



БЪЛГАРСКА АКАДЕМИЯ НА НАУКИТЕ
ИНСТИТУТ ЗА КОСМИЧЕСКИ ИЗСЛЕДВАНИЯ И ТЕХНОЛОГИИ
Секция „Космическо материалознание”



Анна Петрова Петрова

СТРУКТУРА, СВОЙСТВА И ПРИЛОЖЕНИЯ НА ДЕТОНАЦИОННИ
НАНОДИАМАНТИ

А В Т О Р Е Ф Е Р А Т

на дисертация

за присъждане на образователна и научна степен „ДОКТОР”

София
2016 г.



БЪЛГАРСКА АКАДЕМИЯ НА НАУКИТЕ
ИНСТИТУТ ЗА КОСМИЧЕСКИ ИЗСЛЕДВАНИЯ И ТЕХНОЛОГИИ
Секция „Космическо материалознание”



Анна Петрова Петрова

СТРУКТУРА, СВОЙСТВА И ПРИЛОЖЕНИЯ НА ДЕТОНАЦИОННИ
НАНОДИАМАНТИ

А В Т О Р Е Ф Е Р А Т

на дисертация

за присъждане на образователна и научна степен „ДОКТОР”

в област на висше образование 4. Природни науки, математика и информатика

Професионално направление 4.1 Физически науки

Научна специалност: Структура, механични и термични свойства
на кондензираната материя

Научен ръководител:

проф. д-р Ставри Янев Ставрев

София
2016 г.

Дисертацията съдържа 136 страници, включително 75 фигури, 21 таблици и 2 приложения, оформени в 4 глави, общи изводи и приноси. Библиографията обхваща 171 литературни източници, от които 41 на кирилица и 130 на латиница.

Дисертационният труд е обсъден на разширен научен семинар на секция „КМ” на ИКИТ–БАН на 17.05.2016 г. и предложен за защита на разширен научен семинар на секция „КМ” на ИКИТ–БАН на 23.06.2016 г., протокол № 2 / 23.06.2016.

Защитата на дисертацията ще се състои на2016 г. отч. в зала 309 на ИКИТ (София, бул. „Акад. Г. Бончев, бл. 1) при открито заседание на Научното жури.

Докторантът работи в секция „Космическо материалознание” в ИКИТ на Българска Академия на Науките.

Изследванията от дисертационния труд са извършени в ИКИТ и по проекти на секция „Космическо материалознание”.

Материалите по защитата са на разположение на интересуващите се в сградата на ИКИТ и на интернет страницата на института:
www.space.bas.bg.

Номерата на фигурите и таблиците в автореферата съответстват на тези в дисертационния труд.

Автор: **Анна Петрова Петрова**

Заглавие: ***Структура, свойства и приложения на детонационни нанодиаманти***

Тираж: 20 броя

София
2016 г.

„ВЕЛИЧИЕТО НА ЧОВЕКА Е В МИСЪЛТА”

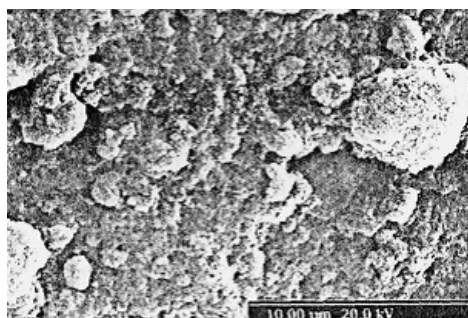
Блез Паскал

1. ОБЩА ХАРАКТЕРИСТИКА НА ДИСЕРТАЦИОННИЯ ТРУД

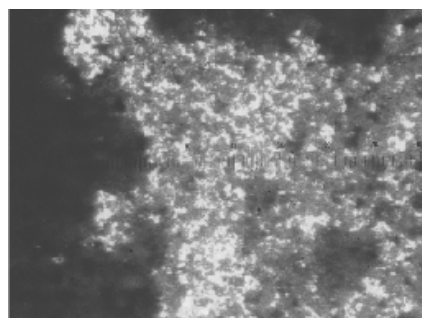
Актуалност на проблема

Нанотехнологиите и нанотехниката са приоритетни направления в научно-техническото развитие на човечеството. Това е изкуството да се създават и да се оперира с обекти, чиито размери са от порядъка от 1 до 100 nm в едно или повече измерения ($1 \text{ nm} = 10^{-9} \text{ m} = 10^{-6} \text{ mm} = 10^{-3} \text{ um} = 10 \text{ \AA}$).

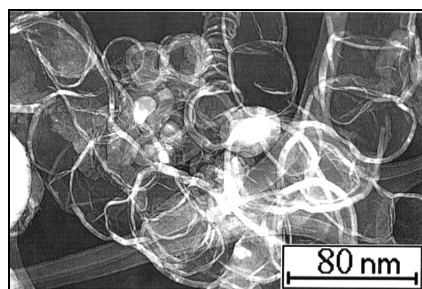
Приставката „нано”, от гръцки „*nano*”, буквално означава „джудже”, а иначе това е една милиардна част (0,000 000 001) от метъра, стотици пъти по-малка от дължината на вълната на видимата светлина и съпоставима с размерите на атомите. Затова преходът от „микро” към „нано” не е количествен, а качествен. Означава преход от манипулации с вещество към манипулация с малък брой и дори с отделни атоми. Реалният диапазон за големината на частиците при нанотехнологиите е много по-широк. Обектите могат да се разглеждат от отделни атоми ($R < 0,1 \text{ nm}$) до съвкупности от конгломерати и молекули с размери над микрон.



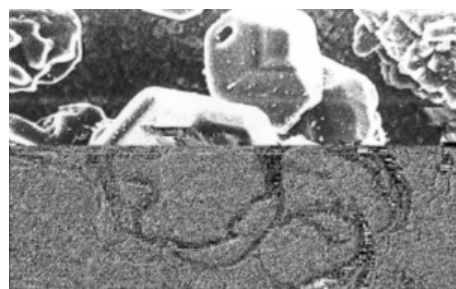
Фиг. 1.10. Детонационни нанодиаманти



Фиг. 1.11. Фулерени



Фиг. 1.12. Въглеродни нанотръбички



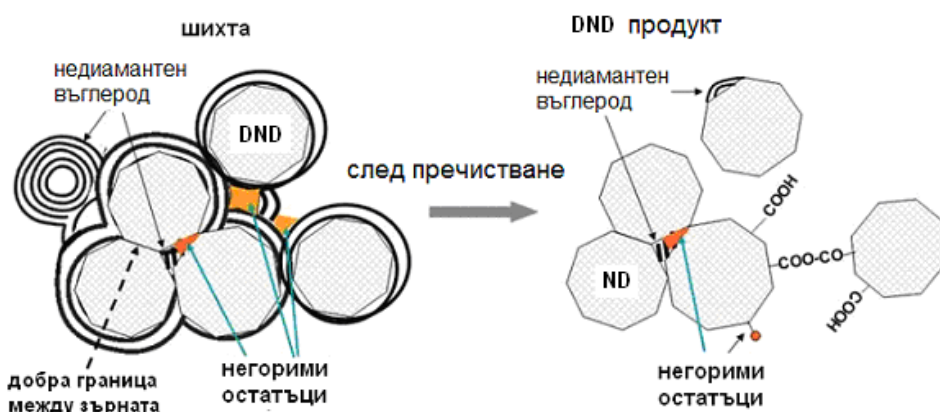
Фиг. 1.13. Нова фаза

Структурното разнообразие на нановъглерода (Фиг. 1.10, Фиг. 1.11, Фиг. 1.12, Фиг. 1.13) включва и детонационните нанодиаменти (**DND – detonation nanodiamonds**). То се определя от условията на синтез, постсинтез и модификация. Малкият размер и лесната функционализация на повърхността, високата биосъвместимост включително и биоконюгацията предполагат използването на нанодиаменти при разработването на терапевтични агенти за диагностични проби, преносни средства за доставка до клетките, генна терапия, антивирусни и антибактериални лечения, тъканни матрици и нови медицински материали (Masaki Ozawa et al., 2007).

Наличието на голямо количество функционални повърхностни групи е причина за склонността на нанодиаментите към агрегация и образуване на първични и вторични структури. В сухо състояние и в суспензии частиците агрегират до устойчиви първични $1 \div 5 \mu\text{m}$.

Методът на синтез във взривни камери, е добре изучен в Република България. В секция „Космическо материалознание” на ИКИТ-БАН основно се изследват фазови преходи на взривни вещества с отрицателен кислороден баланс. Създадени са няколко патента: S. Stavrev et al., *US patent 1994, BG patent 1991, BG patent 2009, RU 2009*.

Оптималната технология на синтез се определя от добива и качеството на DND. Успешното разработване и оптимизиране на метода за синтез на нанопрахове и модификацията им позволява да се премине към промишлено производство (A. Yu. Neverovskaya et al., 2004; A. Vochechka, 2004; O. Shenderova et al., 2011).



Фиг. 1.14. Обработка на диамантена шихта

За пречистване се използват механични и химични методи. След фракциониране на получената суспензия, фракциите освен по размер на агрегатите се отличават и по цвят – от наситено черен, през сив, до кафяв (Фиг. 1.14). Синтезът позволява увеличение на добива, управление на получените размери и постигане на по-висока чистота (97 % чист диамант, C_2, O_2 и незначително количество негоривни примеси).

Цел и задачи на дисертацията

Обект на изследване на настоящата дисертация са въглеродни наноструктури, синтезирани по детонационен метод и по-конкретно наночастици от диамант с цел приложенията им в Република България.

Актуални проблеми за решаване:

- Деагрегиране на получените DND. Образоването на гроздовидни структури с микронни размери е пречка за приложението им;
- Създаване на бариера, която да предотврати агрегирането на DND. Самото деагрегиране на DND трябва да осигури съхранение на DND без образуване на вторични агрегати;
- Целенасочена модификация на повърхността на DND чрез премахване на излишните функционални групи и закрепване на нови, с оглед получаването на търсени свойства, съобразно приложението на DND.

Разгледаните проблеми налагат изследване на свойствата на DND, за да се обвържат с областите на приложение. Това определя и основната цел на дисертационния труд.

Основавайки се на анализа за състоянието на проблема, **целта на дисертационния труд** е характеризиране на наночастици от диамант, получени по детонационен метод и определяне на подходящи свойства за приложения в практиката.

За изпълнението на тази цел трябва да се решат следните **задачи**:

1. Изследване на частиците и агломератите от детонационни нанодиаманти, техния фрактален характер чрез високо разделителна електронна микроскопия.
2. Изследване на физико-химичните свойства на детонационни нанодиаманти:
 - 2.1. Определяне на размера на наночастиците и разпределението им;
 - 2.2. Инфрачервена спектроскопия на суспензия и ултрадисперсен диамантен прах.
 - 2.3. Определяне на елементния състав чрез спектрален анализ.
3. Обработване на повърхността на детонационните частици за постигане на нови физико-химични свойства.
4. Създаване на условия за предотвратяване на вторична агрегация.
5. Анализ на основните области на приложение и връзката им със синтеза и модификацията на детонационните нанодиаманти. Използване на детонационните нанодиаманти, като модификатор за постигане на положително влияние върху физико-механичните свойства на композитни материали.
 - 5.1. Определяне чрез модел на:

- 5.1.1. Оптималния размер на диамантените частици за постигане положително влияние на добавката върху физико-механичните свойства на композити;
- 5.1.2. Оптималното количество добавка от детонационни нанодиаманти за постигане на суперусилващ ефект при композити, използвани за сегменти.
- 5.2. Изследване на физико-химичните свойства на композитни материали:
 - 5.2.1. Композитни материали от детонационни нанодиаманти и детонационни нанодиаманти с добавки от AlN, Cu, Ag, SiC;
 - 5.2.2. Полимерни материали с добавка от въглеродни нанофази.
 - 5.2.3. Смазочни масла и концентрати с добавка от детонационни нанодиаманти и стабилизатори;
 - 5.2.4. Композитни никелови и калаени покрития с детонационни нанодиаманти;
 - 5.2.5. Композит от биоактивно стъкло и нанодиаманти;
 - 5.2.6. Биоинертна керамика.

Представеният анализ, свързан с детонационните нанодиаманти, тяхното характеризиране и приложение се основава на натрупания опит на автора в секция „Космическо материалознание“ на *Института по космически изследвания и технологии към Българска Академия на Науките*, под ръководството на проф. д-р Ставри Янев Ставрев.

Методологична основа

Представените резултати са получени с подбор на подходящи материали и методики за реализиране на поставената цел и решаването на задачите, свързани с темата на дисертационния труд. Правилният избор на съответните методи за тестване дава възможност за задълбочени анализи, позволяващи получаването на пълна информация за условията на получаване и характера на композитните образци и покритията. Прилагането на тези методики на изследване е основание за получаване на обобщени изводи, свързани с положителното влияние на DND в представените приложения на практика.

Обем и структура на дисертационния труд

Дисертационния труд съдържа увод, **4 глави** с общо **75 фигури** и **21 таблици**, заключение, **2 приложения** и **171 литературни източника**. Работата е в обем на **136 страници** и се състои от анализ на резултатите, публикувани във включената литература, характеризиращи сегашното състояние на разглеждания проблем. Целта и задачите са определени на

основание на нерешени до този момент въпроси, свързани с проблематиката. Представени са проведени експерименти и получени резултати, обсъждане на експерименталните резултати и задълбочен анализ. Заключението обхваща основните изводи, постигнати приноси в научно и практическо отношение, приложения в реални условия, реализирани в проекти, по темата на дисертацията.

Научна новост

За първи път, с представените методи за изследване, е определена структурата и микропримесния състав на DND, синтезиран в „КМ” на ИКИТ-БАН.

Изследвана е термичната стабилност на нанодиамантените частици по данни от термогравиметрия, абсорбционна и инфрачервена спектроскопия.

Представени са изследвания, свързани с повърхността на образци с покритие по технология „ЕФТТОМ-КАЛАЙ”.

