

СТРУКТУРНЫЕ ОСОБЕННОСТИ АЛМАЗНЫХ ПОРОШКОВ ПОСЛЕ ПОВЕРХНОСТНОГО МОДИФИЦИРОВАНИЯ АКТИВАТОРАМИ СПЕКАНИЯ

П.А. Витязь, В.Т. Сеньют, В.И. Жорник,
А.М. Парницкий, Т.В. Гамзелева

УДК 621.793.14

РЕФЕРАТ

КОМПОЗИЦИОННЫЕ ПОРОШКИ АЛМАЗА, МОДИФИЦИРОВАНИЕ, НАНОАЛМАЗЫ, ИМПАКТНЫЕ АЛМАЗЫ, АКТИВАТОРЫ СПЕКАНИЯ, ТЕРМОБАРИЧЕСКАЯ ОБРАБОТКА

В статье представлены результаты исследований структуры поверхности порошков алмаза различного происхождения (порошков ультрадисперсного алмаза, микропорошков алмаза статического синтеза, а также порошков импактных алмазов Попигайского кратера) после их предварительного модифицирования активаторами спекания (кремнием, титаном, вольфрамом). В результате проведенной термообработки в защитной атмосфере получены композиционные алмазные порошки – алмаз–титан (кремний, вольфрам). Изучена морфология поверхности модифицированных алмазных порошков. Результаты исследований могут быть использованы в дальнейшем при разработке технологии получения композиционных и поликристаллических алмазных материалов.

ABSTRACT

COMPOSITE POWDERS OF DIAMOND, MODIFIED, NANODIAMOND, IMPACT DIAMONDS, ACTIVATORS FOR SINTERING, THERMOBARIC TREATMENT.

The article presents the results of studies of the surface structure of diamond powders of different origin (ultrafine powders of diamond, micron powders of diamond of static synthesis, and powders of impact diamonds of Popigai crater) after prior modification by the sintering activators (silicon, titanium, tungsten). As a result of the thermal treatment in a protective atmosphere composite powders such as diamond-titanium (silicon, tungsten) are produced. The surface morphology of modified diamond powders is studied. The research results can be used for the further technology development of the composite and polycrystalline diamond materials.

Традиционными методами получения поликристаллических сверхтвердых материалов (ПСТМ) на основе алмаза является спекание в условиях высоких давлений и температур алмазных микропорошков как без использования активирующих добавок, так и в присутствии каталитически активных и тугоплавких металлов [1]. Данные методы получения алмазных поликристаллов реализуются, как правило, при давлениях 7 – 12 ГПа, что существенно удорожает производство этих материалов.

Поиск новых научных подходов и технологических решений, позволяющих добиться

снижения давления спекания и, следовательно, себестоимости алмазных ПСТМ и улучшения их эксплуатационных характеристик, является сегодня одной из актуальных задач в области синтеза новых алмазных материалов. Исключение металлических примесей, катализирующих обратное превращение алмаз, – графит, а также использование в качестве связующих компонентов микро- и нанопорошков тугоплавких соединений на основе карбидов, нитридов, боридов и др. позволяет активировать процесс спекания и существенно улучшить физико-механические характеристики синтезируемых алмазных

композиционных и поликристаллических материалов [2].

ПОСТАНОВКА ЗАДАЧИ

Для прочного связывания зерен алмаза необходимо, чтобы связка имела хорошую адгезию с поверхностью алмаза. Как показано в [3], смачивание алмаза наблюдается в том случае, если расплавленный металл интенсивно реагирует с углеродом и образует карбиды. Таким образом, в качестве связки при спекании алмазных поликристаллов могут быть использованы карбидообразующие элементы в чистом состоянии или в составе сплава, в котором присутствует некарбидообразующий элемент.

Кремний традиционно используется как активизирующая спекание алмаза добавка: он обладает хорошей жидкотекучестью, в расплавленном состоянии интенсивно реагирует с углеродом с образованием тугоплавкого карбида, обладающего низким коэффициентом термического расширения и высокой твердостью [4]. Введение добавок кремния в шихту на основе порошков алмаза приводит к формированию карбида кремния в системе углерод–кремний при термобарической обработке, что будет способствовать спекаемости зерен сверхтвердых материалов при более низких давлениях. Карбидообразующие элементы титан и вольфрам традиционно используют при получении алмазосодержащих композитов и поликристаллов для повышения удержания алмазов в матрице и улучшения спекаемости материала.

Для повышения равномерности распределения добавок активаторов спекания в реакционной шихте и более полного их взаимодействия с алмазами в процессе термобарической обработки добавки целесообразно наносить непосредственно на алмаз с формированием сплошного или островкового покрытия на алмазных частицах (зернах). В случае формирования ультра- или наноразмерного покрытия на частицах алмаза следует ожидать уменьшения технологических параметров спекания алмазных материалов и повышения их физико-механических свойств. Это особенно актуально при получении микро- и наноструктурных алмазных СТМ.

Поэтому перед спеканием алмазных порош-

ков необходимо проводить их подготовку, связанную в общем случае с целенаправленным изменением поверхностных свойств (модифицирование поверхности порошков).

Под модифицированием поверхности алмазных порошков следует понимать изменение химического и фазового состава поверхности алмазных частиц, происходящие при физико-химических воздействиях на порошок. В результате модифицирования поверхности частицам алмаза могут быть приданы свойства, отсутствующие у них первоначально. С помощью модифицирования достигается новый функциональный и фазовый состав поверхности, снижается количество примесей, адсорбированных и хемосорбированных кислородсодержащих групп, унифицируется состав поверхности, изменяется характер поверхности, летучие поверхностные примеси заменяются на нелетучие. Для изменения химического состава поверхности алмазных порошков могут быть использованы следующие известные методы: химическое смешивание, разложение смеси солей, химическое осаждение из растворов, электрохимическое осаждение, химико-термическая обработка, отжиг в восстановительной атмосфере (газофазное модифицирование). Для модифицирования поверхности алмазных частиц могут быть использованы и методы нанесения тонких пленок, широко применяемые в микроэлектронике: магнетронное распыление, ионно-плазменное и химическое осаждение, плазмохимическое осаждение, термическое испарение в вакууме [4].

