{34.9}N_{2.9}O_{23.1}$	60.9
<i>Образец УДА</i>		
Исходный, $\alpha = 55.0\%$	$C_{100}H_{11.2}N_{2.2}O_{9.1}$	22.5
Окислительное разложение, $\alpha = 64.9\%$	$C_{100}H_{19.3}N_{2.1}O_{23.5}$	44.9
Окислительное разложение, $\alpha = 74.4\%$	$C_{100}H_{18.7}N_{2.0}O_{22.8}$	43.5
Окислительное разложение, $\alpha = 75.6\%$	$C_{100}H_{23.7}N_{2.4}O_{22.9}$	48.8

Примечание. α — степень окислительного разложения, определяемая по формуле

$$\alpha = \frac{[C_{ox}] - [C_{ox}']}{[C_{ox}]},$$

где $[C_{ox}]$ и $[C_{ox}]'$ — массовые доли окисляемого углерода в исходных АШ или УДА и в обработанных (окисленных) образцах соответственно.

При этом закономерно изменяется элементный состав АШ: увеличиваются относительные концентрации водорода и кислорода за счет присоединения углеводородных и гидроксилсодержащих фрагментов. Суммарное число гетероатомов возрастает в 2 раза.

При окислительном разложении АШ возможен более широкий спектр соотношений между углеродом и гетероатомами в продуктах. По мере усиления окислительного воздействия на АШ (повышение температуры, увеличение концентрации кислоты и т.п.) углерод постепенно превращается в углекислый газ.

Сначала окисляется наиболее разупорядоченная, аморфованная часть углерода, затем — микрографитовые структуры. После практически полной очистки АШ от неалмазных форм углерода УДА представляет собой химически инертный материал, с трудом поддающийся дальнейшему окислению. Все же длительным травлением в жестких условиях авторам удалось разложить и часть алмазной субстанции. Степень травления составила 45% от массы УДА или 75.6% от массы исходной АШ. Зависимость состава АШ от степени окислительного разложения (рис. 1) имеет сложный характер.

Минимальное содержание гетероатомов соответствует исходной АШ и очищенным УДА, максимальные значения (53.5 и 44.9 гетероатомов на 100 атомов углерода) приходятся на долю частично окисленной АШ ($\alpha = 26-31\%$) и травленного УДА ($\alpha = 65-75\%$) соответственно. Содержание связанного с поверхностью водорода и кислорода изменяется симбатно. Это позволяет предположить, что химический состав поверхностных функциональных групп постоянно воспроизводится.

Для метастабильных структур, таких как частично окисленная АШ или продукты травления УДА, восстановление

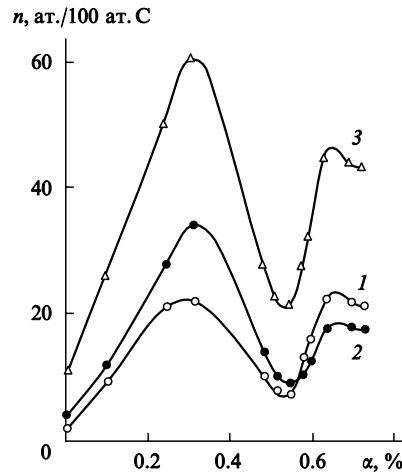


Рис. 1. Зависимость элементного состава АШ от степени окислительного разложения (α).²⁴
Показано относительное содержание (n): 1 — кислорода, 2 — водорода, 3 — суммы гетероатомов.

состава поверхностных групп осуществляется за счет активного взаимодействия с реакционной средой и образования максимального числа гетеросвязей. Более стабильные формы — исходная АШ и УДА — содержат наименьшее число гетероатомов, которое, однако, выше, чем в широко известных микропорошках алмаза статического синтеза ($C_{100}H_{1.1}O_{2.2}$) или сажи ($C_{100}H_{5.1}O_{4.1}$).

С химической точки зрения полученные кривые позволяют интерпретировать процесс окислительного разложения как последовательную смену двух стадий: 1) преимущественное травление углеродной матрицы по структурным дефектам и связям между частицами, при котором происходит рост реакционной поверхности и ее насыщение полупродуктами окисления; 2) травление разрыхленной поверхности, газификация и удаление поверхностных продуктов окисления. Циклический характер смены этих стадий указывает на то, что разложению подвергается структурно неоднородный материал, и действие окислителя селективно по отношению к разным структурным формам.

Поскольку содержание гетероатомов в АШ и УДА весьма велико, возникает вопрос о их возможной локализации и характере связей с углеродом. Расчеты показывают, что алмазная частица размером ~ 4 нм состоит из $\sim 12 \cdot 10^3$ атомов углерода, из них примерно $3 \cdot 10^3$ являются поверхностными. Например, для УДА можно записать следующие условные брутто-формулы: C_{75} для внутренних и $C_{25}H_{11.2}N_{2.8}O_{9.1}$ для поверхностных атомов. Таким образом, почти каждый поверхностный атом углерода должен быть связан с гетероатомом.

IV. Свойства поверхности

Определена²⁵ концентрация активного водорода ($[H_a]$) на поверхности УДА. Активным принято считать атом водорода, связанный с атомом любого другого элемента, за исключением углерода. Для углеродной поверхности величина $[H_a]$ может служить мерой ее насыщенности функциональными группами (гидроксильными, карбоксильными, аминными, сульфоновыми и др.).

При изучении взаимодействия метилмагнийиода в аниоле с поверхностными функциональными группами АШ и УДА условно выделены три стадии процесса: 1) взаимодействие с молекулярными примесями и внешней поверхностью (наиболее доступными функциональными группами).

Таблица 3. Характеристики исследованных порошков наноалмаза.²⁶

Параметр	УДА-1	УДА-2
[Н.о.], %	0.75	1.16
χ , м ³ ·кг ⁻¹	$-0.35 \cdot 10^{-8}$	0
$S_{уд}$, м ² ·г ⁻¹	167	162
$C_{БЭТ}$	303	814
A , Дж·г ⁻¹	400	550
A' , Дж·м ⁻²	2.4	3.4

Примечание. Обозначения параметров см. в тексте.

пами); 2) взаимодействие с поверхностью открытых пор; 3) взаимодействие с поверхностью, освобождающейся при механическом разрушении агрегатов УДА.

В зависимости от условий обработки АШ и УДА плотность протоногенных групп в них составляет 0.34–2.52 мкг·экв·м⁻², а концентрация активного водорода — 0.49–7.52 мкг·экв·м⁻². При этом на долю подвижного водорода на поверхности УДА и АШ приходится 4–22% от его общего содержания в порошках.

Исследованы²⁶ поверхностные и электрофизические свойства наноалмазов двух разных партий (УДА-1 и УДА-2), различающихся по содержанию несгораемого остатка ([Н.о.]) (табл. 3).

Количество несгораемого остатка порошков и их удельную магнитную восприимчивость (χ) определяли по методикам, разработанным в Институте сверхтвердых материалов им. В.Н.Бакуля (Киев). Адсорбционно-структурные характеристики — постоянную $C_{БЭТ}$, адсорбционный потенциал (A), удельный адсорбционный потенциал (A') УДА, а также удельную поверхность ($S_{уд}$) — определяли методом БЭТ из изотерм низкотемпературной адсорбции азота, полученных на приборе «Акусорб-2100». Образцы УДА из обеих исследуемых партий характеризуются изотермами второго рода.

Как видно из данных табл. 3, образцы УДА-1 и УДА-2 при одинаковой удельной поверхности несколько отличаются по степени чистоты и особенно по величине адсорбционного потенциала (для УДА-2 он на 37% выше). Согласно полученным значениям постоянной $C_{БЭТ}$, порошок УДА-2 обладает большей адсорбционной активностью, что свидетельствует о неоднозначности для УДА такой характеристики, как степень чистоты продукта.

Установлено,²⁶ что полоса поглощения в ИК-спектре УДА при 1640 см⁻¹ обусловлена деформационными колебаниями воды — как связанной, так и свободной. Полоса при 1750 см⁻¹ соответствует колебаниям групп ОН.

Просушивание порошков УДА при 393 К не привело к заметным качественным изменениям спектров. Это позволило предположить, что на поверхности частиц УДА существуют активные функциональные группы, способствующие адсорбции воды.

На основании анализа спектров поглощения порошков УДА авторы работы²⁶ сделали заключение, что на поверхности наноалмазов содержится повышенное (по сравнению с обычными микропорошками алмаза статического синтеза) количество влаги в виде связанных молекул воды, а также присутствуют карбоксильные и карбонильные группы. Содержание метильных и метиленовых групп в порошках УДА незначительно.²⁶

Анализ ИК-спектров несгораемых остатков УДА выявил наличие сульфатов кальция и алюминия, хроматов, их сложных соединений, включающих кремний. Возможно присутствие оксидов кремния, железа, алюминия и хрома. Все эти соединения, скорее всего, появились в результате загрязнений в ходе химической очистки УДА хромовым ангидридом в серной кислоте.²⁶

Таблица 4. Влияние предварительной обработки УДА на предельное давление прессования (P_{lim}) и плотность (ρ) прессовок.²⁷

Параметр	Исходный УДА	УДА, модифицированный обработкой		
		H ₂	CO ₂	концентриро- ванной HNO ₃
P_{lim} , кг·см ⁻²	800–900	300–400	1200	1200
ρ , г·см ⁻³	1.2	1.00–1.15	1.23–1.30	1.3–1.4

Изменение природы «шубы» из функциональных групп на поверхности частиц наноалмазов при их обработке в разных средах сказывается на способности УДА к холодному прессованию.²⁷ В табл. 4 приведены значения предельного давления прессования и плотности прессовок, полученных из УДА, немодифицированных и модифицированных концентрированной азотной кислотой, водородом и диоксидом углерода.

V. Фазовый состав, микроструктура, текстура поверхности

В зависимости от условий синтеза в конденсированных продуктах взрыва образуется либо одна кубическая фаза алмаза, либо присутствует примесь (до 30%) лонсдейлита.²¹ Дифрактограмма образца УДА содержит пять отражений, которые характеризуются следующим распределением интенсивностей.

Отражение	(111)	(220)	(113)	(400)	(331)
Доля, %:					
образец УДА	85.0	14.0	0.5	0.3	0.2
эталон	44	22	18	4	12

Можно предположить, что преобладание в спектре отражения от плоскости (111) связано со сферической формой частиц УДА.

Параметры микроструктуры УДА, синтезированных авторами работы²¹ и другими исследователями, приведены в табл. 5. Наноалмазы, образующиеся при взрыве сплава тротил–гексоген (60 : 40),²¹ характеризуются самыми высокими микронапряжениями второго рода и, как следствие, имеют наиболее деформированную кристаллическую решетку. Установлено, что величина микронапряжения кристаллической решетки УДА не изменяется до начала графитизации при 1473 К. Таким образом, высокодеформированная структура УДА термически стабильна. Тем не менее следует ожидать, что УДА, полученные указанным способом, будут обладать повышенной реакционной способностью.

Исследованы особенности текстуры АШ, частично окисленной АШ и УДА,^{30, 31} и рассчитана степень окислительного разложения (см. примечание к табл. 2).

Удельную поверхность ($S_{БЭТ}$) и распределение пор по размерам определяли методом БЭТ по изотермам адсорб-

Таблица 5. Микроструктура наноалмазов детонационного синтеза.

ОКР, нм	a/a_0 , % (см. ^a)	Микронапря- жения, ГПа	a , нм	Ссылки
4–6	1.0	10	0.3562 ± 0.0003	21
5–10	0.42–0.47	4.2–4.7	—	28
5–15	0.1	1.0	0.3572 ± 0.0004	29

^a Относительная деформация кристаллической решетки (a — параметр реальной кристаллической решетки, a_0 — параметр кристаллической решетки кубического алмаза).

ции азота. Последовательно увеличивая степень окислительного разложения (α) АШ под действием кислоты, получили серию образцов частично окисленной АШ (табл. 6) с различным содержанием окисляемого углерода — от исходной АШ (образец 1) до УДА (образец 12). Параметры текстуры образцов представлены в табл. 6.

Зависимости удельной поверхности, объема и геометрических параметров пор от величины α достигают экстремума при $\alpha = 0.63$; при этом $S_{БЭТ}$ и объем пор принимают минимальные значения, а $C_{БЭТ}$ — максимальное. На этой стадии разложения частично окисленная АШ сохраняет ~20% неалмазного углерода. В интервале $\alpha = 0.63 - 0.98$ происходит травление углеродных частиц по напряженным и дефектным участкам. При этом формируется поверхность нового типа с преобладанием релаксированных алмазоподобных структур. Таким образом, при переходе от исходной АШ к УДА текстурные характеристики вещества меняются немонотонно, что отличает АШ от других углеродных материалов (технический углерод, угли, углеродные волокна). Это связано, в первую очередь, с наличием в АШ двух углеродных фаз — алмазоподобной и неалмазной, которые различаются по химической активности и механизмам окисления. Сопоставляя значения $S_{БЭТ}$, $C_{БЭТ}$, объема пор, полученные для АШ и УДА, с одной стороны, и для промежуточных продуктов окисления — с другой, приходим к выводу, что порошки детонационного углерода представляют собой не механическую смесь УДА и неалмазного углерода, а организованную пространственную структуру, образовавшуюся за счет многоступенчатой агрегации первичных частиц.

При жидкофазном окислении происходит химическое разложение (травление) вторичных агрегатов, сопровождающееся закономерным изменением поверхности и текстурных характеристик порошков. Первичные агрегаты остаются практически неизменными. Все это свидетельствует в пользу структурной самоорганизации ультрадисперсного углерода детонационной природы.

Как обсуждалось выше, свойства поверхности УДА сильно зависят от условий их химической обработки, и в ряде случаев именно это является ключевым моментом при получении новых композиционных алмазосодержащих материалов с заданными характеристиками.

Таблица 6. Параметры текстур АШ и УДА.³⁰

Образец	[C _{ox}], %	α	S _{БЭТ} , м ² ·г ⁻¹	V _p , см ³ ·г ⁻¹	C _{БЭТ}	d _a , нм	d _d , нм
1	53.4	0	404	1.2451	108	9.1	8.8
2	44.4	0.17	409	1.0746	112	8.1	8.0
3	38.4	0.28	399	0.9931	107	7.7	7.9
4	36.3	0.32	314	0.7488	109	7.5	7.6
5	27.8	0.48	244	0.6621	133	8.6	6.8
6	27.6	0.49	209	0.5406	136	8.7	8.8
7	23.7	0.56	198	0.5236	155	9.1	9.1
8	19.5	0.63	195	0.5089	182	9.5	9.3
9	9.9	0.81	240	—	—	—	—
10	7.9	0.85	252	—	—	—	—
11	3.4	0.94	276	0.8241	135	9.8	9.6
12	1.2	0.98	290	0.8396	121	9.2	9.2

Примечание. Здесь [C_{ox}] — массовая доля окисленного углерода; V_p — предельный объем сорбционного пространства при P/P_s = 0.995 (P — парциальное давление азота, P_s — давление азота, при котором вся внутренняя поверхность пор покрыта монослоем азота); d_a — размер полости; d_d — размер критических горл, т.е. максимальный размер пор, при котором атомы адсорбирующегося газа могут проходить в адсорбент.

VI. Сорбционные свойства, обменная емкость

Исследованы сорбционные свойства АШ и УДА,³² являющиеся чрезвычайно важной характеристикой для различных областей применения УДА.

Присутствующие на поверхности наноалмазов кислородсодержащие группы³³ придают агрегатам УДА в водном растворе заряд, знак и величина которого зависят от концентрации и константы диссоциации этих групп, pH раствора, а также концентрации фонового электролита. Потенциалоопределяющими являются ионы H⁺ и OH⁻. Наблюдаемая для всех исследованных порошков зависимость удельной адсорбции от pH раствора может быть объяснена увеличением степени диссоциации поверхностных групп, обладающих кислотными свойствами.

