

7. Azima, Yu.I. (2014). Dva podkhoda k proektirovaniu nestatsionarnykh metodov izmereniia teplofisesicheskikh svoistv I teplovoho potoka [Two approaches to the design of non-stationary methods for measuring thermophysical properties and heat flux]. *Izvestiia Tul'NU. Tekhnicheskie nauki. – Bulletin of the Tula State University. Technical science*, 2, 134–143 (in Russian).
8. Lysakovskii, V.V. (2014). Problemy vyrashchivaniia monokristallov almaza na zatravkakh s ispolzovaniem shestipuansonykh apparatov vysokoho davleniia bolshoho obema [Problems of growing diamond single crystals on seeds using large-volume six-punch high-pressure apparatuses] *Porodorazrushaiushchii i metalloobrabatyvaiushchii instrument – tekhnika i tekhnologiia ego izgotovleniia i primeneniia – Rock Destruction and Metal-Working Tools – Techniques and Technology of the Tool Production and Applications*, 17, 204–208 [in Russian].
9. Azima, Yu.A., Beliaev, Yu. I., & Kulakova, M.V. (1985). Ustroistvo dlia izmereniia teploprovodnosti vysokoteploprovodnykh materialov [A device for measuring the thermal conductivity of highly heat-conducting materials]. *Pribory i tekhnika eksperimenta – Instruments and experimental technique*, 4, 248 [in Russian].
10. Metod lazernoї vspyshki [Laser flash method]. (n.d.). *spectrosystems.ru*. Retrieved from <http://www.spectrosystems.ru/methods/laserflash.shtml> [in Russian].
11. Berman, R., Hudson, P. R. W., & Martinez, M. (1975). Nitrogen in diamond: evidence from thermal conductivity. *Journal of Physics C: Solid State Physics*, Vol. 8, 21, L430–L434.
12. Slack, G. A. (1973). Nonmetallic crystals with high thermal conductivity. *J. Phys. Chem. Solids*, Vol. 34, 321–335.
13. Ositinskaia, T.D. (1980). Teploprovodnost monokristallov prirodnykh I sinteticheskikh almazov [Thermal conductivity of single crystals of natural and synthetic diamonds]. *Sverkhтвердые материалы – Superhard materials*, 4, 13–16 [in Russian].

УДК 620.3; 66.08

DOI: 10.33839/2708-731X-23-1-269-276

О. І. Чернієнко, канд. техн. наук; **О. В. Куц**; **В. В. Гаращенко**, канд. фіз.-мат. наук;
Т. О. Куриляк, канд. техн. наук; **С. О. Лисовенко**, канд. хім. наук;
О. О. Бочечка, д-р техн. наук; **Е. М. Луцак**

*Інститут надтвердих матеріалів ім. В. М. Бакуля НАН України, м. Київ,
вул. Автозаводська 2. e-mail: o.cherniyenko@gmail.com, olyakushh@gmail.com,
garashchenko@gmail.com, tetiana.sh@ukr.net, lisovenko.s@gmail.com, bochekha@ism.kiev.ua,
wehr@ukr.net*

МОДИФІКАЦІЯ НАНОРОЗМІРНИХ АЛМАЗНИХ ПОРОШКІВ ВЗАЄМОДІЄЮ З ТРИОКСИДОМ ВОЛЬФРАМУ В ГАЗОВІЙ ФАЗІ

В роботі змінювали функціональний стан поверхні нанорозмірних алмазних порошків (НАП) шляхом відпалювання в атмосфері, що містить триоксид вольфраму. Встановлено, що взаємодія з триоксидом вольфраму модифікує поверхню частинок алмазних порошків, а також запобігає небажаним процесам на поверхні алмазу, які відбуваються за температур до 900 °С. Якщо атмосфера об'єму печі містить повітря та пару WO₃, то процес модифікації поверхні нанорозмірного алмазного порошку не відбувається, але швидкість його окиснення сповільнюється за температури 900°С у порівнянні з окисненням в атмосфері повітря без пари WO₃.

Ключові слова: нанорозмірний алмазний порошок, ІЧ-спектроскопія, функціональні групи, триоксид вольфраму.

