# Инструмент, порошки, пасты

УДК 666.233

**А. Н. Панова\*** (г. Киев)

- В. Ю. Долматов (г. Санкт-Петербург, РФ)
- Е. В. Ищенко, Г. Г. Цапюк, А. А. Бочечка (г. Киев)
- М. В. Веретенникова (г. Санкт-Петербург, РФ)
- V. Myllymäki (Vantaa, Финляндия)
- Е. В. Никитин (г. Лесной, РФ)

\*annpanova@ukr.net

# Влияние условий синтеза детонационных наноалмазов на состояние их поверхностного слоя

Исследована термодесорбция летучих продуктов с поверхности детонационных наноалмазов, модифицированных в процессе синтеза. Показано, что возможное их легирование слабо влияет на характер и температурный диапазон выделения атомарного кислорода, воды, моно- и диоксида углерода. Спектр атомарного кислорода имеет два максимума (250–300 и 550–650 °С), воды – три максимума (50–80, 220–260 и 550–600 °С), СО – один максимум при 600–760 °С и СО<sub>2</sub> – два максимума (200–270 и 520–660 °С). У фосфоросодержащих детонационных наноалмазов обнаружено выделение фосфина во всем температурном диапазоне воздействия на них.

**Ключевые слова**: детонационные наноалмазы, термодесорбция, легирование, поверхностная модификация, детонационный синтез, кристаллическая решетка, функциональные группы.

Известно, что состояние поверхности детонационных наноалмазов (ДНА), примеси на поверхности и в объеме кристаллитов оказывают существенное влияние на их адсорбционные свойства. В [1, 2] показано, что даже микроколичество металлсодержащих примесей оказывает заметное влияние на начало и характер разложения функциональных поверхностных групп ДНА.

Целью данной работы является исследование влияния условий детонационного синтеза на состояние поверхностного слоя ДНА.

Известно, что частица ДНА представляет собой упорядоченное кристаллическое ядро (собственно алмаза – углерод в  $sp^3$ -гибридизации); три-четыре координационные приповерхностные сферы из углерода в  $sp^2$ - и  $sp^3$ -

© А. Н. ПАНОВА, В. Ю. ДОЛМАТОВ, Е. В. ИЩЕНКО, Г. Г. ЦАПЮК, А. А. БОЧЕЧКА, М. В. ВЕРЕТЕННИКОВА, V. MYLLYMÄKI, Е. В. НИКИТИН, 2015

ISSN 0203-3119. Сверхтвердые материалы, 2015, № 3

гибридизации и поверхностных, преимущественно, кислородсодержащих функциональных групп [3, 4]. Носителем основных свойств ДНА является ядро частицы.

Объектом исследования были порошки ДНА, полученные в ФГУП "СКТБ "Технолог" (г. Санкт-Петербург, РФ) и ООО "СИДАЛ" (г. Лесной, РФ), легированные в процессе их детонационного синтеза путем предполагаемого внедрения в кристаллическую решетку алмаза различных элементов Периодической системы Д. И. Менделеева. Целью модификации ДНА при их синтезе было придание полупроводниковых свойств наноалмазам за счет гетероатомов, интеркалированых в кристаллическую решетку.

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Состояние функционального покрова оценивали методом программированной термодесорбции. Термодесорбционные спектры порошков ДНА снимали на масс-спектрометре МИ 1201 со скоростью нагрева 30 град/мин в вакууме  $10^{-6}$  Па в интервале температур 20–900 °C.

Было использовано два варианта получения ДНА: подрыв заряда ВВ в водном растворе соединений фосфора или бора и подрыв заряда ВВ с введенными в его состав при прессовании элементами (бора, кремния, алюминия, серы) или соединениями бора, фосфора, германия [6]. Использование синтеза ДНА по первому варианту предполагало возможность поверхностной модификации образующихся ДНА в процессе их контакта с растворенными в воде соединениями бора или фосфора, по второму – введение нужного элемента в зоне химического пика (за фронтом детонационной волны) при активации при температуре 3000–4000 °С элементов или распаде соединений, их содержащих, и интеркалирования элементов в кристаллическую решетку алмаза.