При последовательном окислении детонационного углерода величина удельной адсорбции изменяется не монотонно, а проходит через явно выраженный экстремум (рис. 2). Низкое значение удельной адсорбции для исходной АШ объясняется тем, что ее синтез проводят в неокислительной среде, и поэтому количество кислородсодержащих групп на ее поверхности невелико.

При воздействии окислителей на АШ одновременно протекают два процесса: насыщение поверхности кислородсодержащими группами и травление углерода. По мере увеличения степени окислительного разложения поверхность насыщается кислородсодержащими группами, и следовало бы ожидать, что значение удельной адсорбции достигнет максимума и далее будет оставаться постоянным. Однако начиная с содержания остаточного окисляемого углерода 18–20% удельная адсорбция снижается.

Экстремальный характер кривой (см. рис. 2) отражает качественные изменения структуры поверхности обрабатываемой АШ, а именно переход от графитоподобной к алмазоподобной формам углерода.³¹ В этом переходном состоянии материал обладает наилучшими адсорбционными свойствами. В условиях жесткого окисления АШ сохраняется лишь стабильная алмазная форма. При мягком окислительном травлении граница между алмазоподобным и неалмазным углеродом смешается. Остаточный окисляемый углерод («последние» 18–20%) в действительности представляет собой алмазоподобную фазу, т.е. относится к периферийной части алмазного кластера.

Для образцов УДА, представленных в табл. 1, сорбционную емкость по парам бензола и хлороформа определяли весовым методом в статических условиях, близких к изотермическим при 292–294 К. Получены следующие результаты.

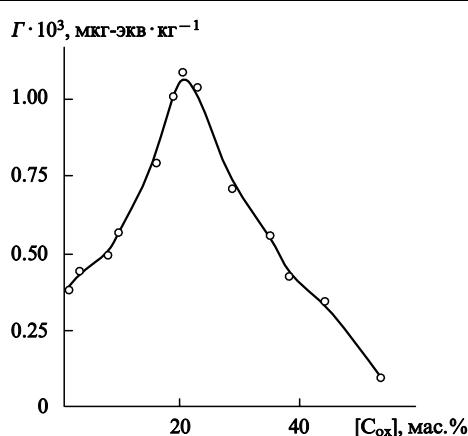


Рис. 2. Зависимость величины удельной адсорбции (Γ) от содержания окисляемого углерода в АШ (pH 11).³²

1. Сорбционная емкость сухого порошка марки УДД-СТП (производство СКТБ «Технолог») по парам бензола составляет $9 \text{ моль} \cdot \text{кг}^{-1}$, по парам хлороформа — $10.5 \text{ моль} \cdot \text{кг}^{-1}$. Длительность наблюдения — $1.296 \cdot 10^6 \text{ с}$, при этом 90–95% адсорбата поглощается в течение $1.728 \cdot 10^5 \text{ с}$.

2. Сорбционная емкость четырех фракций, выделенных из суспензии марки УДД-ТАН, по парам бензола равномерно снижается от $8 \text{ моль} \cdot \text{кг}^{-1}$ для первой фракции до $7 \text{ моль} \cdot \text{кг}^{-1}$ для четвертой, а по парам хлороформа — от $8.5 \text{ моль} \cdot \text{кг}^{-1}$ до $7.5 \text{ моль} \cdot \text{кг}^{-1}$ соответственно. Длительность наблюдения — $1.152 \cdot 10^6 \text{ с}$, при этом 95–100% адсорбата поглощается в течение $1.728 \cdot 10^5 \text{ с}$ (хлороформ поглощается быстрее).

3. Для сравнения определяли сорбционную емкость некоторых образцов УДА производства РФЯЦ-ВНИИТФ, которая составила от $12\text{--}16$ до $10\text{--}14 \text{ моль} \cdot \text{кг}^{-1}$ по парам бензола и от $14\text{--}19$ до $12\text{--}17 \text{ моль} \cdot \text{кг}^{-1}$ по парам хлороформа. Отличительной чертой этих УДА является постепенное нарастание величины сорбции: за $1.728 \cdot 10^5 \text{ с}$ поглощается 55–65% адсорбата. Эксперименты показали, что величины и скорости адсорбции АШ и выделенных из нее алмазов практически совпадают (т.е. сорбционная емкость фактически не зависит от содержания неалмазного углерода в алмазе).

Поскольку адсорбция составляет основу многих технологических процессов, была определена степень адсорбируемости ионов тяжелых металлов на поверхности УДА. Для этого использовали электрохимический метод катодных потенциодинамических импульсов.³⁴

Проведенные исследования показали, что адсорбционная активность порошков УДА по отношению к ионам металлов (железа, никеля и хрома) существенно различается (табл. 7). Во всех экспериментах степень заполнения (θ) поверхности УДА-2 была выше. В целом адсорбционная активность наноалмазов по отношению к изученным ионам уменьшается в следующем ряду: $\text{Fe}^{2+} > \text{Ni}^{2+} > \text{Cr}^{6+}$ (см.²⁶). Однако в случае УДА-2 при низкой концентрации ионов металлов ($0.1 \text{ моль} \cdot \text{кг}^{-1}$) адсорбционная активность изменяется противоположным образом: $\text{Cr}^{6+} > \text{Ni}^{2+} > \text{Fe}^{2+}$. При увеличении концентрации ионов от 0.1 до $10 \text{ моль} \cdot \text{кг}^{-1}$ степень заполнения поверхности частиц алмаза повышается в 3–4 раза и достигает 70–80%.

Таким образом, авторы работы²⁶ подтвердили, что адсорбционная активность поверхности УДА существенно зависит от способа химической очистки наноалмазов детонационного синтеза.

Исследования поверхностных свойств УДА, выделенных из АШ под действием азотной кислоты и кислорода воздуха³⁵ и модифицированных различными реагентами,^{36,37} показали, что они обладают выраженными катионообменными свойствами, проявляющимися при контакте наноалмазов с водными растворами. Установлено также, что УДА представляют собой сорбенты с высокой активностью по газам.²³

Таблица 7. Результаты исследований адсорбционной активности порошков УДА-1 и УДА-2 по отношению к ионам тяжелых металлов.²⁶

M^{n+}	$[M^{n+}]$ в электролите, моль· кг^{-1}	$\theta, \%$	
		УДА-1	УДА-2
Fe^{2+}	0.1	18.0	26.5
Fe^{2+}	10	80.6	82.5
Ni^{2+}	0.1	16.0	33.0
Ni^{2+}	10	75.0	80.0
Cr^{6+}	0.1	12.0	40.0
Cr^{6+}	10	48.0	53.3

Как уже отмечалось, при химической очистке УДА поверхность алмаза обогащается кислородсодержащими группами, которые и обусловливают его катионообменные свойства как сорбента. При этом на поверхности УДА, окисленных кислородом воздуха, по сравнению с алмазами жидкофазного окисления присутствует больше кислородсодержащих групп кислотного характера (т.е. протоногенных), и такие наноалмазы обладают лучшими ионообменными свойствами. Следовательно, УДА могут служить перспективными сорбентами для ионов основного характера.

Вместе с тем для формирования поверхности наноалмазов большое значение имеет способ охлаждения продуктов взрыва при детонационном синтезе. Исследования³⁸ показали, что поверхности наноалмазов, полученных из одних и тех же взрывчатых составов и зарядов одинаковой геометрии (т.е. выплавленных и спрессованных в одних и тех же формах), но с применением различных способов охлаждения, при идентичном выделении их из продуктов синтеза различаются по составу и количеству примесных функциональных групп, в том числе тех, которые влияют на ионообменные свойства. В частности, использование льда в качестве охладителя (бронировка заряда) способствует максимальному сохранению УДА от последующей графитизации, и прежде всего самых дефектных и мелких его кристаллов, обладающих наибольшей удельной поверхностью, а следовательно, высокой сорбционной активностью.

Авторы работы³⁸ изучили сорбционную емкость по иону цезия УДА, полученных в неодинаковых условиях и очищенных различными способами. Установлено, что сорбционная емкость наноалмазов, идентично синтезированных, но очищенных с использованием разных окислителей и режимов очистки, колеблется в диапазоне от 0.01 до 0.50 моль· кг^{-1} . Это указывает на ее зависимость от природы окислителя и условий выделения (время, температура) УДА из продуктов синтеза. Наибольшей сорбционной емкостью ($0.4\text{--}0.5 \text{ моль} \cdot \text{кг}^{-1}$) обладают образцы, полученные очисткой алмазной шихты озоном. Найденное значение существенно превышает аналогичные параметры известных природных сорбентов³⁹ (0.01–0.15 по цезию) и сравнимо с сорбционной емкостью смолы КУ-8-2 ($0.8 \text{ моль} \cdot \text{кг}^{-1}$) — широко распространенного ионообменника.

Анализ ИК-спектров показал, что в составе образцов УДА присутствуют различные полярные функциональные группы: OH , NH , $\text{C}-\text{O}$, $\text{C}=\text{O}$, $\text{C}-\text{H}$, $\text{C}-\text{N}$, $\text{C}=\text{N}$, $\text{C}-\text{O}-\text{O}$ в разной концентрации. Для наноалмазов с большой сорбционной емкостью характерна более высокая интенсивность полос поглощения кислородсодержащих ($\text{C}=\text{O}$, в области 1700 см^{-1}) и пероксидных групп ($\text{C}-\text{O}-\text{O}$, $1800\text{--}1900 \text{ см}^{-1}$) по сравнению с другими образцами. По-видимому, именно наличие этих групп обуславливает повышенную способность упомянутых образцов к катионному обмену.

В ИК-спектре УДА, синтезированных в газовой охлаждающей среде, наблюдается широкая полоса поглощения в области $1600\text{--}1900 \text{ см}^{-1}$, что свидетельствует о более высокой концентрации кислородсодержащих групп, влияющих на катионный обмен.

Авторы работы³⁸ предлагают использовать УДА в качестве возможного сорбента радионуклидов цезия. Ионообменники на основе наноалмазов в сравнении с ионообменными смолами обладают принципиально новыми, улучшенными характеристиками: значительно более высокой термостойкостью (400°C на воздухе по сравнению с $120\text{--}150^\circ\text{C}$ для смолы КУ-8-2), стойкостью к агрессивным средам, механической прочностью, отсутствием набухания и высокой плотностью сорбента ($3.1\text{--}3.3 \text{ г} \cdot \text{см}^{-3}$ по сравнению с $0.7\text{--}0.8 \text{ г} \cdot \text{см}^{-3}$ для КУ-8-2).

В связи с промышленным применением УДА для получения композиционных электрохимических покрытий пред-

ставляется интересным изучить поведение гидрозолей УДА в присутствии различных ионов при наличии внешнего электрического поля, а также в его отсутствие.

Проведены комплексные электрохимические исследования водной суспензии УДА в диапазоне pH 3–10 при ионной силе 10^{-4} – 10^{-1} в температурном интервале 20–70°C.⁴⁰ Использованы методы макроэлектрофореза, потенциометрического и кондуктометрического титрования. Экспериментальные данные проанализированы на основе модели, учитывающей сложный характер агрегации УДА с образованием первичной и вторичной структур.^{6,41}

Зависимость обменной емкости (G) УДА от pH в растворах KCl с концентрацией (c) 0.1 и 0.01 моль·л⁻¹ установлена методом потенциометрического титрования. Кривые титрования порошков УДА и седиментационно неустойчивых гидрозолей практически совпадают, что свидетельствует о схожести структуры (или величины удельной поверхности) сконгулировавшегося осадка и высущенного порошка. Порог быстрой коагуляции гидрозолей и потеря седиментационной устойчивости соответствуют pH 5.5 в растворе KCl с $c = 0.01$ моль·л⁻¹. При повышении pH обменная емкость УДА возрастает от $0.05 \cdot 10^3$ мг-экв·кг⁻¹ (pH 3) до $(0.4\text{--}0.6) \cdot 10^3$ мг-экв·кг⁻¹ (pH 10). В области pH 9–10 обменная емкость гидрозоля, в отличие от порошка УДА, существенно увеличивается, что отражает их различную способность к диспергированию частиц наноалмазов.

Исходя из значения удельной поверхности 322 м²·г⁻¹, найденного методом БЭТ для частиц порошка,⁴⁰ рассчитана поверхностная плотность заряда, что позволило в некотором приближении оценить потенциал поверхности УДА как для порошка, так и для гидрозоля. Зависимость поверхностного, диффузионного и электрокинетического потенциала от pH раствора приведена на рис. 3.

Зависимости поверхностного (кривая 1) и диффузионного (кривая 2) потенциалов от pH раствора имеют одинаковый вид. Электрокинетический потенциал (кривая 3) вычислен по данным макроэлектрофореза с использованием формулы, справедливой для частиц с униполярной проводимостью.⁴²

Из сравнения величин потенциалов (см. рис. 3) следует, что значительный объем неподвижной части двойного электрического слоя может быть связан не только с наличием вблизи поверхности наноалмаза слоев воды с измененной структурой, но и с иммобилизацией дисперсионной среды внутри агрегатов УДА. Такой вывод подтверждается различными видами зависимостей электрокинетического и диффузионного потенциалов от температуры.

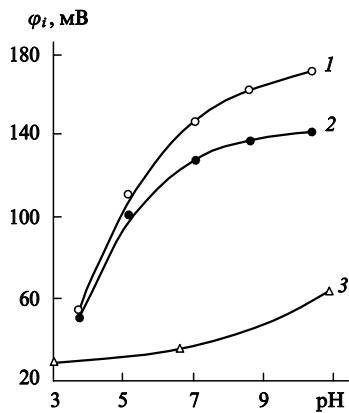


Рис. 3. Зависимость поверхностного (1), диффузионного (2) и электрокинетического (3) потенциалов (ϕ_i) от pH для частиц УДА в гидрозоле в растворе KCl ($c = 0.01$ моль·л⁻¹).⁴⁰

При низкой ионной силе (в растворе KCl с $c = 10^{-4}$ моль·л⁻¹) отсутствует заметная флокуляция первичных агрегатов, а разрушение граничных слоев воды, происходящее при повышении температуры, сопровождается ростом электрофоретической подвижности УДА. В растворах с большей ионной силой разрушение граничных слоев при повышении температуры способствует флокуляции первичных агрегатов. Иммобилизованная внутри образующегося вторичного агрегата вода может не участвовать в движении, но подвижность обменных ионов сохраняется. В этом случае электрофоретическая подвижность снижается, а диффузионный потенциал не изменяется. Действительно, диффузионный потенциал, рассчитанный в изополяризационном режиме по данным электропроводности гидрозолей УДА в предположении постоянства размера частиц УДА, при повышении температуры не уменьшается (напротив, наблюдается его небольшой рост).

Комплексные электрохимические исследования поверхности позволили уточнить строение твердой фазы в гидрозолях УДА. Используя значение диффузионного потенциала, найденное методом потенциометрического титрования, по результатам измерения электропроводности в точке изопроводимости (pH 6, раствор KCl, $c = 0.01$ моль·л⁻¹) оценивали размер непроводящих сферических образований УДА, который совпал с радиусом первичных агрегатов (10–30 нм), полученным методом электронной микроскопии.⁶ Это означает, что первичные агрегаты являются непроводящими, т.е. обладают плотной, непроницаемой для ионов структурой.

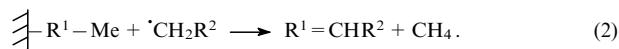
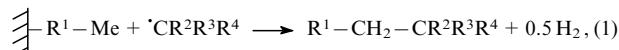
Таким образом, по мнению авторов работы⁴⁰, УДА представляют собой катионаобменную систему с широким набором функциональных групп, имеющих различную кислотную силу. Гидрозоли УДА состоят из плотных первичных агрегатов, которые образуют ионопроницаемую вторичную структуру. Различный характер зависимостей диффузионного и электрокинетического потенциалов, а также многие другие свойства гидрозолей УДА при изменении pH, ионной силы и температуры определяются изменениями их вторичной структуры.

