

10. Структура и седиментационная устойчивость суспензий нанодIAMAZOB детонационного синтеза в неводных жидких средах / А. П. Возняковский, В. В. Клюбин, В. Ю. Долматов, Л. В. Агибалова // Сверхтвердые матер. – 2000. – № 2. – С. 64 – 71.
11. Возняковский А. П. Самоорганизация в нанокompозитах на основе нанодIAMAZOB детонационного синтеза // Физика твердого тела. – 2004. – № 4. – С. 629 – 632.

Поступила 11.06.09

ДК 666.233

Г.С. Юрьев¹, д-р хим. наук, В.Ю. Долматов², канд. техн. наук

¹Институт неорганической химии им. А.В. Николаева СО РАН, г. Новосибирск, РФ

²Федеральное Государственное Унитарное Предприятие «СКТБ «Технолог»,
г. Санкт-Петербург, РФ

РЕНТГЕНОСТРУКТУРНЫЙ АНАЛИЗ НАНОАЛМАЗОВ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ СИНХРОТРОННОГО ИЗЛУЧЕНИЯ И КОМПЬЮТЕРНОГО МОДЕЛИРОВАНИЯ

The method of the structure analysis of detonation nanodiamonds (DND) based on the computer modeling is developed. DNDs with the parameters of natural diamond were shown to be synthesized. The relationship between quality of DND and the lattice parameters is established.

Среди физических методов исследования рентгеноструктурный анализ, основанный на дифракции рентгеновского излучения (XRD) на межатомных расстояниях, является прямым методом определения структуры и размера наночастиц (НЧ). В нашем случае развит метод изучения структуры и размера порошков детонационных нанодIAMAZOB (ДНА). Новым является принцип создания компьютерных моделей нанодIAMAZOB (НА), которые необходимы для теоретического расчета картин XRD и сравнения их с экспериментальной картиной для характеристики ДНА. Преимущество метода заключается в определении параметров решетки НЧ не по величинам d_{hkl} в уравнении дифракции ($n\lambda = 2d_{hkl} \sin\theta_{hkl}$), а по уравнению Дебая [1], которое связывает картину XRD с межатомными расстояниями в НЧ.

Для технических применений (например, в гальванике, в полировании, добавление в масла и смазки, в медицине, биологии и т.д.) необходимо синтезировать ДНА высокого качества. Они должны быть свободны от несгораемых примесей (техногенных загрязнений – окислов и карбидов металлов) и должны содержать максимально возможное количество углерода, т.е. иметь совершенный элементный состав и параметры кристаллической решетки макроалмаза. В данной работе для решения этой проблемы создан новый способ получения ДНА подрывом заряда мощных взрывчатых веществ в оболочке из водного раствора смеси восстановителей (рис. 1) и развит метод определения параметров решетки ДНА, величина которых сравнима с используемой в анализе длиной волны.

Отметим, что уравнение дифракции ($n\lambda = 2d_{hkl} \sin\theta_{hkl}$) справедливо для поликристаллов (ПК), величина которых бесконечна по сравнению с длиной волны [2]. Оболочка из конденсированной фазы (вода или лед) удерживает продукты детонации в геометрических размерах заряда дополнительное время, что позволяет углероду более полно перейти в праструктуру алмаза. Разработан способ детонационного синтеза ДНА и алмазной шихты (АШ) в водной среде в присутствии активных восстановителей при весовом соотношении взрывчатого вещества (ВВ): восстановитель как 1 : 0,1 – 10,0 [3, 4].

Подрыв сплава тротил-гексоген, содержащего 40 % масс. тротила (ТГ 40), осуществлялся в водной оболочке во взрывной камере объемом 1 м^3 , весовое соотношение (ВВ : вода) поддерживалось как (1: 6), вес заряда (рис. 1) – 0,6 кг, среда подрыва – продукты предыдущих детонаций.