В [6] указаны составы зарядов ВВ, условия подрыва, выход АШ и ДНА, содержание несгораемых примесей в ДНА.

При получении образцов 1–10 [6] в качестве среды подрыва использовали водную оболочку заряда, содержащую универсальный комплексон трилон Б (динатриевая соль этилендиаминтетрауксусной кислоты), с целью возможного перевода металлсодержащих примесей (материалы коррозии стенок взрывной камеры) в легко растворимые комплексные соединения в кислотах, используемые при химической очистке ДНА.

Заряды ВВ (смесь тротила и гексогена (ТГ) в весовой пропорции 50/50) готовили прессованием. Перед прессованием в них вводили вышеперечисленные элементы в виде чистых веществ или их соединения путем механического смешивания. Для синтеза образцов ДНА 11–13 использовали чистые заряды ТГ, подрыв которых осуществляли в водной бронировке (оболочке) или в водном растворе соединений.

Подрыв ВВ осуществляли во взрывной камере Альфа-2м емкостью 2,14 м<sup>3</sup> в атмосфере продуктов предыдущих подрывов.

Образцы алмазосодержащей шихты (АШ) очищали следующим образом: кипячение в азотной кислоте при нормальных условиях с последующей отмывкой от кислоты, затем кипячение в концентрированном водном растворе щелочи с последующей отмывкой от щелочи, затем кипячение в водном растворе комплексона трилона Б с последующей отмывкой от следов трилона Б. АШ после вышеописанной очистки еще 2–3 раза обрабатывали водными растворами специфических комплексонов в зависимости от вида элементов или соединений, вводимых в заряд или бронировку. Концевой операцией была обработка уже достаточно чистой АШ азотной кислотой при высоких температуре и давлении по [5]. Элементный состав несгораемых примесей определяли методом микрозондового анализа на аналитическом комплексе SUPRA 55VP WDS с системой микроанализа INCA ENERGY фирмы Oxford (Великобритания).

### ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Введение в состав заряда ВВ элементов и их кислородосодержащих соединений прогнозируемо увеличивает кислородных баланс ВВ и уменьшает выход ДНА (кроме соединений фосфора, образцы 1–3 [6]).

Количество примесей и их элементный состав в очищенных ДНА (кроме образца 3) зависит от количества стадий очистки и применяемых реактивов, а не от условий синтеза. Применение водного раствора трилона Б для уменьшения несгораемых примесей в АШ себя не оправдало. В условиях подрыва, несмотря на высокую температуру, трилон Б практически не образует комплексонов с металлами и их оксидами, и полученная АШ содержит до 50 % (по массе) несгораемых примесей, за счет введения в заряд ВВ или водный раствор большого количества соединений или чистых веществ.

Из анализа элементного состава примесей следует, что кремний (в виде оксида кремния, присутствующий в воде, применяемой при очистке, в самом тротиле, в азотной кислоте, а концентрация его в очищенном ДНА происходит благодаря высоким адсорбционным свойствам АШ и ДНА), титан (поступает из титановой аппаратуры), железо (стенки взрывной камеры) и вольфрам (из оборудования из нержавеющей стали) можно считать характеристическими примесями к ДНА. Фосфор попадает на поверхность (или внутрь кристаллов) при использовании соединений фосфора при легировании зарядов ВВ фосфоросодержащими соединениями.

Образцы 1–10, были синтезированы в ФГУП "СКТБ "Технолог", а образцы 11–13 – в ООО "СИДАЛ".

На рис. 1–6 приведены термодесорбционные спектры атомарного кислорода [O], воды, монооксида углерода [CO] и диоксида углерода [CO<sub>2</sub>] с поверхности ДНА при нагреве в вакууме.

На рис. 1–3 представлены термодесорбционные спектры образцов 11–13. Образец 11 получен путем подрыва немодифицированного заряда ТГ в чистой воде и является образцом сравнения; образец 12 – подрывом немодифицированного заряда ТГ в водном растворе неорганического соединения бора; образец 13 – подрывом немодифицированного заряда в водном растворе неорганического соединения фосфора.