В наших исследованиях проводили модифицирование алмазных порошков различной дисперсности и происхождения путем их высокотемпературного отжига в защитной атмосфере с осаждением активирующих добавок из газовой фазы в ходе газотранспортных реакций.

Цель работы – изучение морфологии и структурного состояния поверхности нано-, микро- и шлифпорошков алмазов различного происхождения после модифицирования их поверхности методом химико-термического осаждения.

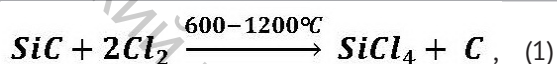
МЕТОДИКИ ПРОВЕДЕНИЯ ЭКСПЕРИМЕНТОВ И ИССЛЕДОВАНИЙ

Модифицирующий отжиг алмазных порошков различных типов осуществляли в герметичном

контейнере под плавким затвором в восстановительной атмосфере диссаммиака, содержащей хлориды соответствующих соединений в температурном интервале 800 – 950 °С при изотермической выдержке в течение 1 – 4 ч.

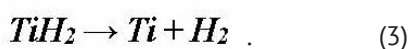
В случае модифицирования порошков кремнием в контейнер помещали насыщающий источник – высокодисперсный карбид кремния.

В результате реакции хлорирования обеспечивается частичное или полное удаление кремния из состава карбида по реакции [5, 6]:



Далее, в результате разложения нестабильных хлоридов кремния SiCl_n происходит выделение кремния и его адсорбция на поверхности зерен алмаза.

Модифицирование порошков алмаза титаном проводили в защитной хлорсодержащей атмосфере в герметичном контейнере в присутствии дигирида титана. Температура проведения модифицирования составила 900 °С при длительности 2 ч. В результате нагрева при температурах выше 300 °С происходит разложение дигирида титана с образованием свободного титана по реакции



Затем при температурах выше 600 °С происходит образование метастабильных хлоридов титана, в частности образуется тетрахлорид титана:



В результате разложения TiCl_4 высвобождается титан, который частично адсорбируется поверхностью алмазного порошка.

Аналогично осуществляли процесс модифицирования порошков алмаза вольфрамом. Температура модифицирующего отжига при этом

составила 900 °С, время модифицирования – от 2 до 4 ч. В качестве источника вольфрама использовали микропорошок вольфрама.

МЕТОДИКИ ИССЛЕДОВАНИЙ

Исследование микроструктуры алмазных порошков проводили на аттестованном сканирующем электронном микроскопе высокого разрешения «Mira» фирмы «Tescan» (Чехия) с микрорентгеноспектральным анализатором «INCA Energy 350» фирмы «Oxford Instruments Analytical» (Великобритания). Микроскоп оснащен детекторами вторичных электронов (SE) и обратно отраженных электронов (BSE), которые позволяют проводить исследование образцов в двух режимах. При съемке образцов в режиме вторичных электронов (SE) контраст на изображении создается за счет отражения электронного пучка от поверхности образца. В случае исследования при помощи детектора обратно отраженных электронов (BSE) контраст на картинке создается за счет разности «усредненных» атомных номеров.

Внешний вид порошков исследовали на оптическом микроскопе «Микро-200» (производства ПО «Планар», г. Минск) при увеличениях в диапазоне $\times 50-1000$.

Определение удельной поверхности проводили методом BET на анализаторе площади поверхности и размера пор SA 3100 фирмы «BECKMAN COULTER» (США).

Анализ гранулометрического состава проводили на автоматическом анализаторе изображения «Mini-Magiscan» фирмы «Joyce Loebel» (Англия) по программе «Автоскан».

Просвечивающая электронная микроскопия проводилась с помощью электронного микроскопа ЭМ-125 с ускоряющим напряжением в диапазоне 20 – 150 кВ.

ХАРАКТЕРИСТИКА ИСХОДНЫХ АЛМАЗНЫХ ПОРОШКОВ

В качестве исходных материалов использовали порошок наноалмазов детонационного синтеза (ультрадисперсный алмаз, УДА) производства НП ЗАО «Синта» (г. Минск) с размером частиц 4–10 нм, микропорошок алмазов статического синтеза АСМ 14/10 производства ЗАИ ПО «Кристалл» (г. Гомель) с размером алмазов в

диапазоне 10–14 мкм и порошок импактных алмазов Попигайского кратера (Россия) с размерами зерен 150–400 мкм.

Проведенные измерения удельной поверхности исходных порошков дали следующие результаты:

- удельная поверхность ($S_{уд}$) порошка УДА – 350 м²/г;
- $S_{уд}$ микропорошка АСМ 14/10 – 0,42 м²/г;
- $S_{уд}$ импактных алмазов – 0,7 м²/г.

Из полученных результатов видно, что удельная поверхность импактных алмазов практически в 2 раза выше, чем у более дисперсных микропорошков АСМ, что может свидетельствовать о развитости поверхности и высокой адсорбционной способности, определяющей эффективность процесса модифицирования данной разновидности алмазов.

На рисунке 1 представлены электронно-микроскопические изображения исходных алмазных порошков.

Наноалмазы. Частица наноалмаза как кластерное образование состоит из относительно и упорядоченного кристаллического ядра и разрыхленной, химически лабильной периферии. Алмазное ядро – носитель основных, так называемых, алмазных свойств УДА, а именно термической и химической стабильности, высокой теплопроводности и механической твердости, низкой электропроводности. Периферические структуры кластера ответственны за такие характеристики, как знак и величина поверхностного заряда частиц УДА, абсорбция, адсорбция и хемосорбция, химический состав поверхностных функциональных групп, коллоидная стабильность частиц УДА в жидких и других средах. В кластерах УДА и ядро, и стабилизирующая оболочка состоят, в основном, из атомов углерода. Граница кластера стабилизирована продуктами взаимодействия периферических атомов углерода с веществом окружающей среды. Периферические структуры играют решающую роль в процессах агрегации алмазных кластеров и их взаимодействия с матричными веществами композиционных материалов и покрытий [7].