Рис. 1. Взрывная камера «Альфа 2 М» с объемом $2,14 \text{ м}^3$ вид сбоку, (заряд ВВ – 1 кг, состав ТГ 40/60)

Экспериментальная картина XRD регистрировалась в автоматическом режиме на θ - 2θ дифрактометре высокого разрешения дифракционного пространства с использованием высокоинтенсивного монохроматизированного ($\Delta\lambda/\lambda = 4 \cdot 10^{-4}$) практически не расходящегося синхротронного излучения, с установкой монохроматора в дифрагированном пучке для исключения комптоновского и флуоресцентного излучения, при независимости дифрагированного излучения от поглощения падающего излучения. Все это указывает на то, что проведение эксперимента выполнялось на уровне, не уступающем мировым стандартам. Демонстрируется геометрическая схема дифрактометра, в которой используемая интенсивность превышает интенсивность излучения рентгеновских трубок [1].

Для понимания структуры ДНА согласно картине XRD , с помощью оригинального комплекса программ создаются компьютерные модели НЧ на основе элементарной ячейки (ЭЯ) натурального алмаза.

Известны исследования, согласно которым синтезированы ДНА с параметрами решетки ($a = 3,573 \text{ \AA}$ [5], $a \approx 3,575 \text{ \AA}$ [6], отличающимися от параметров натурального алмаза, что, предполагается, обусловлено разными условиями синтеза. Однако очевидно, что, если наноразмерный материал отличается от макроматериала, то он должен характеризоваться не размером, а свойством, например, в случае наноалмаза картиной XRD , которая отличается от картины макроалмаза положением и шириной отражений (hkl) [7]. При определении параметров решетки ДНА согласно экспериментальной XRD картине обращает на себя внимание тот факт, что контуры отражений (hkl) со стороны малых или больших дифракционных углов деформированы. Это свидетельствует о полидисперсности образцов ДНА, что подтверждается разложением экспериментального контура отражения (111) на его составляющие благодаря расчету картин XRD от НА различной величины и с различными параметрами решетки.

Согласно компьютерным моделям НА было выполнено сравнение рассчитанных распределений атомов в структуре алмаза при параметрах решетки, больших или меньших параметра решетки макроалмаза (рис. 2).

Установлено нарушение масштаба решетки НА, обусловленное изменением в соотношении между его величиной и структурой. В сферических НА такое нарушение обнаружено при параметре решетки, увеличенном более чем на $\approx 1,141 \%$ ($\Delta \approx 0,041 \text{ \AA}$, т.е. при a более $3,6075 \text{ \AA}$) или уменьшенном на $\approx 3,43 \%$ ($\Delta \approx 0,140 \text{ \AA}$, т.е. при a менее $3,4268 \text{ \AA}$) по сравнению с параметром решетки макроалмаза. Например, при параметре $a = 3,5923 \text{ \AA}$ (на $0,72 \%$ больше, чем в макроалмазе) распределение атомов в НА сохраняется, как в макроалмазе, до радиуса $33,73 \text{ \AA}$ и далее нарушается. Это может указывать на то, что при образовании структуры с параметрами решетки таких НА возможно присутствие дефектов и/или атомов другого сорта (загрязнения). Очевидно, что на качество ДНА (дефектность) указывает отклонение параметра его решетки от параметра макроалмаза.