На термодесорбционной кривой атомарного кислорода [O] с поверхности образца 11 (см. рис. 1, *a*) наблюдаются низкотемпературный пик десорбции при 90 °C, пики десорбции химически связанного [O] при 250 и 620 °C. Поверхностное модифицирование кислородсодержашим соединением бора поверхности ДНА образца 12 (см. рис. 2) слабо сказалось на характере выделения [O]; первый максимум находится при 130 °C, пик слабой интенсивности – при 300 °C и отчетливо выраженный максимум высокой интенсивности – при 670 °C. Поверхностное модифицирование поверхности ДНА фосфоросодержащими функциональными группами (см. рис. 3) не привело к заметному изменению характера выделения [O] – имеется отчетливо выраженные максимумы при 170, 300 и 630 °C.

Одна из причин неплавного характера десорбционных кривых может быть обусловлена большой дефектностью поверхности агрегатов ДНА.



Рис. 1. Термодесорбционные спектры образца 11: [O] (*a*), H<sub>2</sub>O (*b*), CO (*b*), CO<sub>2</sub> (*c*).



Рис. 2. Термодесорбционные спектры образца 12: [O] (a), H<sub>2</sub>O (b), CO (b), CO<sub>2</sub> (c).

www.ism.kiev.ua/stm



Рис. 3. Термодесорбционные спектры образца 13: [O] (a), H<sub>2</sub>O (б), CO (в), CO<sub>2</sub> (г).

При этом интенсивность выделения атомарного кислорода в 1,5 раза выше у образцов 12 и 13, чем у образца 11. Начало выделения [O] у всех трех образцов – 80 °C, а при 900 °C фиксируется интенсивность выделения [O] в размере 2/3 от максимального пика при ~ 600 °C.

Сравнение термодесорбционных спектров атомарного кислорода образцов 11–13 указывает на влияние внешнего модифицирования поверхности ДНА на интенсивность или характер его выделения, хотя химическая природа процесса выделения атомарного кислорода при наличии большого количества активированных высокой температурой легкоокисляемых атомов углерода не ясна.

На рис. 1–3 видно, что выделение воды на образцах 11, 12 и 13 имеет аналогичный характер – отчетливо выражены три максимума – при 80, 220–260 и 570–620 °C. Сначала происходит десорбция физически связанной с поверхностью ДНА воды, затем – десорбция воды из нано- и мезопор в агрегатах ДНА и начавшийся распад поверхностных функциональных кислород- и водородсодержащих групп, и затем – десорбция воды, образующейся вследствие окислительно-восстановительных реакций, сопровождающих полный распад кислород- и водородсодержащих поверхностных групп. Начало десорбции воды отмечено при 60 °C, а при 900 °C еще продолжается выделение воды, причем интенсивность этого процесса достаточно велика – 20–40 % от максимального. Влияние модифицирующего действия соединений бора (образец 12) и фосфора (образец 13) здесь не заметно вследствие малого их воздействия на эти процессы.

Выделение монооксида углерода (см. рис. 1–3) у всех трех образцов происходит практически во всем диапазоне изучаемых температур – от 40–60 до 900 °C, при этом интенсивность выделения CO при 900–950 °C отличается от максимального его выделения незначительно, составляя 70–90 %. Характерно, что в температурном диапазоне от 50 до ~ 450 °C выделение CO незначительно, но после достижения ~ 450 °C резко, практически асимптотически, поднимается до своего единственного максимума при ~ 770 °C. При этом интенсивность выделения CO у образцов 12 и 13 выше в 3–4 раза, чем у образца 11.