Вступ

Нанорозмірні алмазні порошки (НАП), модифіковані вольфрамом, використовують для отримання наноструктурного композиційного матеріалу «алмаз – карбід вольфраму» [1], в результаті чого підвищується твердість даного композиту у порівнянні з використанням немодифікованого НАП-у. Використаний метод модифікації НАП-ів в роботі [1] базується на утворенні рідких розчинів вольфрамівмісних сполук, поміщенням в них НАП-ів та подальшим висушуванням рідини. До недоліків такого способу модифікації можна віднести можливе утворення центрів кристалізації та ріст на них крупних частинок вольфраму, внаслідок чого не буде досягнуто належної модифікації та однорідності розподілу компонент в суміші. В даній роботі досліджується альтернативний спосіб модифікації НАП-ів, що базується на здатності триоксиду вольфраму до сублімації під час нагрівання. Так, якщо отримати атмосферу, яка містить WO_3 , і в таку атмосферу помістити нанорозмірний алмазний порошок, то можна очікувати, що відбудеться модифікація його поверхні вольфрамом з газової фази WO_3 . Утворення газової фази WO_3 відбувається за рахунок сублімації під час нагрівання порошку WO_3 . Інтенсивність випаровування і, відповідно, тиск пари триоксиду вольфраму в об'ємі зростає зі зростанням температури [2]. В результаті хімічної взаємодії вуглецю з поверхні алмазних частинок та оксиду вольфраму з газової фази поверхня алмазних частинок буде модифікована зв'язками WC. Активність такої взаємодії зростає зі зростанням температури. Тому для більш інтенсивного процесу модифікації варто підвищувати температуру в об'ємі. Проте з підвищенням температури фізико-механічні властивості алмазних порошків погіршуються через утворення неалмазної фази або взаємодію з присутніми неконтрольованими домішками [3]. Таким чином, процес модифікації НАП-ів обмежений температурою їхньої стабільності.

Варто відмітити, що паралельно з хімічною взаємодією вуглецю з вольфрамом може відбуватися ще один процес – осадження WO_3 з газової фази (десублімація) на поверхні. Осадження WO_3 на поверхні НАП-у може призвести до того, що верхня частина НАП-у покриється плівкою WO_3 і доступ газової фази до частинок, які знаходяться в глибині порошку, буде закритий, через що не відбудеться модифікації. Але як відомо, конденсація відбувається при охолодженні та наявності в об'ємі градієнта температури [4]. Тому для модифікації через газову фазу потрібно запобігти утворенню градієнту температури в зоні розташування НАП-у та джерела WO_3 .

В даній роботі описано результати дослідження процесу модифікації НАП-ів вольфрамом шляхом взаємодії вуглецю з поверхні алмазу та молекул WO_3 з газової фази в області температури 600–900 °С за умов відсутності температурного градієнту. Також досліджено можливість модифікації НАП-ів вольфрамом в середовищі суміші пари WO_3 та повітря за ідентичних умов.

Методика експерименту

Для досліджень використовували НАП марки ACM5 0,1/0, основну фракцію якого складають частинки розміром до 0,1 мкм. Відпал НАП-ів проводили за умов, вказаних в табл. 1.

Тривалість витримки за вказаної температури становила 10 хв. Швидкість нагрівання печі складала 10 град/хв.

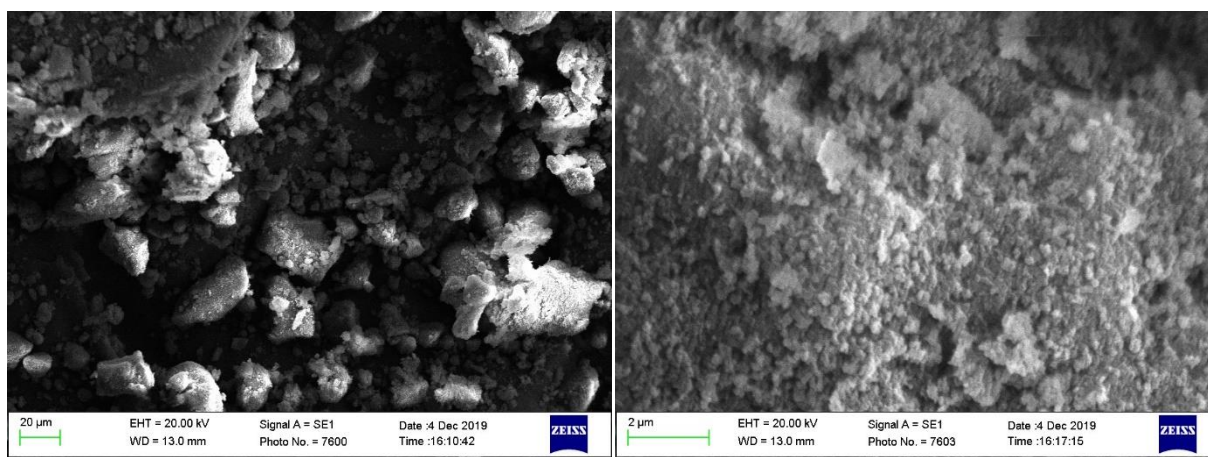
Дослідження поглинання в інфрачервоній області проводили на ІЧ-Фур'є спектрометрі *Nicolet 7600*. Дослідження морфології НАП-ів проводили на скануючому електронному мікроскопі *Zeiss EVO 50XVP*, роздільна здатність якого складає 3 нм. Рентгенівський спектр зразку знімали з використанням установки типу ДРОН, на якій випромінювання фокусується за Брегом–Брентано. Ширина щілин складає 0,5 мм – на коліматорі, 1 мм – на детекторі, ширина горизонтальної щілини – 6 мм.

