

УДК 544.654.2 : 546 : 56

DOI dx.doi.org/10.17073/1997-308X-2017-4-53-61

Седиментация ультрадисперсных алмазов в цитратном электролите меднения

© 2017 г. **В.В. Яскельчик, М.В. Ананьев, Т.Н. Останина, Н.И. Останин, И.М. Жарский, А.А. Черник**

Белорусский государственный технологический университет (БГТУ), г. Минск, Респ. Беларусь

Институт высокотемпературной электрохимии (ИВТЭ) УрО РАН, г. Екатеринбург

Уральский федеральный университет (УрФУ) им. первого Президента России Б.Н. Ельцина, г. Екатеринбург

Статья поступила в редакцию 20.09.16 г., доработана 30.03.17 г., подписана в печать 03.04.17 г.

Проведены исследования процессов агрегации и седиментации ультрадисперсных алмазов (УДА) в цитратном электролите меднения (ЦЭМ), используемом для получения композиционных электрохимических покрытий. Изучалась седиментационная и агрегационная устойчивость с целью выбора концентрации УДА в ЦЭМ. Это было необходимо для создания композиционных медных покрытий с улучшенными эксплуатационными характеристиками (повышенной твердостью, износостойкостью, коррозионной устойчивостью), а также для придания им новых свойств (антифрикционных, каталитических). Содержание УДА в электролите варьировалось в пределах от 0,2 до 2,0 г/л. С помощью лазерного дифракционного анализатора «Malvern Mastersizer 2000» определено распределение по размерам частиц УДА в электролите сразу после приготовления суспензии и после 10-суточной выдержки. Агрегационная и седиментационная устойчивость суспензии УДА в ЦЭМ исследована гравиметрическим методом с непрерывным взвешиванием кварцевой чашечки, погруженной в данную суспензию. Кварцевая чашечка была связана с аналитическими весами «Sartorius R200D» с помощью кварцевой нити. В результате проведения эксперимента получена зависимость массы оседающих частиц УДА от времени: $Q = f(t)$. Из этой зависимости определено относительное распределение частиц по размерам. Установлено, что на седиментационную устойчивость существенное влияние оказывает процесс агрегации частиц, интенсивность которого увеличивалась с повышением концентрации УДА. Удовлетворяющие требованиям по агрегационной и седиментационной устойчивости результаты получены из суспензии УДА в ЦЭМ с концентрацией 1,0 г/л. В этом случае высокое содержание дисперсной фазы сочеталось с агрегационной и седиментационной устойчивостью, что позволяло получать медные композиционные покрытия с улучшенными эксплуатационными свойствами.

Ключевые слова: седиментация, агрегация, цитратный электролит меднения, ультрадисперсные алмазы (УДА), композиционное электрохимическое покрытие, распределение по размерам.

Яскельчик В.В. – аспирант кафедры химии, технологии электрохимических производств и материалов электронной техники (ХТЭХПиМЭТ) БГТУ (220030, Респ. Беларусь, г. Минск, ул. Свердлова, 13а). E-mail: yaskelchik@gmail.com.

Ананьев М.В. – докт. хим. наук, доцент ИВТЭ УрО РАН (620137, г. Екатеринбург, ул. Академическая, 20), доцент кафедры технологии электрохимических производств (ТЭП) УрФУ (620002, г. Екатеринбург, ул. Мира, 19). E-mail: m.ananyev@mail.ru.

Останина Т.Н. – докт. хим. наук, профессор кафедры ТЭП УрФУ. E-mail: t.n.ostanina@urfu.ru.

Останин Н.И. – канд. техн. наук, доцент кафедры ТЭП УрФУ. E-mail: ostni@mail.ru.

Жарский И.М. – канд. хим. наук, профессор кафедры ХТЭХПиМЭТ БГТУ. E-mail: root@belstu.by.

Черник А.А. – канд. хим. наук, доцент, зав. кафедрой ХТЭХПиМЭТ БГТУ. E-mail: alexachernik@belstu.by.

Для цитирования: Яскельчик В.В., Ананьев М.В., Останина Т.Н., Останин Н.И., Жарский И.М., Черник А.А. Седиментация ультрадисперсных алмазов в цитратном электролите меднения // Изв. вузов. Порошк. металлургия и функц. покрытия. 2017. No. 4. С. 53–61. DOI: dx.doi.org/10.17073/1997-308X-2017-4-53-61.

Yaskelchik V.V., Ananyev M.V., Ostanina T.N., Ostanin N.I., Zharskiy I.M., Chernik A.A.
Sedimentation of ultradispersed diamonds in citrate copper plating electrolyte

The processes of aggregation and sedimentation of ultradispersed diamonds (UDD) in citrate copper plating electrolyte used for obtaining composite electrochemical coatings was investigated. The study of sedimentation and aggregation resistance was carried out for the purpose of selecting the concentration of UDD in citrate copper plating electrolyte. It was necessary to obtain composite copper plating featuring advanced operational properties (increased hardness, wear resistance, corrosion resistance), as well as to attain new properties (antifrication, catalytic). UDD content in electrolyte varied from 0,2 to 2,0 g/l. UDD particle size distribution in electrolyte was determined using the Malvern Mastersizer 2000 laser diffraction analyzer both as soon as suspension had

been prepared and after 10-day holding. Aggregation and sedimentation resistance of UDD suspension in citrate copper plating electrolyte was investigated gravimetrically with a continuously weighed quartz cup immersed into the above mentioned suspension. The quartz cup was connected to the Sartorius R200D analytical balance by quartz fiber. The above experiment resulted in obtaining the relationship between the mass of UDD debris and the time $Q = f(t)$. The obtained relationship was used to determine the relative particle size distribution. Sedimentation resistance has been proved to be greatly affected by the process of particle aggregation intensified by means of diamond concentration strengthening. Appropriate aggregation and sedimentation resistance results were derived from UDD suspension in citrate copper plating electrolyte at a concentration of 1,0 g/l. In this case the combination of high disperse phase content and aggregation and sedimentation resistance produced copper composite coatings with enhanced operational properties.