Значительное влияние оказывает "лишний" кислород бор- и фосфорсодержащих групп (-ВО<sub>3</sub>, -РО<sub>4</sub>) на поверхности ДНА на окисление поверхностных атомов углерода. Окисление углерода идет по двум параллельным реакциям – образование монооксида углерода и диоксида углерода. Пока в агрегатах ДНА есть избыток адсорбированного атмосферного кислорода образуется, в основном, СО<sub>2</sub> – на термодесорбционных спектрах (при температуре > 50 °C) это отчетливо видно, но после исчерпывания основного количества атмосферного кислорода, при достижении температуры  $\sim 450$  °C, начинается заметное выделение монооксида углерода. Процесс образования СО2 у всех образцов имеет схожую интенсивность. При этом у образца 11 (контрольный образец) наблюдается единственный максимум при 600 °C, а у образца 12 (легирование поверхности бором) – слабо выраженный максимум при 300 °С и ярко выраженный максимум при 600 °С, у образца 13 (легирование поверхности фосфором) - слабо выраженный максимум при 285 °С и отчетливо выраженный максимум при 660 °С. Здесь также прослеживается влияние связанных с поверхностью кислородсодержащих групп бора и фосфора. При этом в отличие от выделения СО интенсивность выделения СО<sub>2</sub> после основного (600-660 °C) максимума падает в 10-12 раз относительно интенсивности максимального пика (недостаток кислорода).

Таким образом, имеется определенная разница в температурных профилях выделения СО и СО<sub>2</sub>. Спектры термодесорбции СО и СО<sub>2</sub> в общем случае представляют собой суперпозицию нескольких десорбционных пиков с максимумами в интервале 260–770 °С, каждый из которых соответствует взаимодействию адсорбированного кислорода с углеродом частицы ДНА (диапазон 260–450 °С) и разложению кислородсодержащих функциональных групп (–ОН, –С=О, –СООН). Можно предположить, что при низких (200–450 °С) температурах разлагаются карбоксильные группы с образованием СО<sub>2</sub>, а десорбирующийся кислород атакует нерегулярный периферийный углерод частицы ДНА с образованием как СО, так и, в основном, СО<sub>2</sub>. Дальнейшее повышение (до 600 °С) температуры приводит к разложению карбонильных и карбоксильных групп со значительным образованием как СО, так и СО<sub>2</sub>. После 600 °С происходит разложение карбоксильных групп с преимущественным образованием СО.

На рис. 4–6 приведены термодесорбционные спектры образцов 1, 5 и 8, кристаллическая решетка и поверхность которых предположительно допирована фосфором, бором и алюминием соответственно.

На рис. 4 приведены термодесорбционные спектры образца ДНА, полученного путем подрыва заряда ТГ, содержащего соединения фосфора, в водном растворе трилона Б. При сравнении рис. 4 и 3 (образец 13, подрыв стандартного заряда ТГ в водном растворе соединения фосфора – того же, что и введен в состав заряда ТГ в образце 1 (см. рис. 4)) видно, что количественные характеристики однотипных спектров отличаются друг от друга. Так, на рис. 4, *а* отчетливо наблюдается два пика выделения атомарного кислорода при 180 и 350 °C (в отличии от трех пиков на рис. 3 – при 170, 300 и 630 °C), и интенсив-

ность выделения атомарного кислорода также падает в ~ 5 раз. Десорбция физически адсорбированной воды и летучих продуктов с поверхности ДНА начинается при более низкой (80 °C) температуре, из нано- и мезопор – при 150 °C (вместо 300 °C на рис. 3,  $\delta$ ) и за счет химических реакций – при 300 °C (вместо 600 °C у образца 13). Характер выделения монооксида углерода в том и другом случае аналогичен, хотя ускорение его выделения наблюдается уже при 300 °C, вместо 450 °C у образца 13. Выделение CO<sub>2</sub> имеет один ярко выраженный максимум при 350 °C, что хорошо согласуется с последним пиком выделения воды (как и в других случаях), так как и CO<sub>2</sub>, и H<sub>2</sub>O, как правило, продукты одних и тех же окислительно-восстановительных реакций.



Рис. 4. Термодесорбционные спектры образца 1: [O] (a), H<sub>2</sub>O (б), CO (в), CO<sub>2</sub> (г), PH<sub>3</sub> (d).