Практическа приложимост

Представените резултати могат да са полезни и приложени в:

- Проектирането и разработването на композитни материали с цел приложение на DND, като наномодификатори за получаване на твърди композитни материали (метални и полимерни) за нуждите на промишлеността;
- Приложение на модифициран нанодиамант с цел подобряване на експлоатационните свойства на смазочни масла;
- Приложение на модифициран нанодиамант за пречистване на отпадни води.

Апробация на изследванията

Основните резултати върху дисертационната работа са изнесени като пленарни доклади от автора и оформени в 6 публикации, съответно в сборници и доклади на международни научни конференции и конференции с международно участие: *Workshop Nanoscience & Nanotechnology; Новейшие разработки российских и болгарских организаций в области нанотехнологий и наноматериалов*, МИСиС, Москва; *Artcast 2010*, Galati University.

2. ОСНОВНО СЪДЪРЖАНИЕ НА ДИСЕРТАЦИОННИЯ ТРУД

Глава 1 обхваща увод, анализ на състоянието на проблема, формирането на целта и задачите на дисертацията, връзката им с приоритетите на *Европейските научните програми* и *Европейската Космическа Агенция*. Направен е анализ на представените в

специализираната литература изследвания, относно синтез, изчистване, охарактеризиране, деагрегиране, модифициране и приложения на DND. Някои от представените анализи доказват твърдо установени факти:

- Нанодиамантите са уникални сред класа въглеродни наночастици поради присъщите си хидрофилна повърхност, която е една от причините точно тези частици да се използват с биомолекулно приложение;
- Повърхността на DND частици съдържа комплекс от повърхностни функционални групи;
- Синтезът позволява увеличение на добива, управление на получените размери и постигане на по-голяма чистота (97 % чист диамант, C₂O₂ и незначително количество негоривни примеси);
- Нанодиамантите се различават по фазовия състав, метода и степента на пречистване, пикнометричната плътност;
- DND се използват успешно като уякчаваща компонента в метални композити;
- Добавката от DND подобрява физико-механичните свойства на материалите.

Анализът на представените научни изследвания в цитираната литература, по отношение на свойствата на детонационните нанодиаманти води до следните изводи:

- При детонационния метод се получават наноразмерни диаманти с различни размери, чиито свойства определят широкия им спектър на приложения;
- Чрез контролиране на параметрите на взрива, се получават наночастици с предсказуеми свойства, които са иновативни материали.

В същото време голяма част от публикуваните материали не дават ясна представа за проблемите при:

- Определяне на функционалните групи в обвивката на нанодиаманта при този вид синтез;
- Деагрегацията на нанодиамантените частици;
- Модификацията на повърхността, съобразно изискванията на практиката;
- Предотвратяване на вторичната агрегация при съхранение на продукта до влагането му в изделия;
- Наличие на стандарти за видовете нанодиаманти. Липсата на такава класификация за видовете нанодиамант и тяхната класификация забавя приложението на нанодиамантите във всички области на живота.

Към *Български институт по стандартизация (БИС)* през 2009 г. с участие на автора се създава *TK99* по „*Нанотехнологии*”, работещ по директивите, поставени от *ЕК*.

Изучаването на процесите при високи налягания, позволява моделирането на процесите, протичащи в дълбочина на Земята и планетите (Ад. М. Митева, 2006).

Изследванията на **Космоса** и наблюденията показват, че от 10 до 20 % от въглерода в междузвездното пространство е под формата на **нанокристални диаманти** (В. В. Соболев¹1986; В. В. Соболев², 1986; Ад. М. Митева, 2008). Въпросите за произхода, кога и как са се формирали нанодиамантите в Космоса остава отворен за дискусия. Тройната точка на равновесие диамант ↔ графит ↔ течен въглерод на диаграмата на състоянието на въглерода се намира при температура около 3800 ± 200 K и налягане 125 kbar. За твърдото състояние на въглерода е характерно т. н. неподредена структура или аморфен въглерод – кокс, сажди, въглен. Всички форми на въглерода са неразтворими в стандартните органични и неорганични разтворители.

Кръговратът на въглерода, разпределението и натрупването му в земната кора определя жизнената дейност на организмите. В резултат на гниенето, горенето и дишането, част от въглерода като оксиди (CO и CO₂) се връща в атмосферата. Въглерод постъпва в атмосферата и от дейността на вулканите. В газообразно състояние, и в съединения с азот и водород, по спектроскопски данни, въглерод е открит и в атмосферата на Слънцето. Въглеродът взема участие в т. н. „въглеродо-азотен“ цикъл на термоядрените реакции, явяващи се източник на звездната енергия. Линиите на въглерод се наблюдават в спектрите на кометите и мъглявините. Съединенията на въглерода (CO и CO₂) са част от атмосферата на Венера. Графит и диамант се срещат на каменните и железни метеорити.

Изводи от Глава 1

При детонационния метод взривните и обработваните вещества са смесени. Преходът на веществата съществено зависи от условията на детонация. При нея, остатъчният въглерод от взривните вещества се превръща във високо плътната форма, в случая диамант. Бързото охлаждане на суспензията, получената след фронта на взривната вълна, не позволява на нанодиамантите да се превърнат в графит и способства високия добив. Синтезът позволява увеличение на добива, управление на получените размери и постигане на по-висока чистота (97 % чист диамант, C₂O₂ и незначително количество негоривни примеси).

В условията на високи налягания и температури не възникват микронапрежения. Получават се термодинамично нестабилни, високо плътни диамантени монокристали. При по-ниски температури структурата на нанодиаманта е поликристална. Наблюдава се висока степен на дефекти в кристалчетата.

Нанодиамантите са уникални сред класа въглеродни наночастици поради присъщата си хидрофилна повърхност, която е една от причините точно тези частици да имат биомолекулно приложение. Повърхността на DND частици съдържа комплекс от повърхностни групи, включително карбоксилни, естери, етери, лактони, аминоксидни и др. (Y. W. Zhu et al., 2004). При частиците нанодиамант, 15 % от всички атоми са разположени на повърхността и следователно са достъпни за разтворители.

В **Глава 2** са представени **Методи за анализ на въглеродни наноструктури**. Подборът на използваните **материали** е свързан с потенциални приложения.

Изводи от Глава 2

При идеални условия **човешкото око има разделителна способност 0,2 mm, оптичният микроскоп - 0,2 μ m, а трансмисионният електронен микроскоп (ТЕМ) до 0,2 nm** (L. D. Hanke, 2001).

Нанотехнологиите изучават подобренията при материалите на атомно, молекулно и микромолекулно ниво. През последните години са разработени много нови материали. Приложенията им дават възможност за създаване на технологични нововъведения. Материалознанието на нанониво се идентифицира като една от ключовите технологии на новото хилядолетие, а сканиращите методи са универсално средство за изследване и анализ на получените иновативни материали.

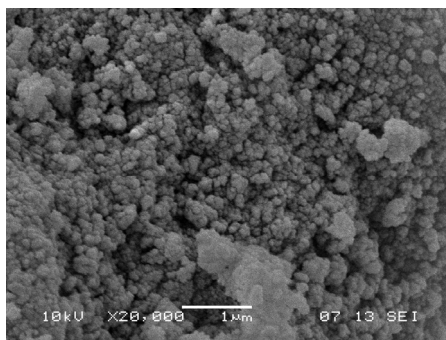
Добавянето на въглеродни нанофази и нанодиаманти променя структурата и свойствата, като води до получаване на нови композитни материали.

Представените материали се използват в различни области на промишлеността.

Глава 3 включва изследване на свойствата на DND – морфология, свойства на повърхността, елементарен състав. За характеризиране на наночастиците са представени резултати от сканираща електронна микроскопия (*Фиг. 3.1*), рентгеноструктурен и спектрален анализ.

Синтезът на DND протича по общите закономерности за хомогенна кондензация на ултрадисперсна фаза в силно наситени пари.

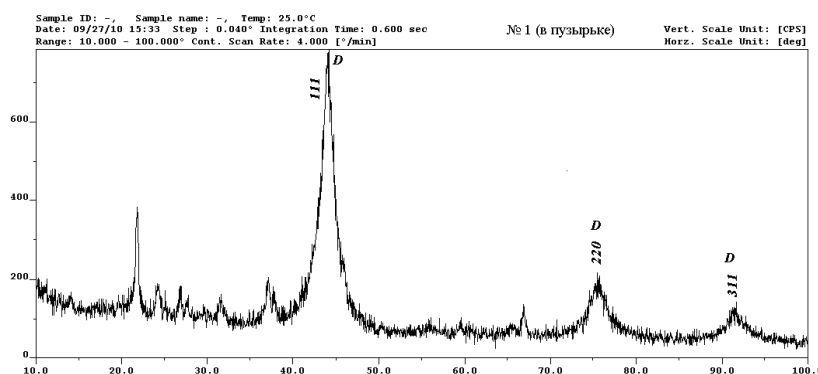
Диамантената шихта представлява кондензиран въглерод от взрива, който обикновено съдържа ралично количество DND. Основните частици са с размер ~ 4 nm. Образуват фрактални кластерни структури с размери до ~ 40 nm, оформени в агрегати. Кластерите се състоят от определен брой атоми, от няколко десетки до 100 атома. Като цяло заемат междинно положение между индивидуални атоми и кондензирана материя. Диамантените зърна притежават голям брой дефекти в обвивката, които се увеличават с размера на зърното.



Фиг. 3.1. Снимка от CEM на DND

Образци от нанодиамаант под формата на суспензия (образец 1) и сух прах (образец 2 и образец 3) се подлагат на анализ. Съставът на образците е определен с рентгенов прахов дифрактометър *TETA ARL X'TRA* и електронен микроскоп на просвет (TEM) *JEM-2010* с ускоряващо напрежение 200 kV, оборудван с *EDS*-приставка, която работи с рентгеново лъчение и позволява провеждането на елементен анализ, започвайки от четвъртия елемент в таблицата на Менделеев (берилий). Разделителната способност на TEM е 0,14 nm. Измерен е размерът на частиците. Анализирана е структурата на повърхностния слой. Изследванията са направени във въздушна среда при стайна температура.

Рентгеновият спектър на суспензия от нанодиамаант образец 1 е представен на Фиг. 3.3. (Anna Petrova & Stavry Stavrev, 2014) На дифрактограмата се виждат две области на дифракционни отражения. Първата област от по-широки, с висока интензивност линии са характерни за диаманта. Това са три добре оформени отражателни рефлексии, обозначени с D.

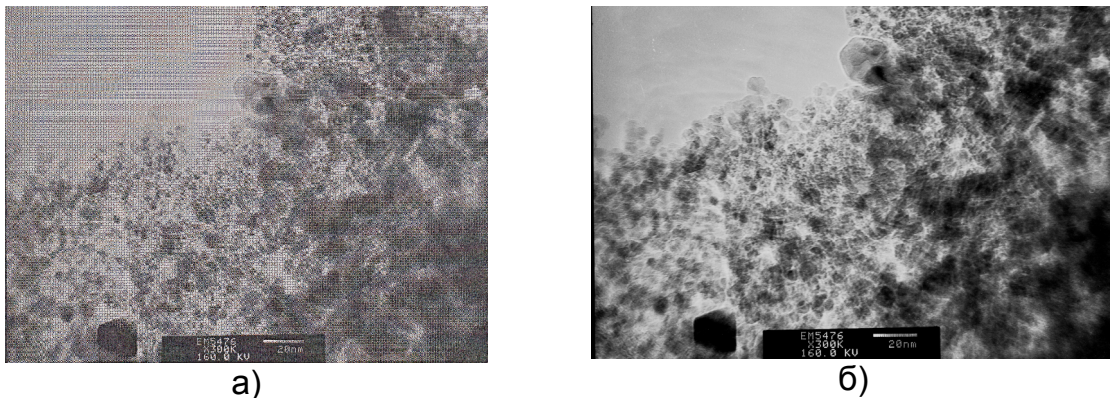


Фиг. 3.3. Рентгенограма на суспензия от нанодиамаант

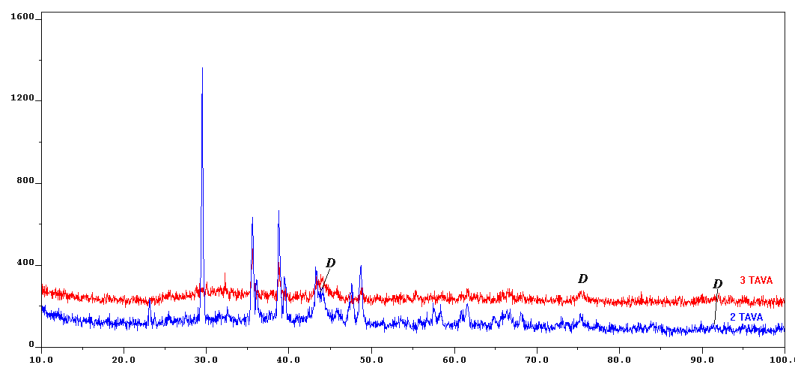
Ширината на дифракционните линии на DND е по-голяма в сравнение при диамантите, синтезирани при статични условия, но свидетелства за наноразмерен диамантен прах. Високата интензивност на пика (111) е обусловена от сферичната форма на частиците. Интензивността на

пиковете съответства на стандартите. Втората област на слаби отражения вероятно принадлежи на остатъчни органични вещества, които са разположени в областта на малките ъгли на отражение.

Положението на спектралните максимуми съответства на известните в литературата, както и ширините на линиите. Трите добре оформени рефлексии показват, че прахът представлява практически чист диамант с незначителни остатъци от графит. Детайлно, частиците се виждат на TEM изображение (Фиг. 3.4). Ясно се различават неголямо количество частици с размери до 20 nm. Останалите са от порядък под 5 nm.