Keywords: sedimentation, aggregation, citrate copper plating electrolyte, ultradispersed diamonds (UDD), composite electrochemical plating, size distribution.

Yaskelchik V.V. – postgraduate student, Department of chemistry, technology of electrochemical productions and materials of electronic technique (ChTEChP&MET), Belarusian State Technological University (BSTU) (220030, Republic of Belarus, Minsk, Sverdlov str., 13a). E-mail: yaskelchik@gmail.com.

Ananyev M.V. – Dr. Sci. (Chem.), associate prof. of the Institute of High Temperature Electrochemistry of the Ural Branch of the Russian Academy of Sciences (IHTE UrB RAS) (620137, Russia, Yekaterinburg, Akademicheskaya str., 20), associate prof. of the Department of technology of electrochemical productions (TEP), Ural Federal University (UrFU) (620002, Russia, Yekaterinburg, Mira str., 19). E-mail: m.ananyev@mail.ru.

Ostanina T.N. – Dr. Sci. (Chem.), prof., Department of TEP, UrFU. E-mail: t.n.ostanina@urfu.ru.

Ostanin N.I. – Cand. Sci. (Tech.), associate prof., Department of TEP, UrFU. E-mail: ostni@mail.ru.

Zharskiy I.M. – Cand. Sci. (Chem.), prof., Department of ChTEChP&MET, BSTU. E-mail: root@belstu.by.

Chernik A.A. – Cand. Sci. (Chem.), associate prof., head of the Department of ChTEChP&MET, BSTU. E-mail: alexachernik@belstu.by.

Citation: Yaskelchik V.V., Ananyev M.V., Ostanina T.N., Ostanin N.I., Zharskiy I.M., Chernik A.A. Sedimentatsiya ul'tradispersnykhalmazov v tsitratnom elektrolite medneniya. *Izv. vuzov. Poroshk. metallurgiya i funkts. pokrytiya*. 2017. No. 4. P. 53–61. DOI: dx.doi.org/10.17073/1997-308X-2017-4-53-61.

Введение

Медные покрытия широко используются в машиностроении для защиты отдельных участков стальных деталей при цементации, борировании, азотировании, для обеспечения адгезии и прочности сцепления фрикционных композиций со стальной основой, а также для придания поверхности декоративного внешнего вида [1, 2]. Они способствуют повышению электропроводности контактов и предотвращению искрообразования [3, 4]. Кроме того, их применяют в качестве подслоя для последующего нанесения многослойных покрытий.

Введение композиционных частиц в медные покрытия существенно улучшает их эксплуатационные характеристики (твердость, износостойкость, коррозионную устойчивость) и придает им новые свойства (антифрикционные, каталитические), что может происходить благодаря собственным свойствам входящих частиц, а также их влиянию на процесс кристаллизации металла. Получение композиционных электрохимических покрытий (КЭП) осуществляется путем электроосаждения из суспензии, состоящей из композиционных частиц и электролита меднения. Кинетика образования КЭП включает следующие стадии:

доставка частиц к катоду, удерживание их у поверхности катода и заравнивание осаждающимся металлом. Поэтому содержание дисперсной фазы (ДФ) в получаемых КЭП напрямую зависит от седиментационной и агрегационной (коагуляционной) устойчивости ДФ в анализируемой среде. Кроме седиментации, в водном электролите может наблюдаться укрупнение частиц путем агрегации [5]. В связи с этим исследования устойчивости ультрадисперсных частиц актуальны как с научной точки зрения, так и для разработки и совершенствования технологий, связанных с получением композиционных гальванических покрытий.

В настоящее время получили развитие исследования композиционных электрохимических материалов с использованием ультрадисперсных алмазов (УДА), или наноалмазов (НА), детонационного синтеза, позволяющие улучшить покрытия и придать им специфические свойства. Технология детонационного синтеза наноалмазов разработана российскими учеными и реализована на предприятиях России (ГУП «СКТБ «Технолог», г. Санкт-Петербург, НПО «Алтай», г. Бийск и др.), Беларуси (ЗАО «Синта», г. Минск) и Китая. Исследования свойств и строения детонационных

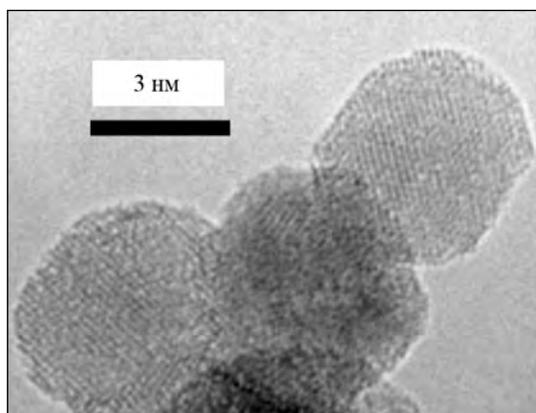


Рис. 1. Микрофотография индивидуальной частицы УДА в агрегате [11]

