

7. Взаимодействие порошков синтетического алмаза с жидкими и газовыми средами / Г. П. Богатырева, М. А. Маринич, Г. А. Базалий и др. // Сверхтвердые материалы. Получение и применение. Том 2. Структура и свойства СТМ, методы исследования. Моногр.: В 6 т. / Под общ. ред. Н. В. Новикова. Отв. ред. В. М. Перевертайло. –К.: Изд-во ИСМ им. В. Н. Бакуля, ИПЦ «АЛКОН» НАН Украины, 2004. – С. 97-125.
8. Получение элитных марок алмазных порошков субмикро- и нанодиапазона./ Г. П. Богатырева, М. А. Маринич, Г. А. Базалий, В. Л. Гвяздовская // Синтез, спекание и свойства сверхтвердых материалов: Сб. науч. тр. / Отв. ред. Н. В. Новиков. – К.: Изд-во ИСМ им. В. Н. Бакуля НАН Украины, 2005 –С. 63 – 71.
9. ТУ У 26.8-05417377-178:2007. Порошки алмазные поликристаллические наноструктурные. Технические условия. Вводятся впервые. 27.09.07. – К.: Укрметртестстандарт, 2007. – 8 с.
10. ТУ У 26.8-05417377-179:2007. Суспензии водные алмазные ультрадисперсные. Технические условия. Вводятся впервые. 27.09.07. – К.: Укрметртестстандарт, 2007. – 10 с.

Поступила 27.05.09

УДК 621.921.343-492.2.:541.128.13

Г. П. Богатырева, д-р. техн. наук, **М. А. Маринич**, канд. хим. наук, **Г. А. Базалий**

Институт сверхтвердых материалов им. В. Н. Бакуля НАН Украины, г.Киев

ЭЛЕКТРОКИНЕТИЧЕСКИЕ И АГРЕГАТИВНЫЕ СВОЙСТВА МОДИФИЦИРОВАННЫХ АЛМАЗНЫХ МИКРО-, СУБМИКРО- И НАНОПОРОШКОВ

Our present work has been aimed at developing modified micro-, submicro-, nano- diamond powders. To modify the diamond surface thermochemical and electrochemical methods have been used. Significants of dzeta-potential and aggregative properties of diamond powders were influenced from type of modifications.

Введение

В настоящее время развитие радиоэлектроники, оптики и компьютерной техники требует создания высокоэффективных специальных алмазных паст, суспензий, наполнителей на основе алмазных порошков субмикро- и нанодиапазона зернистостей, обладающих специальными физико-химическими свойствами. Как известно, физико-химические свойства алмазных порошков, особенно нанодиапазона зернистости, связаны прежде всего с их размерами и природой применяемых при синтезе компонентов, параметрами синтеза и применяемыми при изготовлении алмазных порошков химическими соединениями. В связи с тем, что алмазные субмикро- и нанопорошки имеют большую величину удельной поверхности, основной вклад в их физико-химические свойства вносят характеристики поверхности [1 – 3]. В свою очередь, поверхностные свойства этих порошков во многом определяются энергетическим состоянием поверхности, влияющим на электрокинетические и агрегативные свойства ультрадисперсных порошков. Энергетическое состояние поверхности алмазных порошков может изменяться вследствие различных физико-химических воздействий (модифицированием). Установление характера изменения электрокинетического потенциала и степени агрегации дисперсных алмазных порошков от вида воздействий на них необходимо при разра-

ботке процессов очистки, модифицирования и управления химическими свойствами поверхности алмазов, создания устойчивых суспензий и материалов из них.

Цель настоящей работы – исследовать влияние различных методов модифицирования поверхности алмазных микро-, субмикро- и нанопорошков на электрокинетические и агрегативные свойства их поверхности в зависимости от размера зерна, т. е. зернистости порошков.

Методы исследования

Энергетическое состояние поверхности оценивали по количеству электричества, затрачиваемому на адсорбцию водорода (Q , Кл) и площади, занимаемой активными центрами ($S_{БЭТ}$, м²/г), которые определяли с помощью потенциостата П-5848 [4].

Адсорбционно-структурные характеристики порошков, в частности величину удельной поверхности ($S_{БЭТ}$, м²/г) и адсорбционный потенциал (A , Дж/г) определяли на основании изотерм, полученных методом низкотемпературной адсорбции азота с помощью прибора «Akusorb 2100» [4]. Электрофоретическую подвижность порошков ($V_{ф}$, см²/(с·В)) и их электрокинетический потенциал (ξ , мВ) измеряли методом электрофореза с помощью прибора «Dzeta-potential-analyzer» фирмы «Mikromeritics» по методике, разработанной в ИСМ [5].