Таблиця 1. Середовище та температура відпалу НАП-ів

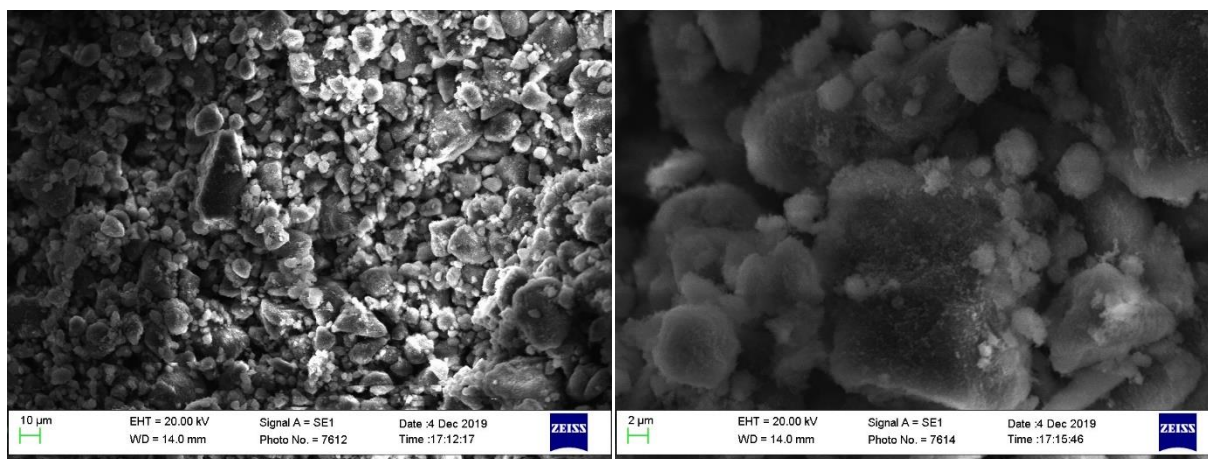
	Матеріал дослідження	Середовище	Температура, °С
1	АСМ5 0,1/0	Вакуум + WO ₃	600
2	АСМ5 0,1/0 + WO ₃		600
3	АСМ5 0,1/0		700
4	АСМ5 0,1/0		900
5	АСМ5 0,1/0	Вакуум	900
6	АСМ5 0,1/0	Повітря + WO ₃	600
7	АСМ5 0,1/0		700
8	АСМ5 0,1/0		800
9	АСМ5 0,1/0		900
10	АСМ5 0,1/0	Повітря	900

