
УДК 539.893, 53.092, 53.096

ОБРАБОТКА АЛМАЗНОЙ ШИХТЫ В СВЕРХКРИТИЧЕСКОМ ИЗОПРОПАНОЛЕ

©2018 г. А.И. Изотов, Г.В. Кильман*, Р.В. Шалаев

*Государственное учреждение Донецкий физико-технический институт им. А.А. Галкина,
Донецк, Украина*

*galyna.k.2015@gmail.com

Поступила в редакцию 18.04.2018 г.

С помощью специально разработанной установки образцы алмазной шихты (АШ) обработаны сверхкритическим изопропанолом и проведен анализ спектров в ИК-области, спектров комбинационного рассеяния, а также данных рентгенографии до и после обработки. Показано, что в результате этого процесса наблюдается заметное уменьшение интенсивности ИК-полос поглощения кислородсодержащих связей, что свидетельствует об эффективном травлении оболочки алмазных кристаллитов. В спектрах комбинационного рассеяния образцов, подвергнутых обработке, имеет место заметное увеличение полуширины алмазной линии, что обусловлено уменьшением размеров нанокристаллитов алмаза за счет стравливания поверхностного дефектного слоя. Предложенный метод, имеющий существенные преимущества перед традиционной кислотной технологией очистки алмазной шихты, представляет перспективу практического использования для этого процесса.

Ключевые слова: сверхкритический флюид, алмазная шихта, ультрадисперсный алмаз.

ВВЕДЕНИЕ

В настоящее время все более широкое применение в промышленности, медицине, биологии, химии и многих других областях находят материалы, полученные на основе ультрадисперсных алмазов детонационного синтеза (УДА). Наиболее часто они используются при финишном полировании (~70 %), в гальванике (~25 %) и в составе масляных композиций (~5 %) [1].

При введении УДА в полировочные составы значительным образом повышается эффективность обработки поверхности. С помощью низконаполненных водных, органических и водно-органических суспензий получают практически идеальные поверхности, микронеровности которых сопоставимы с межатомными расстояниями. Введение УДА в электрохимические покрытия повышает их микротвердость и износстойкость [2]. Ультрадисперсные алмазы рассматривают в медицине как новые противоопухолевые препараты, улучшающие состояние онкобольных [1]. В ближайшей перспективе довольно емкими областями использования УДА могут стать создание полимер-алмазных композиций, производство сорбентов и модифицированных биостойких бетонов [1].

Ультрадисперсные наноалмазы получают путем взрывного разложения смесей углеродсодержащих соединений — взрывчатых веществ (ВВ) с отрицательным кислородным балансом в неокислительной среде [1, 2]. В результате взрыва образуется алмазосодержащая шихта (АШ), представляющая собой смесь наноалмазов

(НА) и неалмазных форм углерода. Каждая отдельная частица АШ представляет собой довольно сложную систему, в центре которой находится классическое алмазное ядро размером 4–6 нм; его окружает переходная углеродная оболочка толщиной 0,4–1 нм и поверхностный слой, в котором, кроме атомов углерода, находятся и другие атомы (N, O, H). Эти частицы агрегированы в трудно разрушающиеся кластеры, которые, в свою очередь, агломерированы в структуры, состоящие из 9–10 таких кластеров [1]. Наличие, в частности, гидроксильных групп на поверхности алмазного ядра уменьшает микротвердость и износостойкость частиц. В связи с этим получение частиц наноалмазов без О–Н-групп является актуальной технологической задачей, которая до настоящего времени полностью не решена.

В настоящее время наиболее широко применяемыми методами обработки АШ являются термоокислительная очистка азотной кислотой и травление в смесях кислот $\text{HNO}_3 + \text{HCl}$; $\text{HNO}_3 + \text{H}_2\text{SO}_4 + \text{SO}_3$ и др. при температурах их кипения в течение 50–100 ч [3]. Следует отметить, что при использовании вышеуказанных методов возникают значительные проблемы, самая серьезная из которых — необходимость утилизации агрессивных отходов, загрязняющих окружающую среду. Подробнее проблемы производства УДА рассмотрены в [4].