Из сухого порошка УДА с помощью ультразвуковой обработки в воде удается получить устойчивую суспензию с размером образовавшихся агрегатов, равным 0,05–0,50 мкм [8–11].

Вероятно, такие агрегаты имеют максимальную степень связанности. Таким образом, УДА является кластерным материалом с определенной иерархией уровней агрегации. Расчеты показывают, что отдельная алмазная частица размером ~ 4 нм состоит из $12 \cdot 10^3$ атомов углерода, из них примерно $3 \cdot 10^3$ являются поверхностными [12].

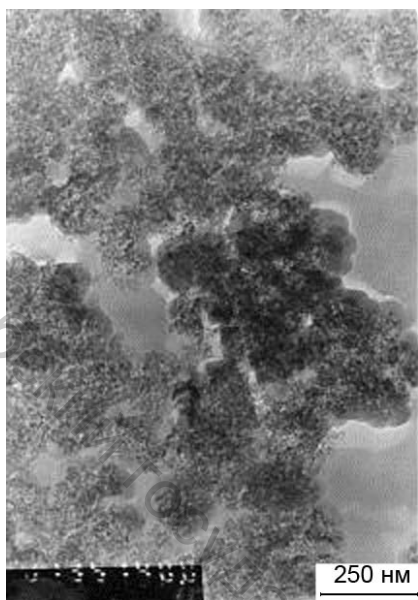
Алмазные микропорошки. Микропорошок алмаза представляет собой зерна синтетических алмазов с включениями металлов, катализаторов синтеза, не содержащие примесей других углеродных фаз.

Зернистость порошка определяется размерами зерен основной фракции и обозначается дробью, числитель соответствует наибольшему, и знаменатель – наименьшему размеру зерен основной фракции. Зерновой состав характеризуют совокупностью основной, крупной и мелкой фракций. В микропорошках допускается не более 2 % пластинчатых и удлинённых зерен, размер которых превышает наибольший размер зерна основной фракции не более, чем в 1,5 раза, при этом общая доля крупных зерен не должна превышать 5 % [2].

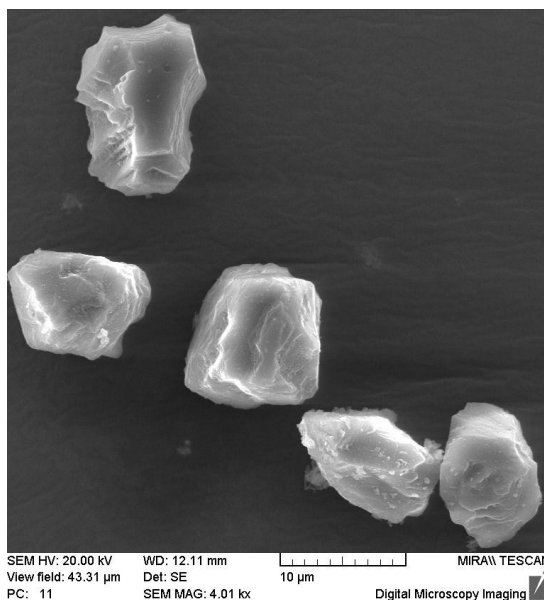
Импактные алмазы. Выполненные ранее электронно-микроскопические исследования особенностей поверхности импактных алмазов позволили выявить ряд характерных деталей, указывающих на специфику их роста. В частности, на поверхности отчетливо проявляется их поликристаллическое строение, заключающееся в сочетании большого количества кристаллитов микронных размеров удлиненной или эллипсоидной формы [15].

В то же время сделан вывод о том, что характер их поверхности заметно меняется на разных участках одного и того же зерна. Это является вполне закономерным следствием поликристаллического и полифазного состава импактных алмазов, которые состоят из разноориентированных кристаллитов и содержат в большом количестве гексагональную полиморфную модификацию углерода – лонсдейлит [16].

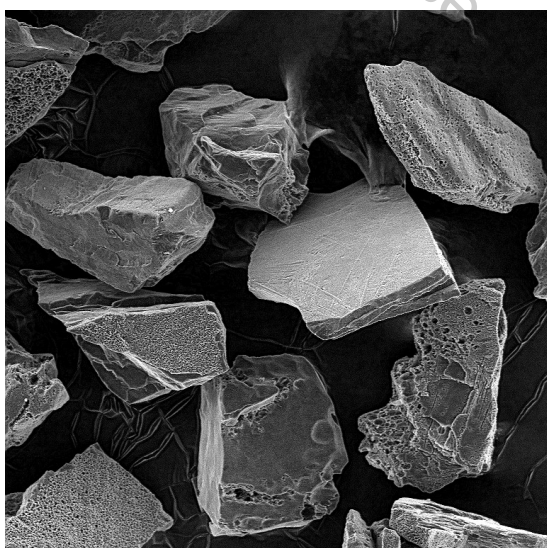
Наличие большого количества микропор на поверхности импактных алмазов в сочетании с микротрещиноватостью отражает высокую степень ее дефектности. Обычно микропоры имеют округлую и овальную формы, иногда геометрически правильную (шестиугольную,



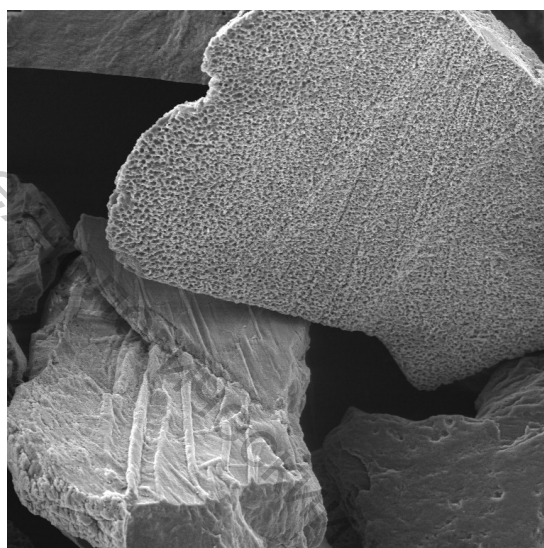
а



б



в



г

Рисунок 1 – Морфология исходных алмазных порошков: УДА (а); АСМ 14/10 (б); импактный алмаз (в – г)

четырёхугольную и др.). Размеры микропор обычно составляют единицы микрон. Сближенные микропоры могут сливаться друг с другом с образованием гантелеобразных и других форм. Микропоры нередко перекрывают друг друга, что свидетельствует о одновременности их

появления. В целом пористый микрорельеф поверхности импактных алмазов напоминает лунный ландшафт [17].