Результати та обговорення

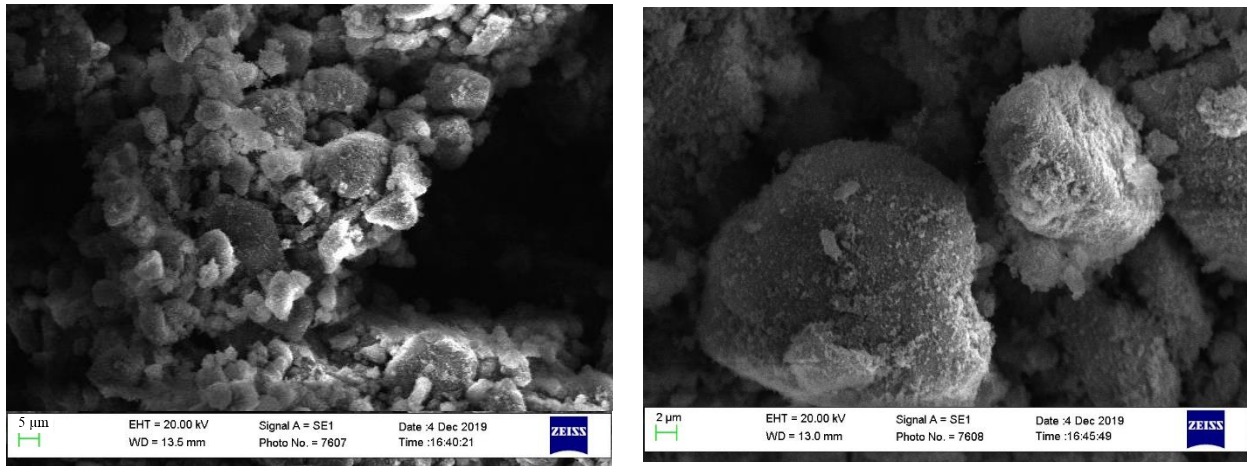
Відпал у атмосфері WO₃. Відпал за високої температури змінює структуру поверхні НАП-ів у порівнянні зі структурою вихідного НАП-у. Так, структура вихідного НАП-у формується з агломератів частинок, але в ній видно окремі частинки (рис. 1, а). Після відпалу НАП-у за температури 900 °С у вакуумі без присутності оксиду вольфраму в атмосфері (зразок № 5) на поверхні агломератів порошків спостерігається певне утворення, схоже за структурою на «іній» (рис. 1, б).



а



б



6

Рис. 1. Мікроструктура нанорозмірного алмазного порошку: а – вихідний, б – зразок № 5, в – зразок № 4

Очевидно, що це неалмазна, а отже, небажана фаза, якщо метою відпалу є отримання модифікованого порошку алмазу з мінімальною кількістю неконтрольованих домішок. Під час відпалу за цієї ж температури в атмосфері оксиду вольфраму (зразок № 4) такого утворення візуально спостерігається значно менше (рис. 1, в).

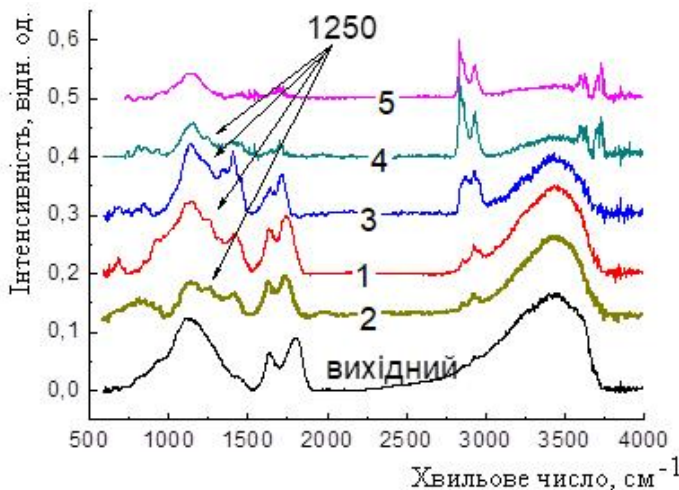


Рис. 2. ІЧ-спектри нанорозмірних алмазних порошоків: вихідного та зразків №№ 1–5

Проте в ІЧ-спектрах відпалених і невідпаленого НАП-у суттєвих відмінностей не спостерігається, крім наявності піка 1250 см^{-1} (рис. 2).

Спектри відпалених НАП-ів зазнають змін у порівнянні з ІЧ-спектром вихідного НАП-у. В структурі ІЧ-спектрів відпалених НАП-ів у всьому діапазоні температури з'являється пік 1250 см^{-1} , який відповідає за наявність зв'язків W–C. Це вказує на те, що за температури в інтервалі $600 - 900\text{ °C}$

внаслідок сублімації WO_3 відбувається утворення атмосфери оксиду вольфраму, концентрації якої достатньо для утворення W–C зв'язків на поверхні алмазу, кількість яких достатня для виявлення на ІЧ-спектрі. Найбільш інтенсивно виражений пік 1250 см^{-1} спостерігається для зразку № 2, отриманого відпалом суміші порошоків у спільній ємності за температури 600 °C . Це вказує, що в цьому НАП-і на поверхні міститься більше зв'язків W–C, тобто він краще модифікований. За температури вище 700 °C знижується інтенсивність смуги в області значення 3420 см^{-1} , яка відповідає поглинутій і зв'язаній воді OH, та стає більш вираженим дублет піків 2860 та 2930 см^{-1} , які відповідають СН групам.