Фиг. 3.4. Снимка от TEM: а) Подготовка на образца за анализ; б) Суспензия от DND



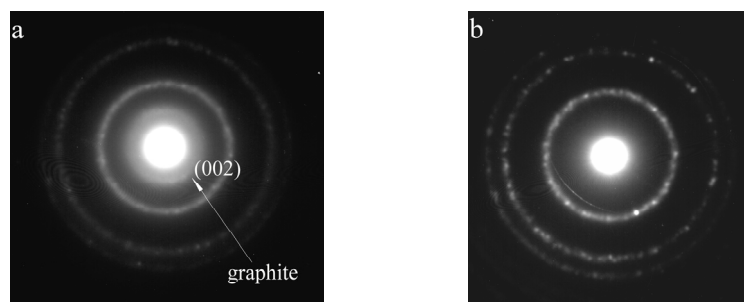
Фиг. 3.5. Спектри на образец 2 (линия 2) и образец 3 (линия 3)

Образец 2 и образец 3 представляват фин, светложълт прах. Рентгеновите спектри на образците са показани на Фиг. 3.5. Пиковете обозначени с буква D показват вероятните места на дифракционните рефлексии на диаманта, но интензивността им не съответства на отраженията на диаманта. Много слабите дифракционни пикове съвпадат за двата образци – 2 и 3. Най-силните отражения не се наблюдават в образец 3, което предполага съществуването на няколко фази.

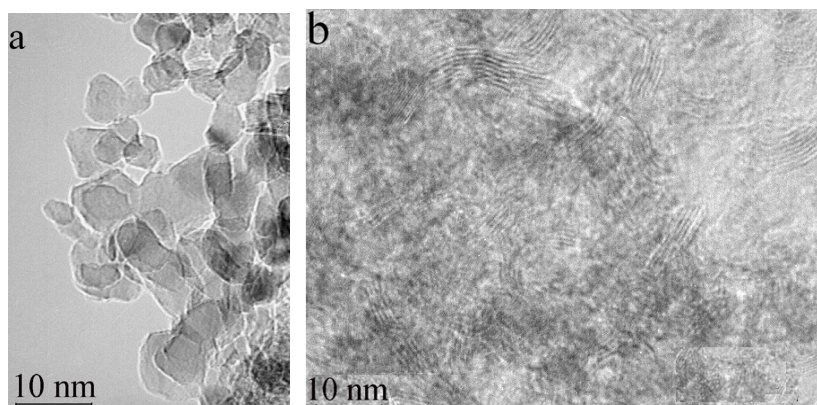
Всяка частица се състои от свръхтвърдо, инертно диамантено ядро, покрито с аморфна обвивка от различни функционални групи, способни

активно да участват в различни химични реакции. При среден размер на частиците от 4 nm, тя се състои от приблизително 12000 атоми, като 3000 от тях се явяват повърхностни. Въпреки малкия си размер, тази частица притежава основните свойства на диаманта (кристална решетка и химическа инертност, позволяваща традиционните киселинни обработки за извличане на диаманта от шихтата). Анализите показват, че образец 2 и образец 3 представляват въглерод тип sp^3 лонсдоедричен графит или лонсдейлит (A. Petrova & S. Stavrev, 2014).

Изследвани са образци с електронен микроскоп JEM-2010 на JEOL, Япония с висока разделителна способност (Фиг. 3.6; Фиг. 3.7).



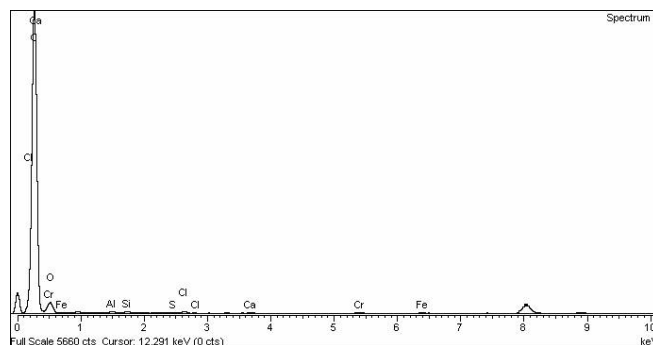
Фиг. 3.6. Характерна микродифракция от: а) Графит и б) Диамант



Фиг. 3.7. Образец „И“: а) Диамантен прах и б) Графит

Образец „И“ (Фиг. 3.7) съдържа едновременно диамант и графит. С методите на електронната микроскопия, определянето на процентното им съдържание практически няма голяма точност. От снимките на Фиг. 3.7 а) се вижда, че размерът на частиците диамант не превишава 10 nm или 100 Å. Фиг. 3.7 б) показва фрагменти графит. Високата разделителна способност на TEM позволява да се определи разстоянието между видимите паралелни изкривени линии. Измерената стойност е 0,335 nm, което съответства на

междуплоскостното разстояние d_{002} (0,335 nm) на графита. Трансмисионният електронен микроскоп дава възможност да се определи елементния състав на DND (Табл. 3.2) по спектъра представен на Фиг. 3.8.



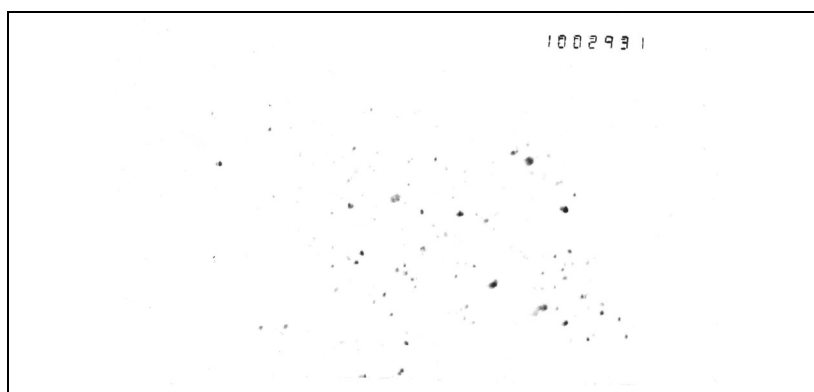
Фиг. 3.8. Спектрален анализ на образец „И”

Табл. 3.2. Елементен състав на образец „И”

Processing option : All elements analysed (Normalised)

Spectrum	In stats.	Съединение на елементите в wt. %								
		C	O	Al	Si	S	Cl	Ca	Cr	Fe
Spectrum 1	Yes	97.35	2.10	0.09	0.09	0.06	0.12	0.05	0.07	0.07
Spectrum 1a	Yes	97.08	2.34	0.10	0.11	0.08	0.11	0.04	0.08	0.08
Spectrum 2	Yes	96.73	2.73	0.30				0.11	0.13	
Spectrum 3	Yes	96.13	3.20	0.24	0.08	0.07	0.07	0.11	0.10	
Spectrum 3a	Yes	95.88	3.63	0.06	0.10	0.10	0.09	0.05	0.04	0.04
Max.		97.35	3.63	0.30	0.11	0.10	0.12	0.11	0.13	0.08
Min.		95.88	2.10	0.06	0.00	0.00	0.00	0.04	0.04	0.00

На електронномикроскопските изображения се виждат конгломерати от частици с размери $\geq 90 \text{ \AA}$ (Фиг. 3.12 а). Снимка с номер 10029 е с мащаб $1 \text{ mm} = 100 \text{ \AA}$.



Фиг. 3.12. а) TEM изображение на DND

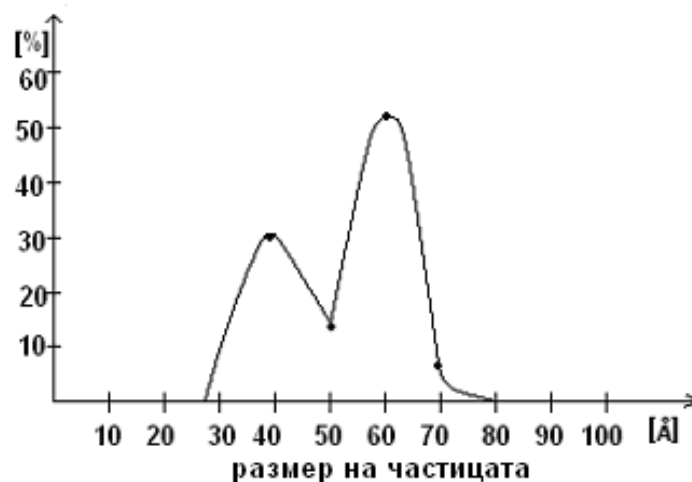
Трансмисионният електронен микроскоп дава възможност да се определи разпределението на частиците на нанопраховете по размер. На изображенията се вижда, че частиците с размер по-голям от 90 Å представляват конгломерати от по-малки частици. Средният размер на неконгломерирани частици е 60 ± 10 Å.

Определянето на размера и разпределението на частиците нанодиамаант се извършва с апарат *MASTERSIZER-200/512*.

Графиката, представена на Фиг. 3.13 се отнася за конични взривни заряди.

Определено е съдържание: 2 % на частици с размер до 3 nm, 30 % с размер до 4 nm, 15 % с размер до 5 nm, 53 % с размер до 6 nm, 7 % с размер до 7 nm и 1 % частици с размер над 7 nm.

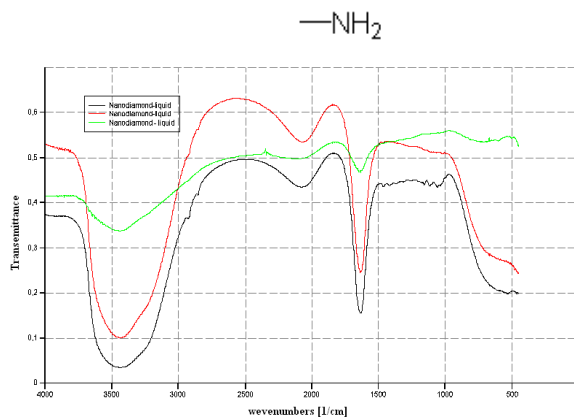
По литературни данни при среден размер на частицата 4 nm (малък размер на ядрото), повърхностните атоми представляват 15 % от нея (В. В. Даниленко, 2010). Нарушената симетрия и малкият параметър на решетката определят влиянието на функционалните групи от обвивката.



Фиг. 3.13. Разпределение на частиците от детонационни нанодиаманти по размер

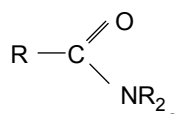
Анализирани са образци от DND под формата на прах и суспензия. Образците съдържат 60 % диамант и 40 % аморфен въглерод. Специфичната повърхност на диаманта е $330 \text{ m}^2/\text{g}$, а на саждите е $690 \text{ m}^2/\text{g}$. ИЧ пропускане е изследвано на Фурие-спектрометри *Perkin-Elmer* модели *Spectrum One* и система *Botem DAZ*, в стандартния инфрачервен диапазон $450 - 4000 \text{ cm}^{-1}$. Изследваните образци са от един синтез, но с различна повърхностна обработка. На Фиг. 3.16 в) са представени ИЧ спектри на

образци от DND, под формата на суспензия. Пикът $1650 - 1560 \text{ cm}^{-1}$ е характерен за:

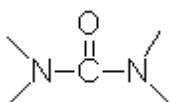


Фиг. 3.16. в) ИЧ спектри на три образеца от суспензия DND

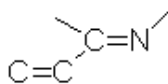
Пикът на поглъщане при 1640 cm^{-1} представлява деформационните колебания на “O-H” групата от адсорбираната вода и вероятно валентни колебания на amidните групи:



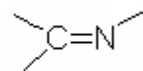
Наблюдават се още:



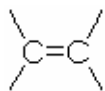
при 1640 cm^{-1} ;



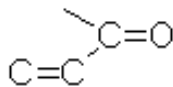
при $1660 - 1630 \text{ cm}^{-1}$;



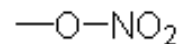
при $1660 - 1480 \text{ cm}^{-1}$;



при $1680 - 1620 \text{ cm}^{-1}$;

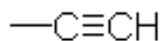


при $1640 - 1590 \text{ cm}^{-1}$;

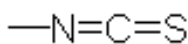


при $1640 - 1620 \text{ cm}^{-1}$;
и $1285 - 1270 \text{ cm}^{-1}$.

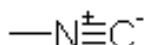
Пикът 2119 cm^{-1} се предизвиква от тройна връзка на въглерода в:



Пикът $2140 - 1990 \text{ cm}^{-1}$ е характерен за връзката:



Не се наблюдава пик при $2165 - 2110 \text{ cm}^{-1}$ за:



Следващата абсорбционна ивица при 3445 cm^{-1} е свързана с хидроксилната група (O-H), а при $3500 - 3300\text{ cm}^{-1}$ може да има припокриване и с поглъщането на аминогрупите:



Наблюдават се всички поглъщания, известни в литературата. Не всички спектри обаче, които се виждат съвпадат с досега публикуваните за нанодиамантите.

ИЧ спектри на нанодиамантите, изчистени по химичен метод и спектрите на шихтата си приличат (С. Я. Ставрев и др., 2004). Двете криви имат сходен вид и пиковете са разположени на еднакви места. Предполага се, че при химичната обработка се отделя и аморфния въглерод от обвивката.

Намаляването на интензитета доказва успешното премахване на функционалните групи от повърхността на нанодиаманта при химичната обработка.

Контролно измерване след 4 месеца показва, че спектрите запазват вида си и пиковете не се променят. Това определя DND като стабилен разтвор за този период.

- **Алкален характер**

След като се премахнат излишните функционални групи се прави целенасочена модификация на повърхността на DND, осигуряваща закрепване на нови, амино групи. Аминирването се извършва в инертна среда при температури около $95\text{ }^\circ\text{C}$.

- **Киселинен характер**

За да се осигури киселинност на нанодиамантените частици, на повърхността им се закрепят ацетиленови групи.

- **Създаване на бариера, предотвратяваща вторична агломерация на нанодиаманта**

Използваният от нас метод се заключава в нагриване на проба нанодиамант за време 2 часа и 15 минути във водородна атмосфера при температура $800\text{ }^\circ\text{C}$. Това не съвпада с предложения метод от Анке Крюгер, който включва обработка на нанодиаманта от 9 до 10 часа (V. Loktev et al., 1991; F. Neugart et al., 2007). Проведени TEM и SEM изследвания показват, че напреженията на повърхността са снети, агрегатите са се разпаднали и частиците са всяка сама за себе си. Самото деагрегиране на DND осигурява съхранение на нанодиаманта без образуване на вторични агрегати.