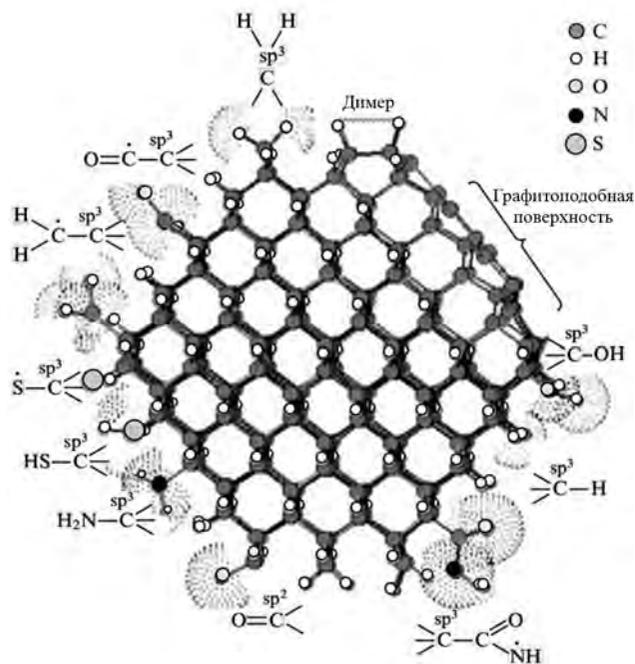


Рис. 2. Стехиометрическое изображение частицы УДА с различными функциональными группами [11]

наноалмазов (ДНА), полученных по данной технологии, проводились учеными из разных стран. Микрофотографии ДНА представлены в работах российских (А.Я. Вуль и др.) и американских (О.А. Шендерова и др.) исследователей (рис. 1). С помощью химической, барометрической и термической обработок ультрадисперсных алмазов также можно влиять на изменение их поверхностных свойств. Такие алмазы характеризуются малым размером частиц (в среднем 4–6 нм), химической стойкостью алмазного ядра и активностью периферической оболочки (рис. 2) [6–12].

Расчетными и экспериментальными методами показано [7, 9–15], что первичные частицы УДА диаметром 4 нм образуют фрактальные кластерные структуры (размером 30–40 нм), из которых формируются более крупные агрегированные частицы размером порядка сотен нанометров.

Благодаря наличию функциональных групп на поверхности УДА, частицы приобретают гидрофильные свойства, что положительно сказывается на седиментационной устойчивости, так как поверхность НА блокируется молекулами воды, обладающими дипольным моментом. Это, в свою очередь, снижает вероятность слипания частиц.

При введении алмазов в раствор происходит процесс агрегации, приводящий к укрупнению частиц. Такой процесс нежелателен, так как усложняется включение крупных частиц дисперсной фазы в матрицу металла. Поэтому необходимо снизить скорость и степень агрегации, чтобы размер дисперсных частиц в электролите был минимальным. Для равномерного включения дисперсной фазы в покрытие суспензия должна сохранять устойчивость в процессе электроосаждения при максимально возможном содержании частиц УДА.

В связи с этим изучение процессов, происходящих в электролите с ультрадисперсными частицами алмазов, имеет большое значение с точки зрения получения однородных по структуре и свойствам композиционных покрытий. Сведения о фракционном составе, среднем размере частиц агрегатов НА в электролите могут быть получены с помощью седиментационного анализа, который является наиболее простым методом анализа систем с размерами частиц от 0,1 до 100 мкм [16, 17].

В работах ряда авторов [18–21] проведены исследования стабильности УДА в воде, а также в растворах с незначительным содержанием солей осаждаемого металла, в которых в основном применялись визуальные методы анализа (расслоение суспензии по высоте оседающего столба) и методы фотоколориметрии. Однако сведения, касающиеся исследования устойчивости УДА в электролитах для нанесения композиционных медных покрытий, отсутствуют.

Цель настоящей работы — исследование седиментационной устойчивости суспензий на основе цитратного электролита меднения и обоснование выбора концентрации УДА, необходимой для получения медных композиционных покрытий с улучшенными эксплуатационными свойствами.

Методика исследований

Для проведения седиментационного анализа были приготовлены суспензии, состоящие из цитратного электролита меднения (ЦЭМ) [22–24] и частиц УДА. Электролит имел следующий состав, г/л: $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ — 100; $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ — 120; лимонная кислота — 58, NaOH — до $\text{pH} = 8,0$. В качестве УДА использованы нанодиамазы детонационного синтеза производства ЗАО «СИНТА» [12, 25].

Анализ исходного состава суспензии и состава суспензии УДА после 5- и 10-суточной выдержки осуществлен на лазерном дифракционном анализаторе «Malvern Mastersizer 2000» (ЗАО «Экситон Аналитик», г. Санкт-Петербург). Измерения выполнены при непрерывной циркуляции суспензии, предварительно разбавленной водой в 10–20 раз. Малая концентрация частиц УДА и постоянное перемешивание позволяют максимально снизить вероятность агрегации частиц ДФ.

Седиментационный анализ проведен с помощью установки, показанной на рис. 3.