РЕЗУЛЬТАТЫ СТРУКТУРНЫХ ИССЛЕДОВАНИЙ

Порошок УДА после модифицирования. УДА-кремний

Ранее с помощью процесса химико-термической обработки проводили модифицирование порошков нанодиазмов кремнием. Был исследован процесс силицирования порошков нанодиазмов, содержащих неалмазные формы углерода в количестве от 10 до 50 мас. %. В результате силицирования шихты были получены прочные агрегаты частиц с размером до нескольких микрометров, которые не разрушаются при обработке ультразвуком и обладают абразивной способностью. Такие порошки характеризуются наличием в них карбида кремния (α -SiC), образующегося в процессе взаимодействия кремния и неалмазного углерода при высоких температурах и служащего в качестве связующего для отдельных агрегатов нанодиазмов, соединяя их в более крупные частицы [4]. В настоящем исследовании использовали алмазный нанопорошок, содержащий менее 1 мас. % неалмазного углерода. В этом случае не было отмечено образования карбида кремния, сам порошок представляет собой слабосвязанные агрегаты, разрушающиеся при ультразвуковой обработке. Кремний осаждается на поверхность порошка в виде волокон длиной от нескольких десятков до нескольких сотен нм (рисунок 2).

УДА-вольфрам

Вольфрам на поверхности порошка УДА находится в виде локальных скоплений наночастиц, соизмеримых с кристаллитами нанодиазмов, неравномерно распределенных по поверхности агрегатов УДА, размер которых составляет от 0,1 до 2 мкм (рисунок 3). Также наряду с нанокристаллитами в шихте присутствуют более крупные частицы вольфрама с огранкой, достигающие размеров 0,5 – 0,7 мкм, что существенно меньше, чем у исходного порошка вольфрама.

Порошок АСМ 14/10 после модифицирования

АСМ – кремний

На рисунке 4 показан внешний вид алмазного порошка АСМ 14/10 после процесса модифицирования кремнием (силицирования).

Проведенный анализ морфологии модифицированных алмазных порошков показал, что кремний адсорбируется на поверхности алмазных зерен в виде частиц каплевидной формы размерами 100 – 200 нм, которые в процессе

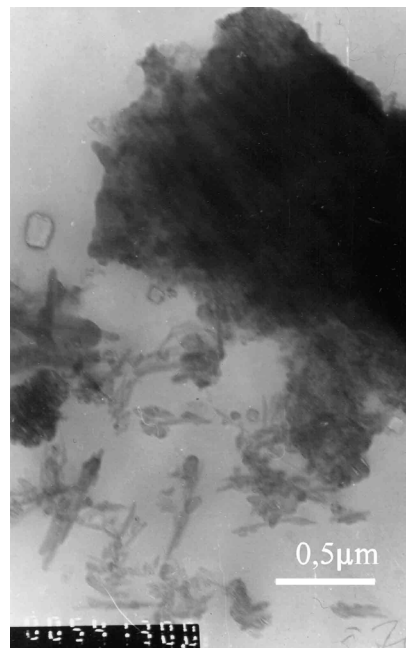


Рисунок 2 – Электронно-микроскопическое изображение частиц нанодиазмов после силицирования

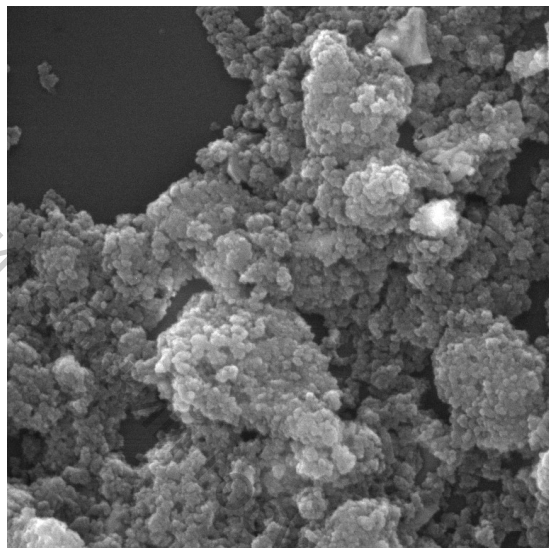
роста объединяются в сплошную пленку, частично либо полностью покрывающую алмаз (рисунок 4 а, б). Кроме того, кремний в шихте образует отдельные дендритные агломераты размерами до 5 мкм, которые состоят из частиц размером 200 – 800 нм, обладающих огранкой (рисунок 4 а).

АСМ – титан/вольфрам

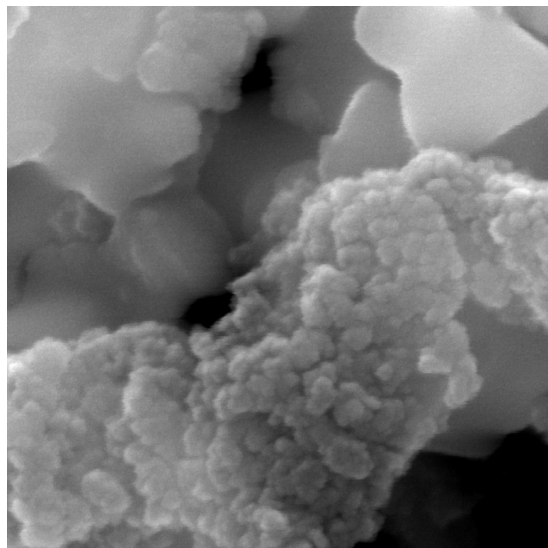
Титан и вольфрам на поверхность алмаза АСМ осаждаются в виде частиц округлой и продолговатой формы со скругленными гранями; их размер в основном находится в пределах 100 – 600 нм (рисунок 5 а, б). На некоторой части алмазных зерен покрытие сформировано в виде «шубы», практически полностью покрывающей поверхность алмаза.