Изводи от Глава 3

Монокристалните зърна диамант са обвити с три слоя функционални групи. Между тях и ядрото има повърхностен слой от въглеродни атоми.

Регистрирани са 18 вида функционални групи, основно: карбонилни, карбоксилни, хидроксилни, хинонни и амино групи.

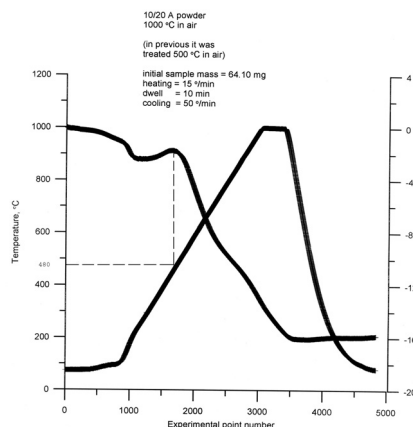
Прахът от детонационни нанодиаменти представлява типичен наноматериал от сферични частици. Всяка частица, съгласно теорията представлява твърдо тяло – монокристално диамантено ядро, химично свързано с обвивка от функционални групи, определящи състоянието на повърхността.

По литературни данни при среден размер на частицата 4 nm (малък размер на ядрото), повърхностните атоми представляват 15 % от нея (В. В. Даниленко, 2010). Нарушената симетрия и малкият параметър на решетката определят влиянието на функционалните групи от обвивката.

Условията на синтез на нанодиаментите определят разликите в характеристиките им. Специфичните свойства на детонационните нанодиаменти ги правят подходящи за биологични приложения. Характеризират се с високи физико-механични, топлинни, електрични характеристики и химична инертност. Нанодиаментените кристали, които се получават в предната част на детонационната вълна при различен режим и в един много кратък период от време, имат много повърхностни дефекти. Следователно въглеродните атоми на повърхността на кристалите нанодиамант не могат да стабилизират електронните си обвивки. Поради нестабилните връзки, повърхностните напрежения на частиците са високи. Това позволява модифициране на детонационните нанодиаменти.

Глава 4 обхваща по-голяма част от областите на приложение на кубичните въглеродни наноструктури, и по-конкретно диамантени наночастици произведени в Република България по детонационен метод, представени в. Главата започва с физико-механични модели за определяне размера и количеството добавка от детонационни нанодиаменти с цел уякчаване при композитни материали.

Детонационните нанодиаменти притежават характерната за природния диамант термична стабилност в инертна атмосфера, която го предпазва от окисление.



Фиг. 4.1. Промяна на масата на образеца в зависимост от температурата

При температури от 700 до 900 °C във въздушна среда агрегатите от наночастици постепенно се раздробяват и структурата се разрушава. Графитизацията във въздушна среда започва при температура около 950 °C (Фиг. 4.1) и при над 1100 °C в инертна (N₂) атмосфера.

Създадени са технологии за използване на детонационни нанодиаманти при синтез на свръхтвърди композити и материали. Успешно са приложени в работещи инструменти за обработка на камък (проекти „OSNET”, „Smart Wire”, „I-Stone”).

Композитни материали на основата на DND с добавки от материали с добра топлопроводност са компактирани на топла преса, при температурни условия в областта на термодинамична стабилност на диаманта.

Технологичните условия на проведените експерименти са:

DND + AlN

Процентно съдържание на DND: 30 ÷ 50 %.

Режимни параметри: T = 800 ÷ 1600 °C и P до 9,5 GPa;

DND + Cu

Процентно съдържание на DND: 50 ÷ 70 %.

Режимни параметри: T до 1200°C и P до 5GPa;

DND + Ag

Процентно съдържание на DND: 70 ÷ 85 %.

Режимни параметри: T до 1050 °C и P до 5 GPa;

DND + SiC

Процентно съдържание на DND: 50 %.

Режимни параметри: T = 1300 – 1450 °C и P = 9 ÷ 9,5 GPa;

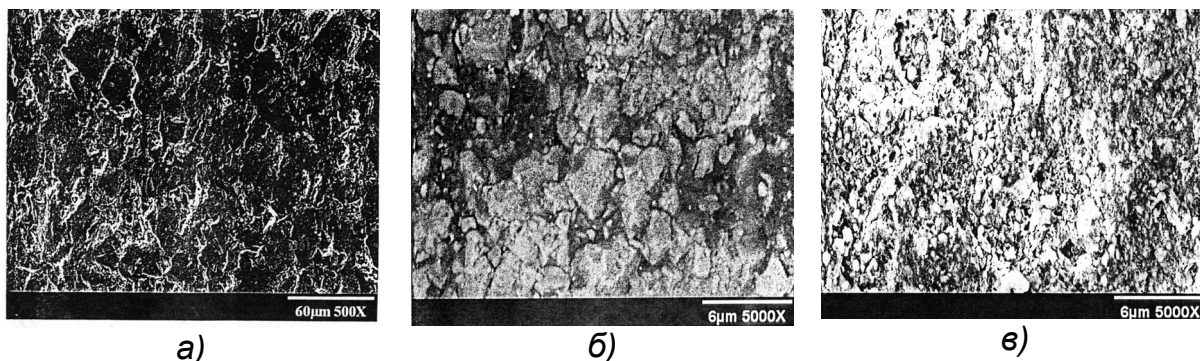
DND

Режимни параметри: T = 1400 - 1550 °C и P = 9,5 ÷ 13 GPa.

При всички групи експерименти се получават механично здрави образци. Предварителните изследвания на образците от последната група показват, че коефициентът на топлопроводност варира от 860 до 1200 W/m.K, а за образците от DND/Cu, K = 700 W/m.K. Анализира се структурата на получените образци. Компактите се подлагат на акустичен анализ. Микроскопът е с имерсионна течност вода. За компактите от чист DND, скоростта на звука достига 19,6 km/s. Това е висока стойност, близка до тази на естествения диамант 22 km/s. Стойността е надлъжна скорост по вертикална ос на образеца. Напречната скорост е 10,3 km/s, което предполага голяма фононна проводимост. За образците от DND/AlN е измерена скорост на звука от 6,40 до 6,52 km/s (Фиг. 4.2).

На електронно-микроскопските снимки се виждат границите на отделните зърна, но от представените по-горе експериментални данни е очевидно, че между зърната е осъществен изключително плътен механичен контакт. Под въздействието на високото налягане при пресоването, между

отделните частици се създават здрави механични връзки, вследствие на рекристализация. Този процес вероятно се катализира от минималните количества N_2 , които DND съдържат. Получените резултати очертават приложимостта на компактите от чист DND за сензори.



Фиг. 4.2. Структурата на компакти от: а) DND; б) DND/AlN; в) DND/SiC

Табл. 4.2. Плътност, топлопроводност и електропроводимост на образците

Образец	Плътност % спрямо теоретичната	Топло- проводност [W/m.K]	Електро- проводимост [S/m]
DND	87,5	1260	$(6,3 \pm 0,5) \cdot 10^{-7}$
DND/SiC	89,7	420	$3,6 \pm 0,2$
DND/AlN	87	700	186 ± 2

В Табл. 4.2 са представени измерените стойности на показателите за плътност, топлопроводност и електропроводимост. Под въздействието на високото налягане при пресоването, между отделните частици се създават здрави механични връзки, вследствие на рекристализация. Този процес вероятно се катализира от минималните количества N_2 , които DND съдържат.

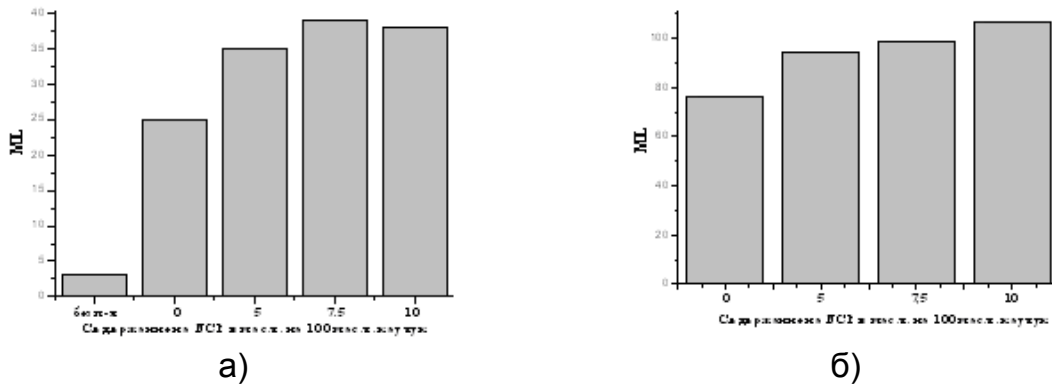
Изследвани са приложенията на различните фази, като активен пълнител в **каучукуви еластомерни композити** и като добавка, повишаваща свойства на материала. Проведените експерименти обхващат:

- 2 вида каучук: естествен SMR-20 и Бутадиенстиренов марка Булекс1500;
- 2 вида сажди: наноразмерни въглеродни сажди NCP7/93 и N330 (ПМ-75).

Каучуковите смеси са изработени чрез отворен лабораторен каучуков смесител (валци) при определена рецептура и режим на смесване. Оборотите на вала са 25 min^{-1} .

При естествени каучуковите смеси, съдържащи сажди (Фиг. 4.5 а) вискозитетът по Муни нараства, като наличието на наноразмерни сажди допринася още повече за увеличението на този показател. Максималната си стойност вискозитетът по Муни достига при сместа, в която 7,5 масови части

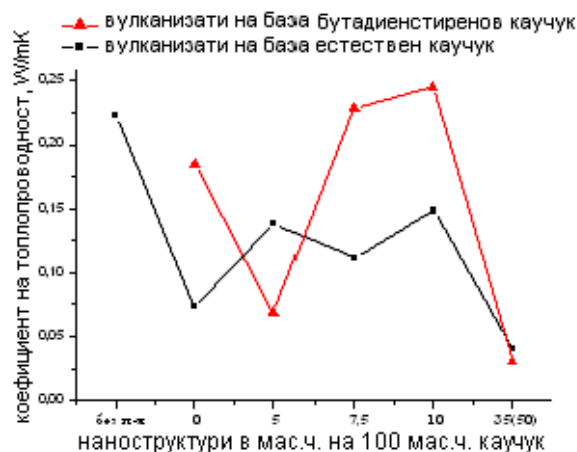
от пещните сажди са заменени с наноразмерни (Н. Дишовски & С. Ставрев, 2007).



Фиг. 4.5. Зависимост на вискозитета по Муни ML от съдържанието на наноразмерни сажди на база: а) Естествен и б) Бутадиенстиренов каучук

При смесите, изготвени на базата на бутадиенстиренов каучук (Фиг. 4.5 б), вискозитетът по Муни нараства монотонно спрямо стандартната проба с увеличаване на съдържанието на наноразмерни сажди и достига максималната си стойност при сместа, която съдържа само такива като пълнител. Образците с наноразмерни сажди, имат изключително нисък коефициент на топлопроводност, т.е. притежават топлоизолационни свойства. (Фиг. 4.6) Това подсказва възможността за използване им за топлоизолиращи бои и покрития. (Анна П. Петрова², Здравка К. Карагьозова, Ставри Янев Ставрев, 2009).

Експериментите показват, че въвеждането на уякчаващи наноразмерните частици води до очаквано повишаване на износоустойчивостта на съдържащите ги вулканизати, респективно до по-бавно износване на протектора на гумата.



Фиг. 4.6. Коефициент на топлопроводност на вулканизати от естествен и бутадиенстиренов каучук

Съхраняването на първоначален размер и предотвратяване на формирането на по-големи микроразмерни агрегати от елементарните частици на наноразмерните фази е проблем, който възниква в процеса на експеримента. От микроскопски изследвания се вижда, че агрегати се формират и не се разрушават в процесите на изработване и вулканизация на каучуковите смеси. Образуването им в редица случаи води до понижаване на очакваните ефекти. Наблюдаваните промени се дължат на по-малкия размер на частиците наноразмерни сажди в сравнение с този на стандартните. Наноразмерните сажди ускоряват вулканизацията. Вискозитетът по Муни нараства с понижаване на размера на частиците. Представените резултати потвърждават, че при по-ниска степен на агрегиране се получават по-добре изразени ефекти на усилване, което се очаква. Подобряват се физико-механичните показатели като намалява времето за вулканизация при въвеждането на оптимално количество от 7,5 масови части наноразмерни фази. Получените динамични показатели на смесите, съдържащи наноразмерни въглеродни фази предполагат приложение в производството на протектори за гуми.

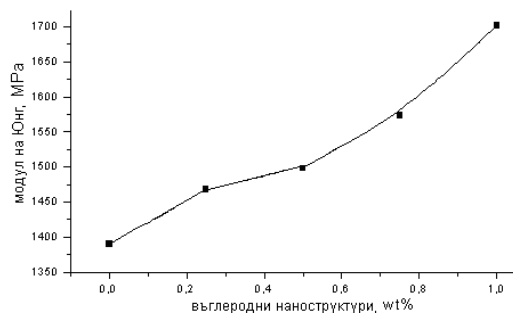
Полимерните нанокompозити (ПНК) са алтернатива на конвенционалните полимерни композити, което е една от областите на модерната полимерна индустрия. Наночастиците се въвеждат в матрицата като прахове от агломерати.

Изготвени са полипропиленови (ПП) композити, напълнени с различни количества наноразмерни сажди (до 5 %), предварително хомогенизирани с етиленпропиленов каучук (ЕПК). Еластомерът е пластициран и напълнен с наносажди (НС) с помощта на валци.

Добавянето само на каучук към полипропиленови понижава обемното електрическо съпротивление от $8 \cdot 10^{14}$ до $1 \cdot 10^{14}$ $\Omega \cdot m$. Това е влиянието на примесите в каучука. Добавка от 1 % нанопълнител повишава обемното специфично съпротивление с един порядък. При по-големи добавки се наблюдава намаляване на този параметър. Якостта на опън и твърдостта се увеличават, а относителната деформация се понижава с увеличаването на количеството нанопълнител. Най-съществено се изменят физико-механичните свойства на композитите, съдържащи 0,5 % нанопълнител.