VII. Химические свойства ультрадисперсных алмазов

Для исследования химического состава поверхности АШ и УДА⁴³ использовали методы газовой хроматографии (ГХ), полярографии, ИК-спектроскопии и рентгенофотоэлектронной спектроскопии (РФЭС). Результаты исследования образцов АШ и УДА методами полярографии и ГХ приведены в табл. 8.

Из данных табл. 8 следует, что в составе поверхностных групп УДА углерод имеет большую степень окисленности, а содержание водорода значительно меньше, чем в АШ.

Как уже упоминалось, по данным ИК-спектроскопии на поверхности УДА и АШ присутствуют карбонильные, карбоксильные, гидроксильные, метильные и нитрильные группы. Термодесорбция больших количеств метана и водорода в случае АШ (см. табл. 8) дает основание полагать, что у данного образца иной состав поверхностных групп. По-видимому, это связано с протеканием следующих реакций с участием поверхностных атомов углерода с некомпенсированной связью:



Если реакции (1) и (2) реальны, то доля атомов углерода с некомпенсированными связями (поверхностных атомов) составляет не менее 1.6%. Расчет на основании этих данных

Таблица 8. Состав десорбированных газов и их энергия активации.⁴³

Образец	Состав десорбированных газов ^a		Энергия активации десорбции, ^b кДж·моль ⁻¹
	газ	содержание газа, см ³ ·г ⁻¹	
АШ ^c	CO ₂	3.9	23.4
	N ₂	0.7	22.5
	CH ₄	4.03	47.6
	H ₂	7.8	—
	CO	0.09	103.6
	NH ₃	1.43	27.2
УДА ^d	CO ₂	11.4	48.5
	N ₂	0.83	23.0
	CH ₄	1.7	28.4
	HCN	Следы	—

^a Условия определения: 673 К, продолжительность десорбции — 7200 с, вакуум 0.1 Па. ^b При 573–773 К. ^c Элементный состав, %: C — 86.3, H — 0.4, N — 3.7, O — 9.6. ^d Элементный состав, %: C — 86.0, H — 0.1, N — 2.5, O — 11.4.

показал, что средний диаметр частиц равен 45 нм (не более 300 атомов углерода).

По данным РФЭС^{21,43} линия C_{1s} в спектре АШ представлена широким несимметричным пиком (полуширина пика $\Delta E_{1/2} = 4.1$ эВ), который после аргоновой бомбардировки сужается ($\Delta E_{1/2} = 2.5$ эВ) и приобретает форму, характерную для графита или мелкодисперсных углей. Зарядка поверхности в этом случае равна нулю, что типично для электропроводящих веществ. Эти данные указывают на то, что ядро образца представляет собой фазу графита, а в приповерхностном слое (глубиной не более нескольких десятков ангстрем) локализована алмазная фаза углерода.

Образец УДА (см. табл. 8) характеризуется симметричным пиком C_{1s} ($\Delta E_{1/2} = 3.3$ эВ), зарядка поверхности равна +3.3 эВ. После аргоновой бомбардировки форма пика углерода остается неизменной, зарядка поверхности достигает +6.2 эВ, $\Delta E_{1/2} = 2.9$ эВ. Авторы работы⁴³ делают вывод, что углерод в приповерхностном слое образца (глубиной не менее 10 нм) представлен исключительно фазой алмаза. В качестве примесей в исходном образце присутствуют азот и кислород, причем O : C = 0.027 и N : C = 0.020. После аргоновой бомбардировки содержание примесей уменьшается до величин, меньших предельной чувствительности спектрометра.

Таким образом, в АШ алмазоподобная фаза углерода распределена в частицах вокруг графита, точнее, неалмазной формы углерода. Частицы УДА целиком состоят из алмазоподобной углеродной фазы. Примеси в виде соединений углерода с кислородом и азотом сконцентрированы преимущественно в приповерхностном слое частиц.

В соответствии с классификацией функциональных производных алмаза УДА относят к группе «коллоидных алмазов» по размеру кристаллов и соотношению числа поверхностных атомов углерода (C_{пов}) и общего числа атомов углерода (C_{общ}) в алмазном кристалле.⁴⁴

В случае наночастиц с размерами 2–10 нм доля поверхностных атомов С от общего числа в ядре меняется от 63 до 15%, т.е. содержится от 4 до 18 внутренних слоев углерода соответственно. Поэтому свойства УДА в большей степени должны определяться химическим состоянием их поверхности, чем свойства крупных кристаллов алмаза, у которых отношение C_{пов}/C_{общ} → 0. Однако к настоящему времени по сравнению с алмазами других типов химические свойства УДА наименее изучены.

Исследованы²⁷ функциональный «покров» частиц УДА, возможности их химического модифицирования в различных газовых средах, а также их поведение при повышенных температурах.

Образцы УДА получали в НПО «Алтай» (Бийск), очистку АШ проводили с помощью олеумно-азотных смесей при 523 К. Выделенные УДА представляли собой темно-серый порошок с размером микрокристаллитов 3–8 нм, которые образуют в воде агрегаты размерами до $2 \cdot 10^{-4}$ м. Элементный состав таких УДА (%) приведен ниже.

C	H	O	N	Зольность
78.6–78.8	0.65–0.70	16.5–17.0	1.78–2.16	1.34–2.47

Высокое содержание кислорода в УДА согласуется с величиной отношения C_{пов}/C_{общ} и количеством возможных функциональных кислородсодержащих групп на поверхности частиц алмаза таких размеров.⁴⁴

Модифицирование УДА проводили после высушивания на воздухе и прогрева в токе азота при 348 К мелкой фракции в проточной системе на первом этапе и прогрева при 673–973 К на втором этапе при скорости подачи газа (N₂, CO₂, CH₄, H₂, воздух), равной $5.6 \cdot 10^{-7}$ м³·с⁻¹.

Данные, полученные авторами работы²⁷, позволяют судить о влиянии предварительного модифицирования УДА на начало окисления. После обработки водой окисление начинается при 673 К, а после действия смеси CH₄ с CO₂ — при 773 К, т.е. гидроксилированная поверхность окисляется легче.

Исследование поведения УДА в окислительных газовых средах в условиях изотермического нагрева показало, что по своей активности окислители можно расположить в следующем порядке: воздух > CO₂ > H₂O.

При этом на всех изученных зависимостях скоростей окисления УДА от температуры четко выражены две области протекания процесса. В низкотемпературной области (до 673 К) изменение массы УДА слабо зависит от температуры, тогда как в высокотемпературной скорость окисления резко увеличивается при повышении температуры.

На основе полученных результатов были рассчитаны кажущиеся энергии активации окисления УДА (табл. 9); в этой же таблице приведены температуры перехода в высокотемпературную область для разных условий окисления.

Как видно из данных табл. 9, энергии активации в двух областях для одного и того же окислителя различаются в 3–6 раз. Вероятно, это связано с тем, что в низкотемпературной области окисление идет с активным участием «шубы» из функциональных групп, присутствующих на поверхности частиц УДА, а также продуктов их разложения, а в высокотемпературной области в реакцию вступают только гидроксильные группы. В присутствии катализатора (K₂CO₃) энергии активации окисления УДА несколько ниже, чем в

Таблица 9. Кажущиеся энергии активации (E_a) окисления УДА в низкотемпературной (I) и высокотемпературной (II) областях.

Окислитель	Температура перехода из I в II, К	E _a , кДж·моль ⁻¹	область I	область II
		область I		
O ₂ + N ₂ (20% O ₂)	673	24.7 ± 1.7	96.1 ± 4.2	
O ₂ + N ₂ (10% O ₂)	773	24.7 ± 1.7	96.1 ± 4.2	
O ₂ + N ₂ (4% O ₂)	773	25.5 ± 5.9	91.1 ± 13.0	
CO ₂	898	36.4 ± 7.1	120.4 ± 15.0	
CO ₂ , K ₂ CO ₃ (см. ^a)	838	18.8 ± 5.0	88.6 ± 5.0	
H ₂ O	933	22.2 ± 13.4	152.2 ± 7.1	
H ₂ O, K ₂ CO ₃ (см. ^a)	703	20.5 ± 12.1	126.7 ± 10.0	

^a Последовательная обработка.

случае некатализитического процесса. В целом энергии активации окисления УДА в области высоких температур немного ниже, чем для взрывных алмазов, полученных из графита и сажи,⁴⁵ и более чем в 2 раза ниже, чем для кимберлитовых алмазов.⁴⁶

Приведенные выше данные подтверждают наличие «шубы» из различных функциональных групп на поверхности частиц УДА и свидетельствуют о ее изменениях в результате химического модифицирования, а также о ее сильном влиянии на физические и химические свойства УДА, в частности на их устойчивость к действию окислительных газовых сред, способность к прессованию (см. табл. 4) и т.д.

Кроме того, полученные результаты позволяют сделать заключение, что УДА представляют собой не просто алмазоподобный материал (см., например, работу⁴), а типичный алмаз, как и другие его типы, содержащие на поверхности кристаллов разные функциональные группы, которые насыщают свободные валентности поверхностных атомов углерода. Особенностью УДА является лишь то, что они по размеру кристаллов и отношению $C_{\text{пов}}/C_{\text{общ}}$ занимают промежуточное положение в ряду функциональных производных алмазных ядер, располагаясь между низкомолекулярными формами, подобными функциональным производным адамантана, и их высокомолекулярными формами, являющимися макрокристаллами алмаза с тем или иным функциональным «покровом». Показано,⁴⁴ что такая мезообласть соответствует коллоидному размеру частиц. Поэтому, учитывая возможность образования благодаря функциональному «покрову» двойного электрического слоя вокруг частиц УДА в растворе, их вполне можно называть коллоидными алмазами.

VIII. Спектроскопия

Спектр поглощения порошка УДА в оптическом диапазоне не имеет каких-либо особенностей. Микроскопическое исследование показало, что сами по себе микрочастицы УДА бесцветны, характерная окраска порошка вызвана, скорее всего, диффузным рассеянием и отражением. Оптическая анизотропия в микрочастицах не выявлена.

Показатель преломления УДА, оцененный иммерсионным методом при длине волны 580 нм, составил ~ 2.55 , что значительно выше, чем у природного алмаза или искусственного алмаза статического синтеза.

1. Инфракрасная спектроскопия

Известно свыше 50 дефектных центров в решетке алмаза, активных в оптических спектрах. Большинство синтетических алмазов содержит азот в виде атомарной примеси замещения. По форме ИК-спектров алмазы подразделяются на два типа: I — с однофононным поглощением, II — поглощение в однофононной области спектра отсутствует. Первые включают алмазы типа Ia, однофононное поглощение которых обусловлено тремя независимыми дефектными центрами A (1282, 1210, 1110, 480 см^{-1}), B1 (1332, 1175, 1000, 775, 328 см^{-1}) и B2 (1350–1380 cm^{-1}), и алмазы типа Ib, за однофононное поглощение которых ответственны центры C. Сильно развитая поверхность УДА (до $4.5 \cdot 10^5 \text{ м}^2 \cdot \text{kg}^{-1}$) и большие значения $C_{\text{пов}}/C_{\text{общ}}$, определяющие высокую концентрацию функциональных групп на поверхности, позволяют использовать метод ИК-спектроскопии²⁷ для надежного установления природы этих функциональных групп.

Для недостаточно очищенных УДА (производства НПО «Алтай») во всех спектрах как до, так и после модифициро-

вания наблюдаются полосы поглощения карбонильных ($1730–1790 \text{ см}^{-1}$) и гидроксильных групп ($1640, 3400 \text{ см}^{-1}$). Широкая полоса с максимумом в области $1100–1140 \text{ см}^{-1}$, по-видимому, обусловлена суммарным поглощением ряда примесных азотных центров типа A (два атома азота в соседних замещающих положениях), B1 (скопление вакансий, «декорированных» азотом), B2 (пластиначатые образования в плоскости куба), C (одиночные атомы азота, замещающие атомы углерода в решетке) и колебаниями фрагментов C—O—C (в этой же области поглощают группы NO_2 при вторичных и третичных атомах углерода, группы SO_2OH , группы OH в CO_2H и при третичном атоме углерода, что несколько затрудняет однозначную интерпретацию).

Из сопоставления спектров видно, что в зависимости от условий модифицирования УДА положение и интенсивность полос поглощения карбонильных групп заметно изменяются. Обработка в атмосфере азота при 937 К приводит к разложению карбонильных и карбоксильных групп, о чем свидетельствует уменьшение интенсивности соответствующих полос. После обработки при 673 К независимо от природы модифицирующего газа максимум при 1730 см^{-1} смещается в область $1780–1790 \text{ см}^{-1}$, что указывает на образование структур $-\text{C}(\text{O})-\text{O}-\text{C}(\text{O})-$. Незначительные отличия в структуре спектров после обработки УДА газами различной природы свидетельствуют о том, что эти газы мало влияют на состав поверхностных функциональных групп данных образцов УДА в указанных условиях.

Для УДА, очищенного азотнокислым методом (СКТБ «Технолог»), ИК-спектр несколько отличается от предыдущего и содержит характерные полосы при 3500 см^{-1} (интенсивная, широкая), 1740 и 1640 см^{-1} (обе средней интенсивности), 1260 и 1170 см^{-1} (обе интенсивные, широкие) и 610 см^{-1} (широкая, средней интенсивности). Эти полосы хорошо воспроизводятся вне зависимости от применяемого метода очистки, и, следовательно, можно предположить, что они обусловлены поглощением самого УДА.

Полоса при 1260 см^{-1} соответствует однофононному поглощению кристаллической решетки алмаза. Ее ширина и интенсивность определяются, по мнению авторов работы¹⁸, искажениями в собственной решетке алмаза; алмазы типа IIa, не содержащие примесей, не поглощают в этой области. Природа остальных полос в ИК-спектре УДА неясна, они явно не совпадают с какими-либо известными ранее центрами поглощения в алмазе. Возможно, некоторые из этих полос обусловлены адсорбированным азотом и водой.

По нашим данным, удается также зафиксировать дополнительные полосы, зависящие от способа обработки УДА при выделении. Так, например, в спектре УДА азотнокислой очистки наблюдаются полосы при $2940, 1390, 1505, 650 \text{ см}^{-1}$, отсутствующие в спектре УДА сернокислой очистки (производства НПО «Алтай»), в котором, в свою очередь, имеются полосы при $2800, 2205$ и 670 см^{-1} . Последние, по-видимому, обусловлены наличием на поверхности конгломератов химически связанных функциональных групп или адсорбированных в ходе обработки.

Инфракрасный спектр неочищенной АШ, напротив, за счет значительных фоновых загрязнений имеет довольно равномерный вид, на котором выделяются участки повышенного поглощения при 3300 и 1170 см^{-1} . Их наличие и ширина коррелируют с концентрацией алмазной компоненты в АШ. В спектре АШ, не содержащей алмаза, эти особенности не наблюдаются. Не исключено, что обработка достаточного массива экспериментальных данных позволит создать количественный метод оценки содержания алмаза в АШ.

В целом ИК-спектры УДА и АШ являются хорошим источником информации об их строении.

2. Спектры ядерного магнитного резонанса и электронного парамагнитного резонанса

Спектр ЯМР ^{13}C (см.²¹) наноалмаза состоит из четырех сигналов. Сигнал с $\delta = 34.5$ м.д. относится к атомам углерода алмаза; широкая линия в области 30 м.д. связана с неэквивалентностью атомов углерода в структуре образца, вероятнее всего, с наличием дефектов или же фазы лонсдейлита. Слабые линии с $\delta = 68$ и 53 м.д. могут быть обусловлены влиянием частично окисленных структур или присутствием в образце атомов азота.

В спектре ЯМР ^1H (см.²¹) зарегистрированы три перекрывающиеся линии. Сигнал с $\delta = 2.2$ м.д. относится к изолированным группам C—OH, в то время как линия с $\delta = 3.8$ м.д. — к взаимодействующим группам C—OH. Сигнал с $\delta = 6.7$ м.д., скорее всего, принадлежит группам S—OH, образующимся на поверхности образцов при их химической очистке (в работе²¹ использовали олеумно-азотнокислую очистку АШ).

