

Магнитные методы контроля очистки порошков нанодiamondов

© Н.В. Новиков, Г.П. Богатырева, Г.Ф. Невструев, Г.Д. Ильницкая, М.Н. Волошин

Институт сверхтвердых материалов Национальной академии наук Украины,
04074 Киев, Украина

E-mail: bogatyreva@ism.kiev.ua

Рассмотрены возможности магнитного метода количественного определения примесей в порошке нанодiamondов. Показаны изменения магнитной восприимчивости двух образцов порошков нанодiamondов после различных способов обработки.

Порошки нанодiamondов применяют в различных областях промышленности. Одной из характеристик нанодiamondов является стабильность их качества, которая зависит не только от условий синтеза, но и от эффективности применяемых способов очистки порошков от сопутствующих продуктов и примесей. Поэтому в технологии получения нанодiamondов большое внимание уделяется методам количественного контроля степени их чистоты.

Известные методы контроля алмазосодержащих материалов (рентгеновский, ИК-спектроскопия) трудоемки и практически не пригодны при содержании примесей менее 1%. Применение весовых методов контроля чистоты нанодiamondов в сочетании с химическими методами обработки весьма проблематично.

Магнитные методы находят широкое применение в химии твердого тела, предметом которой является исследование влияния характера химической связи в твердых телах. Очевидно, что эти методы могут успешно использоваться и для решения более простых задач. В представленных материалах рассматриваются возможности магнетохимии [1] для количественного определения содержания (или удаления) примесей в алмазных порошках методом статической магнитной восприимчивости на различных стадиях термической или химической обработки.

Основанием для такого решения задачи контроля является стабильность свойств алмазов. Алмазы не вступают в химические соединения, практически не содержат примесей. Кристаллическая структура кристалла чистого алмаза обуславливает стабильные магнитные свойства, которые практически не зависят от температуры окружающей среды. Алмаз является диамагнетиком с постоянной величиной магнитной восприимчивости [2]. Следовательно, магнитная восприимчивость идеально чистого алмаза является величиной постоянной и может служить в качестве эталонной характеристики чистоты алмазного порошка, в том числе и порошков нанодiamondов.

Магнитный анализ основан на правиле аддитивности магнитной восприимчивости компонентов реального порошка нанодiamondов и экспериментально измеряемых значений магнитной восприимчивости отдельных примесей и компонентов, входящих в состав алмазного порошка [3]. Такой подход позволяет количественно определять

содержание примесей без весовых методов, а только на основе измерений магнитной восприимчивости порошка до и после различных обработок.

Для этой цели используют уравнение баланса содержания β в порошке различных примесей $\sum_{i=1}^n \beta_i = 1$ и баланса магнитной восприимчивости алмазного порошка

$$\chi_{\text{ini}} = \sum_{i=1}^n \beta_i \chi_i, \quad (1)$$

где β_i и χ_i — содержание и магнитная восприимчивость i -компоненты в порошке, χ_{ini} — магнитная восприимчивость порошка.

Оценка количественного содержания i -й примеси β_i в порошке нанодiamondов в общем виде определяется из уравнения

$$\beta_i = \frac{\chi_{i+1} - \chi_{i-1}}{\chi_i - \chi_{i-1}}, \quad (2)$$

где χ_{i+1} , χ_{i-1} — магнитная восприимчивость порошка до и после операции удаления i -й примеси.

Таким образом, количественная оценка содержания отдельных примесей заключается в измерении магнитной восприимчивости порошка нанодiamondов до и после определенной термической, химической и других видов обработки [4].

Погрешность магнитного метода анализа определяется погрешностью измерения удельной магнитной восприимчивости [5]. Потери массы порошка при операциях очистки практически не влияют на точность магнитного анализа.

В качестве объектов исследования использованы ультрадисперсные алмазные порошки (УДА) с размером частиц менее 20 nm. Спектральный микроанализ порошков УДА и анализ спектров ИК-поглощения несгораемых остатков порошков УДА подтвердили наличие в них большого разнообразия примесей, которые влияют на чистоту порошков УДА и на изменение их магнитной восприимчивости при отдельных физических, термических или химических воздействиях [4,6].

Поэтому магнитная восприимчивость порошка УДА χ_n будет формироваться долевым участием магнитной восприимчивости чистого алмаза χ_1 , металлических примесей χ_2 , примесей графита χ_3 , примесей углеродного материала χ_4 и примесей кремния χ_5 . Долевое участие

Расчетные и экспериментальные значения магнитной восприимчивости порошков УДА

Порошок УДА	Магнитная восприимчивость, $\chi, 10^{-8} \text{ m}^3/\text{kg}$		Погрешность измерения $\chi, \%$	Содержание алмазов в порошке УДА, %		Погрешность определения содержания алмазов, %
	расчетные	экспериментальные		расчетные	экспериментальные	
1	-0.48	-0.46	4.2	99.5	99.7	0.2
2	-0.59	-0.63	6.8	98.0	97.5	0.5
3	-1.99	-2.12	6.5	80.0	78.4	2.0

перечисленных компонентов порошка УДА характеризуется набором величин $\beta_1, \beta_2, \beta_3, \beta_4, \beta_5$. Уравнения баланса примут вид

$$\beta_{\text{ini}} = 1 = \beta_1 + \beta_2 + \beta_3 + \beta_4 + \beta_5,$$

$$\beta_{\text{ini}}\chi_{\text{ini}} = \beta_1\chi_1 + \beta_2\chi_2 + \beta_3\chi_3 + \beta_4\chi_4 + \beta_5\chi_5.$$

Тогда долевое участие металлических примесей (компонент 1) определяется из уравнения

$$\beta_1 = \frac{\chi_{\text{ini}} - \chi_{2-5}}{\chi_1 - \chi_{2-5}}, \quad (3)$$

где χ_{2-5} — магнитная восприимчивость порошка УДА после удаления металлических примесей.