Пік 1740 см^{-1} , який свідчить про наявність карбонільних груп (COOH), та пік 1633 см^{-1} , що відповідає за гідроксильні групи (OH), майже повністю пропадають після відпалу за температури 900 °C . Також спостерігаються два дублети зі значеннями хвильового числа: $3600, 3628, 3700, 3730\text{ см}^{-1}$ після відпалу за температури 900 °C .

Відпал у середовищі WO_3 та повітря. Структура ІЧ спектрів зразків, отриманих відпалом в середовищі WO_3 та повітря, теж змінюється у порівнянні зі спектром вихідного НАП-у (рис. 3).

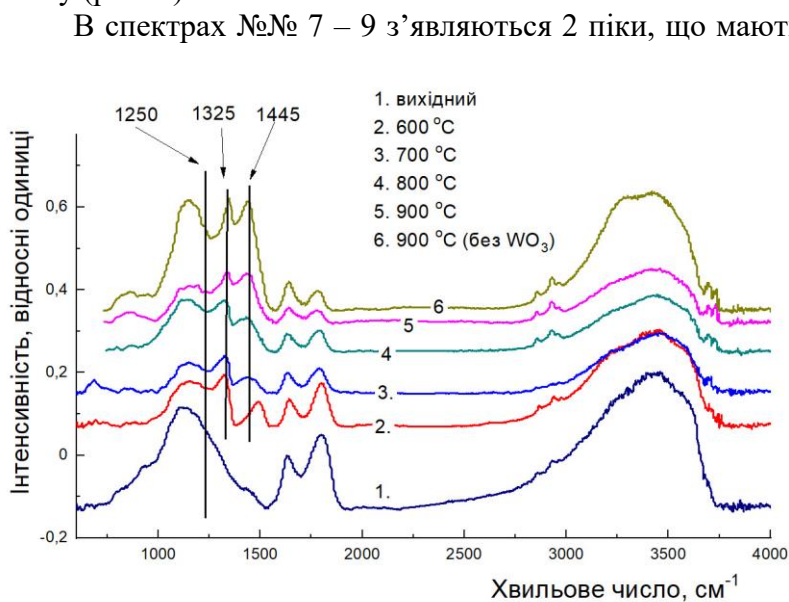
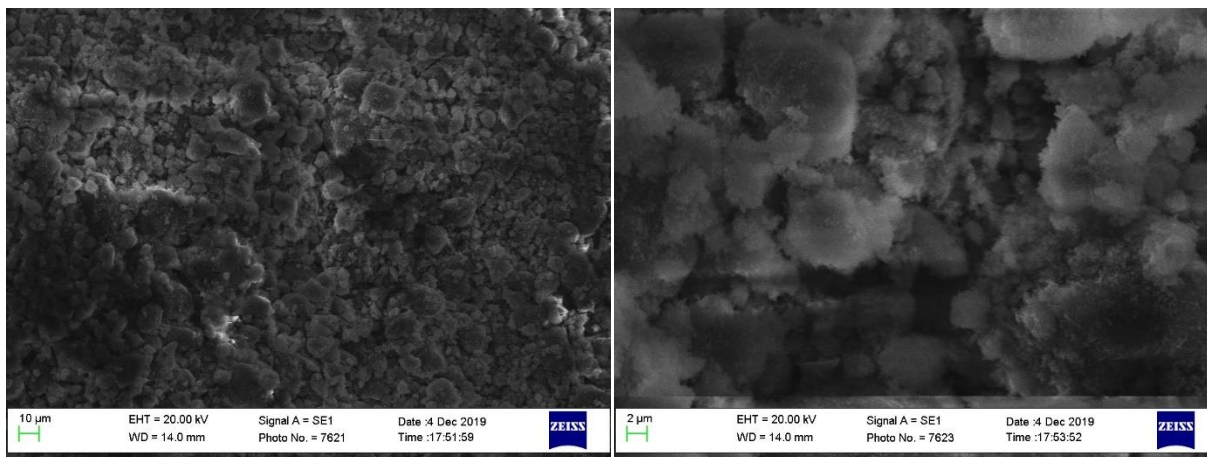