В спектре ЭПР сигнал УДА при 293 К представляет собой синглет с g -фактором 2.003 и полушириной $\Delta H_{1/2} = 6.3 - 8.3$ Э.²¹ Концентрация парамагнитных частиц изменяется в пределах $2.7 \cdot 10^{21} - 2.0 \cdot 10^{22}$ кг⁻¹. По своим параметрам этот сигнал ближе всего к сигналу ЭПР от разорванных связей на поверхности алмаза ($g = 2.0027$, $\Delta H_{1/2} = 5.5$ Э).⁴⁷ Сходный спектр ЭПР наблюдали и для взрывных алмазов марки АВ.⁴⁸ Обращает на себя внимание то обстоятельство, что, несмотря на высокую концентрацию атомов азота в УДА ($\sim 1.6 \cdot 10^{24}$ кг⁻¹), триплетный сигнал, обусловленный примесными атомами азота, замещающими углерод в решетке алмаза, не зарегистрирован.

3. Спектры комбинационного рассеяния

Полученные при разложении контуры с максимумами при 1580 и 1620 см⁻¹ хорошо совпадают с максимумами функции плотности состояний sp^2 -связанных атомов углерода, что указывает на присутствие в УДА аморфной графитовой фазы.²⁰ Полосу с максимумом при 1530 см⁻¹ можно отнести к sp^3 -связанным атомам углерода той части структуры, которая подвержена сильному искажению. Проявление в спектре ряда характерных особенностей плотности фоновых состояний sp^3 -связанных атомов углерода, по-видимому, указывает на то, что наряду с аморфной графитовой в УДА присутствует аморфная алмазная фаза углерода.²⁰

4. Рентгенограммы

Наблюдаемые на рентгенограммах²⁰ образцов УДА широкие, симметричные, хорошо описываемые лоренцевскими контурами дифракционные максимумы при $2\theta = 43.9, 75.3$ и 91.5° соответствуют отражениям (111), (220) и (311) от решетки типа алмаза с параметром $a_0 = 0.3565 \pm 0.0005$ нм. Средний размер наночастиц УДА, определенный с использованием формулы Селякова–Шеррера по полуширине этих линий для всех трех дифракционных максимумов, равен 4.5 ± 0.5 нм.

В области $2\theta = 17^\circ$ наблюдается сильное локализованное гало, и далее с уменьшением θ фиксируется рост интенсивности рассеянного излучения. Интенсивное рассеяние вблизи первичного пучка является характерным для дифракции на неупорядоченных аморфизированных структурах. Очевидно, что наблюданное гало не может быть обусловлено дифракцией на макроструктурах с дальним порядком, и естественно связать его с рассеянием на структурных единицах, обладающих средним порядком. В случае УДА такими единицами могут быть не только сферические частицы размером < 4 нм, но и упорядоченные углеродные цепочки или пакеты плос-

костей, что позволяет объяснить высокую интенсивность гало по сравнению с интенсивностью основного (111)-максимума. Размер этих структур, приближенно оцененный по полуширине гало (по формуле Селякова–Шеррера в предположении сферической формы), составляет ~ 1.5 нм.

По-видимому, эти малые (< 4 нм) упорядоченные частицы и являются тем «аморфным» алмазом и графитом, которые идентифицированы в спектрах КР.

IX. Термический анализ

Термический анализ УДА проводили на воздухе и в атмосфере инертных газов.²¹ В процессе нагревания на воздухе со скоростью 10 К·мин⁻¹ УДА начинают окисляться при 703 К,⁴⁹ в то время как алмазы марок ДАС (детонационный алмаз синтетический), ДАГ (детонационный алмаз с графитовыми зародышами) и АСМ 1/0 (алмаз синтетический микропорошок) — при 863, 843 и 923 К соответственно.⁵⁰ После нагревания в нейтральной атмосфере до 1273 К потеря массы составляет 3–4%. Нагревание в атмосфере CO₂ в интервале температур 443–753 К приводит к увеличению массы образца на 5%, что можно связать с адсорбцией CO₂ и вытеснением более легких молекул. Нагревание в атмосфере водорода сопровождается выделением HCN.

Проведенный нами комплексный термический анализ УДА показал, что в атмосфере воздуха на термограммах можно выделить три характеристические области. При 373–383 К материал теряет 5–7% массы. Этот процесс эндотермический и обратимый. Анализ газовых продуктов показал, что выделившийся при данной температуре газ состоит на 97–98% из азота. Следовательно, можно считать, что происходит десорбция захваченного из атмосферы азота.

При 523 К масса образца начинает уменьшаться и наблюдается положительный тепловой эффект. При 753–773 К происходит интенсивная потеря массы (до 95%), сопровождаемая значительным тепловым эффектом, вплоть до 1023–1053 К. После этого никаких изменений не наблюдается, и остаточная масса с точностью 10% соответствует зольности исходного материала, определенной по стандартной методике. Можно считать, что в интервале 773–1023 К происходит интенсивное окисление углерода вплоть до несгораемого остатка. Отметим, что это окисление сопровождается интенсивным свечением.

Влажный УДА теряет основную массу воды в интервале 403–433 К, после чего характер изменения параметров практически не отличается от наблюдаемого для предварительно высущенных образцов.

Нагревание в атмосфере инертного газа (гелия) при 383–393 К также сопровождается десорбией захваченного из атмосферы азота. В интервале температур 673–1173 К образец теряет до 10% массы и наблюдается выделение тепла. При этом удаляются углекислый газ и азот (мольное соотношение 4:1) и изменяется морфология материала.

При 1153–1163 К наблюдается небольшой положительный тепловой эффект, однако масса образца не меняется. Процесс сопровождается изменением морфологии и цвета материала. Отметим, что, по литературным данным,²¹ при отжиге в инертной атмосфере при этой температуре происходит практически полное удаление поверхностных групп (адсорбированных и химически связанных) с кристаллов алмаза.

X. Объемные структурные дефекты

Объемные структурные дефекты УДА изучены² методом электрон-позитронной аннигиляции для всех рассмотренных ниже режимов кристаллизации алмазов.

Наноалмазы получали, взрывая в воде заряды сплавов тротил–гексоген, содержащие 5–70 мас.% высокодисперс-

ного гексогена. Для оценки влияния концентрации и вида объемных структурных дефектов, а также дисперсности УДА на процесс спекания изменяли не только соотношение углерод/водород во взрывчатом веществе, но и геометрию заряда (продолжительность воздействия высоких давлений и температур), а также условия закалки. После химической очистки кристаллическую структуру УДА изучали методом электрон-позитронной аннигиляции структурных объемных дефектов; кроме того, методом низкотемпературной адсорбции азота оценивали удельную поверхность. Для исследования процесса спекания были выбраны УДА, обладающие максимальной плотностью объемных структурных дефектов (пикнометрическая плотность $3.05 - 3.10 \text{ г} \cdot \text{см}^{-3}$), средним размером ОКР $1.5 - 2.0 \text{ нм}$ и максимальной дисперсностью (удельная поверхность $420 \text{ м}^2 \cdot \text{г}^{-1}$). Порошки УДА спекали под давлением $4 - 12 \text{ ГПа}$, определяли микротвердость спеков, а также прочность полученных поликристаллических шлиф-порошков на раздавливание.

Установлено, что при повышении температуры углерода и его концентрации при детонации углеродсодержащих ВВ кривая распределения вакансационных кластеров и пор проходит через максимум, после чего их концентрация начинает уменьшаться. В области максимума, соответствующего 3900 К , наряду с ростом концентрации вакансационных кластеров (т.е. скоплением вакансий) в УДА достигается наибольшая концентрация субмикропор радиусом $1 - 2 \text{ нм}$. Центрами, захватывающими позитроны, служат скопления, содержащие несколько вакансий, которые и являются зародышами субмикропор. Наличие в УДА позитрония, не образующегося в алмазах, свидетельствует о том, что он появляется на внутренних поверхностях субмикропор, которые в свою очередь сформировались из вакансационных скоплений.

Отсутствие субмикропор и низкая плотность объемных структурных дефектов (пикнометрическая плотность $3.3 \cdot 10^3 \text{ кг} \cdot \text{м}^{-3}$) в УДА, кристаллизовавшихся из тротила, приближает эти алмазы к алмазам АСМ 1/0, о чем свидетельствуют, например, идентичные ИК-спектры их порошков.

XI. Электрофизические свойства ультрадисперсных алмазов

Алмаз представляет собой диамагнетик с постоянной магнитной восприимчивостью ($\chi = -0.62 \cdot 10^{-8} \text{ м}^3 \cdot \text{кг}^{-1}$).⁵¹ Магнитная восприимчивость УДА заметно отличается от этой величины (см. табл. 3). Удельная магнитная восприимчивость любого порошкообразного материала количественно характеризует магнитные свойства порошка в целом и является результатом аддитивного сложения удельных магнитных восприимчивостей (χ_i) всех присутствующих в порошке компонентов с учетом их конкретного содержания. В табл. 10 приведены значения магнитной восприимчивости примесей в УДА.⁵²

Таблица 10. Магнитная восприимчивость примесей в порошке УДА.⁵²

Компонент	УДА	Микропорошок статического синтеза	$\chi_i \cdot 10^8, \text{м}^3 \cdot \text{кг}^{-1}$ (см. ^a)
Алмаз	+	+	$-(0.1 - 0.5)$
Металл	Следы	+	$10^3 - 10^4$
Графит	+	+	$-(0.1 - 8.2)$
Углеродные материалы	+	-	$-(0.1 - 2.0)$
Желатина	-	+	$-(0.5 - 0.9)$

^a Ориентировочная величина.

По литературным данным,²¹ проводимость УДА минимальна для образцов, прогретых при 573 К , и составляет $\sim 10^{12} \text{ Ом} \cdot \text{м}$. Последующий прогрев повышает проводимость до $6.0 \cdot 10^{10} - 2.0 \cdot 10^{11} \text{ Ом} \cdot \text{м}$. Если нагревание проводят в атмосфере диоксида углерода, то при температуре выше 1173 К сопротивление резко уменьшается до $2.3 \cdot 10^4 \text{ Ом} \cdot \text{м}$, что, по-видимому, связано с началом графитизации.

Диэлектрическая проницаемость (ϵ) различных образцов УДА меняется в пределах $1.7 - 2.7$.²¹ Тангенс угла диэлектрических потерь составляет $0.5 \cdot 10^{-3} - 1.0 \cdot 10^{-2}$.

Таким образом, УДА обладают рядом свойств, отличающихся их от известных разновидностей синтетических алмазов. Несмотря на повышенную реакционную способность, алмазоподобная фаза углерода стабильна по физико-химическим показателям в нейтральных и восстановительных средах до температуры 1273 К .

По нашим данным, при $\sim 293 \text{ К}$ удельное сопротивление для спрессованной таблетки УДА составляет $10^6 - 10^7 \text{ Ом} \cdot \text{м}$. При увлажнении его значение резко уменьшается ($< 10^3 \text{ Ом} \cdot \text{м}$ для образца, содержащего 5% воды). При дальнейшем увеличении влажности удельное сопротивление не меняется и определяется, по-видимому, количеством поглощенной воды. Не исключено, что на основе этих данных можно разработать методику определения остаточной влажности УДА.

Одной из важных характеристик поверхности алмазов является электрохимический потенциал (ζ -потенциал). Учитывая, что его величина существенно зависит от состояния поверхности наноалмаза, следует ожидать, что значения ζ -потенциала для разных фракций одного и того же УДА и, тем более, для образцов УДА, различающихся способами очистки и модификации поверхности, не будут совпадать.

Определение ζ -потенциала проводили электрофоретическим методом, основанным на направленном перемещении под действием тока частиц дисперсной среды относительно жидкой фазы.⁵³ Найдены значения ζ -потенциала для трех фракций — осаждаемой (I), промежуточной (II) и взвешенной (III), полученных из УДА производства РФЯЦ-ВНИИТФ (табл. 11).

Для УДА марки УДД-ТАН (производства СКТБ «Технолог») также определен ζ -потенциал. Пробы сначала дополнительно очищали ионообменными смолами. Для нефракционированных УДА (УДД-ТАН) получено значение

Таблица 11. Основные физико-химические параметры выделенных фракций УДА.⁵³

Параметр	Фракция I	Фракция II	Фракция III
Внешний вид	Светло-серый легко рассыпающийся порошок	Серый порошок	Черные нитевидные кристаллоподобные образования
Пикнометрическая плотность ($\rho \cdot 10^{-3}$, $\text{кг} \cdot \text{м}^{-3}$)	3.3	3.2	3.1
[Н.О.], мас.%	1.6	1.3	0.9
[Co_x], мас.%	1.0	1.5	1.9
Вязкость ^a водной суспензии УДА, $\text{мPa} \cdot \text{s}$, при:			
[УДА] = $10 \text{ кг} \cdot \text{м}^{-3}$	1.04	1.07	1.12
[УДА] = $60 \text{ кг} \cdot \text{м}^{-3}$	1.32	1.63	5.15
Электрохимический потенциал, мВ	+ 16	+ 32	+ 39

^a Примечание. Обозначения фракций см. в тексте. ^a При 293 К .

ζ -потенциала 32–34 мВ (по трем опытам) при 297–298 К (для сравнения ζ -потенциал нефракционированного и невысушенного УДА производства РФЯЦ-ВНИИТФ, прошедшего аналогичную предварительную подготовку, равен ± 25 –26 мВ).

Для четырех выделенных фракций УДА (УДД-ТАН) получены значения +55, +76, +25 и +33 мВ соответственно. Электросопротивление (R) суспензий (не более $2 \cdot 10^{-5}$ Ом) после проведения измерений отличалось незначительно.

XII. Фракционирование и седиментационная устойчивость

Авторы работы⁵³ уделяли большое внимание процессу фракционирования. По их мнению, традиционные способы фракционного разделения по составу и размерам частиц, основанные на простом перемешивании наноалмазов в выбранной жидкости и осаждении из суспензий под действием силы тяжести, для высокодисперсных коллоидных систем, к которым относятся УДА, неприменимы. В лучшем случае будет иметь место отмучивание тонких фракций, впоследствии образующих агрегаты при сушке. Использование органических жидкостей неприемлемо из-за высокой сорбционной способности наноалмаза (автор настоящего обзора придерживается иного мнения).

В составе УДА различной чистоты установлен типичный набор функциональных групп, устойчиво сохраняющихся вплоть до разрушения алмазной структуры. Это полярные функциональные группы OH, NH, C=O, CH, C=N. Указанные группы, особенно карбонильная и гидроксильная, вероятно, определяют склонность частиц УДА к агрегации в водных растворах.

Фракции УДА (см. табл. 11) выделяли⁵³ из седиментационно устойчивой суспензии в стаканчиковой центрифуге по времени осаждения. Изучение ИК-спектров полученных фракций показало, что в пробах присутствуют практически одни и те же функциональные группы, однако содержание их в разных фракциях различно.

Авторы работы⁵³ рассматривают УДА как сложный композиционный материал, состоящий из отдельных фракций, отличающихся друг от друга содержанием и составом поверхностных групп, а также размерами агрегатов.

Ультразвуковой обработкой из сухого порошка УДА (марка УДД-СТП, производство ЗАО «Алмазный Центр», Санкт-Петербург) в воде удается получить устойчивую суспензию, дисперсный состав которой не меняется в течение месяца и более.⁵⁴ Средний размер образовавшихся агрегатов — 300 нм. Попытка стабилизировать суспензию с помощью различных поверхностно-активных веществ (ПАВ) успехом не увенчалась. Частицы УДА оказываются окруженными молекулами ПАВ, гидрофобные «хвосты» которых повернуты в водную среду. Таким образом, происходит дополнительная гидрофобизация частиц УДА, и их устойчивость в воде уменьшается.

Установлено,⁵⁵ что при увеличении склонности молекул среды к ассоциации (ацетон < бензол < изопропиловый спирт < вода) возрастает дисперсность частиц УДА в суспензии. Следовательно, сольватации доступной поверхности кластеров алмаза способствуют не только полярность, но и склонности вещества к образованию π -комплексов.