Импактный алмаз – титан

Исследование морфологии модифицированных титаном импактных алмазных порошков показало, что отдельные включения на основе титана представляют собой частицы округлой формы размерами 70 – 100 нм (рисунок 6 а). На основе первичных частиц титана формируются дендритные агломераты в диапазоне 5 – 10

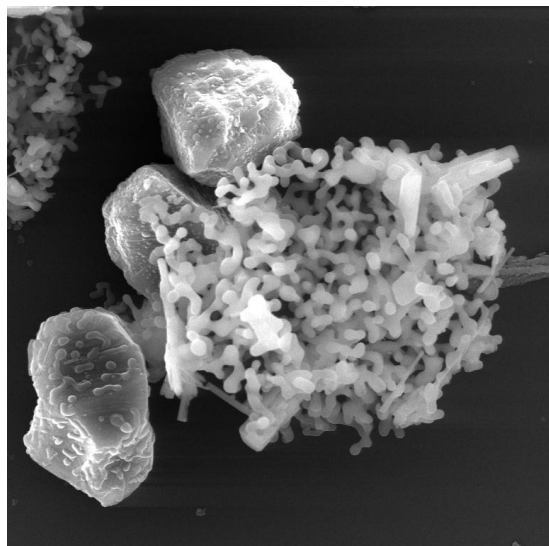


а

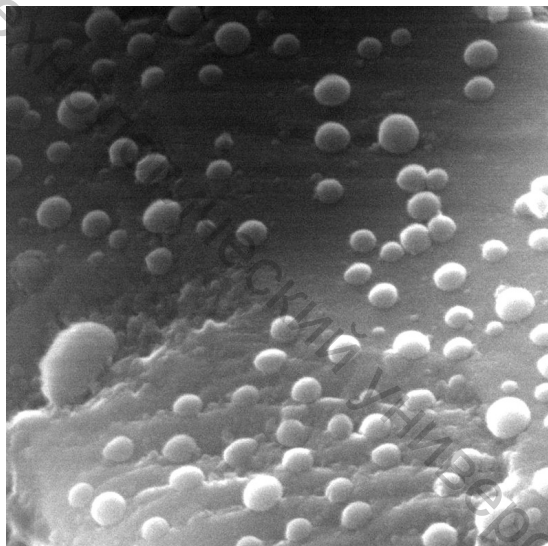


б

Рисунок 3 – Морфология УДА-порошка после модифицирования W: а) $\times 25\ 000$; б) $\times 100\ 000$

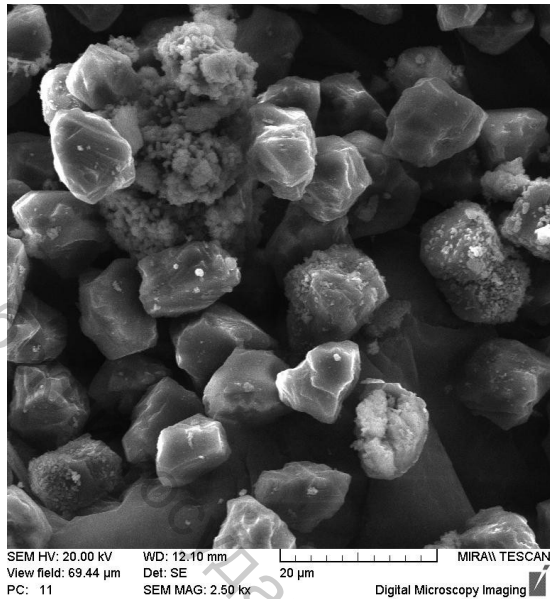


а

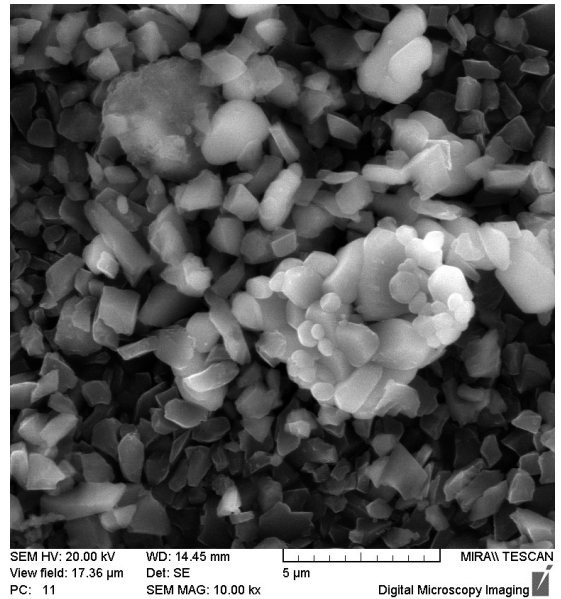


б

Рисунок 4 – Морфология образца алмаз ACM 14/10 + Si: а – частицы алмаза с кремниевым покрытием; между зернами алмаза видны дендритные агломераты кремния; б – частицы Si каплевидной формы на поверхности алмаза