Рис. 3. ІЧ-спектри нанорозмірних алмазних порошків: вихідного та зразків №№ 6–10

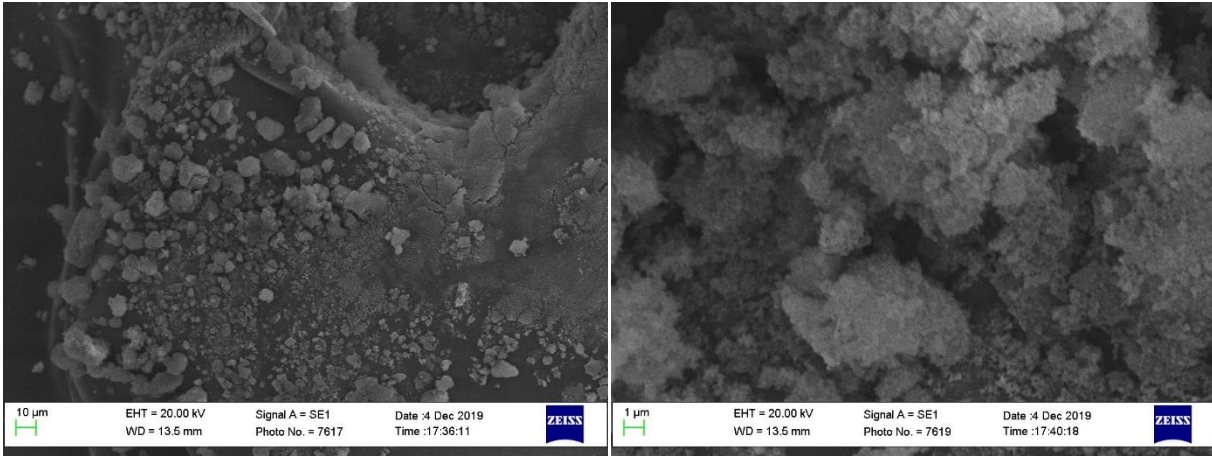
дослідженого інтервалу за винятком двох дублетів зі значеннями хвильового числа 3600, 3628, 3700, 3730 cm^{-1} , які спостерігаються у зразків, відпалених за температури 800 та 900 $^{\circ}C$.

Для виявлення впливу наявності WO_3 на структуру спектру та процес окиснення НАП-у його відпал проведено за однієї температури без та з WO_3 в атмосфері (зразок № 9 та № 10). Структура поверхні НАП-ів після відпалу в атмосфері повітря та пари WO_3 зазнає суттєвих змін (рис. 4).

В спектрах №№ 7 – 9 з'являються 2 піки, що мають значення хвильового числа 1325 cm^{-1} та 1445 cm^{-1} . Вони не пов'язані з коливаннями карбону чи вольфраму. Можна припустити, що ці піки відповідають за оксиген-, нітроген-, або гідрогенвмісні групи, і для їх ідентифікації потрібно більш глибоке дослідження. Пік, який відповідає за наявність W–C зв'язків, в даних спектрах відсутній. Це вказує на відсутність процесу модифікації НАП-ів вольфрамом в середовищі повітря. Структура спектрів не змінюється зі зміною температури в межах



a



б

Рис. 4. Мікроструктура нанорозмірного алмазного порошку: а – зразок № 9; б – зразок № 10

Після відпалу при 900 °С в атмосфері WO_3 та повітря (зразок № 9) спостерігається структура, подібна до зразків № 4 та № 5, де порошок ніби покритий «інеєм» (рис. 4, а). Також під час такого відпалу відбувається втрата маси НАП-у у кількості ~ 30% за рахунок процесу окиснення алмазу. У випадку відпалу НАП-у без наявності оксиду вольфраму в атмосфері (зразок № 10) небажаної структури «інію» візуально більше. Також відбувається розпад агломератів, їхній розмір зменшується, вони набувають більш неправильної форми. У цьому випадку відбувається більш інтенсивне окиснення НАП-у, внаслідок чого втрата маси сягає близько 45%. ІЧ-спектри таких зразків структурно не відрізняються від спектрів НАП-ів, отриманих за нижчих температур.

Дослідження фазового складу зразку № 10 методом рентгенівської дифрактометрії не виявило ніяких фаз, крім алмазу (рис. 5).