Нами предложен сравнительно быстрый и безопасный способ очистки детонационных наноалмазов от О–Н-групп путем обработки в сверхкритическом изопропаноле. Известно, что сочетание низкой вязкости и высокого коэффициента диффузии с пренебрежимо малым межфазным напряжением позволяет сверхкритическим флюидам (СКФ) сравнительно легко проникать в пористые среды [5], а растворяющая способность СКФ очень чувствительна к изменению температуры и давления, что делает процесс полностью управляемым [6]. Таким образом, вещества в сверхкритическом состоянии могут рассматриваться как хорошая альтернатива агрессивным кислотным средам.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Для работы со сверхкритическими флюидами была разработана и изготовлена установка, схема которой показана на рис. 1. Подобная установка (с некоторыми отличиями) и методика работы с ней также приведены в [7].

Установка состоит из камеры высокого давления с нагревателем и термоизоляцией 1. Камера высокого давления изготовлена из жаропрочной нержавеющей стали, внутри камеры находится поддерживающий стакан, выполненный из того же материала, а поверх нее одет нагреватель с термоизоляцией. Температуру внутри камеры контролировали и автоматически поддерживали в заданном диапазоне контроллером 4 («Termotest-04/2»), имеющим погрешность $\pm 1^\circ\text{C}$ и диапазон 0–1000 °C. Контроль давления осуществляли манометром 7 типа МТИ с диапазоном 0,16 МПа. Камера позволяет работать с температурой до 300 °C и давлением до 19,6 МПа. Установку температуры нагревателя осуществляли с помощью регулируемого автотрансформатора 6. Вентиль тонкой регулировки 10 служит для сброса избыточного давления, что позволяет более точно соблюдать рабочий режим, не прерывая эксперимента. Следует отметить, что именно наличие данного вентиля и является основным отличием разработанной установки от рассмотренной в [7].

Исследуемый образец вносили в стеклянную пробирку, которую помещали в поддерживающий стакан, предназначенный для сохранения образца в случае разрушения пробирки во время нагрева. Перед началом эксперимента пробирку и камеру заполняли изопропанолом, количество которого определяли эксперимен-

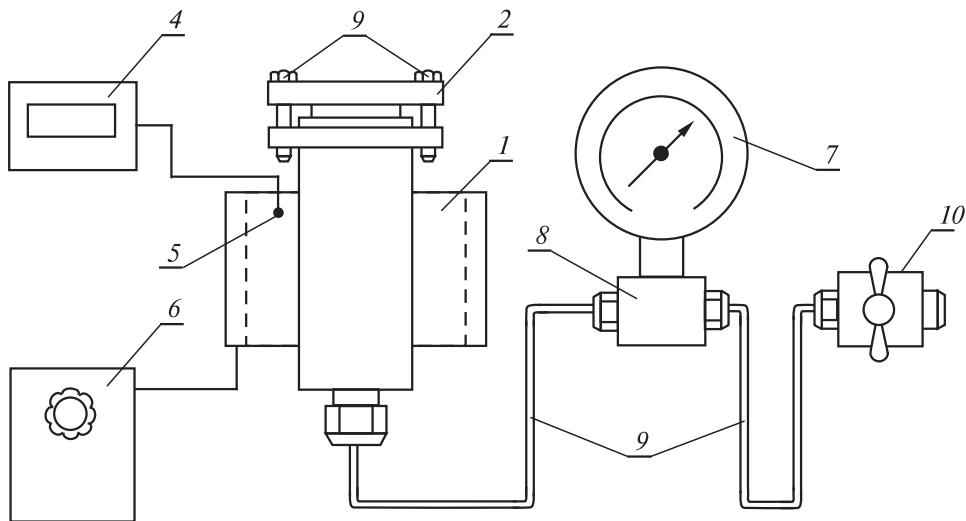


Рис. 1. Схема установки для работы с СКФ:

1 — камера высокого давления с нагревателем и термоизоляцией; 2 — крышка камеры; 3 — болты крепления крышки; 4 — контроллер температуры; 5 — термопара; 6 — регулируемый автотрансформатор; 7 — манометр; 8 — тройник; 9 — трубы высокого давления; 10 — вентиль тонкой регулировки

тально, аналогично описанному в [7], но с небольшим запасом для более точной регулировки давления. Далее камеру герметично закрывали, включали нагреватель и доводили температуру до заданного значения при постоянном контроле давления, в случае превышения которого проводили его сброс вентилем 10 (рис. 1).