Однако главное отличие образцов 1 (см. рис. 4) и 13 (см. рис. 3) заключается в наличии у первого термодесорбционного спектра фосфина (PH<sub>3</sub>) (см. рис. 4, *д*) по мере нагревания образца количество фосфина увеличивается,

ISSN 0203-3119. Сверхтвердые материалы, 2015, № 3

достигая максимума в диапазоне температур 500–600 °С. По мере выгорания образца, т. е. послойного съема углерода, количество фосфина не уменьшается, а напротив, увеличивается. Это говорит о возможном включении фосфора в кристаллическую решетку алмаза при его образовании. Таким образом, отличие спектра термодесорбции образца 1 от 13, скорее всего, связано с влиянием микроколичества фосфора в кристалле ДНА.

Термодесорбционные спектры образцов 2 и 3 (отличаются количеством введенного в заряд ТГ соединения фосфора – аналогичному в образцах 1 и 13) имеют различные труднообъяснимые спектры выделения атомарного кислорода (два максимума при 250 и 550 °C для образца 2 и один максимум при 100 °C для образца 3); типичные спектры десорбции воды (пики при 80, ~ 200 и 500–600 °C), похожие друг на друга термодесорбционные спектры монооксида углерода с максимумами при 500–600 °C и спектры десорбции СО<sub>2</sub>.

Образец 4 (подрыв стандартного заряда ТГ в водном растворе трилона Б) имеет следующее распределение максимумов термодесорбции ([O] – практически одинаковые максимумы при 315 и 600 °C;  $H_2O$  – при 80, 280 и 600 °C; CO – при 770 °C при последующем небольшом падении и резком увеличении при 900 °C;  $CO_2$  – один максимум при 600 °C).

Термодесорбционные спектры поверхности ДНА образца 5 (подрыв заряда ТГ, модифицированного соединением бора в водном растворе трилона Б) представлены на рис. 5 – малоинформационный спектр выделения атомарного кислорода с максимумами при 280 и 600 °C; классический спектр десорбции воды с максимумами при 80, ~ 200 и 550 °C; кривая десорбции СО с максимумами при 730 и ~ 900 °C (при явном недостатке кислорода в образце) и кривая выделения СО<sub>2</sub> с максимумами при 250 и ~ 570 °C (аналогично с кривой выделения (десорбции) воды).



Рис. 5. Термодесорбционные спектры образца 5: [O] (a), H<sub>2</sub>O (б), CO (в), CO<sub>2</sub> (г).

www.ism.kiev.ua/stm

Кривые десорбции летучих веществ ДНА образца 6 (подрыв заряда ТГ, модифицированного аморфным бором в водном растворе трилона Б) имеют сходный характер с кривыми десорбции предшествующего образца 5 кроме кривой десорбции атомарного кислорода: кривая десорбции [O] имеет ярко выраженный максимум при 100 °C, в ~ 4 раза меньшую интенсивность выделения атомарного кислорода вплоть до 900 °C со слабо выраженными максимумами при 280 и 650 °C; H<sub>2</sub>O – максимумы при 80, 240 и 560 °C; CO – при 770 °C и 900 °C; CO<sub>2</sub> – при 255 и 510 °C.

Сравнивая кривые термодесорбции ДНА образцов 5 и 6 (бор находился в зоне химических реакций за фронтом детонационной волны в процессе синтеза ДНА) с аналогичными кривыми образца 12 (бор находился вне заряда ВВ и мог воздействовать только на поверхность уже образовавшихся кристаллитов ДНА), видно большое сходство аналогичных кривых десорбции воды, СО и СО<sub>2</sub>, и существенное различие хода кривых десорбции атомарного кислорода.

Термодесорбционные спектры [O], H<sub>2</sub>O, CO и CO<sub>2</sub> с поверхности образца 8 (см. рис. 6, подрыв заряда TГ в водном растворе трилона Б, содержащего ~ 5 % (по массе) Al) отличаются от других спектров десорбции, что, видимо, указывает на некоторое каталитическое действие алюминия. Так, выделение атомарного кислорода имеет иной характер с максимумом при ~ 250 °C – возможно каталитическое влияние алюминия (у других образцов максимум приходится на 650–750 °C), десорбция воды имеет максимум при ~ 300 °C (большое количество физически сорбированной воды) и ~ 620 °C; десорбция CO при монотонном возрастании имеет выраженный максимум при ~ 320 °C (у других образцов 700–770 °C) и десорбция CO<sub>2</sub> имеет 3 выраженных максимума при ~ 260, ~ 520 и ~ 900 °C (первые два пика соответсвуют пикам кривой десорбции воды). Можно сделать вывод о влиянии алюминия на ускорение термодесорбции атомарного кислорода и CO.