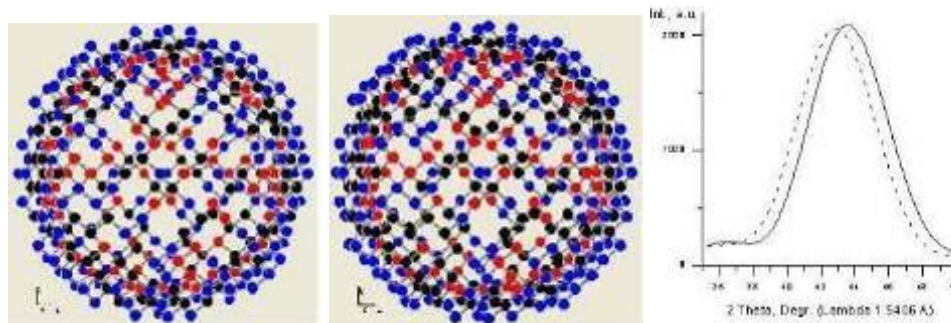


Рис. 2. Фрагменты структур пустотелого НА из трех КС: 7-ой (черный цвет 82 атома), 8-ой (красный цвет 108 атомов) и 9-ой (синий цвет 168 атомов). Слева – структура с увеличенным ($a = 3.6225, \text{Å}$) параметром алмазной решетки (108 атомов в 8-ой КС). В середине – структура с параметрами решетки ($a = 3.5667, \text{Å}$) макроалмаза (132 атома в 8-ой КС). Справа – отражение (111) в фрагменте картины XRD модельного НА, образованного с 1-ой по 9-ю КС: пунктирная линия для НА с ($a = 3.6225, \text{Å}$), сплошная линия – с ($a = 3.5667, \text{Å}$)

Известно, что в картине XRD ПК при возникновении в зернах (микрочастицах) микронапряжений должен наблюдаться сдвиг положений дифракционных отражений от кристаллографических плоскостей, испытывающих напряжения, по сравнению с положением аналогичных отражений в ПК без напряжений. При отсутствии микронапряжений в кристаллической решетке дифракционные отражения должны быть симметричны. При гомогенно распределенных по объему ПК микронапряжениях в равных по размеру зернах также возможны симметричные отражения. В изученных нами ДНА наблюдается симметричные отражения. В случае нарушения масштаба кристаллической решетки алмаза можно предсказать, что структура неустойчива и со временем произойдет, например, ее частичная аморфизация, которая обусловит вклад некристаллической составляющей в экспериментальную XRD картину.

Нарушение масштаба структуры модельного НА с увеличенным по сравнению с ПК алмазом параметром наглядно представлено на рис. 2, где показан фрагмент структуры поверхности НА (пустотелого) из трех КС: 7-ой, 8-ой и 9-ой. При беглом сравнении распределения атомов во фрагментах структур видна разница, обусловленная различными параметрами решеток.

Показано, что положения отражений ДНА зависят от размера и формы НА, а их профиль обусловлен аддитивным сложением картин дифракции от НА с различными параметрами кристаллической решетки и разным числом атомов. Отличие параметров кристаллической решетки ДНА от параметров решетки макроалмаза указывает на различие структур – пространственного расположения атомов. В связи с этим установлен доверительный интервал параметров решетки, за пределами которого нарушается распределение атомов, характерное для макроалмаза.

Сравнение экспериментальной и рассчитанных картин XRD на основе компьютерных моделей при различных значениях параметров решетки, величинах и формы (сферической, несферической) НА выполняется в соответствии с положениями дифракционных отражений, их интенсивностью и контуром. По положению отражений определяются параметры кристаллической решетки, которые находятся в доверительном интервале ($\pm \Delta a$) и характеризуют качество ДНА относительно нормы ($a = 3,5667, \text{Å}$ – параметр решетки натурального алмаза). Заметим, что положение отражений малых НА (сферических радиусом $R \approx 6,85 \text{Å}$ и несферических величиной $5a \times 5a \times 5$) отличаются от положений аналогичных отражений ПК алмазов.

Экспериментальные картины XRD изученных образцов ДНА представлены слева на рис. 3 и 4, в которых по положениям отражений (*hkl*) от кристаллографических плоскостей установлено присутствие фаз ДНА и примесей, а также определены параметры решетки.