Образцы АШ обрабатывали в сверхкритическом изопропаноле при 240 °С и давлении 5,6 МПа в течение 6 ч. В некоторые образцы добавляли воду (до 20 мас. %).

Образцы шихты исследовали на ИК-спектрометре VERTEX 70 (спектральный диапазон 50–10000 см⁻¹; спектральное разрешение до 0,5 см⁻¹; соотношение сигнал/шум 7000/1) и на микро-Раман спектрометре inVia (спектральный диапазон 100–10000 см⁻¹; спектральное разрешение 1 см⁻¹; соотношение сигнал/шум — не менее 40/1). Для возбуждения образцов использовали гелий-неоновый лазер с длиной волны 632,8 нм, мощностью излучения 17 мВт и стабильностью по мощности 5 %. Рентгеноструктурный анализ проводили на установке ДРОН-3 в CuK_α-излучении в диапазоне углов 16°–97° с регистрацией сигналов.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

ИК-спектры образцов, полученные до и после обработки, показаны на рис. 2. Спектры демонстрируют наличие различных полос поглощения, характерных для связей C—H, N—H, O—H и пр., из которых состоит поверхностная оболочка алмазных нанокристаллитов [8, 9]. Из рисунка следует, что после обработки СКФ наблюдается заметное уменьшение интенсивности ИК-полос поглощения кислородсодержащих связей O—H, H₂O и C—O—C, входящих в структуру углеродной оболочки алмазных нанокристаллитов. Это свидетельствует об эффективном травлении оболочки кристаллитов в процессе обработки.

Типичные спектры комбинационного рассеяния (Raman) образцов в интервале волновых чисел 1100–1800 см⁻¹ приведены на рис. 3 и 4. Спектр состоит, как

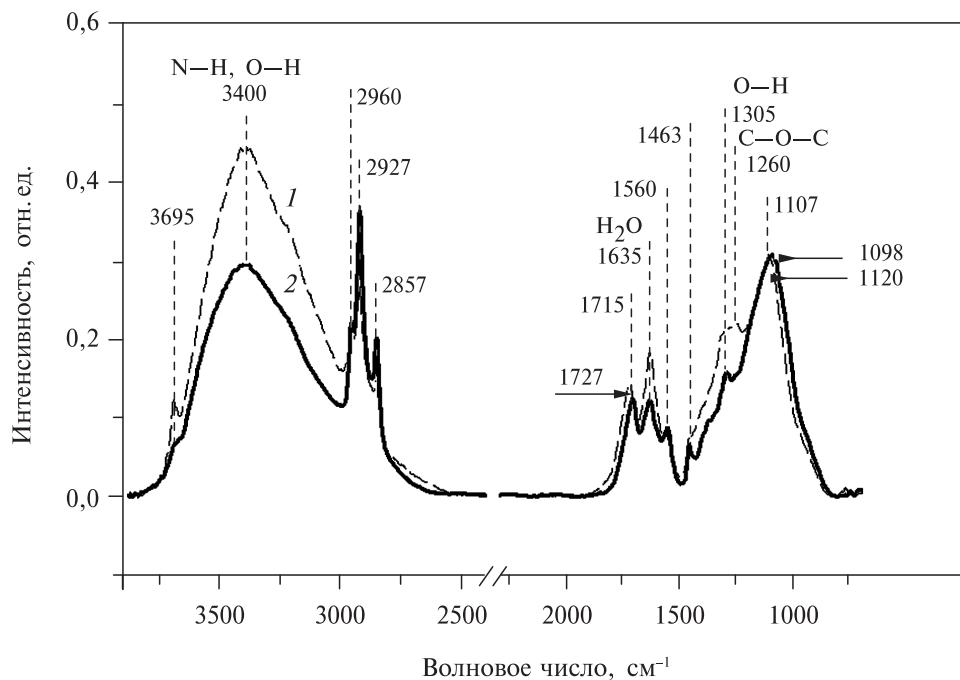


Рис. 2. ИК-спектры образца шихты до и после обработки СКФ:
1 — до обработки, 2 — после обработки