Образец 9 (подрыв заряда ТГ, модифицированного соединением германия, в водном растворе трилона Б) не имеет на кривых термодесорбции атомарного кислорода, воды, СО и СО<sub>2</sub> ярко выраженных особенностей и вполне укладывается в усредненную картину поведения образца ДНА в условиях нагрева в вакууме: кривая выделения атомарного кислорода имеет пик слабой интенсивности при ~ 250 °С и высокоинтенсивный пик при 450 °С; кривая десорбции воды имеет отчетливо выраженный пик при 220 °С; кривая СО монотонно возрастает до 700 °С, а кривая СО<sub>2</sub> имеет максимумы при ~ 230 и ~ 510 °С.

Образец 10 (подрыв заряда ТГ, модифицированного серой, в водном растворе трилона Б) дает те же стандартные четыре масс-спектра (16, 18, 28 и 44 а. е. м.), в случае наличия серы следовало бы ожидать масс-спектры соединений серы с кислородом и водородом, однако они отсутствуют. Термодесорбционный спектр активного кислорода имеет два максимума при 250 и 560 °C; воды – три максимума при 70, ~ 200 и 580 °C; СО – один максимум при ~ 600 °C с и СО<sub>2</sub> – два максимума при ~ 250 и 550 °C.

Термодесорбционный спектр активного кислорода с поверхности образца 7 (подрыв заряда ТГ, модифицированного кремнием, в водном растворе трилона Б) имеет один ярко выраженный максимум при 100 °C и два небольших пика при 260 и 620 °C; воды – 3 ярко выраженных максимума: при 80, 220 и 580 °C; СО – слабо выраженные максимумы при 750 и 850 °C и CO<sub>2</sub> – выра-

женные максимумы при 270 и 550 °C. Возможное наличие кремния в решетке ДНА никак себя не проявило, и спектр образца 7 практически стандартен.



Рис. 6. Термодесорбционные спектры образца 8: [O] (a), H<sub>2</sub>O (б), CO (в), CO<sub>2</sub> (г).

#### выводы

Исследование термодесорбции летучих веществ (атомарного кислорода, воды, монооксида углерода, диоксида углерода и фосфина) с поверхности ДНА, полученных в различных условиях синтеза показало следующее.

Как правило, имеются три максимума десорбции воды: при 80 °С (десорбция физически связанной с поверхностью ДНА воды); при 220–260 °С (десорбция воды из мезо- и нанопор агрегатов ДНА) и при 550–600 °С (десорбция воды, образовавшейся за счет распада кислородсодержащих функциональных групп и их окислительно-восстановительных реакций с углеродным остовом алмаза); максимумы выделения воды соответствуют максимумам выделения активного кислорода, что говорит об участии такого кислорода в процессе образования воды в результате окислительно-восстановительных реакций.

Термодесорбционные спектры монооксида углерода имеют один максимум в диапазоне 600–760 °C, аналогично высшему температурному пику десорбции атомарного кислорода и воды.

Спектры десорбции диоксида углерода у большинства образцов ДНА имеют два максимума: при 200–270 и 520–660 °С. Первый правило, слабый максимум выделения СО<sub>2</sub> связан с десорбцией этого газа, физически связанным с поверхностью ДНА и началом окислительно-восстановительных реакций, затронувших разупорядоченную периферию частицы ДНА, а второй пик

 исключительно с окислительно-восстановительными реакциями с углеродом алмазного остова частицы.

У образца 1 ДНА обнаружена десорбция фосфина (PH<sub>3</sub>) с максимумом при 550 °C, что говорит о возможном включении фосфора в кристаллическую структуру наноалмаза.