Частицы оседали в стакане диаметром 5 см и высотой 7 см, высота оседания частиц при седиментации составляла 4 см в каждом из экспериментов. В результате проведения эксперимента получена зависимость массы оседающих частиц УДА от времени: $Q = f(t)$ (рис. 4). Максимальную массу частиц УДА, которая может осесть на кварцевом диске при условии их полной седиментации [16], определяли с помощью уравнения

$$Q_{\max} = \eta C S \frac{(\rho - \rho_0)}{\rho} \cdot 10^{-3}, \quad (1)$$

где C — концентрация ДФ (УДА), г/л; S — площадь диска для седиментации, см^2 ; $\rho_0 = 1,116 \text{ г/см}^3$ — плотность цитратного раствора меднения; $\rho = 3,5 \text{ г/см}^3$ — плотность индивидуальной частицы УДА [11]; $\eta = 1,5 \text{ сПз}$ — вязкость цитратного электролита меднения. Плотность и вязкость цитратного электролита были определены экспериментально.

На начальном участке седиментационной кривой (см. рис. 4) имеется перегиб. Скорость седиментации дисперсной фазы на участке *I* возрастает, что может быть связано с увеличением размеров оседающих частиц вследствие агрегации [26]. Участок *II* характеризует процесс седиментации агрегатов УДА [16, 26]. Следовательно, кривая на рис. 4 описывает процесс седиментации полидисперсной суспензии, сопровождающийся агрегацией частиц ДФ.

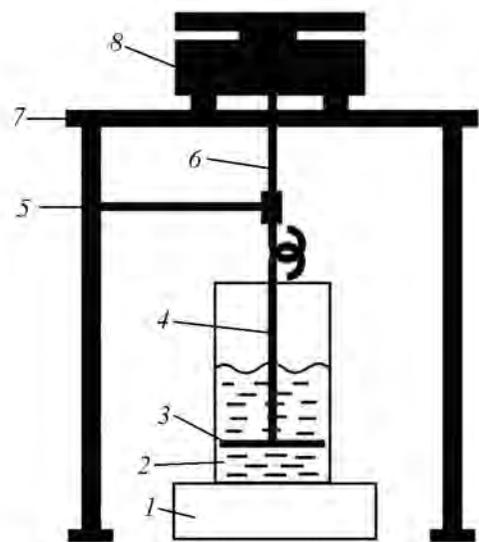


Рис. 3. Схема установки для проведения седиментационного анализа

1 — магнитная мешалка; 2 — химический стакан с исследуемой суспензией; 3 — кварцевый диск для взвешивания осадка; 4 — кварцевая штанга; 5 — кварцевая нить; 6 — штанга весов; 7 — столик весов; 8 — весы «Sartorius R200D» (ООО «Сартотосм», Россия и Германия)

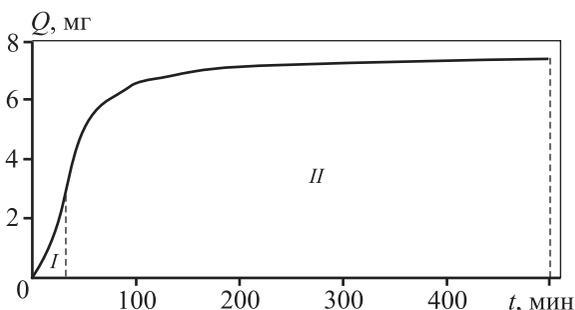


Рис. 4. Экспериментальная седиментационная кривая при концентрации $C_{\text{УДА}} = 0,2 \text{ г/л}$ в цитратном электролите меднения
I — коагуляция, *II* — седиментация

Все последующие расчеты фракционного состава частиц УДА проведены по участкам *II* седиментационных кривых (см. рис. 4). Для этого в каждый момент времени из общей массы частиц вычиталась масса частиц, осевших в области *I* (рис. 5).

Кривая на рис. 5 описывает седиментацию частиц в поле сил тяготения ($g = 9,8 \text{ м/с}^2$) непосредственно после процесса агрегации (коагуляции) УДА. Для анализа кривая разбивалась на участ-

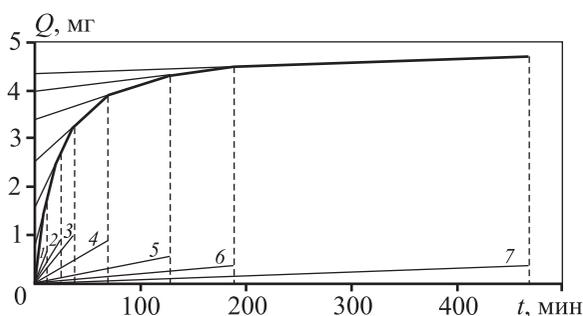


Рис. 5. Седиментационная кривая после участка коагуляции $C_{УДА} = 0,2$ г/л

ки по времени и определялась скорость оседания (dQ_i/dt_i) на каждом участке [16, 17]. Таким образом были проанализированы седиментационные кривые для всех концентраций УДА в ЦЭМ.

Результаты и их обсуждение

Результаты обработки седиментационных кривых после завершения процесса агрегации (в соответствии с рис. 5, уч. 1) при повышении концентрации УДА в ЦЭМ указывали на увеличение скоростей седиментации самых крупных фракций. Это могло быть связано с укрупнением агрегатов УДА при повышении концентрации УДА в электролите меднения. Вместе с тем скорости седиментации самых мелких фракций (рис. 5, уч. 7) оставались практически неизменными в диапазоне концентраций $C_{УДА} = 0,2-1,0$ г/л, а при $C_{УДА} = 1,5$ и $2,0$ г/л наблюдалось ускорение седиментации агрегатов УДА. Возможно, это связано с укрупнением всех агрегатов УДА в ходе коагуляции.