Изменението на модула на Юнг за композити ПП/НС като функция на добавката до 1 % въглеродни фази е показано на *Фиг. 4.8*. Стойностите са за 0 % - 1375 МПа; 0,25 % добавка от въглеродни наночастици – 1475 МПа (~ 9 % увеличение на модула); 0,5 – 1500 МПа (11 % увеличение); 0,75 – 1575 МПа (14% увеличение) и 1 % - 1715 МПа води до 30 % увеличение.

Добавката на твърди наноразмерните частици към смесите води до подобрене на физико-механичните свойства на покритията. Използването на полимера *poly(ϵ -caprolactone)* не променя съществено вида на графиката. Отново композитът с 0,5 % добавка има по-високи параметри.



Фиг. 4.8. Модул на Юнг за композити ПП/НС като функция на добавката до 1 % въглеродни фази

В Табл. 4.8 са дадени физико-механичните, вулканизационните и динамичните характеристики на смеси с основа естествен каучук - без (control) и с добавка на NCP (trial – 5 phr), в оптимално количество 5 масови части. Наблюдава се увеличение на модулите при 100 %, 200 % и 300 % деформации; ускорява се вулканизационният процес (начало T10 и оптимум T90); нараства плътността, което увеличава твърдостта по Шор и вискозитета по Муни; тангенсите (tand), характеризиращи механичните загуби при температури 30 °C и 60 °C се увеличават, което влияе на модула E', който нараства и при 30 °C и при 60 °C.

Табл. 4.8. Физико-механични и вулканизационни характеристики

		Std. NR _x Compound		
		Control	TRIAL (5 phr)	INDEX
Curing Condition		140°C x 40'		
S - S' RT Tested	Tb (KG/cm ²)	331	243	73
	Eb (%)	537	317	59
	100M (KG/cm ²)	26	60	233
	200M (KG/cm ²)	72	151	210
	300M (KG/cm ²)	142	231	163
	HARDNESS	68	79	116
CURELAS.	ML	1,4	2,5	181
	MH	13,7	21,3	156
	MH-ML	12,3	18,8	153
	T10	204	100	49
	T90	471	405	86
	B.C.T. (min)	14,9	12,8	86
MOONEY	I.VIS.	45,0	67,6	150
	MIN	34,4	56,1	163
	ML(1+4)	34,9	58,7	168
	T5	12,0	7,2	60
	T35	16,1	10,1	63
	t5(min)	11,9	4,8	40
	t35 (min)	16,4	7,0	43
Spectro 30°C, 1%	tand	0,076	0,131	172
	E' (MPa)	7,4	16,9	227
Spectro 60°C, 1%	tand	0,057	0,086	151
	E' (MPa)	6,4	14,7	231

Максимален ефект е възможно да бъде постигнат с малка добавка от 0,5 % нанопълнител, което е важно от финансова гледна точка.

Въвеждането на нанодиамантени частици и графит-диамантени конгломерати до 10 nm в **смазочни материали** променя механизма на контакт при триене. Увеличава се микротвърдостта на контактния слой. Повърхностната активност на DND агрегатите, както и взаимодействието на базовото масло (полярно или неполярно) с другите добавки, определят стабилността на суспензията. В конвенционалните смазочни материали (моторни и трансмисионни масла, хидравлични течности и др.), на наноразмерните частици се предполага възможност за проникване между трибоповърхностите. Формирането на тънък смазочен филм в зоната на трибоконтakta, предпазва работните повърхности от нараняване, износване и разрушаване. Забелязва се влиянието на стабилизатора в резултатите, както и на добавката от DND. Стабилността на разработените концентратите са сравними с комерсиален концентрат от търговската мрежа (G. St. Cholakov et al., 2005). Наблюдава се противоречив ефект върху стабилността на концентратите и суспензиите с добавка DND при обработката с ултразвук. Необходимо е оптимално време на обработка за всеки конкретен състав. Подобни наблюдения са докладвани при суспензии във вода от A. Yu. Neverovskaya et al., 2004.

Съществено при използване на DND като добавка в смазочни масла е включването на двигателя, с което се постига хомогенизация на сместа.

Разглеждат се **композиционни покрития** с DND, отложени по безтоков метод. Малък процент добавка на твърди дисперсни частици (оксиди, карбиди или бориди) в електрохимични покрития, осигурява повишаване на твърдостта на композитите и намалява износването на покритията. Това се обяснява с получаване на по-фина кристална структура на металните покрития. Добавените частици играят роля на центрове на кристализация. (З. Карагъзова, 2014).



Фиг. 4.12. Никелиране на образци

Отложеният безтоково никел е по-твърд и с по-добра корозионна устойчивост от обикновения никел. Безтоковото никелово покритие е аморфна сплав от никел и фосфор. Наличието на фосфор осигурява по-

висока корозионна устойчивост на покритието, по-ниска магнитност и намалява коефициента на триене. Използването на последваща термообработка предизвиква образуване на никелови фосфиди около границите на зърната, което уякчава покритието и увеличава микротвърдостта. Никелирането по метода на химичната метализация при наличие на автокаталитичен процес се провежда по технология за безтоково никелиране „ЕФТТОМ-НИКЕЛ“ (Фиг. 4.12). Отлагането на покрития се провежда по технология, разработена в ПНИЛ ЕФТТОМ към ТУ-София.

Тази технология осигурява плътен слой без пори. Получават се покрития Ni, (Ni + ND), (Ni + ND + В) върху подбрани стомани G65 (HR 60), 42CrMo4 (HR 30) и 17CrNiMo6. Химичният състав на стоманите е по спецификация. Всички покрития се подлагат на термообработка (ТО) 6 h при 290 °С.

Образците, покрити безтоково са показани на Фиг. 4.13. Покритията с DND са лъскави с характерен блясък.

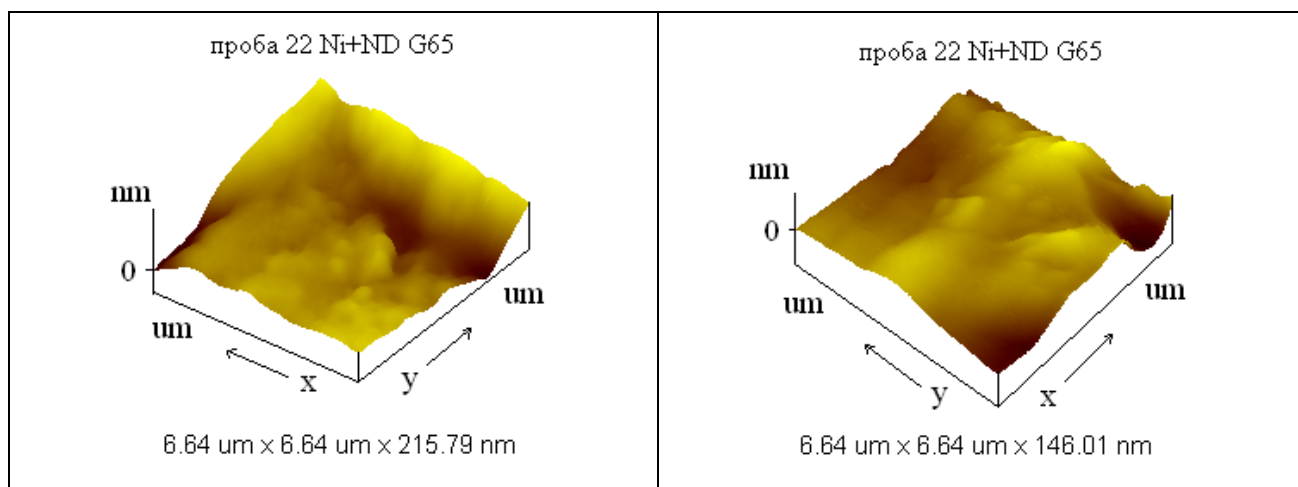


Фиг. 4.13. Безтоково покрити образци

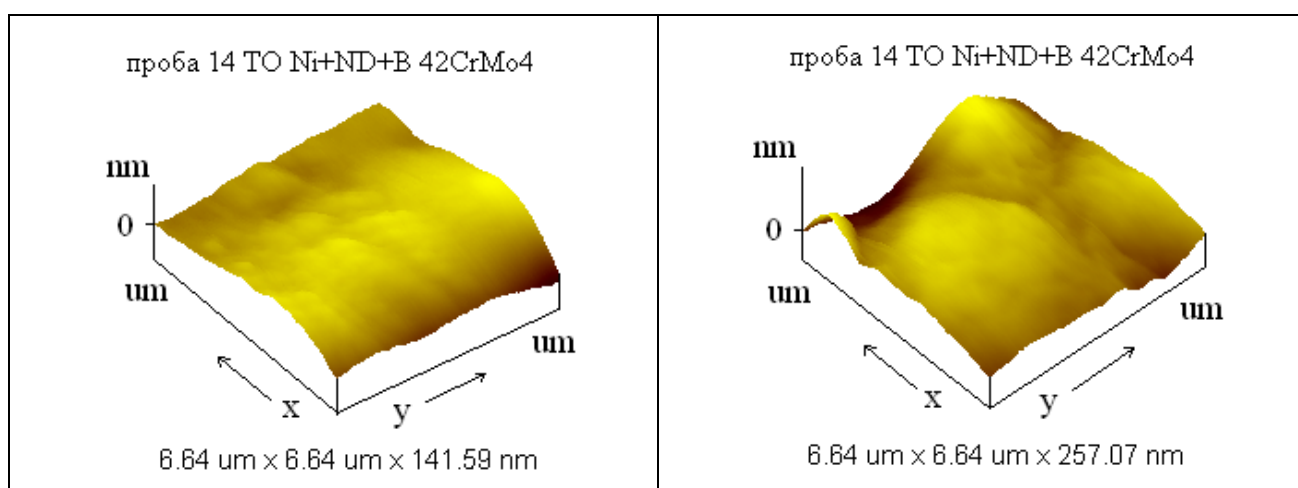
Разглежданите иновативни наноструктурни композитни покрития по безтоков химичен метод „ЕФТТОМ-НИКЕЛ“ са свързани с изпълнение на европейски проект „X-Gear“ по VI рамкова програма на ЕК *Development of Gear Drive-Trains Based on New Materials and Novel Gear Systems* с №030433, в който участват 8 държави с 22 колектива от България, Италия, Холандия, Белгия, Португалия, Англия, Полша и Финландия.

Изследват се физико-механичните свойства на покритията, свързани с металографската им структура и подбрани показатели. Параметрите на повърхността грапавост, твърдост и еластичност се анализират със сканиращ микроскоп и нанотвърдомер *NanoScan* (Табл. 4.10 и Табл. 4.11).

Получават се 2D и 3D изображения чрез сканиране на повърхността, карти на еласичността и кривите на натоварване на изследвания образец. Това дава информация за релефа и структурата на повърхността.



Фиг. 4.15. Повърхност на образци с покритие върху стомана G65, 3D



Фиг. 4.16. Повърхност на образци с покритие върху стомана 42CrMo4, 3D

Едновременно се получава и карта на разпределение на механичните свойства. Твърдостта се мери чрез надрасване, по метода на склерометрията и динамичното наноиндентирание по метода на Oliver-Pharr, с последващо сканиране в областта на индентирането (W. C. Oliver & Pharr G. M., 1992; W. C. Oliver & Pharr G. M., 2004).

Резултатите, показани на Фиг. 4.15 и Фиг. 4.16, данните в Табл. 4.10 за 3D изображенията на повърхността, потвърждават заключението, че този вид покритие успешно изпълнява функцията на финашна обработка. Програмата *NanoScan Control* позволява да се разгледа и оцени повърхността на образците (Табл. 4.10), както и влиянието на ТО (Табл. 4.11).

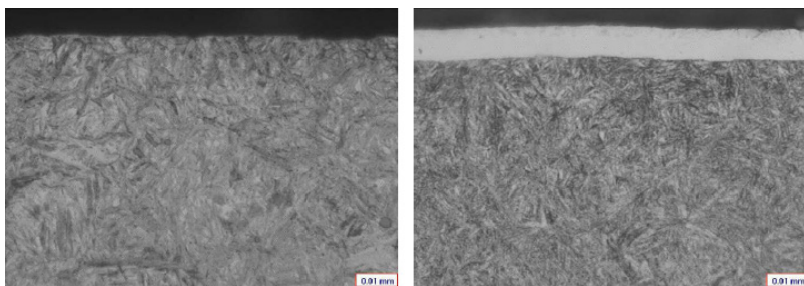
Табл. 4.10. Среден размер на частиците и максимална височина за повърхност на стоманени образци

Проба	Rms [nm]	Max h [nm]
G65	24,51	200,18
Ni върху G65	31,25	197,00
Ni + D върху G65	36,39; 22,36	215,81; 146,01
Ni + D + B върху G65	35,91	247,65
TO Ni върху G65	20,19	123,02
TO Ni + D върху G65	12,71	92,14
TO Ni + D + B върху G65	35,31	202,28
42CrMo4	59,17; 34,24	257,48; 197,13
Ni върху 42CrMo4	42,48; 81,50	162,09; 442,42
Ni + D върху 42CrMo4	25,29	174,95
Ni + D + B върху 42CrMo4	55,11	293,57
TO Ni върху 42CrMo4	39,95	186,21
TO Ni + D върху 42CrMo4	25,03	134,90
TO Ni + D + B върху 42CrMo4	42,95 20,13	257,06 141,59

Табл. 4.11. Влиянието на термичната обработка

Покритие		Rms [nm]	max h [nm]
Без TO	TO		
Ni + D		39,83	284,50
Ni		24,73	205,88
	Ni + D	137,98	671,60
	Ni	12,58	64,84

От металографския анализ с микроскоп *Neophot 32* и дигитална камера *ProgRes C14 JENOPTIK (LM)* е определена дебелината на покритията δ . За покрития със състав Ni или Ni + DND, независимо от това дали подложката е обработена или необработена, дебелината δ е от 7,3 до 9,3 μm .