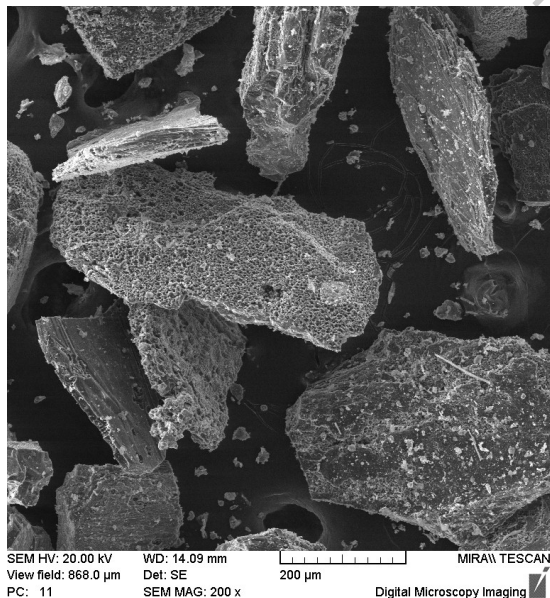


а

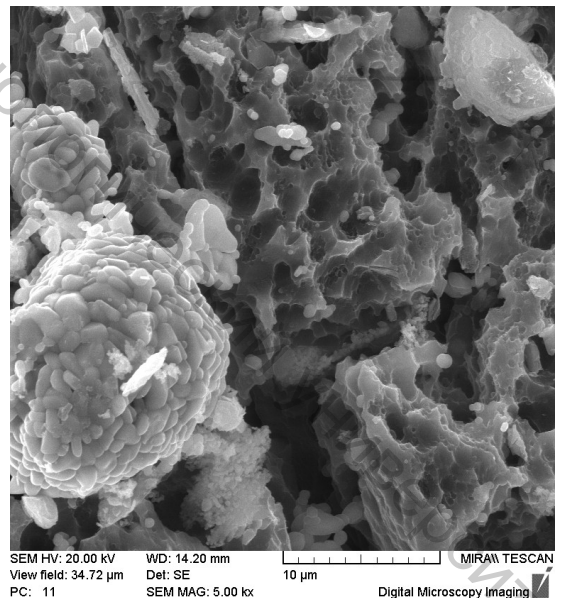


б

Рисунок 5 – Морфология порошка алмаза АСМ 14/10 после модифицирования Ti (а); АСМ 14/10 после модифицирования W (б)



а



б

Рисунок 6 – Импактный алмаз Попигайского кратера после модифицирования титаном: а – общий вид зерен; б – отдельный участок алмазного зерна с агломератами Ti

мкм, частично покрывающие отдельные участки алмазных зерен. Также наблюдается наличие более мелких (1–2 мкм) агломератов на основе титана в микропорах на поверхности алмаза (рисунок 6 б).

Импактный алмаз – кремний

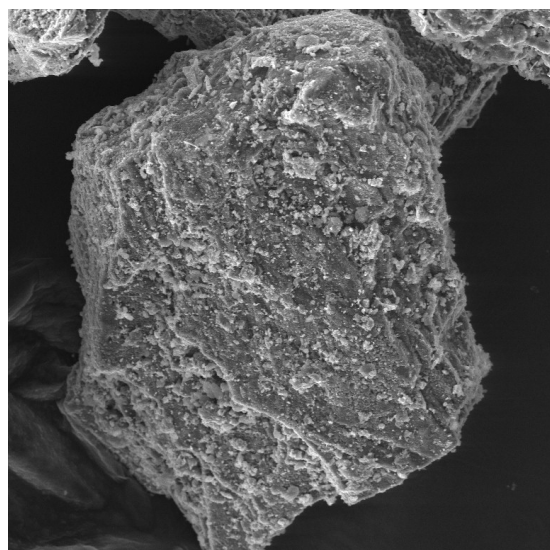
Изучение модифицированных кремнием импактных алмазов позволило установить, что кремниевое покрытие на поверхности алмазных зерен представляет собой хлопьевидные образования, состоящие из отдельных частиц размером 1–5 мкм со скругленными гранями (рисунок 7 а, б), достаточно равномерно покрывающие зерна алмаза. Степень покрытия зерен при этом ниже, чем в случаях использования более дисперсных порошков УДА или АСМ.

Из полученных данных по исследованию морфологии поверхности импактных алмазов после модифицирования их карбидообразующими элементами (титан, кремний) можно сделать вывод, что в этом случае необходимо увеличение содержания кремния и титана в исходной реакционной шихте или увеличения температуры (времени) модифицирования для более полного покрытия поверхности алмазных зерен.

Таким образом, в результате проведенной работы методом химико-термического осаждения получены модифицированные активаторами спекания композиционные алмазные нано-, микро- и крупнозернистые порошки, отличающиеся по способу их синтеза. Модифицированные порошки алмазов в дальнейшем могут быть использованы для спекания на их основе алмазных композитов и поликристаллов инструментального назначения.

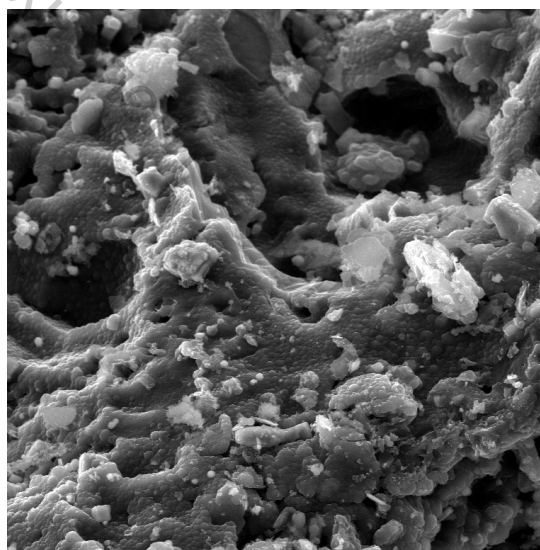
ЗАКЛЮЧЕНИЕ

1. Установлено, что значения $S_{yд}$ у изученных порошков выше для разновидностей алмазов, синтезированных в неравновесных условиях детонации (УДА) или ударного воздействия (импактные алмазы). В последнем случае $S_{yд}$ в 2 раза выше, чем у более дисперсных микропорошков АСМ и существенно (более чем на порядок) [2] превышает $S_{yд}$ синтетических алмазов статического синтеза той же зернистости. Развитость поверхности и связанная с ней высокая адсорбционная способность наряду с особенностями структуры данных классов порошков алмаза позволяют рассматривать их в качестве



SEM HV: 20.00 kV WD: 13.55 mm MIRA\ TESCAN
View field: 347.2 μm Det: SE
PC: 11 SEM MAG: 500 x Digital Microscopy Imaging

а



SEM HV: 20.00 kV WD: 13.38 mm MIRA\ TESCAN
View field: 57.87 μm Det: SE
PC: 11 SEM MAG: 3.00 kx Digital Microscopy Imaging

б

Рисунок 7 – Импактный алмаз Попигайского кратера после модифицирования Si: а – общий вид (а); б – отдельный участок алмазного зерна с агломератами на основе Si

перспективного сырья для получения широкой гаммы алмазных материалов.