Гранулометрические характеристики порошков определяли с помощью лазерного микроанализатора размера зерен LMS-30 фирмы «Seishin». Агрегативные свойства порошков оценивали по изменению одной из гранулометрических характеристик — расчетной величине среднего диаметра частиц ($d_{ср}$, мкм).

Модифицирование алмазной поверхности осуществляли термохимическим и электрохимическим методами. опыты проводились на алмазных микропорошках статического синтеза марки АСМ зернистостью 2/1; 1/0,5; 0,5/0,25 и нанопорошках динамического синтеза марки АСУД-95.

Результаты и обсуждение

Результаты измерений адсорбционно-структурных и электрокинетических характеристик исходных алмазных порошков марки АСМ и АСУД-95 приведены в таблице. Из данной таблицы следует, что с уменьшением зернистости алмазных порошков повышаются их адсорбционные характеристики, что связано с непосредственным вкладом энергетического состояния поверхности.

Адсорбционно-структурные и электрокинетические характеристики поверхности исходных алмазных порошков

Алмазный порошок	$S_{БЭТ}$, м ² /г	A , Дж/г	Q , Кл	$S_{эф}$, м ² /г	ΔC_s , мДж/г-моль	ξ , В
АСМ 2/1	2,34	12,08	0,40	0,147	4,06	-0,0076
АСМ 1/0,5	6,97	25,00	0,63	0,680	11,38	-0,0064
АСМ 0, 5/0,25	14,20	44,00	1,10	1,800	22,03	+0,0017
АСУД-95	177,70	738,00	17,25	12,765	111,43	+0,0119

При переходе от зернистости 2/1 к 0,5/0,25 величина удельной поверхности порошков и площадь, занимаемая активными центрами, возрастают почти на порядок, адсорбционная активность к водороду – в 3 раза, адсорбционный потенциал и свободная энергия насыщения поверхности парами воды (ΔC_s) – в 4 раза. При сравнении характеристик алмазных порошков статического синтеза зернистости 0,5/0,25 и динамического синтеза АСУД-95 видно, что все они отличаются на порядок.

Как известно, электрокинетические явления в дисперсных системах возникают при наличии на границе раздела фаз двойного электрического слоя, имеющего диффузное строение. Исследования химического состава поверхности алмазов показали, что внутренняя обкладка двойного слоя представляет собой поверхность алмаза с прочно хемосорбированным

на ней слоем анионов, катионов и электрически нейтральных частиц с преобладанием анионов, т. е. поверхность алмазных микропорошков имеет отрицательный заряд [6].

Как видно из таблицы, величина ξ -потенциала практически одинакова у алмазных микропорошков зернистости 2/1 и 1/0,5 и имеет отрицательный знак, у субмикропорошка зернистостью 0,5/0,25 и нанопорошка АСУД-95 величина ξ -потенциала отличается на порядок и имеет положительное значение.

Различные методы модифицирования алмазной поверхности существенно влияют на ее энергетическое состояние, изменяя гидрофильно-гидрофобный баланс [3]. Изучено влияние модифицирования алмазных порошков исследуемых зернистостей (микро-, субмикро- и наноразмерные) на их агрегативные и электрокинетические свойства. Установлено, что после термохимической и электрохимической обработок у исследуемых порошков увеличивается величина удельной поверхности. Адсорбционный потенциал, характеризующий адсорбционную активность порошков, уменьшается. Количество электричества, затрачиваемое на адсорбцию водорода, также уменьшается. Это свидетельствует о том, что после обработок уменьшается количество активных центров, на которых происходит адсорбция водорода.

Зависимости величины ξ -потенциала алмазных порошков зернистости 1/0,5; 0,5/0,25 и АСУД-95 от вида модифицирования показаны на рис. 1.

Вследствие и термохимической и электрохимической обработок величина ξ -потенциала микропорошка зернистости 1/0,5 (как и 2/1) сдвигается в область более положительных значений. ξ -потенциал у субмикропорошка АСМ 0,5/0,25 и нанопорошка АСУД-95 после модифицирования сдвигается в область более отрицательных значений и изменяет знак с положительного (исходный) на отрицательный. Такие изменения происходят вследствие большого количества адсорбированных анионов и гидроксильных групп на поверхности модифицированных порошков.