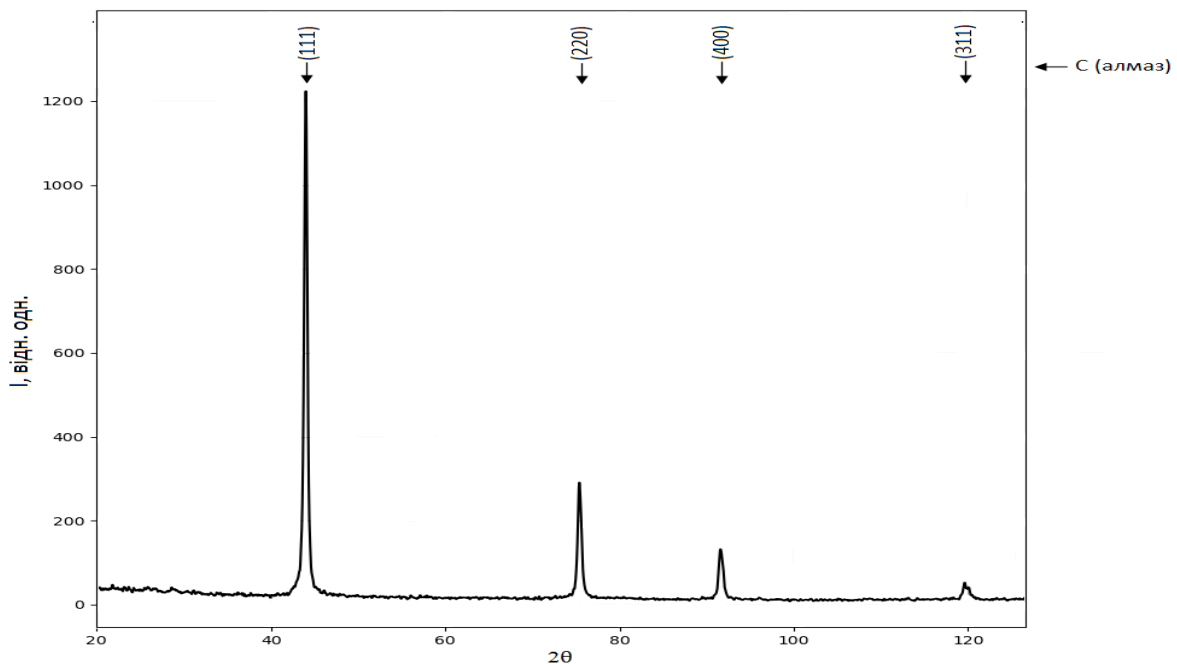


Рис. 8. Рентгенограма зразка № 10

Це може свідчити про те, що утворення неалмазної фази міститься в меншій кількості, ніж порогова чутливість рентгенівського дифрактометра; також можливо, що ця фаза перебуває в аморфному стані.

Таким чином, враховуючи наявність двох нових піків зі значенням хвильового числа 1325 та 1445 cm^{-1} та присутньої неалмазної структури «інію» на поверхні відпалених у середовищі повітря та пари WO_3 НАП-ів, можна припустити, що вони пов'язані. Проте, для ідентифікації цієї структури потрібно провести ряд подальших досліджень.

Висновки

Під час відпалу нанорозмірних алмазних порошоків пара оксиду вольфраму дозволяє здійснювати модифікацію поверхні алмазних порошоків, що підтверджується ІЧ спектрами, та запобігти небажаним процесам на поверхні алмазу, які відбуваються за температур до 900 °С. Під час відпалу в середовищі повітря та пари WO_3 не відбувається процесу модифікації поверхні нанорозмірних алмазних порошоків, але при цьому оксид вольфраму, перебуваючи в газоподібному стані в середовищі повітря, сповільнює окиснення алмазного порошку.

**O.I. Chernienko, O.V. Kushch, V.V. Garashchenko, T.O. Kuryliak, S.O. Lysovenko,
O.O. Bochechka, E.M. Lutsak**

V. N. Bakul Institute for Superhard Materials of National Academy of Sciences of Ukraine

MODIFICATION OF NANOSIZED DIAMOND POWDERS BY INTERACTION WITH TUNGSTEN TRIOXIDE IN THE GAS PHASE

In this work, the functional state of the surface of nanosized diamond powders (NDP) was changed by annealing in an atmosphere containing tungsten trioxide. It has been established that tungsten trioxide allows modification of the surface of diamond powders, and also prevents undesirable processes on the diamond surface that occur at temperatures up to 900 °C. If the atmosphere of the furnace volume contains air and WO_3 vapors, the surface modification nanosized diamond powder does not occur, but its oxidation rate slows down at a temperature of 900°C compared to oxidation in an atmosphere of air without WO_3 vapors.