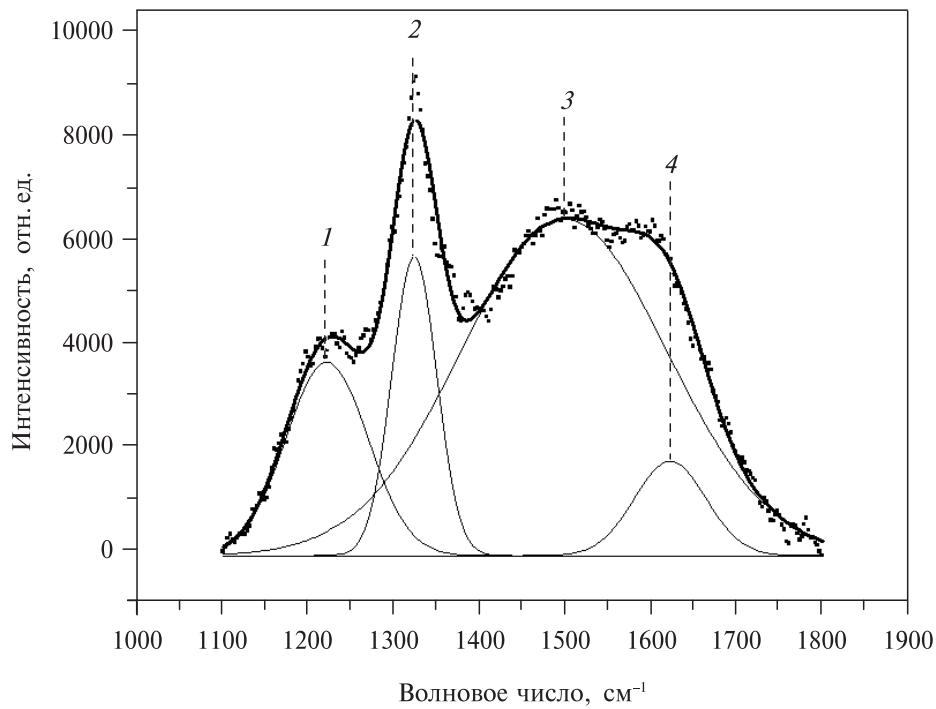


Рис. 3. Спектры комбинационного рассеяния образца шихты до обработки СКФ:
1 — TPA, 2 — diamond, 3 — sp^2 , 4 — sp^3

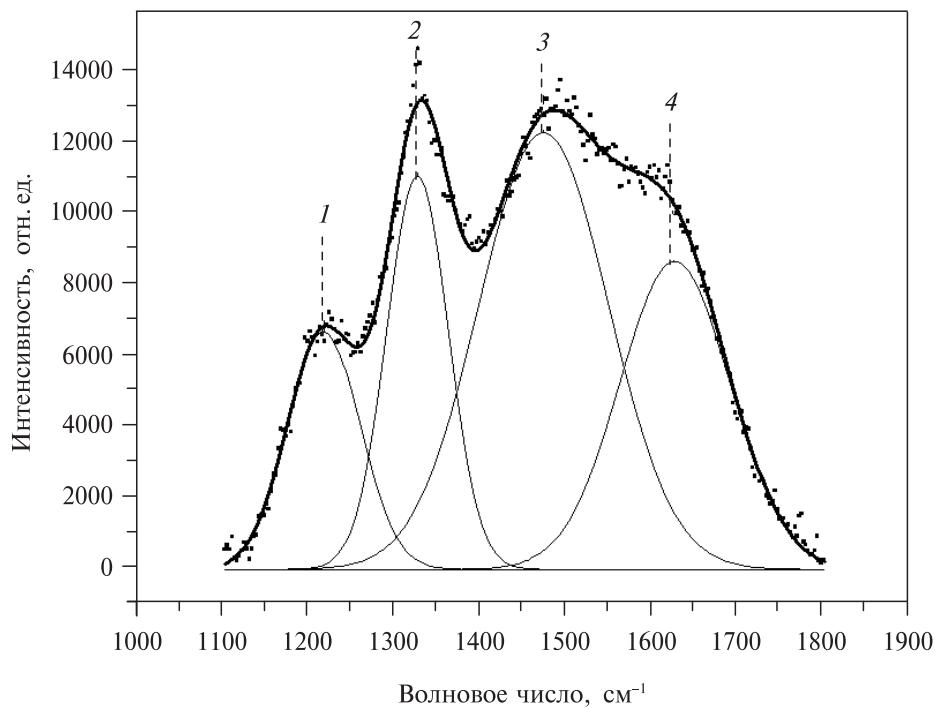


Рис. 4. Спектры комбинационного рассеяния образца шихты после обработки СКФ:
1 — ТРА, 2 — diamond, 3 — sp^2 , 4 — sp^2