2. Порошок УДА после модифицирования кремнием представляет собой слабосвязанные агрегаты частиц, разрушающиеся при ультразвуковой обработке. Кремний на поверхности порошка присутствует в виде волокон длиной от нескольких десятков до нескольких сотен нм.

Вольфрам на поверхности порошка УДА находится в виде агрегированных наночастиц, соизмеримых с кристаллитами наноалмазов. Наряду с нанокристаллитами вольфрама в шихте присутствуют также более крупные частицы вольфрама, достигающие размера 0,5 – 0,7 мкм.

3. В результате модифицирования кремнием на поверхности алмазных зерен микропорошка АСМ происходит образование покрытия островкового типа, состоящего из частиц кремния каплевидной формы размером 100 – 200 нм. Титан и вольфрам осаждаются в виде частиц округлой

и продолговатой формы со скругленными гранями; их размер в основном находится в пределах 100 – 600 нм. Покрытие на основе титана и вольфрама на большей части зерен АСМ сформировано в виде «шубы», полностью покрывающей поверхность алмаза.

4. Отдельные включения на основе титана на порошке импактного алмаза состоят из частиц округлой формы размером 70 – 100 нм. Первичные кристаллиты титана формируют дендритные агломераты в диапазоне 5 – 10 мкм, частично покрывающие отдельные участки алмазных зерен. Более мелкие агломераты на основе титана размером 1–2 мкм наблюдаются также в микропорах на поверхности алмаза. Кремний в виде хлопьевидных образований на основе частиц размером 1–5 мкм достаточно равномерно покрывает зерна импактного алмаза, но степень покрытия при этом ниже, чем в случае использования более дисперсных порошков УДА или АСМ.

СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННЫХ ИСТОЧНИКОВ

1. Шульженко, А.А., Клименко, С. А. (1999), Поликристаллические сверхтвердые материалы в режущем инструменте, *Инструментальный свет*, 1999, № 4, Ч. 1, С. 14–16.
2. Витязь, П.А., Грицук В.Д., Сенюць, В.Т., (2005), *Синтез и применение сверхтвердых материалов*, Минск, Белорусская наука, 359 с.
3. Ковалевский, В.Н., Гордеев, С.К., Корчагина С.Б., Фомихина И.В., Жук А.Е. (2005), Структурообразование карбидокремниевой матрицы в композиции алмаз – карбид кремния, *Огнеупоры и техническая керамика*, 2005, № 5, С. 8–14.
4. Витязь, П.А. (2013), *Наноалмазы детонационного синтеза: получение и применение*, Минск, Беларус. наука, 381 с.
5. Аварбэ, Р.Г., Гордеев, С.К., Гречинская, А.В.,

REFERENCES

1. Shulzhenko, A.A., Klimenko, S.A. (1999), Polycrystalline supersolid materials in cutting instrument [Polikristallicheskie sverhtverdye materialy v rezhushhem instrumente], *Instrumental'nyj svet – Tool light*, 1999, № 4, P. 1, pp. 14–16.
2. Vitiaz, P.A., Gricuk, V.D., Senjut', V.T. (2005), *Sintez i primenenie sverhtverdykh materialov* [Synthesis and use of supersolid materials], Minsk, Belarusian science, 359 p.
3. Kovalevskij, V.N., Gordeev, S.K., Korchagina, S.B., Fomihina, I.V., Zhuk, A.E. (2005), Structurization of karbidokremniyevy matrix in composition diamond – silicon carbide [Strukturoobrazovanie karbidokremniyevoy matricy v kompozicii almaz – karbid kremnija], *Ogneupory i tehnicheskaja keramika* – *Ogneupora and technical ceramics*, 2005, № 5, pp. 8–14.
4. Vitiaz, P.A. (2013), *Nanoalmazy detonacionnogo*