С практической точки зрения наиболее важным представляется получение устойчивых суспензий УДА в неполярных органических растворителях. Создание такого рода суспензий наноалмазов позволит разработать кластерные композиты на основе эластомеров. Одним из реальных путей решения этой задачи является изменение природы поверхности частиц УДА с гидрофильной на гидрофобную. С этой целью сухой порошок наноалмазов добавляли в бензольный раствор промышленных эластомеров полидиметилсилоксана

и полиизопрена.⁵⁵ Предполагали, что адсорбция гидрофобных цепей полимера на поверхности кластеров УДА послужит стабилизации суспензии. Действительно, удалось повысить дисперсность УДА в органическом растворителе. Разработана^{54, 55} методика модификации поверхности и оптимизации суспензии, причем наиболее подходящим для этой цели оказался полиизопрен. Модификация им поверхности кластеров УДА позволила получить суспензию, в которой преобладают частицы размером 300 нм. Седиментационная устойчивость данной суспензии сохраняется не менее 10 сут.

XIII. Структурный фазовый переход алмаз–графит

Проведены систематические исследования структурного фазового перехода алмаз–графит в кластерах УДА.²⁰ Фазовый переход происходит при нагревании в инертной атмосфере в интервале температур 720–1400 К. Для идентификации перехода применяли методики комбинационного рассеяния света и рентгеновской дифрактометрии.

Анализ спектров КР и рентгенограмм приводит к заключению, что УДА представляют собой кластерный материал, обладающий кристаллической структурой алмаза с характерным размером нанокристаллов ~4.3 нм.

Узкий диапазон размеров нанокластеров УДА — 4–5 нм — отмечали неоднократно.^{17, 56, 57} По-видимому, причина этого в том, что при малых размерах нанокластеров не графит, а алмаз является термодинамически стабильной формой. Это предположение подтверждается опубликованными расчетными данными.⁵⁸

Совпадение линий в спектрах КР наноалмаза с максимумами функции плотности фоновых состояний алмаза и графита указывает на то, что в УДА присутствуют незначительные количества аморфного алмаза и графита. Поскольку кластеры наноалмаза, как и другие ультрадисперсные материалы, существуют только в виде агрегатов,⁶ аморфная фаза, по-видимому, располагается внутри таких агрегатов на поверхности алмазных ядер. Наличие аморфной фазы подтверждается также данными рентгеновской дифрактометрии, которые позволяют оценить характерные размеры частиц — ~1.5 нм.

Неизменность положения максимума при 1322 см⁻¹, регистрируемого в спектрах КР при повышении температуры подложки (T_{app}) вплоть до 1000 К, указывает на отсутствие каких-либо существенных изменений в структуре алмазного ядра при таких температурах отжига. Это подтверждается данными рентгеновской дифрактометрии, в соответствии с которыми графитовая фаза зарождается только при $T_{app} > 1200$ К.

Структурный фазовый переход алмаз–графит при отжиге в инертной атмосфере начинается с поверхности кластеров. Как следует из анализа данных рентгеновской дифрактометрии, графитовая фаза зарождается в виде набора эквидистантных графитовых нанопластинок с характерным размером <4 нм, причем при $T_{app} > 1200$ К в образовании этой фазы участвует в основном алмазное ядро.

Найденная температура начала фазового перехода (T_{pt}) хорошо коррелирует с данными электронной микроскопии,⁵⁹ согласно которым только по достижении температуры 1300 К начинается уменьшение размеров ядра нанокристаллического алмаза, сопровождающееся переходом в луковичную форму углерода. Возникновение в спектре КР пика при 1575 см⁻¹, который отчетливо фиксируется при 1400 К и интерпретируется⁵⁹ как проявление луковичной формы углерода, подтверждает правильность определения величины T_{pt} .

Авторы работы⁵⁹ отмечают, что фазовый переход алмаз–графит начинается в УДА при существенно более низких температурах, чем в объемных монокристаллах

алмаза, где $T_{app} > 1900$ К (см.⁶⁰). Такое уменьшение температуры фазовых переходов, например температуры плавления, наблюдалось для кластеров металлов.⁶¹

Параллельно с образованием графитовой фазы на алмазном ядре кластера при $T_{app} > 720$ К происходит упорядочение sp^2 -связанных углеродных фрагментов, присутствующих в исходных УДА. Такая sp^2 -координированная кристаллизация, при которой неупорядоченная (аморфная) фаза углерода, находящаяся между алмазными ядрами, образует протяженные графитовые сетки, происходит вне кристаллического ядра алмаза и отражает изменения в аморфном sp^2 -связанном углероде. О протекании этой кристаллизации свидетельствуют возрастание интенсивности полос при 1350 и 1600 cm^{-1} в спектрах КР и появление тонкой структуры на дифракционной картине в области малых и средних углов при $T_{app} > 1300$ К.

XIV. Кластерная модель и фрактальный характер агрегатов ультрадисперсных алмазов

Частица УДА, будучи структурой кластерного типа, состоит из относительно плотного и упорядоченного кристаллоподобного ядра и размыленной, химически лабильной оболочки. Алмазное ядро определяет основные «алмазные» свойства УДА, а именно термическую и химическую стабильность, тепло- и температуропроводность, низкую электропроводность, рентгеновскую дифракцию, квазиабразивность и квазиверность. Оболочка кластера ответственна за такие характеристики вещества, как знак и величина поверхностного заряда частиц УДА, химический состав поверхностных функциональных групп, абсорбция, адсорбция, хемосорбция, коллоидная стабильность частиц УДА в жидких и других средах. В отличие от «классических» кластеров металлов, в которых ядро и лигандная оболочка представляют собой химически разнородные элементы — атомы металла и комплексообразующие ионы, в кластерах УДА и ядро, и стабилизирующая оболочка состоят в основном из атомов углерода. При этом возможен непрерывный переход от алмазной решетки ядра к неалмазной периферии через систему каркасных полизадрических, полициклических структур и сеток. Граница кластера стабилизована продуктами взаимодействия периферических атомов углерода с окружающей средой — газообразными продуктами детонации, воздухом, окислительными смесями, модифицирующими реагентами. Периферические структуры играют решающую роль в процессах агрегации алмазных кластеров и их взаимодействия с матричными веществами композиционных материалов и покрытий. Наличие двух углеродных составляющих частицы УДА подтверждается рядом экспериментальных данных (см., например, работы^{62,63}).

Структура конденсированных продуктов детонации формируется как во время основного процесса — в зоне химических реакций детонационной волны, так и на фазе разгрузки — в ходе разлета продуктов взрыва и прохождения через них отраженных ударных волн.^{1,4,64} В последнем случае высока вероятность вторичных процессов — графитизации алмаза и аморфизации кристаллических фаз. Кроме структурных и фазовых превращений, затрагивающих углеродный остов частиц, происходят химические реакции конденсированного вещества с газами во взрывной камере. Такие взаимодействия могут быть крайне разнообразными из-за широкого температурного диапазона и ударных нагрузок в течение «времени жизни» углеродного конденсата в реакторе.

Учитывая, что конденсация алмазного вещества из продуктов детонации протекает за десятые доли микросекунды,^{1,2,4} мы предположили, что, во-первых, в зоне химической реакции не происходит полной гомогенизации первич-

ных продуктов взрывного разложения ВВ⁶⁴ и, во-вторых, не успевает пройти сегрегация конденсированных и молекулярных компонентов продуктов детонации (ПД). Следовательно, в конденсированных ПД могут сохраняться определенные «химические метки» процесса алмазообразования, а именно молекулярные соединения и фрагменты конденсированных структур, по составу и строению которых можно судить о механизме конденсации свободного углерода ВВ и о строении собственно углеродной частицы.

Ожидаемые химические метки можно подразделить на четыре группы:

- каркасные, мостиковые, алициклические соединения углерода как фрагменты алмазных и алмазоподобных структур, для которых характерна sp^3 -гибридизация атомов углерода;

- производные моно- и полиядерных ароматических соединений как фрагменты графитоподобных структур (sp^2 -гибридизация атомов углерода);

- алифатические (линейные и разветвленные) соединения как фрагменты максимально аморфизованных периферийных частей углеродных кластеров и признаки наличия карбоновых структур;

- соединения, содержащие связи С–Н и С–О, как фрагменты поверхностного слоя частиц.

Для выявления и анализа таких «химических меток» нами экспериментально исследованы продукты мягкого термического и органолитического разложения УДА и АШ.

Низкотемпературную (холодную) экстракцию проводили в аппаратах Сокслетта при соотношении твердое тело : жидкость = 1 : 10, продолжительность экстракции — (3.60–4.32) · 10⁵ с. Органолитическое разложение осуществляли в условиях сверхкритического состояния растворителя, когда экстрагирующая способность жидкости максимальна. Обработку проводили в стальном автоклаве емкостью 4 · 10⁻⁴ м³ при 573–673 К и давлении > 5 МПа.

Полученные экстракти исследовали методами низкотемпературной люминесцентной и ИК-спектроскопии, газожидкостной хроматографии, хроматомасс-спектрометрии, спектроскопии ЯМР ¹Н.

Для холодной экстракции использовали различные типы детонационной шихты, в том числе образец, не содержащий алмаза (так называемая «недожатая» шихта). В зависимости от условий синтеза в состав АШ входит различное количество экстрагируемых веществ. В основном это би- и полициклические ароматические углеводороды с одним и несколькими заместителями в циклах. Таким образом, в числе молекулярных продуктов низкотемпературной экстракции из шихты получены соединения, содержащие sp^2 - и sp^3 -гибридизованные атомы углерода. Однако очевидно, что такие соединения образуются, скорее, из ультрадисперсного графита или турбостратного углерода, а не из алмаза. В условиях холодной экстракции твердая углеродная матрица не разрушается, а происходят десорбция и вымывание молекулярных компонентов, растворимых в экстрагенте. Поэтому можно сделать заключение, что идентифицированные соединения являются промежуточными при переходе от первичных продуктов детонации ВВ к конденсированной углеродной фазе.

Между выходом полиароматических соединений в экстракт и содержанием и совершенством структуры алмазной фазы в шихте (т.е. количеством различных дефектов на поверхности и внутри зерен алмаза, наличием искажений структуры), зависящими как от условий подрыва, так и от объема и конфигурации взрывной камеры, наблюдается корреляция: максимальный выход растворимых веществ (~ 5%) достигается в случае детонационного углерода, не содержащего алмаза.

Более глубокую экстракцию, сочетающуюся с частичным разложением твердого вещества, проводили при 573–673 К и повышенном давлении, т.е. в условиях сверхкритического

состояния используемых органических растворителей. Наиболее полно сверхкритическое оживление углерода происходит в пиридине, который является одним из наиболее активных растворителей.

К настоящему моменту определен состав более простых высокотемпературных (горячих) экстрактов, полученных с использованием относительно мягких углеводородных растворителей (табл. 12): нормального строения (гептан, декан), ароматических (бензол, толуол) и алициклических углеводородов (циклогексан), а также гидроафталинов (тетралин, декалин). Эти растворители относительно стабильны в условиях эксперимента, и их экстракционная способность возрастает в следующем ряду: нормальные < ароматические < алициклические углеводороды < гидроафталины.

Полученные экстракты различались по цвету: от бледно-желтого (углеводороды нормального строения) до темно-коричневого (гидроафталины). После обработки изменялось соотношение алмазной и неалмазной углеродных фаз, существенно менялись свойства поверхности. Сверхкритическое оживление позволило перевести в растворимое состояние до 10 мас.% алмазосодержащей углеродной фазы в течение 30 мин. В этом случае происходит разрыв относительно слабых и реакционноспособных химических связей, включая поверхностные группы и наиболее разупорядоченные приповерхностные углеродные слои кластеров. Стабильные макроскопические структурные звенья сохраняются в виде твердого углеродного остатка, микрозвенья — в виде индивидуальных молекул, переходящих в раствор. Среди последних идентифицированы полициклические азотсодержащие гетероциклы (см. табл. 12) с одним — двумя атомами азота в цикле и числом циклов до четырех.

Таблица 12. Ароматические полигетероциклические соединения в высокотемпературных экстрактах из УДА и АШ, полученных с использованием различных растворителей.

Соединение	АШ, экстрак- ция толу- олом	УДА, экстракция		
		бензо- лом	цикло- гексаном	гидроаф- талиниами
	+	—	—	—
	+	—	—	+
	—	—	+	+
	+	+	+	+
	+	+	—	+
	—	—	+	+
	—	—	+	—
	+	—	—	—

Примечание. Знак «+» показывает наличие соединения в экстракте.

Условия образования таких соединений с учетом известных закономерностей органической химии позволяют сделать вывод, что азот включается в конденсированный углерод, в том числе алмазную фазу, в результате первичных реакций, скорее всего за счет поликонденсации азотсодержащих мономеров, имеющих связь углерод — азот. На первый взгляд, это противоречит данным работы²¹ об отсутствии в спектре ЭПР наноалмаза характерного триплетного сигнала, обусловленного примесями атомов азота, замещающими углерод в решетке алмаза. Однако такое сопоставление только подчеркивает различие между «обычным» диффузионным ростом кристалла алмаза и поликонденсационным механизмом образования УДА во взрывном процессе. Если в первом случае происходит захват примесных атомов азота в строящуюся решетку алмаза и рассредоточение таких примесей в объеме кристалла, то при образовании УДА азот (точнее, пара азот — углерод) сначала входит в состав ароматического цикла (с высокой энергией связей в цикле, характерной для ароматических структур), а затем включается в уплотняющуюся пустотелую структуру конденсированного углерода. Парамагнитные свойства азота в этом случае будут иными, чем у атомарного примесного азота.

Строение внешней оболочки алмазного кластера оценивали также исходя из данных по термодесорбции. Исследование проводили на хроматомасс-спектрометре LKB-2091 (Швеция). Термодесорбцию осуществляли при 573 К в токе гелия с последующим улавливанием продуктов в капилляре, охлаждаемом жидким азотом. Затем продукты термодесорбции испаряли и хроматографически разделяли на капиллярной колонке со слабополярной фазой (SPB-5, длина колонки — 60 м, диаметр — $3.2 \cdot 10^{-4}$ м) в токе гелия (скорость подачи — $2.5 \cdot 10^{-6}$ м³·с⁻¹) в режиме программируемого повышения температуры от 293 до 543 К (скорость нагрева — 4 К·мин⁻¹).

Обработку масс-спектров и идентификацию продуктов проводили на встроенным компьютере РДР-2 с использованием библиотеки масс-спектров. Состав веществ, десорбирующихся с поверхности алмазосодержащей шихты и УДА, приведен в табл. 13.

С поверхности АШ десорбируются только углеводороды: предельные C₈–C₁₁, непредельные C₈–C₉, алициклические и ароматические. Преобладание в продуктах десорбции C₁₀-алканов и собственно n-декана (C₁₀H₂₂) согласуется с данными о наличии в продуктах детонации карбина как термодинамически наиболее выгодной структуры при уплотнении углеводородных цепочек C₁₀–C₁₂ за счет образования кумуленовых связей. Доля ароматических углеводородов, в том числе C₁₀-алкилбензолов, среди десорбированных с АШ веществ сравнительно мала, хотя наличие в самой шихте полициклических ароматических сеток однозначно доказано.⁶³ Следовательно, степень конденсации углерода по sp²-типу довольно высока, но полиароматические сетки имеют сильно разупорядоченную, преимущественно алифатическую оболочку — своеобразную углеводородную «бахрому». Водород в продуктах десорбции с поверхности АШ представлен в неактивной форме C—H, что согласуется с результатами определения активного водорода на поверхности ультрадисперсного углерода.³¹

Состав продуктов десорбции с поверхности УДА более сложен и разнообразен. Кроме углеводородов, обнаружены кислород- и азотсодержащие соединения, образующиеся в результате окисления углеродной поверхности. Бензол и C₇–C₁₀-гомологи представлены очень широко и уступают только C₁₀-алканам, среди которых преобладает n-декан. Из мостиковых алициклических структур присутствуют камfen и терпен C₁₀H₁₆. Такой состав продуктов десорбции свидетельствует о малой вероятности выхода на границу раздела фаз собственно алмазных структур. Стабилизация

Таблица 13. Продукты термодесорбции ($T = 573\text{ K}$) с поверхности УДА и АШ.