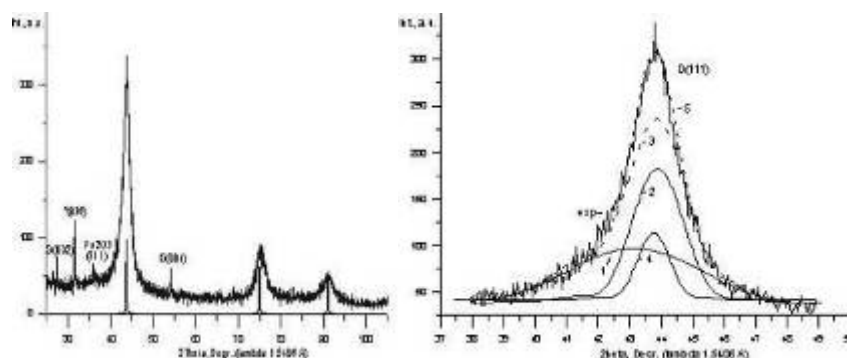


Рис. 3. Экспериментальная картина XRD образца №4 (слева). Дискретные отражения ПК алмаза и графита (отражения *G*), Fe_3O_4 и $\text{H}_{3.6}\text{Fe}_{0.6}\text{Fe}_{0.4}(\text{CN})_6(\text{H}_2\text{O})_{1.6}$ обозначены *. Справа - контур экспериментального отражения (111), в котором выделены контуры трех отражений, соответствующих величинам ДНА: 1 - $R = 10.51_3 \text{ \AA}$; 2 - $R = 27.09_1 \text{ \AA}$; 4 - $R = 43.125 \text{ \AA}$; 3, 5 - суммарные контуры НА из контуров 1 и 2, а также из контуров 3 и 4, соответственно

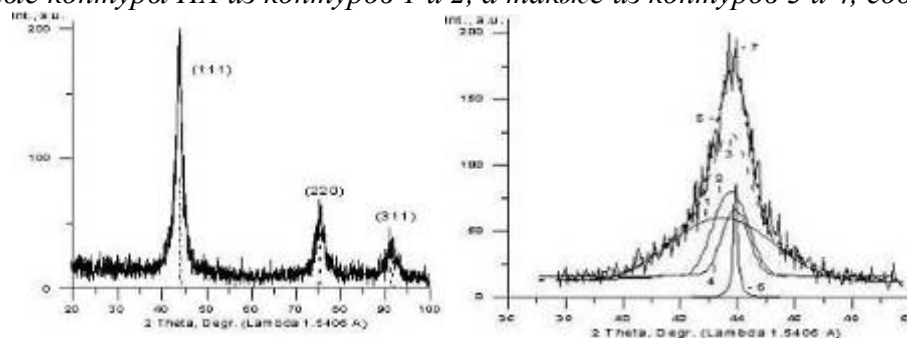


Рис. 4. Слева: экспериментальная картина XRD образца ДНА №24. Дискретные отражения поликристаллического алмаза обозначены пунктиром. Справа: контуры отражений (111): 1 - НА $R = 12.19 \text{ \AA}$, 2 - $R = 35.16 \text{ \AA}$, 3 - суммарный контур из контуров 1+2, 4 - НА $R = 47.07 \text{ \AA}$, 5 - суммарный контур из контуров 3+4, 6 - отражение поликристаллического алмаза, 7 - экспериментальное отражение ($a = 3.572 \text{ \AA}$)

При характеристике фазы ДНА использовались компьютерные модели НА, которые различались параметрами кристаллической решетки, размером и формой. На экспериментальных картинах XRD кроме отражений фаз ДНА присутствуют отражения (*hkl*) фаз примесей, которые указаны для каждого из изученных образцов. Их присутствие установлено сравнением положений отражений на экспериментальных и теоретически рассчитанных картинах XRD, при этом при определении химических соединений фаз примесей принимались во внимание результаты рентгеноспектрального элементного анализа, обнаружившего в образцах химические элементы (Fe, Cr, Al, Na, K, Cu, Mg, Mn, Ti, Pb). Положения сильных отражений (*hkl*) известных различных химических соединений, включающих эти элементы, а также углерода, азота, кислорода, участвующих в процессе синтеза, были взяты из [8–10] для сравнения с экспериментальными.

Причина отличия ДНА от ПК алмаза согласно дифракции как характеристическому свойству связана с вкладом в картину межатомных расстояний в структуре ДНА, которые отличаются от расстояний между кристаллографическими плоскостями в ПК алмазе. В связи с этим для определения параметров решетки ДНА выполнен расчет теоретической картины XRD НА из первых принципов согласно модели пространственного расположения атомов. Расчеты картин осуществлялись при различных значениях параметров решетки, величин и формы НА, в которых отсутствует дальний порядок. Сравнение теоретической и экспери-

ментальной картин позволяет определить параметры решетки методом проб по совпадению положений их отражений, а величину нанокристаллов по ширине отражений, которая также обусловлена сравнимостью величины ДНА с длиной волны дифрагируемого излучения. Как отмечалось ранее, экспериментальные картины *XRD* регистрировались с высоким разрешением дифракционного пространства, что обеспечивалось отношением ($\Delta\lambda/\lambda = 4 \cdot 10^{-4}$), малой расходимостью излучения и практическим отсутствием его поляризации, поскольку СИ поляризовано в горизонтальной плоскости орбиты ускорителя при детектировании дифракционного пространства в вертикальной плоскости.