Key words: *nanosized diamond powder, IR-spectroscopy, functional groups, tungsten trioxide.*

**А.И. Черниенко, А.В. Куш, В.В. Гаращенко, Т.А. Курыляк, С.А. Лисовенко,
А.А. Бочечка, Э.Н. Луцак**

Институт сверхтвердых материалов им. В.Н. Бакуля НАН Украины

МОДИФИКАЦИЯ НАНОРАЗМЕРНЫХ ПОРОШКОВ АЛМАЗА ПРИ ВЗАИМОДЕЙСТВИИ С ТРИОКСИДОМ ВОЛЬФРАМА В ГАЗОВОЙ ФАЗЕ

В работе меняли функциональное состояние поверхности наноразмерных алмазных порошоків (НАП) путем отжига в атмосфере, содержащей триоксид вольфрама. Установлено, что триоксид вольфрама позволяет осуществлять модификацию поверхности алмазных порошоків, а также позволяет предотвратить нежелательные процессы на поверхности алмаза, которые происходят при температурах до 900 °С. Если атмосфера объема печи содержит воздух и пары WO_3 , то модификация поверхности наноразмерного алмазного порошка не происходит, но скорость его окисления замедляется при температуре 900°C по сравнению с окислением в атмосфере воздуха без паров WO_3 .

Ключевые слова: *наноразмерный алмазный порошок, ИК-спектроскопия, функциональные группы, триоксид вольфрама.*

Література

1. Куриляк Т. О. Удосконалення процесу отримання нанокompозиту алмаз – карбід вольфраму модифікуванням нанопорошку алмазу вольфрамівмісними сполуками: дис. ... канд. техн. наук: 05.02.01. – Київ, 2019, 176 с.
2. Liu F., Chen X., Xia Q., Tian L., & Chen X. (2015). Ultrathin tungsten oxide nanowires: oleylamine assisted nonhydrolytic growth, oxygen vacancies and good photocatalytic properties. // *RSC advances*. – 2015. – Vol. 5, N 94, P. 77423–77428.
3. Гусаков Г. А. Влияние вакуумного отжига на структуру ультрадисперсных алмазов детонационного синтеза. / А. А. Луговский, М. П. Самцов, А. П. Луговский // Прикладные проблемы оптики, информатики, радиофизики и физики конденсированного состояния : материалы четвертой Международ. науч.-практ. конф., Минск, 11–12 мая 2017 г. / М-во образования Респ. Беларусь, НИУ «Ин-т приклад. физ. проблем им. А. Н. Севченко» Белорус. гос. ун-та; редкол.: В. И. Попечиц (гл. ред.), Ю. И. Дудчик, Г. А. Сенкевич. – Минск, 2017. – С. 237–239.
4. Кикоин А. К., Кикоин И. К. Молекулярная физика. – М.: ФИЗМАТГИЗ, – 1963, – 500 с.
Надійшла 07.08.20

References

1. Kuryliak, T. O. (2019). Udoskonalennia protsesu otrymannia nanokompozytualmaz – karbid volframu modyfikuvanniam nanoporoshkualmaz volframovmisnymy spolukamy [*Improving the process of obtaining diamond-tungsten carbide nanocomposite by modifying diamond nanopowder with tungsten-containing compounds*]. V. N. Bakul Institute for Superhard Materials of National Academy of Sciences of Ukraine, Ukraine [in Ukrainian].
2. Liu, F., Chen, X., Xia, Q., Tian, L., & Chen, X. (2015). Ultrathin tungsten oxide nanowires: oleylamine assisted nonhydrolytic growth, oxygen vacancies and good photocatalytic properties. *RSC advances*, 5(94), 77423-77428.
3. Gusakov, H. A., Lugovskii, A. A., Samtsov, M. P., & Lugovskii, A. P. (2017). Vliianie vakuumnogo otzhyga na strukturu ultradispersnykhalmazov detonatsionnogo sinteza. [*Influence of vacuum annealing on the structure of ultrafine detonation synthesis diamonds*], *Prikladnye problemy optiki, informatiki, radiofiziki i fiziki kondensirovannogo sostoyaniia : materialy chetvertoi Mezhdunar. nauch.-prakt. konf.* Belarus, Minsk. [in Russian].
4. Kikoin, A. K., Kikoin, I. K. (1963). *Molekuliarnaia fizika. [Molecular physics]*, Moscow: FIZMATGIZ [in Russian].