Поскольку процесс агрегации УДА в ЦЭМ начинается сразу после приготовления суспензии, то анализ гранулометрического состава гравиметрическим методом невозможен. Поэтому распределение исходных частиц по размерам устанавливалось на лазерном дифракционном анализаторе. Кривые распределения агрегатов по размерам для всех концентраций УДА в ЦЭМ имели вид, представленный на рис. 6.

На рис. 6 имеются 2 пика, максимумы которых соответствуют диаметрам агрегированных частиц УДА 80 нм и 1,5 мкм, а объемное распределение агрегированных частиц по размерам находится в диапазонах 50—158 нм и 0,36—9 мкм. Численное распределение агрегированных частиц по размерам указывает на нахождение в су-

спензии УДА преимущественно диаметром от 50 до 158 нм с максимумом при 65 нм. Наличие пика в интервале размеров агрегатов от 0,36 до 9 мкм связано с агрегацией УДА, размеры которых находятся также в диапазоне 50—158 нм. Образовавшиеся агрегаты микронных диаметров подвержены седиментации, так как они не участвуют в броуновском движении.

На рис. 7 представлены экспериментальные седиментационные кривые для различных концентраций УДА в ЦЭМ. Видно, что время агрегации (время до перегиба на кривых) зависит от концентрации УДА в электролите. При ее увеличении от 0,2 до 1 г/л время агрегации уменьшается с 32 мин (рис. 7, кр. 1) до 12 мин (рис. 7, кр. 3). Снижение расстояния между частицами при возрастании концентрации УДА приводит к повышению вероятности образования агломератов и увеличению их размеров. При $C_{УДА} = 1,5$ г/л время агрегации составляло 2 мин, а при $C_{УДА} = 2,0$ г/л агрегация протекала практически мгновенно (рис. 7, кр. 4 и 5).

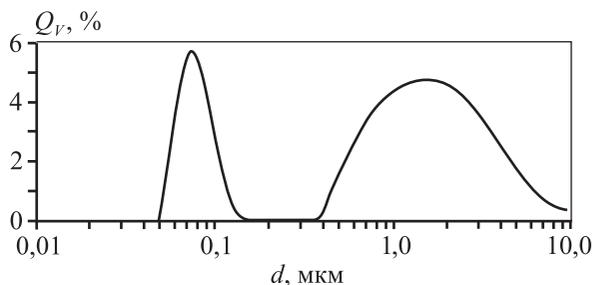


Рис. 6. Кривая объемного распределения частиц по размерам в исходной суспензии УДА в ЦЭМ, полученная с помощью лазерного дифракционного анализатора

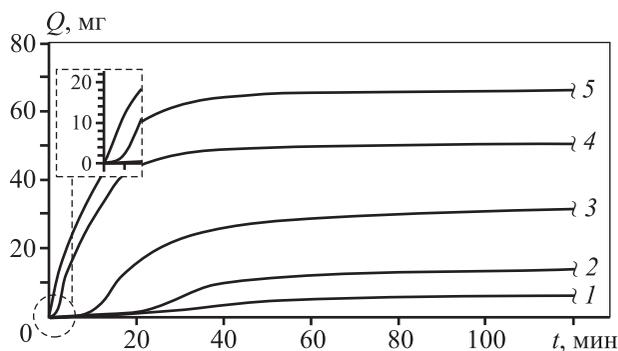


Рис. 7. Седиментационные кривые при различных концентрациях УДА в ЦЭМ $C_{УДА}$, г/л: 1 – 0,2; 2 – 0,5; 3 – 1,0; 4 – 1,5; 5 – 2,0

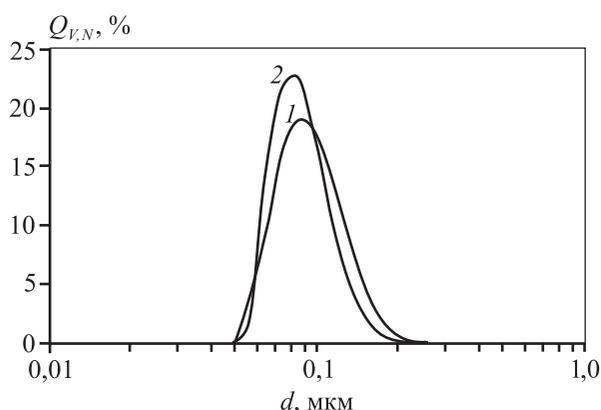


Рис. 8. Кривые распределения частиц по размерам, полученные с помощью лазерного дифракционного анализатора через 5 и 10 сут после седиментации

1 – объемное распределение
2 – распределение по количеству частиц

Повышение концентрации УДА в ЦЭМ способствует росту скорости седиментации, о чем свидетельствует изменение угла наклона седиментационных кривых (см. рис. 7). Увеличение скорости седиментации, возможно, связано с укрупнением частиц.

При получении композиционных электрохимических покрытий представляет интерес суспензия с высоким содержанием дисперсной фазы, обладающая при этом агрегативной устойчивостью. На основании полученных результатов можно сделать вывод, что для предупреждения образования крупных агрегатов УДА в электролитах необходимо подвергать их механическому перемешиванию. Периодичность перемешивания не должна допускать завершения процесса агрегации, и диспергирование суспензии должно обеспечивать достижение исходных размеров (50–158 нм) агрегатированных частиц УДА (см. рис. 6).