Соединение	АШ	УДА	УДА-Н ^а
Ацетонитрил	—	++	—
Нитрометан	—	+	—
Бутан-1-он	—	+	—
Бутан-2-он	—	+	+
Тетрагидрофуран	—	+	—
Этанол	—	—	+
Ацетон	—	—	+
Этилацетат	—	++	+++
Бензол и его гомологи	++	+++	++
Алкилбензолы:			
C ₉	+	+++	—
C ₁₀	+++	+	—
Алканы:			
C ₇	—	+	+++
C ₈	—	+	+
C ₉	—	+	—
C ₁₀	+++	+++	—
C ₁₁	+	+	—
Алкены:			
C ₇	—	+	—
C ₈	+	+	—
C ₉	—	+	—
C ₁₀	—	++	—
Терпен C ₁₀	+	++	—
Алкилциклоалканы	+	—	—
Нафтalin	+	+	—

Примечание. Анализировали по три образца каждого вида. Знаки «+», «++» и «+++» показывают, что соединение обнаружено в продуктах термодесорбции для одного, двух и трех образцов соответственно. ^а После обработки водородом.

последних в кластере УДА осуществляется за счет разнообразных переходных углеродных структур. Обработка УДА в токе водорода при 673 К (УДА-Н в табл. 13) приводит к необратимой десорбции большей части C₈–C₁₁-углеводородов, однако расщепление поверхностных углеродных структур с образованием C₂–C₇-углеводородов продолжается, т.е. метастабильность поверхности воспроизводится.

Ниже суммированы некоторые характеристики кластерной частицы УДА и указаны методы их определения.

Характеристика	Метод
Кристаллический остов (ядро) диаметром 4–6 нм	Рентгенография
Наличие периферических конденсированных структур типа: — полиарomaticких сеток	Селективное окисление, органолиз
— ароматических гетерополициклов	Органолиз
Стабилизирующая система поверхностных соединений: — алифатические звенья — мостиковые структуры — ароматические ядра	Органолиз, термодесорбция, гидрогенолиз
Поверхностные функциональные группы: — карбоксильные — карбонильные — сложноэфириные — хинонные — нитрильные	ИК-спектроскопия, химический анализ, потенциометрия, полиэрафия, термодесорбция, термовакуумная десорбция

Объединение столь разнообразных и разнородных фрагментов в одну частицу и далее в ансамбль частиц осуществляется по правилам фракталов, посредством несплошного заполнения случайного объема массой вещества.⁶⁵ Двух- или трехмерные классические модели не позволяют описать такие частицы из-за очень высокого отношения C_{пов}/C_{общ}. Упаковка и расположение кристаллов УДА также не могут быть описаны в рамках классической теории заполнения. Высказано предположение,⁶ что образующиеся агрегаты могут иметь фрактальную структуру. Учет этого свойства необходим для практического использования УДА.

Разработана оригинальная методика определения фрактальной размерности агрегатов УДА непосредственно в гидрозолях.⁴¹ Изучено влияние pH, ионной силы и температуры на величину фрактальной размерности (D), которая незначительно меняется в пределах 2.1–2.3. Установлено, что повышение температуры, ионной силы и снижение pH способствуют флокуляции, сопровождающейся уменьшением плотности и фрактальной размерности агрегатов УДА.

Авторы предполагают двухстадийный механизм агрегации УДА. На первой стадии образуются относительно компактные первичные агрегаты по механизму частица – кластер в условиях окисления неалмазной составляющей АШ при ее химической очистке. Вторая стадия кластер-кластерной агрегации с формированием более рыхлой вторичной структуры имеет обратимый характер и преимущественно связана с флокуляцией первичных агрегатов.

Несоответствие экспериментально найденных значений фрактальной размерности УДА какому-либо определенному типу агрегации (кластер – кластер, кластер – частица) может быть объяснено именно структурной неоднородностью взаимодействия кластеров друг с другом и с отдельными углеродсодержащими молекулами (связанной с тем, что в порошкообразных системах разные частицы окружены различным числом взаимодействующих с ними «соседей»), а также сильно неравновесными условиями образования УДА.

XV. Сопоставление свойств алмазов различной природы

В табл. 14 (см.⁶⁶) сопоставлены свойства мелкодисперсных порошков алмаза различной природы, синтезированных тремя разными методами.

Химический состав УДА, полученных детонацией ВВ с отрицательным кислородным балансом, отличается присутствием существенного количества кислорода. Изучение электрофоретических свойств водных дисперсий УДА показало, что на поверхности частиц сосредоточен значительный отрицательный заряд (−78.44 мВ), который, очевидно, обусловлен ионогенными кислородсодержащими группами.

Такой порошок обладает высокой адсорбционной способностью. Адсорбционный потенциал, характеризующий УДА, превосходит таковой для порошка марки ACM 1/0 на порядок, а удельный адсорбционный потенциала — более чем в 2 раза. В то же время по магнитным и электрофизическим характеристикам порошки УДА отличаются от серийных порошков алмаза статического синтеза марки ACM 1/0 незначительно. Существенные различия наблюдаются в величинах степени гидрофильности поверхности и электрофоретического заряда: для УДА их значения выше в 2 раза и на порядок соответственно.

Несмотря на мелкодисперсность, УДА имеет тот же порог графитизации, хотя температура начала его окисления на воздухе на 50 К ниже, чем у алмаза статического синтеза ACM 1/0.

Таблица 14. Характеристики алмазных порошков различной природы.

Характеристика	ACM 1/0 ^a	Мелкодисперсный алмаз ^b	УДА ^c
Фазовый состав	Алмаз кубической сингонии ($a = 0.357$ нм)	Алмаз кубической ($a = 0.357$ нм) и гексагональной ($a = 0.252$ нм) сингонии или кубической сингонии ⁶⁷	Алмаз кубической сингонии ($a = 0.357$ нм)
Субструктура:			
размер ОКР, нм	Не выявляется ^d	10–12	4 ^d
микронапряжения II рода ($\Delta\alpha/\alpha$)	—	$1 \cdot 10^{-3}$ – $1.9 \cdot 10^{-3}$	Отсутствуют ^d
плотность дислокаций, м ⁻²	—	—	$1.8 \cdot 10^{17}$ (см. ^d)
ρ , г·см ⁻³	3.49	3.20–3.40 (см. ⁶⁷)	3.30
Размер частиц, нм	0–2000	41–82 (см. ⁶⁷), 10–50 (из графита) 20–800 (из сажи) ⁶⁸	2–50 2–20 (см. ⁶⁹) 4 (см. ¹)
$S_{уд}$, м ² ·г ⁻¹	13.5 (см. ³⁹)	20–42 (см. ⁶⁷) 20–25 (из графита) 35 (из сажи) ⁶⁸	217 150–450 (данные автора)
Элементный состав, мас. %	C — 99.0; (Ni, Mn, Cr, Fe) ^e — 0.5; Si — 0.2; B — 0.2; (O, H) ^e — 0.1	—	C — 93.2–100; O — 0–6.8; Si — следы
[H.o.], мас. %	<0.1	0.1 (см. ⁶⁷)	<2.0
T_{ox} , К (см. ^f)	723	—	673
T_g , К (см. ^g)	1373	>1073 (см. ⁶⁹)	1373–1473
R , Ом·м	$1 \cdot 10^{11}$ (см. ⁷⁰)	—	$7.7 \cdot 10^9$ (см. ⁷⁰)
Тангенс угла диэлектрических потерь при частоте 10^3 Гц	0.0100	—	0.0145
$\chi \cdot 10^8$, м ³ ·кг ⁻¹	0.5 (см. ⁷⁰)	—	<1.0 (см. ⁷⁰)
Степень гидрофильности, Дж·моль ⁻¹ ·кг ⁻¹	—1480 (см. ⁷⁰)	—	—3100 (см. ⁷⁰)
Электрофоретический заряд поверхности, мВ	—6.53	—	—78.44
Адсорбционные потенциалы:			
A , Дж·г ⁻¹	14.2 (см. ⁷⁰)	—	384 (см. ⁷⁰)
A' , Дж·м ⁻²	1.005	—	2.16

Примечание. В основном использованы данные работы⁶⁶; для данных, взятых из других работ, приведены соответствующие ссылки.

^a Получен методом статического синтеза. ^b Получен детонационным воздействием на графит или сажу в смеси с ВВ. ^c Получен детонацией ВВ с отрицательным кислородным балансом. ^d Данные получены Ю.И. Созиным (ИСМ им. В.Н. Бакуля, Киев). ^e Суммарное содержание.

^f Температура начала окисления на воздухе. ^g Температура начала графитизации в вакууме.

Алмаз, полученный детонационным воздействием на графит или сажу в смеси в ВВ, состоит из двух фаз: кубической и гексагональной (лондейлита). Порошки УДА содержат лишь кубическую модификацию.

— лучшей износостойкостью и высокой микротвердостью;

Покрытие УДА + М, где М	Повышение износостойкости в n раз, где n	Микротвердость, ($h \cdot 10^{-3}$), кг·мм ⁻²
Cr	2–12	1.4
Ni	5–8	0.68
Cu	9–10	0.154
Au	1.8–5.5	0.25
Ag	4–12	0.18
Sn	3	—
Al	10–13	1.5

— повышенной адгезией и пониженным коэффициентом трения;

— пониженной пористостью (для покрытий УДА с Zn пористость уменьшается в 6–8 раз, со Sn — в 7 раз, с Au — в 6 раз, с Ag — в 8 раз, с Cu образуется беспористое покрытие);

— высокой электроизоляционной способностью анодно-оксидных алюминиевых пленок (относительный привес такой пленки увеличен в 2.0–3.5 раза);

— устойчивостью к коррозии (для покрытий УДА с Cu убыль массы при стандартных испытаниях не наблюдалась, а с Zn коррозионная стойкость увеличилась в 2–4 раза);

XVI. Области применения ультрадисперсных алмазов

1. Электрохимическое и химическое соосаждение ультрадисперсных алмазов с металлами

Соосаждение УДА с металлами используют в машиностроении, судостроении, самолетостроении, инструментальной промышленности, электронике, электротехнике, радиотехнике, медицинской и ювелирной промышленности.^{71–83}

Металл-алмазным композиционным покрытиям свойственны следующие общие характеристики: повышенная износостойкость и микротвердость, значительная стойкость к коррозии и невысокая пористость, резко сниженный коэффициент трения, существенная адгезия и когезия, высокая рассеивающая способность электролитов.

Преимущества, достигаемые при использовании УДА в гальванических процессах, перечислены ниже.

1. Повышается качество и конкурентоспособность продукции. Изделия характеризуются:

— резким возрастанием рассеивающей способности электролита (для покрытий УДА с Cu — в 3 раза, с Zn — в 1.5–2.0 раза);

— повышенной эластичностью (для покрытия УДА с Cu эластичность возрастает в 2–4 раза).

2. Срок службы изделий увеличивается в 2–10 раз.

3. Достигается экономия материалов, энерго- и трудозатрат (толщину покрытий рекомендуется уменьшить в 2–3 раза).

4. Производительность гальванических линий повышается на 20–50% за счет уменьшения толщины покрытий и (в ряде случаев) увеличения скорости образования пленки.

5. Улучшаются экологические параметры гальванического процесса.

Добавка УДА в электролит химического никелирования повышает износостойкость никелевых покрытий в 4–9 раз.

Содержание УДА в металлической пленке колеблется от 0.1 до 1.5 мас.% для всех металлов, а в анодно-оксидной пленке — от 0.5 до 40 мас.%.

Удельный расход УДА при толщине металлического слоя $1 \cdot 10^{-6}$ м составляет ~ 1 карат ($2 \cdot 10^{-4}$ кг) на 1 м².

2. Ультрадисперсные алмазы в полимерных композициях

Модифицированные полимеры используют в авиа-, автомобилье-, тракторо- и судостроении, в медицине, химической и нефтехимической промышленности, производстве уплотнителей, запорной арматуры различного назначения, в протекторных и антифрикционных пленочных покрытиях.^{79, 83–91}

a. Пленочные покрытия на основе фторэластомеров и полисилоксанов

Технология холодной вулканизации и наполнения фторэластомеров частицами УДА позволяет получать покрытия, обладающие рядом преимуществ.

1. Проницаемость по углеводородам и полярным растворителям снижается в 50 раз — от $1.389 \cdot 10^{-7}$ до $0.0278 \cdot 10^{-7}$ кг·м⁻²·с⁻¹. Наивысшую химическую стойкость в солевой кислой и щелочной среде имеют сополимеры этилена с перфторалкилвиниловыми эфирами (протекторные покрытия).

2. Коэффициент сухого трения по металлу снижается до 0.01.

3. Повышаются упругопрочностные параметры: напряжение (модуль) при 100%-ном удлинении и условная прочность на разрыв возрастают более чем в 10 раз (с 8.5 до 92 МПа и с 15.7 до 173 МПа соответственно). При этом относительное удлинение увеличивается в 1.6 раз (с 280 до 480%), а остаточное удлинение уменьшается в 1.2 раза (с 108 до 81%).

4. Повышается прочность адгезионного контакта:

а) для активных поверхностей (сталь марки Ст.3, цинк, алюминий) — на 300–500% (от 1.7 до 5.1 кН·м⁻¹ для Ст.3, от 0.5 до 3.3 кН·м⁻¹ для алюминия);

б) для неактивных поверхностей (свинец, медь) прочность адгезионного контакта составляет 2.8–3.3 кН·м⁻¹;

в) разработанное покрытие имеет следующие диэлектрические характеристики:

— при 4000 МГц тангенс угла диэлектрических потерь равен 2.58–2.71 в зависимости от толщины пленки;

— при 5000 МГц коэффициент прохождения достигает 15.0, коэффициент отражения — 12.4 в зависимости от толщины пленки;

— при 11 000 МГц коэффициент прохождения достигает 14.3, коэффициент отражения — 12.4 в зависимости от толщины пленки.

Покрытие сохраняет свои физико-механические свойства и работоспособность при нагрузке до $2 \cdot 10^6$ кг·м⁻².

Пленочные покрытия на основе полисилоксанов, модифицированных УДА, характеризуются усилением упругопрочностных характеристик: напряжение при 100%-ном удлинении возрастает в 3 раза (с 19 до 53 МПа); прочность на разрыв также увеличивается в 3 раза (с 52 до 154 МПа) при абсолютном удлинении приблизительно в 3 раза (с 730 до 1970%); сопротивление раздиру повышается в 1.4 раза.

Фторкаучуки, модифицированные УДА, характеризуются усилением упругопрочностных характеристик и стойкостью к тепловому старению: напряжение при 100%-ном удлинении увеличивается в 1.6 раза (с 7.9 до 12.5 МПа), сопротивление раздиру — в 1.1 раза (с 15.4 до 16.5 МПа), относительное удлинение при разрыве возрастает в 1.35 раза (с 210 до 285%).

Стойкость фторэластомеров, модифицированных УДА, к абразивному износу повышается в 1.5–2.0 раза, т.е. по данному показателю они приближаются к полизопреновым каучукам.

6. Резины и каучуки

Физико-механические показатели резин, содержащих УДА, в процессе теплового старения при 523 К практически не изменяются и находятся на уровне значений аналогичных показателей стандартных рецептур (не подвергнутых нагреванию) или превосходят их. Использование УДА способствует структурирующим, а не деструктивным изменениям в ходе теплового старения.

Для полизопреновых каучуков, модифицированных УДА, отмечено улучшение упругопрочностных характеристик. Так, для синтетического изопренового каучука марки СКИ-3 напряжение при 300%-ном удлинении увеличивается в 1.6 раза (с 7.7 до 12.3 МПа), условная прочность при растяжении возрастает в 1.4 раза (с 20.5 до 28.2 МПа), сопротивление раздиру повышается с 139 до 148 кН·м⁻¹. Максимальная степень набухания резин в толуоле снижается на 45%. Эти резины имеют большую степень вулканизации, более высокие прочностные показатели (примерно на 30% выше, чем у стандартных резин на основе СКИ-3) и большую усталостную выносливость.