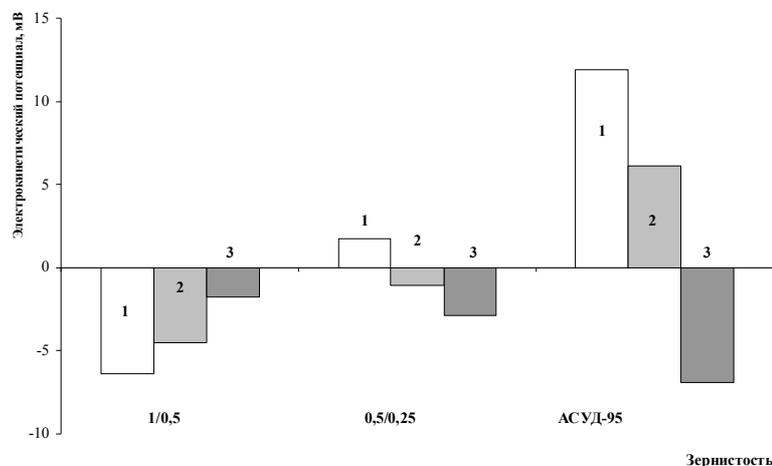


Рис. 1. Зависимости ξ -потенциала (мВ) алмазных порошков зернистости 1/0,5; 0,5/0,25 и АСУД-95 от вида модифицирования: 1 – исходные; 2 – после термохимической обработки; 3 – после электрохимической обработки

Следует отметить, что если величина ξ -потенциала сдвигается в область более отрицательных значений, снижается также и электрофоретическая подвижность частиц, следовательно, уменьшается вероятность образования агрегатов.

Проведены исследования влияния модифицирования поверхности на изменение среднего диаметра кластеров алмазных порошков. С помощью лазерного микроанализатора размера зерен LMS-30 определены их гранулометрические характеристики. Влияние двух видов модифицирования поверхности на изменение среднего диаметра кластеров алмазных порошков на примере зернистости 1/0,5 и 0,5/0,25 показано на рис. 2. Как видим, средний диаметр кластеров модифицированных порошков значительно уменьшается, следовательно, порошки менее агрегированы вследствие снижения энергетической активности поверхности.

Необходимо отметить, что применение двухступенчатой термохимической с последующей электрохимической обработок позволяет для алмазных субмикро- и нанопорошков увеличить величину электроотрицательности поверхности и, тем самым, перейти к более высокой степени гидрофильности.

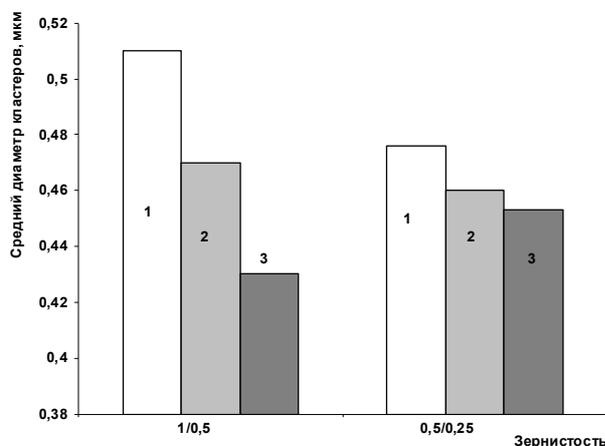


Рис. 2. Зависимость среднего диаметра кластеров алмазных порошков зернистости 1/0,5 и 0,5/0,25 от вида модифицирования: 1 – исходные; 2 – после термохимической обработки; 3 – после термохимической и электрохимической обработок

Выводы

Методами БЭТ, электрофореза, оценки электрохимической адсорбции водорода и гранулометрических характеристик исследовано влияние термохимического и электрохимического модифицирования поверхности алмазных субмикро- и нанопорошков на их электрокинетические и агрегативные свойства.

Установлено, что после модифицирования алмазных субмикро- и нанопорошков их ζ -потенциал сдвигается в область более отрицательных значений, а ζ -потенциал алмазных микропорошков сдвигается в область более положительных значений.

Определена взаимосвязь электрофоретической подвижности частиц, их энергетической активности и степени агрегации порошка. Показано, что средний диаметр кластеров модифицированных как субмикро-, так и нанопорошков значительно уменьшается, порошки менее агрегированы вследствие снижения энергетической активности поверхности и электрофоретической подвижности частиц.

Применение двухступенчатого модифицирования, включающего термохимическую с последующей электрохимической обработкой, для алмазных субмикро- и нанопорошков позволяет получить электроотрицательный заряд поверхности и повысить гидрофильность,

что позволило создать агрегативно устойчивые суспензии и пасты специального назначения [7; 8].