- Кравчик А.Е., Кукушкина, Ю.А., Соколов, В.В., (2002), Нанопористые углеродные материалы: получение и свойства, Углерод: фундаментальные проблемы науки, материаловедение, технология, *Сборник тезисов-докладов 1-й Международной конференции*, Москва, 2002, С. 37.
6. Кравчик, А. Е. (2003), Исследование структуры и свойств нанопористых углеродных материалов, полученных методом термохимической обработки карбидов, *Серия Критические технологии. Мембраны*, 2003, № 3 (19), С. 3–13.
7. Долматов, В.Ю. (2011), *Детонационные наноалмазы. Получение, свойства, применение*, Санкт-Петербург, Профессионал, 2011, 536 с.
8. Даниленко, В.В. (2003), *Синтез и спекание алмазов взрывом*, Москва, Энергоатомиздат, 2003, 272 с.
9. Чухаева, С.И., Детков, П.Я., Ткаченко, А.П., Торопов, А.Д. (1998), Физико-химические свойства фракций, выделенных из ультрадисперсных алмазов, *Сверхтвердые материалы*, 1998, № 4, С. 29–36.
10. Падалка, В.И., Богатырева, Г.П., Волошин, М.Н. (1999), Синтетический ультрадисперсный алмаз – материал XXI века, *Инструментальный свет*, 1999, № 4, С. 39–41.
11. Агибалова, Л.В., Возняковский, А.П., Долматов, В.Ю. (1998), Структура суспензий ультрадисперсных алмазов взрывного синтеза, *Сверхтвердые материалы*, 1998, № 4, С. 87–95.
12. Кулакова, И.И. (2004), Химия поверхности наноалмазов, *ФТТ*, 2004, Т. 46, № 4, С. 621–628.
13. Богатырева, Г.П., Созин, Ю.И., Олейник, Н.А. (1998), Структура, субструктура, фазовый состав ультрадисперсных алмазов АДС и УДА, *Сверхтвердые материалы*, 1998, № 4, С. 5–10.
14. Саввакин, Г.И., Котко, В.А., Островская, Н.Ф., *sinteza: poluchenie i primenenie* [Nanodiamonds of detonation synthesis: receiving and application], Minsk, Belarusian science, 381 p.
5. Avarbje, R.G., Gordeev, S.K., Grechinskaja, A.V., Kravchik, A.E., Kukushkina, Ju.A., Sokolov, V.V. (2002), Nanoporous carbon materials: receiving and properties [Nanoporistye uglerodnye materialy: poluchenie i svojstva], Carbon: fundamental problems of science, materials science, technology, *Collection of tezizov-reports. 1st International conference*, Moscow, 2002, p. 37.
6. Kravchik, A.E. (2003), Research of structure and properties of the nanoporous carbon materials received by method of thermochemical processing of carbides [Issledovanie struktury i svojstv nanoporistyh uglerodnyh materialov, poluchennyh metodom termohimicheskoj obrabotki karbidov], *Seriya Kriticheskie tehnologii. Membrany – Series Critical technologies. Membranes*, 2003, № 3 (19), pp. 3–13.
7. Dolmatov, V.Ju. (2011), *Detonacionnye nanoalмазы. Poluchenie, svojstva, primenenie* [Detonation nanodiamonds. Receiving, properties, application], St. Petersburg, Professional, 2011, 536 p.
8. Danilenko, V.V. (2003), *Sintez i spekaniealmazov vzryvom* [Synthesis and agglomeration of diamonds explosion], Moscow, Energoatomizdat, 2003, 272 p.
9. Chuhaeva, S.I., Detkov, P.Ja., Tkachenko, A.P., Toropov, A.D. (1998), Fiziko-himicheskie svojstva frakcij, vydelennyh iz ul'tradispersnyhalmazov [Physical and chemical properties of the fractions allocated from ultradisperse diamonds], *Sverhtverdye materialy – Supersolid materials*, 1998, № 4, pp. 29–36.
10. Padalka, V.I., Bogatyreva, G.P., Voloshin, M.N. (1999), Synthetic ultradisperse diamond – swore at the XXI centuries [Sinteticheskij ul'tradispersnyjalmaz – materil XXI veka], *Instrumental'nyj svet – Tool light*, 1999, № 4, pp. 39–41.
11. Agibalova, L.V., Voznjakovskij, A.P., Dolmatov, V.Ju., (1998), Structure of suspensions of ultradisperse diamonds of explosive synthesis [Struktura suspenzij

- Курдюмов А.В. (1988), Структура ультрадисперсных углеродных фаз, образующихся из углеродсодержащих соединений в сильно неравновесных условиях, *Порошковая металлургия*, 1988, № 10, С. 78–82.
15. Бартошинский, З.В., Макаров, В.А., Полканов, Ю.А. (1977), Электронно-микроскопические исследования уплощенных, сильно деформированных алмазов из россыпей Украины, *Минер. сб. Львов. ун-та*, 1977, № 31, вып. 2, С. 53–55.
16. Квасница, В.Н. (1985), *Мелкие алмазы*, Киев, Наукова думка, 1985, 216 с.
17. Осовецкий, Б.М., Наумова, О.Б. (2014), Микро- и наноразмеры поверхности импактных алмазов, *Вестник Пермского университета*, 2014, № 2, С. 8–18.
- ul'tradispersnyhalmazov vzryvnogo sinteza], *Sverhtverdye materialy – Supersolid materials*, 1998, № 4, pp. 87–95.
12. Kulakova, I.I. (2004), Chemistry of surface of nanodiamonds [Himija poverhnosti nanoalmazov], *FTT–FTT*, 2004, V. 46, № 4, pp. 621–628.
13. Bogatyreva, G.P., Sozin, Ju.I., Olejnik, N.A. (1998), Structure, substructure, phase composition of the ADS and UDA ultradisperse diamonds [Struktura, substruktura, fazovyy sostav ul'tradispersnyhalmazov ADS i UDA], *Sverhtverdye materialy – Supersolid materials*, 1998, № 4, pp. 5–10.
14. Savvakina, G.I., Kotko, V.A., Ostrovskaja, N.F., Kurdjumov A. V. (1988), Structure of the ultradisperse carbon phases which are formed of carboniferous connections in strongly nonequilibrium conditions [Struktura ul'tradispersnyh uglerodnyh faz, obrazujushhhsja iz uglerodsoderzhashhih soedinenij v sil'no neravnovesnyh uslovijah], *Poroshkovaja metallurgija – Powder metallurgy*, 1988, № 10, pp. 78–82.
15. Bartoshinskij, Z.V., Makarov, V.A., Polkanov, Ju.A. (1977), Electronic and microscopic researches of the flattened, strongly deformed diamonds from scatterings of Ukraine [Jelektronno-mikroskopicheskie issledovanija uploshhennyh, sil'no deformirovannyhalmazov iz rossypej Ukrainy], *Miner. sb. L'vovskogo universiteta – Miner. col. Lviv university*, 1977, № 31, issue 2, pp. 53–55.
16. Kvasnica, V.N. (1985), *Melkie almazy* [Small diamonds], Kiev, Scientific thought, 1985, 216 p.
17. Osoveckij, B.M., Naumova, O.B. (2014), Micro and nanoforms of surface impaktnykh of diamonds [Mikro- i nanoformy poverhnosti impaktnyalmazov], *Vestnik Permskogo universiteta – Bulletin of the Perm university*, 2014, № 2, pp. 8–18.

Статья поступила в редакцию 19. 03. 2016 г.