минимум, из четырех компонентов с максимумами примерно на 1220 см⁻¹ (ТРА — трансполиацетиленовые цепочки), 1322 см⁻¹ (алмазная фаза), 1500 см⁻¹ и 1620 см⁻¹ (sp^2 -гибридизированный графитоподобный углерод) (см. табл. 1), которые характеризуют объем и поверхность алмазных кристаллитов.

Известно, что в монокристалле алмаза максимум наблюдается при волновом числе 1332 см⁻¹ и имеет небольшую ширину на половине высоты $\delta \approx 5-10$ см⁻¹ [10]. Меньшее наблюдаемое значение ν и большее значение δ обусловлено, на наш взгляд, малыми размерами кристаллитов и большими межслоевыми расстояниями [11]. В целом, общая форма спектра заметно отличается от формы спектра комбинационного рассеяния микрокристаллического алмаза [12].

Таблица 1

Данные Раман-спектроскопии образца шихты до (№ 0) и после (№ 6)
обработки СКФ

№ образца	TPA		Алмаз		sp^2 (1)		sp^2 (2)	
	макс.	Ш (H/2)*	макс.	Ш (H/2)	макс.	Ш (H/2)	макс.	Ш (H/2)
0	1220,8	110,2	1322,5	63,7	1497,1	277,8	1622,2	102,2
6	1215,0	94,9	1323,7	86,0	1476,5	184,7	1628,7	141,7

* Ш (H/2) — ширина на половине высоты.

Таблица 2

Данные рентгенографического исследования образца шихты до (№ 0) и после (№ 6) обработки СКФ; фазовый состав С (алмаз, графит)

№ образца	Параметр решетки алмаза, Å	OKР, нм	I_{\max} (111) алмаза, мм	I_{\max} гало графита, мм	Примечание
0	3,5742	4,95	81	53	Асимметрия (111) алмаза
6	3,5760	5,00	62	89	Слабая асимметрия (111) алмаза

Известная колебательная полоса неупорядоченных графитовых материалов 1150 см^{-1} показывает положительное смещение 1220 см^{-1} , что является характерной особенностью рамановского рассеяния трансполиациленовыми цепями (trans-poly-acetylene, TPA). Такие зигзагообразные TPA цепи, как было впервые показано Ferrari и др. [13], могут формироваться на граняхnanoалмазов, а также и на зигзагообразных краях разрывов в дефектных оболочках. Более подробно характерные полосы спектров комбинационного рассеяния УДА рассмотрены в работе [14].

Сравнивая спектры комбинационного рассеяния исходного и обработанного образцов (рис. 3, рис. 4, табл. 1), легко заметить, что после обработки наблюдается заметное увеличение полуширины алмазной линии. Как известно, этот параметр коррелирует с характерными размерами кристаллитов [15, 16]. Поэтому такое изменение связывается с уменьшением размеров нанокристаллитов алмаза за счет стравливания поверхностного дефектного слоя при обработке в СКФ.

Данные рентгенографического исследования образцов приведены в табл. 2. Порошок под номером 0 не подвергали обработке, порошок № 6 обрабатывали 6 ч соответственно. Из таблицы видно, что обработка несколько повлияла на структурные параметры как алмазной, так и графитоподобной фаз. Параметр решетки алмаза практически не изменился, а максимальные интенсивности пика (111) алмаза и гало (002) графита демонстрируют разнонаправленное поведение — первые уменьшаются, вторые — увеличиваются. На величину области когерентного рассеяния алмаза обработка практически не повлияла (в пределах приборной погрешности).