У образца, содержащего алюминий, имеется всего один максимум выделения атомарного кислорода (250 °C), два максимума выделения воды – 300 и 620 °C, один максимум выделения CO – 320 °C, три максимума выделения CO<sub>2</sub> – два стандартных при 260 и 520 °C и еще один при 900 °C. Все это указывает на каталитическое воздействие на окислительно-восстановительные реакции термораспада ДНА.

Работа выполнена с участием ФГУП "СКТБ "Технолог" при поддержке Министерства образования и науки РФ в рамках ФЦП "Исследования и разработки по приоритетным направлениям развития научно-технологического комплекса России на 2014–2020 годы" (Соглашение о предоставлении субсидий № 14.579.21.0001, RFMEF157914X0001).

Досліджено термодесорбцію летких сполук з поверхні детонаційних наноалмазів, модифікованих в процесі синтезу. Показано, що можлива інтеркаляція різних елементів в їхню структуру слабо впливає на характер і температурний діапазон виділення атомарного кисню, води, моно- та діоксиду вуглецю. Спектр атомарного кисню має два максимуми (250–300 и 550–650 °C), води – три максимуми (50–80, 220–260 и 550–600 °C), СО – один максимум при 600–760 °C і СО<sub>2</sub> – два максимуми (200–270 и 520–660 °C). У фосфоровмісних детонаційних наноалмазів спостерігається десорбція фосфіну у всьому температурному діапазоні дії на них.

**Ключові слова**: детонаційні наноалмази, термодесорбція, легування, поверхнева модифікація, детонаційний синтез, кристалічна гратка, функціональні групи.

In the work thermodesorption of volatile products from the surface of detonation nanodiamonds (DND) modified during synthesis has been investigated. It is that possible doping the DND, as a rule, weakly influence the behavior and temperature range of evolution of atomic oxygen, water, monoxide and dioxide of carbon. Evolution of atomic oxygen has 2 maximums at 250–300 °C and 550–650 °C, water – 3 maximums at 50–80 °C, 220–260 °C and 550– 600 °C, monoxide – 1 maximum at 600–760 °C, and dioxide – 2 maximums at 200–270 °C and 520–660 °C. It was detected that phosphorous-containing DND isolate phosphine over the all temperature range of influence the DND.

*Keywords*: detonation nanodiamonds, thermodesorption, doping, surface modification, detonation synthesis, crystal lattice, functional groups.

- Богатырева Г. П., Забуга В. Я., Цапюк Г. Г., Кузьмич А. Н. Влияние микроколичеств примесей ультрадисперсного алмаза на кинетику его окисления // Породоразрушающий и металлообрабатывающий инструмент – техника и технология его изготовления и применения: Сб. науч. тр. – Киев: ИСМ им. В. Н. Бакуля НАН Украины, 2004. – Вып. 7. – С. 107–110.
- 2. Богатырева Г. П., Маринич М. А., Забуга В. Я. и др. Влияние модифицирования поверхности нанодисперсных алмазов на их термостойкость // Сверхтв. материалы. 2008. № 5.– С. 26–32.
- 3. Долматов В. Ю., Юрьев Г. С., Мюллюмаки В., Королев К. М. Почему детонационные наноалмазы маленькие // Там же. 2013. № 2. С. 21–28.
- 4. Алексенский А. Е., Байдакова М. В., Вуль А. Я., Сиклицкий В. И. Структура алмазного нанокластера // Физика твердого тела. 1999. **41**, № 4. С. 740–743.
- Пат. 2109683 РФ, С01В 31/06. Способ выделения синтетических ультрадисперсных алмазов / В. Ю. Долматов, В. Г. Сущев, В. А. Марчуков. – Опубл. 27.04.98.

6. Долматов В. Ю., Кулакова И. И., Myllymäki V. и др. Инфракрасные спектры детонационных наноалмазов, модифицированных во время синтеза // Сверхтв. материалы. – 2014. – № 5. – С. 61–79.

Поступила 14.10.14

Ин-т сверхтвердых материалов им. В. Н. Бакуля НАН Украины ФГУП "Специальное конструкторско-технологическое бюро "Технолог", РФ Киевский национальный ун-т им. Тараса Шевченко Carbodeon Ltd. Oy, Vantaa, Финляндия ООО "СИДАЛ", РФ