Метод рентгеноструктурного анализа с использованием СИ высокой интенсивности позволяет регистрировать такие детали картины, как например «плечи» на фронте отражений, которые, как правило, воспроизводились теоретическим расчетом *XRD*. При синтезе ДНА из ВВ возможно образование полидисперсных ДНА. В этом случае картины *XRD* представлялись суммой независимых картин сферических НА, рассчитанных для различных величин и параметров их решетки. Размытые отражения (111), (220), (311) сравнивались с аналогичными отражениями экспериментальных картин образцов ДНА. Полидисперсность ДНА следует из сравнения (рис. 3 и 4, справа) фрагментов картин, содержащих отражения (111) экспериментальные и рассчитанные согласно величинам (радиусам R , Å) ДНА.

На рис. 3, слева представлена экспериментальная картина *XRD* образца № 4, синтезированного в отсутствие восстановителей. Образец содержал 96,7 % масс. ДНА, несгораемых примесей 1,5 % масс., окисляемого углерода 1,6 % масс. На картине положения отражений фаз примесей указывают на присутствие графита [8], Fe_3O_4 [9] и $\text{H}_{3,6}\text{Fe}_{0,6}\text{Fe}_{0,4}(\text{CN})_6(\text{H}_2\text{O})_{1,6}$ [10]. Величины радиусов (R , Å) ДНА определялись сравнением контура экспериментальных отражений (111) ДНА с контуром, представленным суммой теоретически рассчитанных контуров (111) для различных по величине НА, имеющих соответствующие параметры кристаллической решетки. На рис. 3, справа представлено разложение контура экспериментального отражения (111) на три отражения различной ширины, соответствующих различным по величине НА с различными параметрами решетки: 1 – контур отражения НА $R = 10,51_3$ Å, $a = 3,56265$ Å ($d_{111} = 2,0937_6$ Å, $2\theta = 43,173_0$); 2 – контур отражения НА $R = 27,09_1$ Å, $a = 3,5667_9$ Å ($d_{111} = 2,059$ Å, $2\theta = 43,934_0$); 3 – суммарный контур из контуров 1+2, 4 – контур отражения НА $R = 43,12_5$ Å, $a = 3,5667_9$ Å; 5 – суммарный контур из контуров 3+4 аддитивного сложения отражений НА, который соответствует экспериментальному отражению (111).

Нами изучен также образец № 24, полученный детонационным синтезом при добавлении в воду восстановителя марки А-М (мочевина), вещества, которое более легко окисляется, что оказывает влияние на результат синтеза. Естественно, что окислители («ПД»: CO_2 , H_2O , NO_2 , N_2O_3) взаимодействуют, прежде всего, с более легко окисляющимися восстановителями, чем с достаточно трудно окисляемым углеродом и особенно с ДНА. В связи с этим увеличивался выход алмазной шихты (АШ) и ДНА и количественно изменялся их элементный состав, включая содержание углерода. Кроме того, наличие легко окисляемых восстановителей среди продуктов детонации способствует сохранению ДНА, уменьшая его графитизацию. С использованием восстановителей при синтезе алмазной шихты содержание ДНА в ней увеличивается незначительно (на 2–5 % масс.), однако общее количество шихты возрастает в 2 раза, поэтому и выход ДНА в расчете на исходное ВВ возрастает также в 2 раза.

Низкое содержание (0,1–0,3% масс.) несгораемых примесей (окислы и карбиды металлов) позволяет использовать такие ДНА во многих технологических применениях. В то же время, количество не алмазного углерода в ДНА достаточно постоянно – 0,8–1,4 % масс., и такое количество не влияет ни на одну из технологий использования ДНА. Содержание алмазной фазы в очищенных ДНА доходит до 99,1% масс.