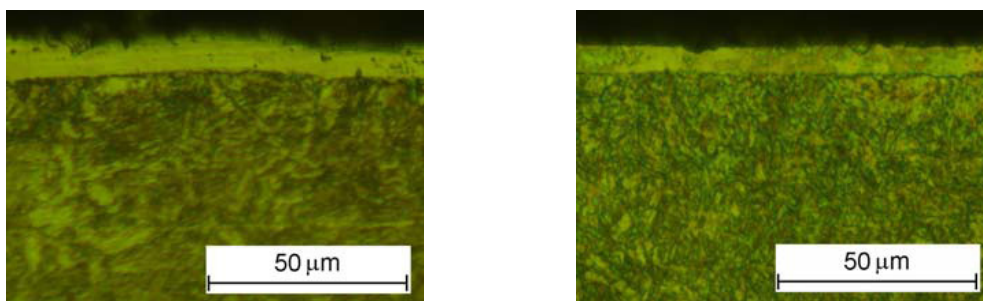
Фиг. 4.17. Микроструктура на образец преди и след отлагане на покритие Ni + DND, ТО при 290 °С за 6 ч.

Както се очаква, покритието е без пори, с равномерна дебелина по цялата повърхност. Притежава висока устойчивост на корозия, износване и натоварване. Микротвърдостта на композитната повърхност нараства пропорционално с увеличение на концентрацията на DND в работния разтвор (Фиг. 4.17).



Фиг. 4.18. Топография на Ni + ND покритие преди ТО и след ТО

Безтоковият химичен метод осигурява еднородност по цялата повърхност на работния образец. На Фиг. 4.18 се вижда запълването на микропукнатните на матрицата. Грапавостта е от порядъка на 1 ÷ 2 μm след ТО. Степента на грапавост зависи от грапавостта на повърхността на образца, т.е. от степента на полиране на повърхността. Дебелината на покритието е 6 ÷ 8 μm с много добра еднородност (Фиг. 4.19).



Фиг. 4.19. Микроструктура на образец Ni + DND без ТО и с ТО

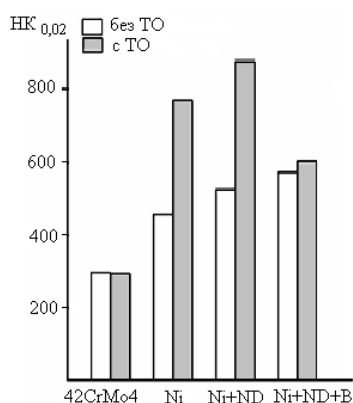
За композитно покритие от безтоков никел с микродиамантени частици, твърдостта варира от 4500 до 5000 MN/m². В комбинацията с DND

твърдостта нараства до 13000 MN/m². Повърхностната микротвърдост по Кнууп за образци с покритие Ni + DND нараства и при ТО (Табл. 4.12 и Фиг. 4.20).

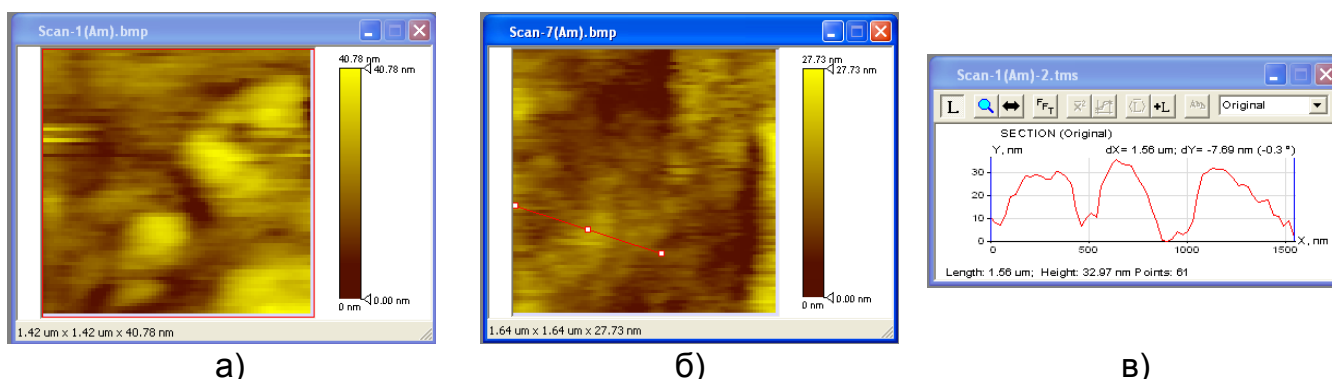
Табл. 4.12. Микротвърдост на покрития върху стомана 17CrNiMo6

Покритие		Твърдост по Кнууп НК _{0,02}
Без ТО	ТО	
Ni + DND		712
Ni		494
	Ni + DND	1112
	Ni	1452

Покритието с добавка от DND е по-плътно. Влиянието на вградените диамантени наночастици върху микротвърдостта е еднопосочно с приложената термообработка, като значително се подобряват характеристиките на покритието (Фиг. 4.20).



Фиг. 4.20. Зависимост на микротвърдостта НК_{0,02} от типа покритие

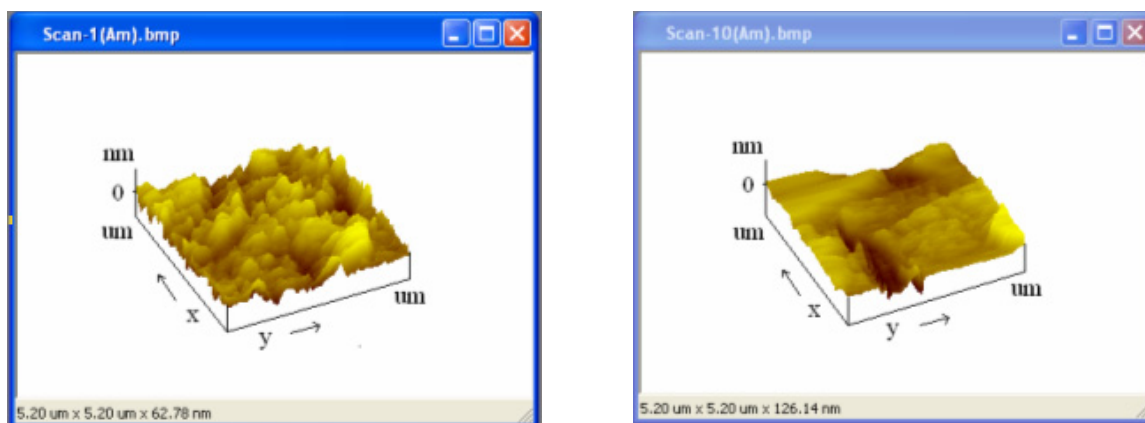


Фиг. 4.21. Повърхност на покритие: а) Sn; б) Sn + DND; в) Напречно сечение за покритието Sn + DND от програма NanoScan Control

По технологията „ЕФТТОМ-КАЛАЙ“ се изработват два вида образци. Покритието е Sn и Sn + DND върху Cu (Фиг. 4.21, Фиг. 4.22). Изборът се прави съобразно анализи на технологията и приложението.

Характерни свойства за покритието с Sn са мекота, ковкост, добра спойваемост, което определя използване му в домакинството, електрониката, печатните платки, хранително-вкусовата промишленост.

Потвърждават се очакванията за запълване на повърхностните неравности, свързани с металната основа при отлагане на покритието (Фиг. 4.22). Покритието Sn + DND е по-равномерно, с по-малка грапавост Ra в сравнение с покритието само от Sn. Измерени са стойностите на модула на еластичност E и микротвърдостта H. Добавката от DND увеличава стойността на двата параметъра.



Фиг. 4.22. Повърхност на покритие Sn, 3D

За образец 1 с покритие Sn са измерени стойностите:

$$E = 90,6 \pm 8,6 \text{ GPa}$$

$$E = 42,8 \pm 4,1 \text{ GPa}$$

$$E = 14,8 \pm 1,4 \text{ GPa}$$

$$H = 6,59 \pm 0,48 \text{ GPa}$$

За образец 2 с покритие Sn + DND стойностите на модула на еластичност E и микротвърдостта H са:

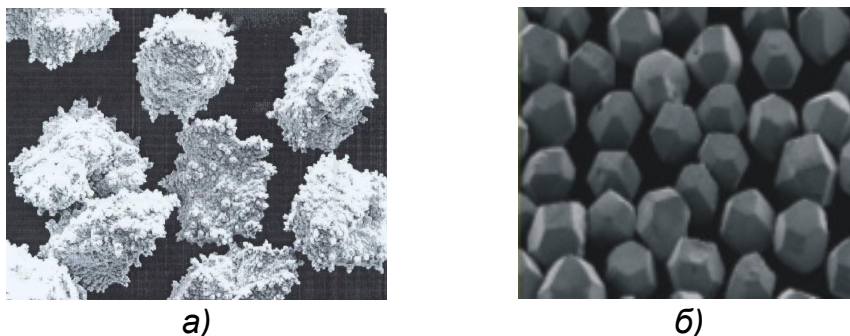
$$E = 149 \pm 14,2 \text{ GPa}$$

$$E = 69,1 \pm 6,6 \text{ GPa}$$

$$E = 35,4 \pm 3,4 \text{ GPa}$$

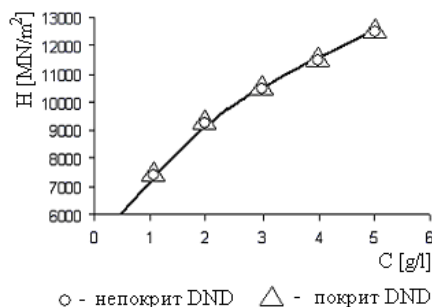
$$H = 7,37 \pm 0,64 \text{ GPa}$$

Друга възможност за подобряване на физико-механичните показатели на покритията е предварително никелиране на използваните DND (Фиг. 4.24).



а) б)
 Фиг. 4.24. Никелирани диаманти: а) DND, $4 \div 10$ nm;
 б) Микронен диамант, $6 \div 8$ μm

Така покрити, DND частици могат да се враждат както в покрития, така и в композити. Очаква се влияние на покритите наночастици в обема на образеца като подобряване свойствата на композита на макро ниво (Z. K. Karagiuzova, S. J. Stavrev and **A. P. Petrova**, 2004; Z. Karagiuzova, **A. Petrova**, S. Stavrev, 2005). Влиянието на концентрацията DND върху микротвърдостта на покритието е представено на Фиг. 4.25.



Фиг. 4.25. Зависимост на микротвърдостта от концентрацията на детонационни нанодиаманти

Износоустойчивостта е измерена по стандартен Табер абразер тест. Тя се определя се като реципрочна стойност на измерената величина износване на повърхността при условия на триене. Установено е, че при композити с добавка от DND, предварително покрити с никел, износването е малко и износоустойчивостта се подобрява.

Табл. 4.14. Свойства на композитни покрития

Покритие	Увеличаване на износоустойчивостта в пъти	Микротвърдост [kg/mm ²]	Намаляване на пористостта	Увеличаване на корозиоустойчивостта в пъти
Ni + DND	3 ÷ 8	680 ÷ 780	Без пори	2 ÷ 5
Sn + DND	3	150	7	1,5
Al + DND	10 ÷ 12	600 ÷ 800	3	Без корозия
Ni + B + DND	6	8000	-	Без корозия

Изследваните покрития (Табл. 4.14) са свързани с изпълнението на европейски проект “I-Stone” по VI рамкова програма на ЕК *Re-Engineering Of Natural Stone Production Chain Through Knowledge Based Processes, Eco-Innovation And New Organizational Paradigms* с №515762, в който участват 17 държави с 42 колектива от Италия, Испания, Швеция, Холандия, Белгия, Португалия, Германия, Гърция, Румъния, България, Австрия, Украйна, Русия, Аржентина, Дания, Чехия и Полша. Най-успешните двойки подложка/покритие са представени в Табл. 4.14. Тези данни са заложили при разработване на инструменти за обработка (включително рязане, пробиване, шлифование, полиране) на камък, твърди минерали и скали (Анна П. Петрова¹, Ставри Я. Ставрев, Здравка К. Карагъзова, 2009).

Доказано е приложението на DND при полирането на повърхности. В промишлеността се използват фрези, диамантени режещи дискове, бургии, свредла, пили с вградени диамантени частици, с нови метал-диамант връзки, устойчиви на високи температури и механичен стрес, осигуряващи висока скорост на рязане.



Фиг. 4.27. Инструменти с композитно диамантено покритие, реализирани съвместно с фирма „Геопродукт”АД – Асеновград

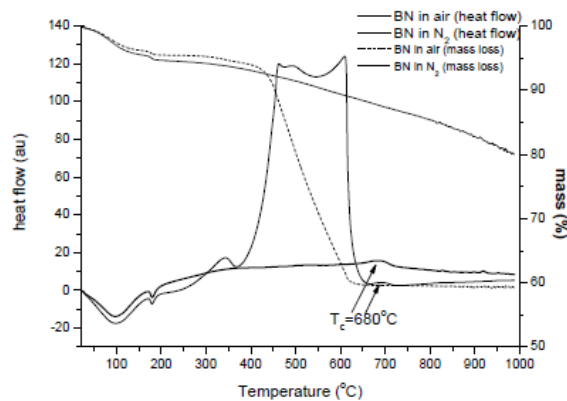
Постигат се подобрения, свързани с практическото приложение на инструментите, Фиг. 4.27 (З. Карагъзова, 2014).

Във връзка с изпълнение на задачи по международен проект "ОБСТАНОВКА", в който участват 6 държави (Англия, България, Полша, Русия, Украйна и Чехия), на Международната Космическа Станция са транспортирани с космически кораб „Прогрес 18М“ материали и апаратура за провеждане на научни изследвания. Качени са 11 научни прибора. Четири от тях са разработени от учени в ИКИТ - БАН. Един от експериментите включва изследване на свойствата на двуслойно композитно покритие Ni/Ni + DND, отложено върху алуминиева основа. Съгласно методиката, образецът се анализира преди и след престояване в открит Космос.