Не согласуется с общепринятыми понятиями возрастание относительного удлинения при увеличении модуля таких каучуков. Это указывает на изменение надмолекулярной структуры каучука, о чем свидетельствует существенное повышение когезии (в 1.6 раза: с 1.7 до 2.7 МПа).

Модификация изопренового каучука СКИ-5 частичными УДА приводит к повышению в 1.6–1.8 раза контролируемых прочностных параметров (напряжение при 300%-ном удлинении, сопротивление раздиру и раздиру) при сохранении эластичных свойств.

Маслосодержащие резины, модифицированные УДА, имеют более высокую степень вулканизации, чем в отсутствие УДА (напряжение при 300%-ном удлинении увеличивается с 5.8 до 7.4 МПа, относительное удлинение уменьшается с 700 до 610%). Кроме того, у резин с УДА, введенными параллельно с техническим углеродом, сопротивление раздиру на 25–35% выше, чем у контрольных образцов.

При введении УДА в стандартную резиновую смесь СКМС-30 АРК на основе бутадиен-стирольного сополимера, содержащую 30% стирольных звеньев, когезионная прочность повышается в 1.5–2.0 раза (с 1.6 до 3.1 МПа) по сравнению с контрольными образцами.

Резины, модифицированные УДА, отличаются большой степенью вулканизации при практически равных с контрольной резиной прочностных показателях и превосходят контрольные образцы по сопротивлению раздиранию в 2 раза (которое повышается с 71 до $135 \text{ кН} \cdot \text{м}^{-1}$). Напряжение при 300%-ном удлинении возрастает в 1.44 раза (с 7.9 до 11.4 МПа).

Бутадиен-нитрильные резины В-14, модифицированные УДА, обладают улучшенными эксплуатационными характеристиками: коэффициент трения снижается в 1.5 раза, износостойкость повышается в 1.3 раза, эластичность — в 1.7 раза, морозостойкость также увеличивается (температура стеклования понижается на 8–10%).

Для натурального каучука RSS (Малайзия), модифицированного УДА, напряжение при 300%-ном удлинении возрастает в 3 раза (с 1.8 до 5.4 МПа) при некотором улучшении эксплуатационных свойств.

Эпоксидные клеи на основе УДА обладают хорошими адгезионными и когезионными свойствами.

Наноалмазы применяют в технологиях полимеризации из растворов и расплавов, химического отверждения, электронно-лучевого, газопламенного, электростатического распыления. В процессе получения УДА-содержащих композитов используют стандартное оборудование.

Полимерные композиции, содержащие УДА, обладают существенными преимуществами.

1. Повышается качество и конкурентоспособность продукции: увеличивается прочность, износостойкость, устойчивость к старению и абразивным воздействиям; коэффициент трения на полифторэластомерах (таких как сополимеры поливинилиденфторида с перфторированными сомономерами, например гексафторметилпропиленом) и перфторполимерах низкий, а на полизопренах (СКИ-3 и СКИ-5) высокий; отмечена адаптация материалов и покрытий к конкретным технологиям и изделиям.

2. Возможна замена дорогостоящего полимерного сырья на дешевое.

3. Достигается экономия дорогостоящих и дефицитных компонентов и материалов.

Удельный расход наноалмазов — 1–5 кг на 1000 кг резины (полимера); 1–5 кг на 1000 м² полимерного покрытия или пленки.

3. Ультрадисперсные алмазы в смазочных маслах, консистентных смазках и смазочно-охлаждающих жидкостях

Модифицированные смазочные композиции применяются в машиностроении, металлообработке, двигателестроении, судостроении, авиастроении, на транспорте.^{79, 83, 92–100}

Добавки наноалмазов в масла позволяют получить высококачественную седиментационно-устойчивую и экологически безопасную систему с размером сверхтвердых частиц $< 5 \cdot 10^{-7} \text{ м}$.

Преимущества присадок УДА к масляным композициям перечислены ниже.

1. Повышается качество и конкурентоспособность продукции: увеличивается срок службы транспортных средств и оборудования; достигается экономия горючесмазочных материалов; эти присадки могут служить альтернативой дорогостоящим маслам и специальным смазкам.

2. Момент трения снижается на 20–40%.

3. Износ труящихся поверхностей уменьшается на 30–40%.

4. Достигается быстрая приработка пар трения.

Удельный расход наноалмазов — 0.01–0.2 кг на 1000 кг масла.

4. Ультрадисперсные алмазы в абразивных инструментах

Инструменты, изготовленные из наноалмазов, используют в абразивной, горнорудной и металлообрабатывающей промышленности, в машиностроении, электронике, медицине, ювелирной промышленности.^{83, 101–103}

Ниже приведены показатели качества (микротвердость (h), электросопротивление (R), теплопроводность (γ), диэлектрическая проницаемость (ε)) компакт-спеков, получаемых из порошков алмаза под действием высоких давлений и температур, для чистых УДА и алмазоксидных композиций с оксидами стеклообразующего типа (алмазной керамики).

	$h \cdot 10^{-3}, \text{ кг} \cdot \text{мм}^{-2}$	$R, \text{ Ом} \cdot \text{м}$	$\gamma, \text{ Вт} \cdot \text{м}^{-1} \cdot \text{К}^{-1}$	ε
Чистые УДА	3.0–3.5	$10^9–10^{12}$	100–150	7–9
Алмазная керамика (УДА + MgO)	3–4	$10^{10}–10^{12}$	120–160	8–10

Плотность бездефектных фрагментов для чистых УДА равна $(3.35–3.50) \cdot 10^3 \text{ кг} \cdot \text{м}^{-3}$.

Эти компакт-спеки (так называемые алмазные стекла) хорошо режутся ультразвуком и лазером, шлифуются, полируются. Они могут использоваться как абразив при обработке материалов средней твердости и в электронике.

Ультрадисперсные алмазы, металлизированные кластерами переходных металлов, обладают высокой микротвердостью ($h = (6–7) \cdot 10^3 \text{ кг} \cdot \text{мм}^{-2}$) и являются прекрасным инструментальным материалом.

Использование УДА (0.5–1.5%) для усиления прочностных свойств полимерной матрицы шлифовальных и полировальных изделий приводит к одновременному повышению как прочностных (в 1.3–1.5 раза), так и эластичных свойств (в 1.8–2.0 раза) абразивного инструмента.

5. Ультрадисперсные алмазы в микроабразивных и полировальных составах

Полировальные системы (ПС), содержащие УДА, применяют в финишном высокопрецизионном полировании материалов, используемых в радиотехнике, электронике, оптике, медицине, машиностроении.^{79, 104–109}

Составы позволяют получить совершенную зеркальную поверхность твердых тел необходимой плоскостности, плоскопараллельности, любой геометрической формы, без дефектов и дислокаций, с высотой шероховатости рельефа $R_z = 2–8 \text{ нм}$ (при среднем отклонении от средней гипотетической поверхности $\sigma = 0.5–2.0 \text{ нм}$).

Преимущества полировальных систем, содержащих УДА, перечислены ниже.

1. Сверхмалый размер УДА обеспечивает минимальные значения шероховатости поверхности и коллоидную стабильность ПС.

2. Химическая стабильность УДА позволяет использовать химически активные присадки к ПС и регенерировать ПС.

3. Количество материала, снимаемого с полировальной поверхности, мало (уменьшаются потери материала).

4. Благодаря ионнообменной и сорбционной активности УДА осуществляется иммобилизация ионных и молекулярных продуктов съема на поверхности УДА, т.е. обеспечивается чистота поверхности.

5. Фрактальная структура агрегатов УДА обеспечивает регулируемое структурообразование в суспензионных ПС и

отсутствие напряженных и нарушенных поверхностных слоев обрабатываемого материала.

6. Эти системы не токсичны.

7. Полировальные системы с УДА позволяют повысить качество и конкурентоспособность полировальной продукции и обеспечивают технологичность полирования труднообрабатываемых материалов.

Удельный расход наноалмазов — 0.001–0.01 кг на 1 м² обрабатываемой поверхности.

6. Ультрадисперсные алмазы в системах магнитной записи

Наноалмазы используют, во-первых, в качестве антифрикционной добавки и физического модификатора в ферролаковом покрытии магнитных лент и дисков и, во-вторых, как добавку в электрохимические композиционные пленки для улучшения свойств устройств магнитной записи.^{77, 79, 83}

1. Добавление УДА в ферромагнитный слой резко уменьшает доменность (зерно ферромагнетика), т.е. плотность записи существенно возрастает.

При введении УДА в лаки для специальной пленки, предназначенной для очистки магнитных головок, последние отполированываются, и их износостойкость резко возрастает.

Мягкие магнитные носители информации, содержащие УДА, обладают следующими преимуществами: снижается абразивный износ слоя магнитоносителей, обеспечиваются оптимальные условия работы магнитных головок и считывателей информации, уменьшается трение магнитоносителя и повышается стабильность его движения.

Удельный расход наноалмазов составляет 1–2% от массы лака.

2. Для магнитомягких аморфных пленок СоР–УДА по сравнению с чистыми СоР-покрытиями отмечается увеличение микротвердости в 1.3 раза, повышение износостойкости в 4.5 раза, уменьшение коэффициента трения в 1.4 раза, увеличение срока службы сердечников магнитных головок в 2 раза без изменения их эффективности.

В случае магнитотвердых поликристаллических покрытий СоР–УДА по сравнению с чистыми электрохимически или химически осажденными СоР-покрытиями микротвердость увеличивается в 1.2 раза, токи коррозии уменьшаются в 1.6 раза, срок службы носителей магнитной записи увеличивается.

Магнитные характеристики как магнитомягких аморфных пленок, так и магнитотвердых покрытий при добавлении УДА не изменяются.

Удельный расход наноалмазов при толщине слоя 1·10⁻⁶ м составляет ~1 карат на 1 м².

7. Биологическая активность ультрадисперсных алмазов

При использовании УДА в качестве возможного лечебного средства важными являются их аномально высокая адсорбционная способность, большая удельная поверхность, обилие свободных электронов на поверхности (множественный радикал-донор), нанометрические размеры, большое количество кислородсодержащих функциональных групп на поверхности кристаллов, химическая инертность зерна, гидрофильный характер поверхности.^{79, 110}

Наноалмазы можно применять в онкологии, гастроэнтерологии, кардиологии, дерматологии, для лечения сосудистых заболеваний и др. Они не обладают канцерогенными или мутагенными свойствами, не токсичны.

Наноалмазы проявляют чрезвычайно высокую активность по отношению к патогенным вирусам, микробам и бактериям, интенсивно поглощая их благодаря высокой

адсорбционной способности и иным специфическим свойствам. Они являются сверхактивными сорбентами, иммобилизаторами биологически активных веществ; способны резко усиливать действие лекарственных препаратов. Использование УДА вызывает нормализацию кровяного давления. Кроме того, УДА эффективны при заболевании желудочно-кишечного тракта, являются отличным средством для борьбы с последствиями ожогов, различных заболеваний кожи, внутренней интоксикации.

Применение УДА в виде водных и масляных суспензий у онкологических больных способствует усилинию действия лекарственных препаратов, уменьшению или исчезновению болей, нормализации перистальтики кишечника, улучшению показателей крови, увеличению жизненного тонуса и активации иммунной системы, выведению токсинов из организма вместе с продуктами жизнедеятельности, продлению жизни больного.

Использование УДА в сочетании с химио- и радиотерапией может оказаться перспективным при лечении злокачественных новообразований для предотвращения мутагенности лекарственных препаратов, при этом УДА не снижают их терапевтического эффекта, а также могут предотвращать возникновение мутаций в нормальных клетках и индукцию вторичных опухолей при действии противоопухолевых препаратов.

На курс лечения необходимо ~0.02–0.05 г УДА.

* * *

Таким образом, в настоящем обзоре показано, насколько разнообразными и подчас необычными свойствами обладают микрокристаллы УДА, имеющие узкомодальное распределение по размеру в области 430 нм. Несомненно, физико-химические и химические исследования свойств УДА будут продолжаться. Возможно, основные области применения наноалмазов пока не найдены, хотя есть основания полагать, что УДА можно использовать практически повсеместно, и в первую очередь, в высоких технологиях.

Литература

1. А.И.Лямкин, Е.А.Петров, А.П.Ершов, Г.В.Сакович, А.М.Ставер, В.М.Титов. *Докл. АН СССР*, **302**, 611 (1988)
2. В.И.Трефилов, В.С.Михаленков, Г.И.Саввакин, Е.А.Цапко, Д.Г.Саввакин. *Докл. АН СССР*, **305**, 85 (1989)
3. F.P.Bundy. *Physica A*, **156**, 169 (1989)
4. А.М.Ставер, Н.В.Губарева, А.И.Лямкин, Е.А.Петров. *Физика горения и взрыва*, **20** (5), 100 (1984)
5. А.П.Ершов, А.Л.Куперштх. *Физика горения и взрыва*, **27** (2), 111 (1991)
6. Г.В.Сакович, В.Д.Губаревич, Ф.З.Бадаев, П.М.Брыляков, О.А.Беседина. *Докл. АН СССР*, **310**, 402 (1990)
7. Ю.И.Петров. *Кластеры и малые частицы*. Наука, Москва, 1986
8. *Clusters of Atoms and Molecules. (Springer Ser. Chem. Phys.)*. Vols 52, 56. Parts I, II. (Ed. H. Haberland). Springer-Verlag, Berlin, 1994
9. В.Ю.Долматов, Т.М.Губаревич, Р.Р.Сатаев. В кн. *Докл. Всеросс. совещ. по детонации. Т. 1*. Красноярск, 1991. С. 135
10. Пат. 2109683 РФ; *Бюл. изобрет.*, (12), 215 (1998)
11. А.В.Курдюмов, Н.Ф.Островская, В.Б.Зелянский, Н.И.Боримчук, В.В.Ярош. *Сверхтвердые материалы*, (4), 23 (1998)
12. Г.И.Саввакин, В.А.Котко, Н.Ф.Островская, А.В.Курдюмов. *Порошковая металлургия*, **10**, 78 (1988)
13. T.Xu, K.Xu, J.Zhao. *Mater. Sci. Eng. B*, **38**, 1 (1996)
14. Г.П.Богатырева, Ю.И.Созин, Н.А.Олейник. *Сверхтвердые материалы*, (4), 5 (1998)
15. Ю.И.Созин. *Кристаллография*, **39**, 10 (1994)