Экспериментальная картина *XRD* образца № 24, синтезированного в присутствии мочевины, приведена на рис. 4, слева, в которой отсутствовали отражения примеси графита, включая отражение (002). На рис. 4, справа контур экспериментального отражения (111) ДНА представлен суммой рассчитанных площадей трех контуров отражений (111) НА раз-

личных радиусов. Контур отражения НА ($R = 12,19_4 \text{ \AA}$, $a = 3,5667_9 \text{ \AA}$) превалирует над аналогичными площадями НА с радиусами $R = 35,16_3 \text{ \AA}$ и $R = 47,07_5 \text{ \AA}$, которые, в свою очередь, слабо отличались друг от друга. Параметр решетки ДНА по положению отражений определен равным $a = 3,571_9 \text{ \AA}$.

Наконец, нами обращено внимание на то, что в публикациях по структуре ДНА встречаются экспериментальные картины XRD , в которых сильно завышена интенсивность отражения (111) по сравнению с аналогичным отражением макроалмаза. Это указывает на преимущественный рост ДНА в направлении [111]. Для определения формы ДНА (текстуры) в соответствии с указанным характером экспериментальной картины XRD выполнено сравнение ее с рассчитанными картинками для компьютерных моделей НА различной величины и формы.

Модели создавались трансляцией ЭЯ алмаза ($a = 3,5667_9 \text{ \AA}$) в 3D пространстве с различными шагами по осям x , y , z . Из этой модели вырезались различные параллелепипеды. На рис. 5, в середине, представлена модель параллелепипеда с выбранным кристаллографическим направлением [111] и конкретным числом плоскостей (111). Удовлетворительное сходство по интенсивности и положению отражений видно из сравнения экспериментальной XRD картины ДНА с рассчитанной картинкой для модельного текстурированного НА (величиной $5,28 \text{ \AA} \times 7,13 \text{ \AA} \times 19,7 \text{ \AA}$) (рис. 5, справа).

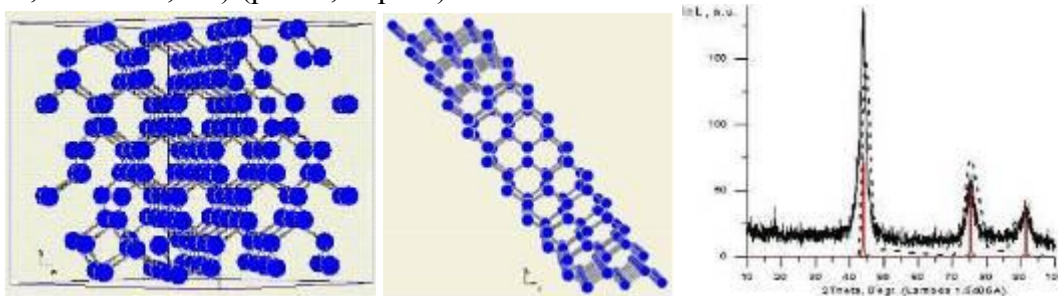


Рис. 5. Слева - компьютерная модель НА; в середине - фрагмент этой модели. Справа – сравнение картин XRD : жирная кривая –экспериментальная, пунктирная кривая–теоретически рассчитанная согласно модели (в середине рисунка), дискретные отражения принадлежат поликристаллическому алмазу

Выводы

Установлено, что НА с параметром решетки, уменьшенном или увеличенном по сравнению с параметром макроалмаза, имеют структуру, отличающуюся от структуры макроалмаза. Это различие продемонстрировано созданием компьютерных моделей структур НА с увеличенным параметром решетки и с параметром решетки макроалмаза. Отметим, что разработанная методика определения параметров решетки и величины сферических НА обосновывает качество наноматериала (продукции) и обладает предсказательной силой, т.е. обнаруживает нестабильность структуры и нарушение в распределении атомов внешней части наноалмаза. Отличие параметров кристаллической решетки ДНА от параметров решетки макроалмаза, указывающее на различие структур, позволило установить доверительный интервал параметров решетки, за пределами которого нарушается распределение атомов, характерное для макроалмаза.