Масса частиц УДА, осевших на кварцевом диске, определяемая в ходе эксперимента, и максимальная масса частиц, рассчитанная (см. уравнение (1)) с учетом концентрации УДА, не совпадали, поэтому был исследован состав суспензий через 5 и 10 сут после седиментации с помощью лазерного дифракционного анализатора (рис. 8).

Из рис. 8 следует, что в электролите длительное время находятся агрегатированные частицы размером от 52 до 240 нм. Максимум на кривой 2 соответствует размеру агрегатированных частиц 80 нм. Подобный пик в области размеров агрегатированных частиц от 50 до 158 нм присутствует

и на кривой распределения по размерам исходной суспензии (см. рис. 6). Исходя из этого можно предположить, что некоторая часть наноразмерных УДА не подвержена агрегации из-за большого расстояния между частицами. Кроме того, небольшое различие между объемным и количественным распределениями может свидетельствовать о том, что агрегатированные частицы диаметрами от 52 до 240 нм близки к сферическим.

На основе проведенных исследований можно сделать вывод, что повышение концентрации УДА более 1,0 г/л является нецелесообразным, так как электроосаждение необходимо вести в непрерывном гидродинамическом режиме перемешивания и избыток частиц УДА не улучшит, а даже ухудшит закрепление дисперсных частиц в медной матрице и приведет к анизотропии свойств поверхности. Суспензия, содержащая 1,0 г/л УДА в ЦЭМ, имеет удовлетворительную устойчивость к агрегации, что позволяет обеспечить максимальную вероятность подвода ДФ к электроосаждаемой поверхности с последующим зарастиванием композита. Поддержание суспензии во взвешенном состоянии осуществляется механическим перемешиванием с периодичностью в 10 мин.

Из растворов с различным содержанием УДА были получены композиционные медные покрытия и проведена оценка их эксплуатационных характеристик. Увеличение концентрации УДА в ЦЭМ до 1,0 г/л привело к снижению пористости в 6 раз, повышению износостойкости в 3,5 раза и росту микротвердости в 1,5 раза [22]. При этом количество вкрапляемых частиц УДА в медную матрицу увеличилось до 0,2 мас.%. Дальнейшее повышение концентрации УДА в ЦЭМ не способствовало улучшению свойств КЭП.

Заключение

В ходе проведенной работы установлено, что из исследуемых суспензий УДА в ЦЭМ седиментационно и агрегационно устойчивыми являются электролиты меднения с содержанием УДА от 0,2 до 1,0 г/л. При достижении УДА 1,5 г/л и выше в ЦЭМ наблюдается резкое снижение агрегационной и седиментационной устойчивости. Также установлено, что до начала агрегации в суспензии УДА присутствовали частицы с размерами от 50 до 158 нм. Непосредственно при перемешивании образовывались и разрушались агрегаты УДА, диапазон размеров которых составлял 0,36–9,0 мкм.

В отсутствие механического перемешивания возникали агрегаты УДА от 2,1 до 23,4 мкм, время же на формирование агрегатов уменьшалось при повышении концентрации УДА в ЦЭМ и наблюдалось увеличение частиц УДА в размерах.

Для получения композиционных электрохимических покрытий представляет интерес суспензия с высоким содержанием дисперсной фазы, обладающая при этом агрегационной и седиментационной устойчивостью. Предъявляемым требованиям соответствует суспензия УДА в ЦЭМ с концентрацией УДА 1,0 г/л. В этом случае сочетается высокое содержание дисперсной фазы с агрегационной и седиментационной устойчивостью, что позволяет получать медные композиционные покрытия с малой пористостью и высокой износостойкостью [22]. Для повышения агрегационной и седиментационной устойчивости суспензии необходимо, чтобы периодичность перемешивания не допускала завершения процесса агрегации и чтобы при концентрации УДА 1,0 г/л в ЦЭМ механическое перемешивание осуществлялось через каждые 10 мин.