16. В.Д.Андреев, Ю.И.Созин. *Сверхтвердые материалы*, (4), 67 (1998)
17. М.Yoshikawa, Y.Mori, H.Obata, M.Maegawa, G.Katagiri, H.Ishida, A.Ishitani. *Appl. Phys. Lett.*, **67**, 694 (1995)
18. А.Ye.Alexensky, M.V.Baidakova, M.E.Boiko, V.Yu.Davydov, A.Ya.Vul'. In *Proceedings of the 3rd International Conference on the Application of Diamond Films and Related Materials*. Maryland, USA, 1995. P. 75
19. E.D.Obraztsova, K.G.Korotushenko, S.M.Pimenov, V.G.Ralchenko, A.A.Smolin, V.I.Kopov, E.N.Loubnin. *Nanostruct. Mater.*, **6**, 827 (1995)
20. А.Е.Алексенский, М.В.Байдакова, А.Я.Вуль, В.Ю.Давыдов, Ю.А.Певцова. *Физика тв. тела*, **39**, 1125 (1997)
21. А.Л.Верещагин, В.Ф.Комаров, В.М.Мастихин, В.В.Новоселов, Л.А.Петрова, И.И.Золотухина, Н.В.Вычин, К.С.Барабошкин, А.Е.Петров. В кн. *Докл. В Всесоюз. совещ. по детонации. Т. 1*. Красноярск, 1991. С. 99
22. Т.М.Губаревич, Н.М.Костюкова, Р.Р.Сатаев, Л.В.Фомина. *Сверхтвердые материалы*, (5), 30 (1991)
23. А.В.Ножкина, Н.А.Колчеманов, А.А.Карданов, П.Я.Детков. *Сверхтвердые материалы*, (1), 78 (2000)
24. Т.М.Губаревич, Л.С.Кулагина, И.С.Ларионова. В кн. *Докл. В Всесоюз. совещ. по детонации. Т. 1*. Красноярск, 1991. С. 130
25. Т.М.Губаревич, О.Ф.Турицына, Л.И.Полева, А.В.Тышецкая. *Журн. прикл. химии*, **65**, 1269 (1992)
26. Г.П.Богатырева, М.Н.Волошин, М.А.Маринич, В.Г.Малоголовец, В.Л.Гвоздовская, В.С.Гаврилова. *Сверхтвердые материалы*, (6), 42 (1999)
27. И.И.Кулакова, В.Ю.Долматов, Т.М.Губаревич, А.П.Руденко. *Сверхтвердые материалы*, (1), 46 (2000)
28. В.И.Трефилов, Г.И.Саввакин, В.В.Скороход, Ю.М.Солонин, Б.В.Феночка. *Порошковая металлургия*, **1**, 32 (1979)
29. А.В.Ананьин, О.Н.Бреусов, В.Н.Дробышев, Г.Е.Иванчихина, А.И.Рогачева, В.Ф.Таций, И.Г.Шунина. *Сверхтвердые материалы*, (5), 11 (1986)
30. К.С.Барабошкин, Т.М.Губаревич, В.Ф.Комаров. *Коллоид. журн.*, **54** (6), 9 (1992)
31. Пат. 2046094 РФ; *Бюл. изобрет.*, (29), 189 (1995)
32. Т.М.Губаревич, Н.М.Костюкова, И.С.Ларионова, Л.И.Полева. В кн. *Докл. В Всесоюз. совещ. по детонации. Т. 1*. Красноярск, 1991. С. 112
33. Н.В.Новиков, В.Г.Алешин, А.А.Смехнов, А.А.Шишкян, А.А.Шульженко. *Докл. АН СССР*, **300**, 1122 (1988)
34. G.P.Bogatyreva, M.A.Marinich, V.L.Gvyazdovskaya. In *Proceedings of the IX European Conference on Diamond, Diamond Like Material, Nitrides and Silicon Carbide*. Crete, 1998. P. 15-4
35. Г.А.Чиганова. *Коллоид. журн.*, **56**, 266 (1994)
36. В.И.Макальский, В.Ф.Локтев, И.В.Стоянова. В кн. *Научные тр. ИСМ АН УССР*. Киев, 1990. С. 48
37. Т.Н.Бурушкина, В.Г.Алейников, Б.Б.Донстер, Г.И.Саввакин. В кн. *Научные тр. ИСМ АН УССР*. Киев, 1990. С. 41
38. С.И.Чухаева, Л.А.Чебурина. *Сверхтвердые материалы*, (2), 43 (2000)
39. У.Г.Дистанов, А.С.Михайлов, Т.П.Конюхова. *Природные сорбенты СССР*. Недра, Москва, 1990
40. А.В.Игнатченко, А.Б.Солохина, М.В.Ирдынеева. В кн. *Докл. В Всесоюз. совещ. по детонации. Т. 1*. Красноярск, 1991. С. 166
41. А.В.Игнатченко, А.Б.Солохина. В кн. *Докл. В Всесоюз. совещ. по детонации. Т. 1*. Красноярск, 1991. С. 164
42. С.С.Духин, В.В.Дерягин. *Электрофорез*. Наука, Москва, 1976
43. А.Л.Верещагин, Л.А.Петрова, В.В.Новоселов, П.М.Брыляков, В.Ф.Комаров. В кн. *Докл. IX Всесоюз. симп. по горению и взрыву*. Сузdal', 1989. С. 14
44. А.П.Руденко, И.И.Кулакова, В.Л.Скворцова. *Успехи химии*, **62**, 99 (1993)
45. О.Н.Бреусов, В.М.Волков, Н.Г.Шунина, В.Ф.Таций. В кн. *Международный семинар «Сверхтвердые материалы»*. Наукова думка, Киев, 1981. С. 114
46. О.Ю.Жданкина, И.И.Кулакова, А.П.Руденко. *Вестн. МГУ. Сер. 2. Химия*, **26**, 497 (1985)
47. Н.Д.Самсоненко, Е.В.Соболев. *Письма в ЖЭТФ*, **5**, 304 (1967)
48. А.В.Белянкина, Т.А.Начальная, Ю.И.Созин, Л.А.Шульман. *Синтетические алмазы*, **5**, 5 (1975)
49. А.Л.Верещагин, Г.М.Ульянова, В.В.Новоселов, А.П.Петров, П.М.Брыляков. *Сверхтвердые материалы*, (5), 20 (1990)
50. О.Н.Бреусов, В.М.Волков, В.Н.Дробышев, В.Ф.Таций. В кн. *Тр. ИСМ АН УССР*. Киев, 1984. С. 19
51. В.С.Веселовский. *Углерод, алмазы, графит и угли. Методология их исследования*. ОНТИ, Москва, 1936. С. 176
52. Г.П.Богатырева, Г.Ф.Невстрев, Г.Д.Ильницкая. *Сверхтвердые материалы*, (1), 4 (2000)
53. С.И.Чухаева, П.Я.Детков, А.П.Ткаченко, А.Д.Торопов. *Сверхтвердые материалы*, (4), 29 (1998)
54. Л.В.Агибалова, А.П.Возняковский, В.Ю.Долматов. *Сверхтвердые материалы*, (4), 87 (1998)
55. А.П.Возняковский, В.Ю.Долматов, В.В.Клюбин, Л.В.Агибалова. *Сверхтвердые материалы*, (2), 64 (2000)
56. M.Yoshikawa, Y.Mori, M.Maegawa, G.Katagiri, H.Ishida, A.Ishitani. *Appl. Phys. Lett.*, **62**, 3114 (1993)
57. V.L.Kuznetsov, M.N.Aleksandrov, I.V.Zagoruiko, A.L.Chivilin, E.M.Moroz, V.N.Kolomichuk, V.A.Likhobobov, P.M.Brylyakov, G.V.Sakovich. *Carbon*, **29**, 665 (1991)
58. M.Y.Gamarnik. *Phys. Rev. B*, **54**, 2150 (1996)
59. V.L.Kuznetsov, A.L.Chuvilin, Yu.V.Butenko, I.Yu.Mal'kov, A.K.Gutakovskii, S.V.Stankus, R.Kharulin. *Mater. Res. Soc. Symp. Proc.*, **359**, 105 (1995)
60. H.Herchen, M.A.Cappelli. *Phys. Rev. B*, **43**, 11740 (1991)
61. Э.Л.Нагаев. *Успехи физ. наук*, **162**, 49 (1992)
62. Т.М.Губаревич, Ю.В.Кулагина, Л.И.Полева. *Сверхтвердые материалы*, (2), 34 (1993)
63. Т.М.Губаревич, Ю.В.Кулагина, Л.И.Полева, В.Ф.Пяттериков, В.Ю.Долматов. *Журн. прикл. химии*, **66**, 1882 (1993)
64. Н.В.Козырев, П.М.Брыляков, Сен Чел Су, М.А.Штейн. *Докл. АН СССР*, **314**, 889 (1990)
65. *Фракталы в физике*. (Под ред. Л.Пьетронеро, Э.Тозатти). Мир, Москва, 1988
66. Г.П.Богатырева, М.Н.Волошин. *Сверхтвердые материалы*, (4), 82 (1998)
67. Г.А.Агадуров, А.В.Балуев, О.Н.Бреусов, В.Н.Дробышев, А.И.Рогачева, А.М.Сапегин, В.Ф.Таций. *Изв. АН СССР. Неорг. материалы*, **13**, 649 (1977)
68. А.В.Курдюмов, О.Н.Бреусов, В.Н.Дробышев, В.А.Мельникова, В.Ф.Таций. *Физика горения и взрыва*, **3**, 126 (1989)
69. В.М.Титов, В.Ф.Анисичкин, И.Ю.Мальков. *Физика горения и взрыва*, **3**, 117 (1989)
70. G.P.Bogatyreva, V.V.Danilenko, V.L.Gvyazdovskaya. *J. CVD*, **6**, 17 (1997)
71. А.с. 1694710 СССР; *Бюл. изобрет.*, (44), 91 (1991)
72. А.с. 1668490 СССР; *Бюл. изобрет.*, (29), 123 (1991)
73. А.с. 1813812 СССР; *Бюл. изобрет.*, (17), 72 (1993)
74. Пат. 2059022 РФ; *Бюл. изобрет.*, (12), 195 (1996)
75. А.Д.Торопов, П.Я.Детков, С.И.Чухаева. *Гальванотехника и обработка поверхности*, **7** (3), 14 (1999)
76. С.В.Вашенко, З.А.Соловьева. *Гальванотехника и обработка поверхности*, **1** (5–6), 45 (1992)
77. Ю.В.Тимошков, Т.М.Губаревич, Т.И.Ореховская, И.С.Молчан, В.И.Курмашев. *Гальванотехника и обработка поверхности*, **7** (2), 20 (1999)
78. А.Д.Торопов, П.Я.Детков, С.И.Чухаева. В кн. *Гальванотехника и обработка поверхности. (Тез. докл. Всерос. научн.-практ. конф. РХТУ им. Д.И.Менделеева)*. Москва, 1999. С. 116
79. В.Ю.Долматов. *Сверхтвердые материалы*, (4), 77 (1998)
80. В.Ю.Долматов, Г.К.Буркат. *Сверхтвердые материалы*, (1), 84 (2000)
81. Г.К.Буркат. В.Ю.Долматов. В кн. *Гальванотехника и обработка поверхности. (Тез. докл. Всерос. научн.-практ. конф. РХТУ им. Д.И.Менделеева)*. Москва, 1999. С. 15

82. В.Ю.Долматов, Г.К.Буркат, В.Ю.Сабурбаев, М.В.Веретеникова, Л.Н.Сорокина. В кн. *Материалы и покрытия в экстремальных условиях. (Тез. докл. Междунар. конф.). Кацивели, Украина, 2000.* С. 65
83. Г.В.Сакович, В.Ф.Комаров, Е.А.Петров, П.М.Брыляков, М.Г.Потапов, И.Г.Идрисов. В кн. *Докл. V Всесоюз. совещ. по детонации. Т. 2.* Красноярск, 1991. С. 272
84. Пат. 2100389 РФ; *Бюл. изобрет.,* (36), 295 (1997)
85. А.Р.Voznyakovskii, E.A.Levintova, V.Yu.Dolmatov, M.P.Greenblat. In *Proceedings of the IV European East-West Conference and Exhibition on Materials and Processes.* St. Petersburg, 1993. Р. 80
86. А.П.Возняковский, В.Ю.Долматов, Е.А.Левинтова, Т.М.Губаревич. В кн. *Докл. Междунар. конф. по каучуку и резине. Т. 2.* Москва, 1994. С. 80
87. А.П.Возняковский, Л.Ф.Шелохнева, В.Ю.Долматов, В.С.Бодрова. *Каучук и резина, 6*, 27 (1996)
88. В.Ю.Долматов, В.А.Марчуков, В.Г.Сущев, М.В.Веретеникова. В кн. *Материалы и покрытия в экстремальных условиях. (Тез. докл. Междунар. конф.). Кацивели, Украина, 2000.* С. 64
89. А.П.Возняковский, В.Ю.Долматов. В кн. *Материалы и покрытия в экстремальных условиях. (Тез. докл. Междунар. конф.). Кацивели, Украина, 2000.* С. 85
90. А.П.Возняковский, Ю.П.Соколов, В.Ю.Долматов. В кн. *Материалы и покрытия в экстремальных условиях. (Тез. докл. Междунар. конф.). Кацивели, Украина, 2000.* С. 86
91. V.Yu.Dolmatov, A.P.Voznyakovski. In *Proceedings of the VIII European Conference of Diamond, Diamond-like and Related Materials.* Edinburgh, Scotland, 1997. Р. 15.158
92. Пат. 05140478 Япония; *Chem. Abstr., 119*, 252218 (1993)
93. Пат. 05171169 Япония; *Chem. Abstr., 119*, 184591 (1993)
94. Пат. 2004586 Япония; *Бюл. изобрет.,* (45–46), 102 (1993)
95. С.И.Щелканов, С.В.Кан, В.Е.Редькин. В кн. *Докл. V Всесоюз. совещ. по детонации. Т. 1.* Красноярск, 1991. С. 173
96. WO PCT 9301261; *Chem. Abstr., 119*, 121057 (1993)
97. В.М.Санников, Ю.М.Коробейко. В кн. *Ультрадисперсные материалы. Получение и свойства. (Межвуз. сб.).* Красноярск, 1990. С. 155
98. В.Н.Истомин, Э.Д.Ракшин, Ю.Д.Акимов. В кн. *Ультрадисперсные материалы. Получение и свойства. (Межвуз. сб.).* Красноярск, 1990. С. 161
99. А.П.Шинггин, В.Е.Редькин, Э.Д.Ракшин, С.В.Селичев. В кн. *Ультрадисперсные материалы. Получение и свойства. (Межвуз. сб.).* Красноярск, 1990. С. 165
100. С.И.Щелканов, С.В.Кан, В.Е.Редькин. В кн. *Ультрадисперсные материалы. Получение и свойства. (Межвуз. сб.).* Красноярск, 1990. С. 173
101. К.С.Барабошкин, А.Л.Верещагин, Б.Ф.Комаров, И.А.Крамаренко, М.Г.Потапов, В.Н.Шалюта, И.И.Золотухина. В кн. *Докл. V Всесоюз. совещ. по детонации. Т. 1.* Красноярск, 1991. С. 76
102. Г.И.Саввакин. В кн. *Докл. V Всесоюз. совещ. по детонации. Т. 2.* Красноярск, 1991. С. 254
103. В.В.Соболев, В.Я.Слободской, А.Д.Шарабура. В кн. *Докл. V Всесоюз. совещ. по детонации. Т. 2.* Красноярск, 1991. С. 264
104. Пат. 2082738 РФ; *Бюл. изобрет.,* (18), 141 (1997)
105. А.А.Захаров, В.А.Юзова, Н.В.Эристова. В кн. *Ультрадисперсные материалы. Получение и свойства. (Межвуз. сб.).* Красноярск, 1990. С. 170
106. Т.М.Губаревич, В.Ю.Долматов. *Журн. прикл. химии, 66*, 1878 (1993)
107. Т.М.Губаревич, В.Ю.Долматов. В кн. *Алмаз: физика и электроника. (Тр. Московского семинара).* Вып. 2. ЦРДЗ, Москва, 1993. С. 81
108. Заявка 05/156239 Япония; *Chem. Abstr., 119*, 232441 (1993)
109. Заявка 04/116198 Япония; *Chem. Abstr., 120*, 89353 (1992)
110. В.Ю.Долматов, Л.Н.Кострова. *Сверхтвердые материалы, (3),* 82 (2000)

DETONATION SYNTHESIS ULTRADISPersed DIAMONDS: PROPERTIES AND APPLICATIONS

V.Yu.Dolmatov

*Special Design Department «Tekhnolog» at the St. Petersburg State Technological Institute (Technical University)
33A, Sovetskii prosp., 193076 St. Petersburg, Russian Federation, Fax +7(812)100–3898*

Data on the properties of a new nanomaterial — detonation synthesis ultradispersed diamonds (UDD, nanodiamonds) are summarised and systematised for the first time. Some properties of UDD obtained under different conditions are compared. Particular attention is devoted to substantiation of the cluster model and the fractal nature of nanodiamond aggregates. The potential fields of application of UDD are described. Operating parameters of new materials are presented.

Bibliography — 110 references.

Received 28th February 2001