ВЫВОДЫ

Таким образом, в результате обработки алмазной шихты сверхкритическим изопропанолом обнаружено уменьшение размеров алмазных нанокристаллитов, что является следствием стравливания во время обработки поверхностного дефектного слоя углеродной оболочки. Показано, что сверхкритический изопропанол избирательно стравливает, главным образом, кислородсодержащие O—H-группы в оболочках нанокристаллитов АШ. Исходя из вышесказанного, можно говорить об эффективности применения предложенной методики для очистки алмазной шихты. Очевидно, описанный метод имеет явные преимущества по сравнению с традиционными способами с использованием агрессивных горячих кислотных сред в течение длительного времени [1, 3].

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Долматов В.Ю. // Успехи химии. 2007. Т. 76. № 4. С. 375.
2. Новиков М.В., Богатырева Г.П., Волошин М.Н. // Физика твердого тела. 2004. Т. 46. № 4. С. 585.

3. Сущев В.Г., Долматов В.Ю., Марчуков В.А., Веретенникова М.В. // Сверхтвёрдые материалы. 2008. № 5. С. 16.
 4. Даниленко В.В. // Сверхтвёрдые материалы. 2010. № 5. С. 15.
 5. Залепугин Д.Ю., Тилькунова Н.А., Чернышова И.В., Поляков В.С. // Сверхкритические флюиды: Теория и Практика. 2006. Т. 1. № 1. С. 27.
 6. Бекетова А.Б., Касенова Ж.М. // Вестник ЕНУ им. Л.Н. Гумилева. 2012. №4. С. 249.
 7. Gubin S.P., Buslaeva E.Yu. // Russian Journal of Physical Chemistry B. 2009. Vol. 3. Is. 8. P. 1172.
 8. Uglov V.V., Shimanski V.I., Rusalsky D.P., Samtsov M.P. // J. of Applied Spectroscopy. 2008. Vol. 75. Issue 4. P. 546.
 9. Baidakova M.V., Kukushkina Yu.A., Sitnikova A.A., Yagovkina M.A. et al. // Physics of the SolidState. 2013. Vol. 55. № 8. P. 1747.
 10. Bergman L., Nemanich R.J. // Ann. Rev. Mater. Sci. 1996. No 26. P. 551.
 11. Алексеевский А.Е., Байдакова М.В., Вуль А.Я., Даэвидов В.Ю., Певцова Ю.А. //Физика твердого тела. 1997. № 39. С. 1125.
 12. Nistor L.C., Van Landuyt J., Ralchenko V.G., Obraztsova E.D., Smolin A.A. // Diamond Related Mater. 1997. No 6. P. 159.
 13. Ferrari A.C., Robertson J. // Physical Review B. 2001. Vol. 63. No 12. P. 121405.
 14. Ferrari A.C. // Solid State Commun. 2007. Vol. 143. P. 47.
 15. Байтингер Е.М., Беленков Е.А., Бражезинская М.М., Грешняков В.А. // Физика твердого тела. 2012. Т. 54. Вып. 8. С. 1606.
 16. Yoshikawa M., Mori Y., Obata H., Maegawa M., Katagiri G., Ishida H. // Appl. Phys. Lett. 1995. Vol. 67. No 5. P. 694.
-

PROCESSING OF DIAMOND BLEND BY SUPERCRITICAL ISOPROPANOL

A.I. Izotov, G.V. Kilman, R.V. Shalayev

Donetsk Institute for Physics and Engineering named after A.A. Galkin, Donetsk, Ukraine

In this paper, a safe method for processing of the diamond blend using supercritical isopropanol is proposed, and the efficiency of the method is shown.

With the help of a specially designed unit, several samples of diamond blend powder were processed. Raman spectra, as well as infrared spectra of the samples were obtained before and after processing, a comparative analysis of the spectra was made. In addition, an X-ray study of the samples was carried out. It is shown that after treatment of supercritical fluid, a noticeable decrease in the IR absorption intensity of the bands of oxygen-containing bonds is observed, which indicates an effective etching of the diamond crystallite shell during processing. Also a noticeable increase in the half-width of the diamond line is observed in the Raman spectra of samples subjected to processing. We explain this by the reduction in the dimensions of diamond nanocrystallites due to etching of the surface defect layer. Thus, we can talk about the prospects of using the proposed method for cleaning of diamond blend, which is widely used in many industries now (in particular, in biology, chemistry, medicine). It should also be noted that this method has significant advantages over traditional cleaning methods, which usually involve the use of aggressive hot acid media for long periods of time.

Key words: supercritical fluid, diamond blend, ultradisperse diamond.