Показано, что экспериментальные отражения ДНА зависят от размера и формы НА. Контур экспериментального отражения (111) определяется полидисперсностью ДНА, что подтверждает аддитивное сложение отражений (111) в картинах НА с различными параметрами кристаллической решетки и числом атомов.

Практической значимостью работы является развитие методики структурного анализа для определения параметров решетки и влияния на них условий синтеза, что позволило синтезировать ДНА с параметрами решетки натурального алмаза.

Работа по изучению ДНА выполнялась в рамках Госконтракта № 02.523.11.3003 от 16 мая 2007 г.

Литература

1. Yurjev G. S. Structural analysis of detonation nanodiamonds inclusive of core/shell hybrids. In: Diamond and Related Materials Research. Ed. Shimizu S. – N–Y.: Nova Science Publishers Inc., 2008. – P 151–179.
2. Гусев А. И., Ремпель А. А. Нанокристаллические материалы. – М.: Физматлит, 2001. – 222 с.
3. Международная заявка PCT/RU 2005/000686. МКИ CO1B31/06, (Международная заявка PCT/RU 2005/000686. Наноалмаз и способ его получения / В.Ю. Долматов. – Приоритет от 30.12.2005 г. (WO 2007/078210 от 12.07.2007)). (Пат. РФ №2348580. Наноалмаз и способ его получения / В.Ю. Долматов – Приоритет от 30.12.2005, зарег. 10 марта 2009.).
4. Международная заявка PCT/RU 2005/000685. МКИ (Международная заявка PCT/RU 2005/000685. Алмаз-углеродный материал и способ его получения/ В.Ю. Долматов. – Приоритет от 30.12.2005 г., (WO 2007/078209 от 12.07.2007.)).
5. Shames A. I. et al. Defects and impurities in nanodiamonds: EPR, NMR and TEM study // J. Phys. Chem. Sol. – 2002. – **63**, N 11. – P. 1993–2001.
6. Chen P. W. et al. Spherical nanometer-sized diamond obtained from detonation // Diamond Related Mat. – 2000. – **9**, N 9–10. – P. 1722–1725.
7. Юрьев Г. С., Долматов В. Ю., Косов А. В. Рентгеноструктурный анализ ДНА с использованием синхротронного излучения: определение параметров кристаллической решетки, размера нанокристаллов и компьютерное моделирование. Сб.: Породоразрушающий металлообрабатывающий инструмент, технология его изготовления. – Киев: ИСМ им. Бакуля В.Н. НАН Украины, 2008. – Вып. 11. – С. 261–267.
8. JPDS-DIA. – **41**, N 1487.
9. ICSD No 36314, Claassen A.A. The scattering power of oxygen and iron for X-Rays. // Proceedings of the Physical Society, London. – 1926. – **38**. – P. 482–487.
10. ICSD No2863. Haser R., Pierrot M. Etude structurale de la serie des hexacyanoferrates(II,III) d'hydrogene: H_{3+x} (Fe(II)_x Fe(III)_{1-x} (C N)₆)(H₂ O)_y. III. La phase rhomboedr. R, H(II)0.6 Fe(II)3.6 Fe(III)0.4 (C N)₆ (H₂ O)_{1.6} // Acta Crystallographica B.– 1972.– 28.– P. 2542-2547. – (ICSD N 2863).

Поступила 29.05.09

УДК 621.921.343

А. М. Панова¹, **Г. П. Богатирьова**¹, д-р. техн. наук, **В. Я. Забуга**², **Г. Г. Цапюк**², кандидати
хімічних наук, **А. М. Катруша**¹, канд. техн. наук, **Н. О. Шевченко**², **І. В. Пшенична**²

¹Інститут надтвердих матеріалів ім. В. М. Бакуля НАН України, м. Київ

²Київський національний університет імені Тараса Шевченка, Україна

ВПЛИВ НЕМЕТАЛЕВИХ СПОЛУК НА ТЕРМОСТІЙКІСТЬ ПОРОШКІВ НАНОАЛМАЗУ ДЕТОНАЦІЙНОГО СИНТЕЗУ

Catalytic influence of ammonium chloride on thermal resistance nanodiamond powders has been examined. Increase of sample speed oxidation, with was pretreated by NH₄Cl solution, com-