Приложението на DND за протези и импланти обхваща композити от биоактивно стъкло/нанодиамант и калциево-фосфатни композити.

Биоактивната система BG/DND (биоактивно стъкло/DND) съдържа нанодиаманти с малки размери на частиците от $3 \div 6$ nm и биоактивното стъкло ($\text{SiO}_2\text{-CaO-Na}_2\text{O-P}_2\text{O}_5$) е с частици с размер < 20 nm. Двете съставки биоактивно стъкло/DND са в съотношение 60/40 %. Определя се загубата на маса след термообработката с термогравиметричен и диференциално термичен анализатор Setaram Setsys. С Bruker IFS113v са свалени ИЧ спектри за областта $400 - 4000$ cm^{-1} .

На *Фиг. 4.28* са представени кривите на загуба на маса и топлинния поток на BG/DND система (образец от биоактивно стъкло/DND) като функция на температурата до 1000 $^\circ\text{C}$.



Фиг. 4.28. Кривите на топлинния поток и загуба на маса за BG/DND като функция на температурата, на въздух и в инертна атмосфера (N_2)

При температура до 300 $^\circ\text{C}$ загубата на маса не надвишава 5 % от обща маса на пробата. Значителната загуба на маса започва при 400 $^\circ\text{C}$ и продължава до 660 $^\circ\text{C}$, където е около 40 %. Общата загуба на маса е свързана главно с DND. За използваното биоактивно стъкло се знае, че губи около 1 % от масата си, дори и след топлинна обработка при 1200 $^\circ\text{C}$. На графиката ясно се оформят две характеристични области при ниски температури $25 \div 400$ $^\circ\text{C}$ и високотемпературен диапазон от 400 до 660 $^\circ\text{C}$, където DND проявяват различно поведение. Най-вероятно това се дължи на

оxygenation на пробата, около 400 °C. Успоредно започва и процеса на загуба на маса.

В случай на топлинна обработка в инертна атмосфера има само екзотермичен пик при 680 °C, съответстващ на температурата на кристализация на стъклото и два ендотермични пика при 100 °C и 175 °C, които представляват загуба на адсорбираната вода и функционални групи от нанодиаманта. Общата загуба на маса на пробата не надвишава 20 % в тази среда. Кривата на загуба на маса има различно поведение от тази при обработка на въздух. Като знаем, че пикът на кристализация на биоактивното стъкло е около 680 °C и при същата температура BG/DND губи 40 % от общата си маса при температурна обработка на въздух и само 11 % в N₂ атмосфера, логично е да изберем N₂ атмосфера като топлоносител, за да се избегне загуба на голямо количество от пробата преди началото на кристализацията на биоактивното стъкло. По този начин е възможно стъклото да започне да кристализира включвайки нанодиамантени частици. Всички проби се термообработват в N₂ атмосфера при температури 400, 740 и 900 °C, за да заобикалят температурата на кристализация на биоактивното стъкло. За избраните температури са свалени ИЧ спектри на образеца BG/DND и само на DND. Термичната обработка води до уплътняване поради кристализация. Променя се показателя на пречупване, който е директно свързан с порьозността на праха. Добавка от DND или инертна атмосфера предизвикват процеса при по-ниски температури.

Системата BG/DND представлява обещаващ композит за протези и биоматериали. Въглеродните биоразградими наноструктурирани материали, притежават порьозна структура, която подпомага регенерирането на естествената тъкан. DND се вгражда в архитектурния план на костта и ускорява на ангио-и остеогенезата. Това води до регенериране на костната тъкан. DND подпомагат минерализацията като заздравява тъканите и изпълнява ролята на естествен колаген.

Друго интересно приложение е **пречистването на замърсени води** с феноли, където се използва влиянието на DND върху биологичните съобщества. Организмите от разред *Pseudomonas* са способни да изиграят ролята на биофилми за пречистване на замърсени води. Влиянието на DND е доказано чрез флуоресцентен анализ (М. Белухова, 2015). Разработват се нови подходи с модифициран DND и с други семейства микроорганизми.

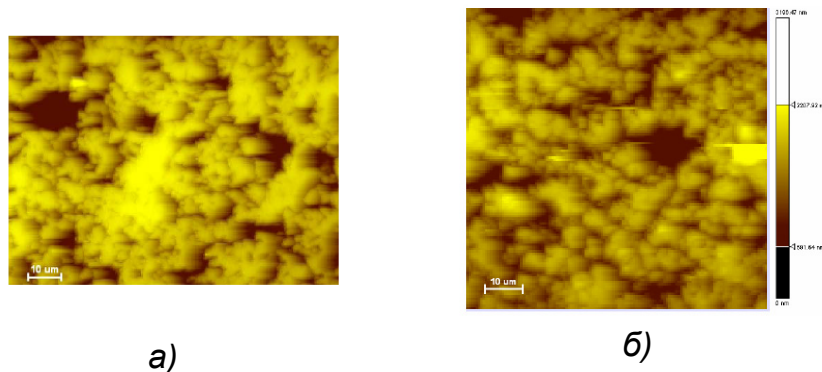
Биоинертна керамика

За изработване на протези се използват както стоманени и титанови сплави, така и керамики като алтернатива на металните сплави. Биоинертните керамики са нетоксични и не предизвикват алергии. С това се обяснява приложение им като материали за ортодонни и ставни импланти.

Изследват се плоски керамични образци – еталонни и пробни от титанов диоксид и добавки, с цел разработването на нов композиционен биосъвместим керамичен материал на основата на $\text{Al}_2\text{O}_3\text{--CaTiO}_3$.

На основата от техните характеристики се изготвят по дизайн прототипи на сферични глави за ендопротези. Анализът обхваща изследване на физико-механичните свойства на повърхността на пробните в сравнение с еталонните образци (**Anna Petrova et al.**, 2010)

На *Фиг. 4.30* и *Фиг. 4.31* са показани микроструктурата на образците със сканиращ микроскоп *NanoScan*. Наблюдава се висока пористост на пробния образец. Микроструктурата на еталонният образец се характеризира с плътен контакт между отделните частици, което се дължи вероятно на допълнителна обработка на повърхността. В *Табл. 4.15* и *Табл. 4.16* са дадени измерените стойности на модула на еластичност E и твърдост H на образците. Получените стойности и точността на измерванията се смятат автоматично от програмата на микроскопа.



Фиг. 4.30. Микроструктура на а) Еталонен образец; б) Микроструктура на пробен образец

Табл. 4.15. Параметри на еталонен образец

Дълбочина [nm]	Натоварване [mN]	E [Gpa]	H [Gpa]
385 (6 %)	50	238 (9 %)	16,5 (11 %)
608 (3 %)	100	156 (9 %)	16,3 (5 %)

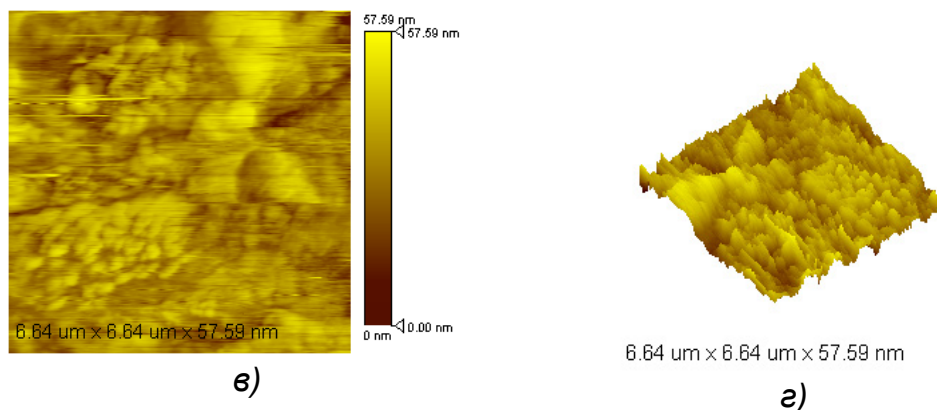
Rms = 200 ± 15 nm

Табл. 4.16. Параметри на пробен образец

Дълбочина [nm]	Натоварване [mN]	E [Gpa]	H [Gpa]
750 (9 %)	50	185 (17 %)	4,1 (18 %)
865 (10 %)	100	230 (19 %)	6,7 (19 %)

Rms = 260 ± 20 nm

По Кнууп измерената твърдост е 1000 kg/mm^2 и 1050 kg/mm^2 (Анна Петрова и др., 2013).



Фиг. 4.31. Микроструктура на
в) Образец az1, 2D; г) Повърхността на образец az1, 3D

Наноматериалите, които се използват в биомедицита изискват голяма чистота според съществуващите стандарти.

DND притежава висока активност, благодарение на високите си абсорбционни свойства.

Изводи от Глава 4

Разработени са физико-механични модели за определяне оптималния размер и количеството добавка от DND за получаване ефект на уякчаване при композитни материали.

DND са подходящи за различни промишлени приложения във вид на прах. Особен интерес представлява получаването на механично стабилни компакти, които са евтин заместител на монокристалния диамант поради възможностите за получаване на изделия, които не се нуждаят от скъпа финална обработка. Компактите съчетават висока топлопроводност, високо електрическо съпротивление и могат да се използват в микроелектрониката.

Добавката на твърди наноразмерните частици към полимерни смеси води до подобрение на физико-механичните свойства на покритията. Експериментите показват, че въвеждането на уякчаващи наноразмерните частици води до очаквано повишаване на износоустойчивостта на съдържащите ги вулканизати, респективно до по-бавно износване на протектора на гумата. Наноразмерните сажди притежават топлоизолационни свойства поради ниският коефициент на топлопроводност и могат да се използват като добавка в топлоизолиращи бои и покрития

Добавката от DND в смазочни концентрати като пасты, съдържащи течен парафин и добавяне на стабилизатор чрез директно смесване подобрява трибологичните параметри на износване на повърхностите.

Малък процент добавка на DND в електрохимични композитни покрития с калай и никел, осигурява повишаване твърдостта на повърхността и намалява износването на покритията. Наблюдава се плътност и равномерност на покритието на микро- и наноноиво. Друга възможност за подобряване на физико-

механичните показатели на покритията е предварително никелиране на използваните частици, което се доказва с детонационни нанодиаменти и микронни диаменти.

DND притежава висока активност спрямо органични съединения в отпадни води, благодарение на високите си абсорбционни свойства. Системата BG/DND представлява обещаващ композит за протези и биоматериали. При топлинна обработка на въздух, настъпва окисление на нанодиаментите, преди да имат възможност да взаимодействат с биоактивното стъкло. Нагряването в инертна среда индуцира взаимодействие между съставните компоненти. Неръждаемата биосъвместима стомана, титан и титановите сплави, кобалтовите сплави, полимерни материали, инертна биокерамика от типа Al_2O_3 и ZrO_2 , стъклообразен въглерод са материали, използвани при изработване на елементи за ендопротези. Всички те имат различни предимства и недостатъци, но отговарят на стандартите, използвани за направата на импланти за човешкия организъм според *ISO 5832-1*. Основен нерешен проблем при материалите за глави на тазобедрени стави остава необходимостта от увеличаване срока за използването им над 20 години, което е важно за пациентите.

Заклучение

В дисертационния труд са изследвани и характеризирани химичните и физико-механичните свойства на нанодиаменти, получени по детонационен метод.

Въз основа на проведените изследвания могат да бъдат направени следните основни изводи:

1. Детонационният синтез определя значителните разлики между детонационните нанодиаменти и естествените диаменти, както и между детонационните нанодиаменти и диаментите, получени чрез статичен и динамичен синтез. Влиянието на повърхностната енергия на наночастиците изменя вида на фазовата диаграма на дисперсните системи в сравнение с фазовата диаграма на масивните монокристали;
2. Диамантената шихта представлява кондензиран въглерод, съдържащ различно количество нанодиаменти. Частиците детонационни нанодиаменти са с размери от порядъка на ~ 4 nm. Образуват кластерни структури с размери до ~ 40 nm, оформени в агрегати с размери от 90 до 200 nm. Кластерите се състоят от определен брой атоми – от няколко десетки до 100 атома. Те се определят като образувания, заемащи междинно положение между индивидуални атоми и кондензирана материя. Диамантените зърна притежават голям брой дефекти в обвивката, броят на които се увеличава с нарастване размера на зърното;

3. Изследвани са и са установени функционалните групи, съдържащи се в обвивката на детонационните нанодиаменти. Регистрирани са 18 вида функционални групи – хидроксилни, карбонилни, карбоксилни, хинонни и аминоксидни групи;
4. Установени са условията и концентрациите при използването на детонационни нанодиаменти за получаване на нови композитни материали на метална и полимерна основа;
5. Разработеният и предложен технологичен процес на деагрегиране на детонационните нанодиаменти осигурява съхранение на нанодиаманта и предотвратява образуване на вторични агрегати до 6 месеца;
6. Използването на DND като уякчаваща фаза в композити на метална и полимерна основа, като добавка в каучуци и смазочни масла, като уякчаващи частици в безтокови композитни никелови и калаени покрития, и др. води до подобряване на физико-механичните свойства на материалите.

ПРИНОСИ НА ДИСЕРТАЦИОННИЯ ТРУД

Научните разработки в дисертационния труд са основа в изследователски проекти, финансирани от ЕС, МОН и европейски мрежи за развитие на науката, малкия и среден бизнес.