Аналогично по формулам (2), (3) в порошке УДА определяют долевое участие примесей других компонентов. Вероятно, что наиболее сложной задачей является определение в порошке УДА количества примесей углерода, которые диамагнитны.

Для проверки достоверности магнитного метода были проведены модельные опыты на искусственных смесях, составленных из чистого порошка УДА и чистого графита. Были использованы различные смеси с содержанием графита в смеси 0,5, 2,0 и 20,0%. Зная магнитные восприимчивости алмазов УДА ($-0,44 \cdot 10^{-8} \text{ m}^3/\text{kg}$) и графита ($-8,2 \cdot 10^{-8} \text{ m}^3/\text{kg}$) и определив экспериментально удельную магнитную восприимчивость анализируемой смеси, можно по уравнениям (2) и (3) определить содержание алмазов УДА в смеси и сравнить их с расчетными (см. таблицу). Как следует из таблицы, погрешность измерения χ не превышает 6,8%, а погрешность определения содержания алмазов УДА в смеси составляет 0,2–0,5% и не превышает 2%. Проведенные модельные опыты подтвердили, что магнитный метод позволяет определять содержание отдельных компонентов в порошках УДА.

Таким образом, на основе стабильности магнитных свойств чистых алмазов и присутствующих примесей предложена общая схема последовательности операций обработки алмазов с измерением χ_i и расчетом содержания β_i в алмазном порошке каждой из примесей по выше приведенным уравнениям

$$\chi_{\text{ini}} \xrightarrow{1} \chi_1 \xrightarrow{2} \chi_2 \xrightarrow{3} \chi_3 \dots \xrightarrow{k} \chi_k \dots \xrightarrow{n} \chi_n. \quad (4)$$

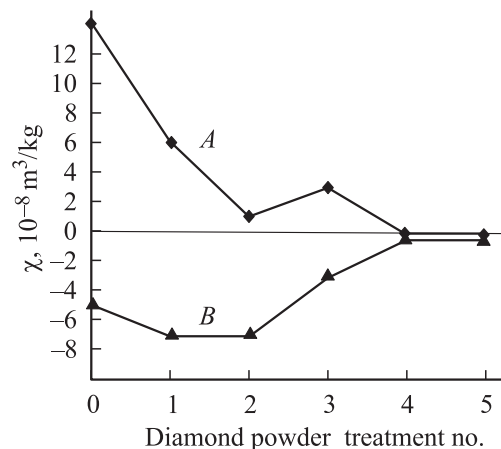
В качестве иллюстрации возможностей магнитного метода на рисунке приведены кривые изменения магнитной восприимчивости порошков наноалмазов образца *A* с преимущественно металлическими примесями и образца *B* преимущественно с углеродсодержащими примесями.

Анализ хода кривой для образца *A* указывает, что обработка 1 и 2 позволили снизить содержание металла, обработка 3 обеспечила удаление углеграфитового компонента, в результате чего возросла χ_3 , а последующее растворение оставшихся металлических примесей (операция 4) приводит к получению чистого диамагнитного алмазного порошка, χ_4 которого не изменяется после контрольной обработки 5.

Кривая изменения χ образца *B* свидетельствует, что он содержал незначительное количество металлических примесей (переходы 1 и 2), а основная часть их примеси углеграфитового происхождения (переходы 3 и 4). Стабильность качества конечного порошка подтверждается равенством χ_4 и χ_5 после операции 5.

На основании выполненных исследований сделаны следующие выводы:

1) магнитная восприимчивость чистых алмазов, в том числе и наноалмазов, является величиной постоянной, практически не зависящей от химических и физических воздействий;



Изменение магнитной восприимчивости порошков наноалмазов преимущественно с металлическими (*A*) и углеродсодержащими (*B*) примесями различных видов обработки. Числа на оси абсцисс — порядковые номера обработки.

2) все разнообразие магнитных свойств реальных порошков наноалмазов непосредственно связано с количеством и магнитными свойствами присутствующих примесей;

3) сочетание измерения магнитной восприимчивости порошков наноалмазов с операциями последовательной селективной их обработки обеспечивает возможность проведения количественного магнитохимического анализа примесей в алмазных порошках.

Список литературы

- [1] В.Т. Калинин, Ю.В. Ракигин. Введение в магнетохимию. Наука, М. (1980). 302 с.
- [2] В.С. Веселовский. Углерод, алмазы, графит и угли. ОНТИ, М. (1936). 176 с.
- [3] Г.П. Богатырева, А.С. Вишневецкий, Г.Ф. Невструев. В сб.: Физико-химические проблемы синтеза сверхтвердых материалов. Институт сверхтвердых материалов, Киев (1978). С. 134.
- [4] Г.П. Богатырева, Г.Ф. Невструев, В.Б. Крук. В сб.: Сверхтвердые материалы. Киев (1982). С. 29.
- [5] В.И. Чечерников. Магнитные измерения. Изд-во МГУ, М. (1969). 388 с.
- [6] Т.М. Губаревич, Р.Р. Сатаев, В.Ю. Долматов. Химическая очистка ультрадисперсных алмазов. Сб. докл. Красноярск (1991). Т 1. С. 135.