Литература

1. *Бельский М.А., Иванов А.Ф.* Электроосаждение металлических покрытий: Справочник. М.: Металлургия, 1985.
2. *Вайнер Я.В.* Технология электрохимических покрытий. Л.: Машиностроение, 1972.
3. *Gibson N., Lloyd F.C., Perry G.R.* Fire hazards in chemical plant from friction sparks involving the thermite reaction // *J. Chem. E. Symp. Ser.* 1968. No. 25. P. 26–35.
4. *Бакиновский А.А.* Снижение фрикционного искрообразования стальных изделий с помощью процессов химико-термической обработки // *Литье и металлургия.* 2013. No. 4 (73). С. 118–120.
5. *Буркат Г.К., Долматов В.Ю.* Ультрадисперсные алмазы в гальванотехнике // *Физика тв. тела.* 2004. Т. 46. No. 4. С. 685–692.
6. *Долматов В.Ю.* Ультрадисперсные алмазы детонационного синтеза // *Успехи химии.* 2001. Т. 70. No. 7. С. 687–708.
7. *Shenderova O.A., Gruen D.M.* Ultrananocrystalline diamond: Synthesis, properties and applications. N.Y.: Norwich, 2012.
8. *Shenderova O.A., Zhirnov V.V., Brenner D.W.* Carbon nanostructures // *Crit. Rev. Solid State Mater. Sci.* 2002. Vol. 27. No. 3–4. P. 227–356.
9. *Dolmatov V.Yu., Kulakova I.I., Myllymaki V., Vehanen A., Panova A.N., Voznyakovskii A.A.* Ir spectra of detonation nanodiamonds modified during the synthesis // *J. Superhard Mater.* 2014. Vol. 36. No. 5. P. 344–357.
10. *Dolmatov V.Yu., Fujimura T.* Physical and chemical problems of modification of detonation nanodiamond surface properties // *Proc. of the NATO ARW «Synthesis, properties and applications of ultrananocrystalline diamond».* Dordrecht: Springer, 2005. P. 217–230.
11. *Schrand A.M., Hens S.A.C., Shenderova O.A.* Nanodiamond particles: Properties and perspectives for bioapplications // *Crit. Rev. Solid State Mater. Sci.* 2009. Vol. 34. Iss. 1–2. P. 18–74.
12. *Долматов В.Ю.* Детонационные наноалмазы: Получение, свойства, применение. СПб.: НПО «Профессионал», 2011.
13. *Vul A.Ya., Dedeikin A.T., Aleksenskii A.E., Baidakova M.V.* Detonation nanodiamonds: synthesis, properties and applications // *Nanodiamonds / Ed. O. Williams.* Cambridge: The Royal Society of Chemistry, 2014. P. 27–48.
14. *Першин С.В., Цаплин Д.Н.* Динамические исследования детонационного синтеза плотных фаз вещества // *V Всесоюз. совещ. по детонации: Сб. докл. (г. Красноярск, 05–12 авг. 1991 г.).* Черноголовка: ИМТЕХ, 1991. Т. 2. С. 237–243.
15. *Dahl J.E., Liu S.G., Carlson R.M.K.* Isolation and structure of higher diamondoids, nanometer-sized diamond molecules // *Science.* 2003. Vol. 299. P. 96–99.
16. *Михаленко И.И.* Лабораторный практикум по коллоидной химии. М.: Росс. ун-т дружбы народов, 2013.
17. *Марков В.Ф., Маскаева Л.Н.* Основы коллоидной химии. Екатеринбург: УрФУ, 2011.
18. *Ильницкая Г.Д., Олейник Н.А., Зайцева И.Н., Тимошенко В.В.* Исследование кинетики седиментации суспензии алмазных нанопорошков // *Наукові нотатки: Межвуз. сб. ст. Луцк: ЛНТУ,* 2013. No. 41. Ч. 1. С. 106–112.
19. *Гончарук Е.В., Зарко В.И., Богатырев В.М., Terpilowski K., Chibowski E.* Агрегативная и седиментационная стабильность водных суспензий наноалмазов в присутствии пирогенного кремнезема // *Физика, химия и технол. пов-ти.* 2014. Т. 5. No. 2. С. 210–219.
20. *Бердникова Д.В., Королева М.Ю., Спицын Б.В.* Седиментационный анализ дисперсий наноалмаза // *Успехи в химии и хим. технологии.* 2007. Т. 21. No. 8 (76). С. 53–56.
21. *Козенков О.Д., Юрьев В.А., Пташкина Т.В.* Разработка водных суспензий углеродных наноматериалов для