Литература

1. Взаимодействие порошков синтетического алмаза с жидкими и газовыми средами / Г. П. Богатырева, М. А. Маринич, Г. А. Базалий и др. // Сверхтвердые материалы. Получение и применение: Моногр.: В 6 т./ Под общ. ред. Н. В. Новикова. – Т. 2: Структура и свойства СТМ, методы исследования / Отв. ред. В. М. Перевертайло. – К.: ИСМ им. В. Н. Бакуля, ИПЦ «АЛКОН» НАНУ, 2004. – С. 97–125.
2. Bogatyreva G. P., Marinich M. A., Bazaliy G. A. Some new applications for synthetic diamond//Proceedings CD: 1-st Intern. Diamond. Conf. – Barcelona, Spain, 2005. – P. 331–350.
3. Влияние различных методов модифицирования алмазных микро- и субмикропорошков на энергетическое состояние их поверхности / Г. П. Богатырева, М. А. Маринич, Г. А. Базалий и др.// Междунар. науч. конф. «Физико-химические основы формирова-

- ния и модификации микро- и наноструктур» (ФММН-2008): Сб. науч. тр. – Харьков: НФТЦ МОН и НАН Украины, 2008. – С. 299–302.
4. Методические рекомендации по изучению физико-химических свойств СТМ / Под ред. Г. П. Богатыревой. – К.: ИСМ ИСМ им. В. Н. Бакуля НАН Украины, 1992. – 38 с.
 5. М 28.5-277:2008. Метод определения электрокинетического потенциала нанопорошков СТМ / Г. П. Богатырева, М. А. Маринич, Г. А. Базалий. – К.: ИСМ им. В.Н.Бакуля НАН Украины, 2008. – 10 с.
 6. Химия поверхности алмаза / В. Г. Алешин, А. А. Смехнов, Г. П. Богатырева, В. Б. Крук; Отв. ред. Н. В. Новиков/ ИСМ АН УССР. – К.: Наук. думка, 1990. – 200 с.
 7. Получение элитных марок алмазных порошков субмикронного и нанодиапазона / Г. П. Богатырева, М. А. Маринич, Г. А. Базалий, В. Л. Гвяздовская // Синтез, спекание и свойства сверхтвердых материалов: Сб. науч. тр./ Отв. ред. Н. В. Новиков / ИСМ им. В. Н. Бакуля НАН Украины. – К., 2005. – С. 63–71.
 8. ТУ У 26.8–05417377-179:2007. Суспензии алмазные ультрадисперсные водные. Технические условия. Вводятся впервые. 27.09.07. идент. код №02568182/033000. – К.: Укрметртестстандарт, 2007. – 10 с.

Поступила 19.06.09

УДК 666 233

В. Ю. Долматов¹, канд. хим. наук, **Г. С. Юрьев²**, д-р. хим. наук,
М. В. Веретенникова¹

¹Федеральное государственное унитарное предприятие «Специальное конструкторско-технологическое бюро «Технолог», г. Санкт-Петербург, Россия

²Институт неорганической химии им. А. В. Николаева СО РАН,
г. Новосибирск, Россия

РЕАЛЬНЫЙ ЭЛЕМЕНТНЫЙ СОСТАВ И ТЕРМОСТОЙКОСТЬ ДЕТОНАЦИОННОЙ АЛМАЗОСОДЕРЖАЩЕЙ ШИХТЫ

The work is devoted to the research of a real elemental composition of detonation diamond-containing blend (DB) obtained in different conditions by different producers, as well as its thermal stability in the air atmosphere. Focus was on the study of DB obtained by new detonation synthesis methods – in aqueous solution of a reducing agent.

Качественный и количественный состав алмазосодержащей шихты (АШ) имеет принципиальное значение, определяющее качество выделяемых из нее ДНА, а значит, и области использования наноалмазов.

Реальный состав АШ определить очень трудно из-за большого разнообразия содержащихся в нем продуктов. Для этого применяют чаще всего элементный и рентгеноструктурный анализы в совокупности, что позволяет полуколичественно определить соотношение алмазного и неалмазного углерода. Элементный анализ дает возможность определить содержание общего углерода и гетероатомов [1–3].

Результаты исследования дериватограмм АШ свидетельствуют о ее устойчивости к окислению кислородом воздуха при нагревании и различии АШ, полученных в разных условиях. Алмазосодержащая шихта – это не смесь алмазного и неалмазного углерода, а сложная иерархическая система углерода различного типа. Современное представление об АШ сле-