Научни приноси

1. Определени са структурата и микропримесния състав на наноразмерен диамант, получен по детонационен метод, US Patent №5353708/1994, наричан детонационен нанодиамант (DND);
2. Изследвани са и са установени функционалните групи на повърхността на детонационните нанодиаменти, както и хетеровключванията. Дефинирани са възможностите за модификация на повърхността на нанодиаментите с цел тяхното приложение за различни материали;
3. Определена е термичната стабилност на нанодиаментените частици чрез анализиране на данни от термогравиметрия, абсорбционна и инфрачервена спектроскопия. Установено е, че при температури от 700 до 900 °C във въздушна среда агрегатите от наночастици постепенно се раздробяват, структурата се разрушава и

температурата на графитизация на детонационните нанодиаманти е 950 °C, а при нагряване в инертна (N₂) атмосфера е 1100 °C;

4. За първи път са получени данни за структурата и физико-механичните характеристики на композитни калаени покрития с добавка на частици от детонационен нанодиамант, отложени по безтоков метод върху медна подложка.

Научно-приложни и приложни приноси

1. Определени са оптималните технологични условия за модифициране на DND съобразно различните области на приложение;
2. Доказано е, че добавка от детонационни нанодиаманти в композити на метална и полимерна основа, в каучуци, в безтокови композитни никелови и калаени покрития и др. подобрява физико-механичните свойства на материалите. Установено е увеличаване на износоустойчивостта средно 5 пъти, на микротвърдостта до 3 пъти и забележимо намаляване на пористостта при вграждане на детонационни наноразмерни диаманти в композитно безтоково никелово покритие, отложено върху стомани;
3. Разработени са физико-механични модели за влиянието на диамантени наночастици като уякчаваща фаза в композиционни материали (метални и полимерни) за нуждите на промишлеността;
4. Представени са възможности за повишаване на физико-механичните показатели на каучукови изделия и топлоизолационни покрития чрез вграждане на нанодиаманти в изследваните материали;
5. Установено е, че поради високата си адсорбционна способност, нанодиамантите могат да бъдат използвани за крайно пречистване на питейни и промишлено замърсени с феноли води;
6. Представените изследвания могат да послужат за основа при създаване на стандарти за детонационни нанодиаманти.

За провеждане на представените изследвания е използвана прецизна апаратура с голяма разделителна способност, гарантираща получаване на резултати с висока точност. Резултатите в дисертационния труд потвърждават и допълват досега публикуваните в тази област данни.

Представените резултати са основа за успешно участие на ИКИТ-БАН с участието на автора в мрежи „OSNET”, „ESINET”, „NAVOBS”, „NAVOBS+”, „EBN” и проекти „Smart Wire”, „I-Stone”, „X-Gear” от V, VI, и VII РП (**Анна П. Петрова**¹ & Ставри Я. Ставрев, 2009).

Научните иновации и възможността за практическо внедряване са заложили в представените експерименти. Приносът на автора при определяне на физико-механичните характеристики, както и за анализиране и интерпретация на резултатите е безспорен.

Списък на научните публикации, свързани с дисертационния труд:

A. Petrova, S. Stavrev, 2014, „Survey of carbon nanostructures synthesized by detonation method in Bulgaria”, *Nanoscience & Nanotechnology*, **14**, eds. E. Balabanova, E. Mileva, Sofia, 115-116

Anna Petrova, Silvia Simeonova, Radoslav Valov, Vladimir Petkov, 2010, „Physico-mechanical and physico-chemical properties of bio-inert composite ceramics”, *Artcast 2010*, ISSN 2068-3510, Galati University Press, 200-205

A. Petrova, Z. Karaguiozova, S. Simeonova-Vasseva, S. Stavrev, 2009, „Project I-Stone from FP6 „Re-engineering of natural stone production chain through knowledge based processes, eco-innovation and new organizational paradigms”, *Nanoscience & Nanotechnology*, **9**, eds. E. Balabanova, I. Dragieva, Printed by „BPS”, Sofia, 255-258

Анна Петрова Петрова¹, Ставри Янев Ставрев, 2009, „Международная интеграция в области нанотехнологий: участие в Европейских программах и соглашениях о сотрудничестве с научными подразделениями в России - задачи, проблемы, перспективы”, *„Новейшие разработки российских и болгарских организаций в области нанотехнологии и наноматериалов”*, Федеральное агенство по науке и инновациям, ISBN 9785-87623-280-9, Москва, 7-12

Анна П. Петрова², Здравка К. Карагьозова, Ставри Я. Ставрев, 2009, „Состояние синтеза в Болгарии, перспективные технологии и их применение”, *„Новейшие разработки российских и болгарских организаций в области нанотехнологии и наноматериалов”*, Федеральное агенство по науке и инновациям, ISBN 9785-87623-280-9, Москва, 17-21

Z. Karaguiozova, S. Stavrev and **A. Petrova**, 2004, „Metallization of diamond powder”, *Nanoscience & Nanotechnology*, **4**, eds. E. Balabanova, I. Dragieva, Heron Press, Sofia, 204-205

Литературни източници

1. Белухова, М., 2015, „Управление на водопречистването от биофилмни съобщества в иновационни детоксикационни технологии”, Дисертационен труд за присъждане на образователна и научна степен “Доктор”, София
2. Даниленко, В. В., 2010, Взрыв, техника, технология, Энергоатомиздат, Москва, ISBN 978-5-283-00857-8
3. Дишовски, Н. & С. Ставрев, 2007, Научно-приложна конференция с международно участие, 17.10.2007, Сб. М., 91-118
4. Карагьозова, З., 2014, „Микро- и наноструктурирани композитни никелови покрития, отложени по безтоков метод”, Дисертационен труд за присъждане на образователна и научна степен “Доктор”, София
5. Митева, Ад. М., 2006, „За въглерода и превръщането му в диамант”, Сборник от доклади на Юбилейна научна сесия „130 години от Априлското въстание”, ISBN 978-954-713-080-7(т. 2), Долна Митрополия, 210-215
6. Митева, Ад. М., 2008, „Диамантът в Космоса”, Сборник от доклади на Юбилейна научна сесия “100 години от обявяване независимостта на България”, ISBN 978-954-713-092-0, Долна Митрополия, 366-370
7. **Петрова¹, Анна Петрова**, Ставри Янев Ставрев, 2009, „Новейшие разработки российских и болгарских организаций в области нанотехнологии и наноматериалов”, Федеральное агенство по науке и инновациям, ISBN 9785-87623-280-9, Москва, 7-12
8. **Петрова², Анна П.**, Ставри Янев Ставрев, 2009, „Новейшие разработки российских и болгарских организаций в области нанотехнологии и наноматериалов”, Федеральное агенство по науке и инновациям, ISBN 9785-87623-280-9, Москва, 17-23
9. Петков, Владимир, Радослав Вълков, **Анна Петрова**, „Композиционен керамичен материал в системата $Al_2O_3-ZrO_2$ като основа за отлагане на биосъвместимо стъкловъглеродно покритие”, Созопол, 2010
10. **Петрова, Анна**, Силвия Симеонова, Тинка Грозданова, 2014, SES 2013, ISSN 1313-3888, 487-491
11. **Петрова, Анна**, Тинка Грозданова, Силвия Симеонова, 2014, Сборник доклади, Четвърта национална конференция с международно участие Металознание, хидро- и аеродинамика, национална сигурност, ISSN 1313-8308, 55-60
12. Соболев¹, В. В., Р. П. Дидык, В. Я. Слободской, Ю. И. Мережко, А. И. Скиданенко, 1986, Физика горения и взрыва, 1, 138-140
13. Соболев², В. В., 1986, Физика горения и взрыва, 6, 91-95
14. Ставрев, С. Я., Ю. С. Караджов, Н. Н. Желева, Е. М. Павлова, Д. Б. Кушев, Инфракрасное пропускание наноалмазов детонационного синтеза, доклад от Българо-Руски семинар, 2004

15. Bochechka, A., 2004, Phys. Solid State, 46, 4, 668–671
16. Cholakov, G. St., N. Georgiev, Chr. Ivanova, K. G. Stanulov, 2005, Journal of the UCTM
17. Hanke, Larry D., 2001, „*Handbook of analytical methods for materials, Practical solutions to materials problems through technology and innovation*”, Materials Evaluation and engineering Inc.
18. Karaguiozova, Z. K., S. J. Stavrev and **A. P. Petrova**, 2004, *Nanoscience & Nanotechnology*, 4, eds. E. Balabanova, I. Dragieva, Heron Press, Sofia, 204-205
19. Karaguiozova, Z., A. Petrova, S. Stavrev, 2005, SES'2005, ISBN 954-438-485-5, 377-380
20. Loktev, V. F. V. I. Makalskii, I. V. Stoyanova, 1991, Carbon, 29, 817
21. Neverovskaya, A. Yu., A. P. Voznyakovski, V. Yu. Dolmatov, 2004, Phys. Solid State, 46, 4, 662–664
22. Neugart, F., A. Zappe, F. Jelezko, C. Tietz, J. P. Boudou, A. Krueger, J. Wrachtrup, 2007, Nano Lett., 7, 2588
23. Oliver, W. C. & G. M. Pharr, 1992, J. Mater. Res., Vol. 7, 6, 1564-1583
24. Oliver, W. C. & G. M. Pharr, 2004, J. Mater. Res., Vol. 19, 1, 3-20
25. Ozawa, Masaki, Masayasu Inaguma, Makoto Takahashi, Fumiaki Kataoka, Anke Krüger, Eiji Ōsawa, 2007, Adv. Mater. 19, 1201–1206
26. **Petrova, Anna**, Zdravka Karaguiozova, Silvia Vasseva, Stavri Stavrev, 2009, *Nanoscience & Nanotechnology*, **9**, eds. E. Balabanova, I. Dragieva, Printed by “BPS”, Sofia, 255-258
27. **Petrova, Anna**, Stavry Stavrev, 2014, *Nanoscience & Nanotechnology*, **14**, eds. E. Balabanova, E. Mileva, Sofia, 115-116
28. **Petrova, Anna**, Silvia Simeonova, Radoslav Valov, Vladimir Petkov, 2010, Artcast 2010, ISSN 2068-3510, Galati University Press, 200-205
29. Shenderova, O., A. Koscheev, N. Zaripov, I. Petrov, Y. Skryabin, P. Detkov, S. Turner, G. Van Tendeloo, 2011, J. Phys. Chem., 115, 9827–9837
30. Stavrev, S. et al., BG Patent №49267/09.16.1991 *“Method for preparing ultradisperse diamond powder”*
31. Stavrev, S. et al., US Patent №5353708/1994, *“Method for production of ultradispersed diamond”*
32. Stavrev, S. et al., BG Patent №110320/02.02.2009 *“Method for the synthesis of deaggregated detonation nanodiamonds”*
33. Stavrev, S., PCT/RU 2009/000588
34. Trohalaki, S., R. J. Zellmer, R. Pachler, S. M. Ilussain, J. M. Frazier, 2002, Toxicol. Sci., 68, 498- 507
35. Zhu, Y. W., X. Q. Shen, B. C. Wang, X. Y. Xu, Z. J. Feng, 2004, Phys. Solid State, 46, 4, 681–684



B U L G A R I A N A C A D E M Y O F S C I E N C E
S P A C E R E S E A R C H A N D T E H N O L O G Y I N S T I T U T E
Department „Space material science”

Anna Petrova Petrova

**STRUCTURE, PROPERTIES AND APPLICATIONS OF DETONATION
NANODIAMONDS**

ABSTRACT of Ph. D. THESIS

The subject of the current Ph. D. thesis is related to detonation nanodiamond particles obtained in a phase transition of the free carbon contained in explosives with negative oxygen balance (S. Stavrev et al., 1991). The processing conditions are the following: pressure - 22 GPa; temperature - 4500 K; time-frame of the process - a few milliseconds.

The parameters of the detonation wave and phase diagram of carbon shows that diamond crystallizes from microscopic drops of carbon. Nanodiamonds synthesized by detonation (DND) with monocrystalline structure and a particle size around $4 \div 6$ nm, are particularly important for the nanotechnology application. DND has high specific area $300 \div 400$ m²/g and in the same time DND has a high surface activity. Nanodiamond crystals, which are obtained at the front of a detonation wave in an extremely varying regime and in a very short period of time, have many surface defects. Therefore, the carbon atoms on the surface of the nanodiamond crystals cannot stabilize their electron shell. DND has a three-layer structure. The third layer consists of different functional groups (oxygenic, carboxylic, carbonylic and others) around the diamond nucleus. They determine the hydrophilic properties of the nanodiamond surface.

The conditions of the nanodiamond synthesis determine the distinguishing characteristics of the nanodiamond produced, which differ considerably from these of the natural diamond and the nanodiamond obtained by static or dynamic synthesis. These characteristics determine the specific properties of the detonation nanodiamond, which make it suitable for biological and industrial applications.



Б Ъ Л Г А Р С К А Я А К А Д Е М И Я Н А У К
ИНСТИТУТ КОСМИЧЕСКИХ ИССЛЕДОВАНИИ И ТЕХНОЛОГИИ
Департамент „Космическое материаловедение”

Анна Петрова Петрова

**СТРУКТУРА, СВОЙСТВА И ПРИМЕНЕНИЯ ДЕТОНАЦИОННЫХ
НАНОАЛМАЗОВ**

АБСТРАКТ ДИССЕРТАЦИОННОЙ РАБОТЫ

Объектом настоящего диссертационного исследования являются детонационные наноалмазы. Их получение базируется на фазовом переходе свободного углерода во взрывных веществах с отрицательным кислородным балансом в процессе взрыва, при давлении 22 GPa, температуре 4500 K и времени порядка миллисекунд (S. Stavrev et al., 1991).

Это наиболее дешевый способ получения алмазов и наноразмерные углеродные фазы сами по себе являются специфичного типа углеродным материалом. Однако, взрывные алмазы очень маленькие $4 \div 6$ nm и пригодны лишь для применения в промышленности, науки и медицине.

Исследована структура и свойства ультрадисперсных алмазосодержащих порошков, полученных методом детонационного синтеза. Определена природа поверхностных карбонилных, карбоксильных, гидроксильных и других функциональных групп.

Из перспективных направлений при создании новых композиционных материалов является использование взрывных алмазов как для получения компактных материалов и изделий с новыми свойствами, так и в качестве добавок, обеспечивающих улучшение физико-механических и эксплуатационных характеристик технологических процессов.