- электролитов // Вестн. Воронеж. гос. технич. ун-та. 2011. Т. 7. No. 10. С. 21—24.
22. Яскельчик В.В., Жарский И.М., Буркат Г.К., Черник А.А., Михедова Е.В. Получение и свойства медных покрытий из цитратного электролита в присутствии ультрадисперсных алмазов // Изв. Санкт-Петерб. гос. технол. ин-та. 2015. No. 28 (54). С. 25—28.
 23. Михедова Е.В., Яскельчик В.В., Черник А.А., Жарский И.М. Сравнительная характеристика комплексных электролитов меднения // Техника и технология защиты окружающей среды: Матер. докл. междунар. науч.-техн. конф. (г. Минск, 09—11 окт. 2013 г.). Минск: БГТУ, 2013. С. 156—159.
 24. Михедова Е.В., Яскельчик В.В., Жарский И.М., Черник А.А. Электролит для нанесения медных покрытий на сталь и чугун: Пат. А20140740 (РБ). 2014.
 25. Витязь П.А. Состояние и перспективы использования наноалмазов детонационного синтеза в Белоруссии // Физика тв. тела. 2004. Т. 46. No. 4. С. 591—595.
 26. Клындюк А.И. Поверхностные явления и дисперсные системы. Минск: БГТУ, 2011.
 8. Shenderova O.A., Zhirnov V.V., Brenner D.W. Carbon nanostructures. *Crit. Rev. Solid State Mater. Sci.* 2002. Vol. 27. No. 3—4. P. 227—356.
 9. Dolmatov V.Yu., Kulakova I.I., Myllymaki V., Vehanen A., Panova A.N., Voznyakovskii A.A. Ir spectra of detonation nanodiamonds modified during the synthesis. *J. Superhard Mater.* 2014. Vol. 36. No. 5. P. 344—357.
 10. Dolmatov V.Yu., Fujimura T. Physical and chemical problems of modification of detonation nanodiamond surface properties. In: *Proc. of the NATO ARW «Synthesis, properties and applications of ultrananocrystalline diamond»*. Dordrecht: Springer, 2005. P. 217—230.
 11. Schrand A.M., Hens S.A.C., Shenderova O.A. Nanodiamond particles: Properties and perspectives for bioapplications. *Crit. Rev. Solid State Mater. Sci.* 2009. Vol. 34. Iss. 1—2. P. 18—74.
 12. Dolmatov V.Ju. Detonatsionnye nanoalmazy: Poluchenie, svoystva, primeneniye [Detonation nanodiamonds Synthesis, properties, application]. Saint Petersburg: Professional, 2011.
 13. Vul A.Ya., Dedeikin A.T., Aleksenskii A.E., Baidakova M.V. Detonation nanodiamonds: synthesis, properties and applications. In: *Nanodiamonds*. Ed. O. Williams. Cambridge: The Royal Society of Chemistry, 2014. P. 27—48.
 14. Pershin S.V., Caplin D.N. Dinamicheskie issledovaniya detonatsionnogo sinteza plotnykh faz veshchestva. In: *V Vsesoyuznoe soveshchanie po detonatsii: Sbornik dokladov* (Krasnoyarsk, 05—12 avgusta 1991) [Dynamic researches of detonation synthesis of the dense phases of substance. In: *V All-Union meeting on a detonation: Collection of reports*]. Chernogolovka: IMTEKH, 1991. Vol. 2. P. 237—243.
 15. Dahl J.E., Liu S.G., Carlson R.M.K. Isolation and structure of higher diamondoids, nanometer-sized diamond molecules. *Science*. 2003. Vol. 299. P. 96—99.
 16. Mikhaleiko I.I. Laboratornyi praktikum po kolloidnoi khimii [Laboratory workshop on the colloid chemistry]. Moscow: Rossiiskii universitet druzhby narodov, 2013.
 17. Markov V.F., Maskaeva L.N. Osnovy kolloidnoi khimii [Fundamentals of the colloid chemistry]. Ekaterinburg: UrFU, 2011.
 18. Il'nikskaya G.D., Oleinik N.A., Zaitseva I.N., Timoshenko V.V. Issledovanie kinetiki sedimentatsii suspenziialmaznykh nanoporoshkov. In: *Naukovi notatki: Mezhhuzovskii sbornik statei* [Research of a kinetics of a sedimentation of suspension of diamond nanopowders. In: *Scientific notes: Interuniversity collection of articles*]. Lutsk: LNTU, 2013. No. 41. Pt. 1. P. 106—112.
 19. Goncharuk E.V., Zarko V.I., Bogatyrev V.M., Terpilowski K., Chibowski E. Agregativnaya i sedimentatsionnaya

References

- stabil'nost' vodnykh suspenzii nanoalmazov v prisutstvii pirogenogo kremnezema [Aggregate and sedimentation stability of aqueous slurries of nanodiamonds in the presence of pyrogenic silicon dioxide]. *Fizika, khimiya i tekhnologiya poverkhnosti*. 2014. Vol. 5. No. 2. P. 210—219.
20. *Berdnikova D.V., Koroleva M.Ju., Spitsyn B.V.* Sedimentatsionnyi analiz dispersii nanoalmazov [Sedimentation analysis of dispersions of nanodiamond]. *Uspekhi v khimii i khimicheskoi tekhnologii*. 2007. Vol. 21. No. 8 (76). P. 53—56.
 21. *Kozenkov O.D., Yur'ev V.A., Ptashkina T.V.* Razrabotka vodnykh suspenzii uglerodnykh nanomaterialov dlya elektrolitov [Development of aqueous slurries of carbon nanomaterials for electrolytes]. *Vestnik Voronezhskogo gosudarstvennogo tekhnicheskogo universiteta*. 2011. Vol. 7. No. 10. P. 21—24.
 22. *Yaskel'chik V.V., Zharskiy I.M., Burkat G.K., Chernik A.A., Mikhedova E.V.* Poluchenie i svoystva mednykh pokrytii iz tsitratnogo elektrolita v prisutstvii ul'tradispersnykhalmazov [Receiving and properties of copper coverings from citrate electrolyte in the presence of ultradisperse diamonds]. *Izvestiya Sankt-Peterburgskogo gosudarstvennogo tekhnologicheskogo instituta*. 2015. No. 28 (54). P. 25—28.
 23. *Mikhedova E.V., Yaskel'chik V.V., Zharskiy I.M., Chernik A.A.* Sravnitel'naya kharakteristika kompleksnykh elektrolitov medneniya. In: *Tekhnika i tekhnologiya zashchity okruzhayushchei sredy: Materialy dokladov mezhdunarodnoi nauchno-tekhnicheskoi konferentsii* [Comparative characteristic of complex electrolytes of a copper plating. In: *Technique and technology of environment protection: Materials of reports of the international scientific and technical conference*]. Minsk: BGTU, 2013. P. 156—159.
 24. *Mikhedova E.V., Yaskel'chik V.V., Zharskiy I.M., Chernik A.A.* Elektrolit dlya naneseniya mednykh pokrytii na stal' i chugun [Electrolyte for drawing copper coverings on steel and cast iron]: Pat. A20140740 (RB). 2014.
 25. *Vityaz' P.A.* Sostoyanie i perspektivy ispol'zovaniya nanoalmazov detonatsionnogo sinteza v Belorussii [The condition and the prospects of use of nanodiamonds of detonation synthesis in Belarus]. *Fizika tverdogo tela*. 2004. Vol. 46. No. 4. P. 591—595.
 26. *Klyndyuk A.I.* Poverkhnostnye yavleniya i dispersnye sistemy [The surface phenomena and disperse systems]. Minsk: BGTU, 2011.