

УДК 679.826

ДЕТОНАЦИОННЫЕ НАНОАЛМАЗЫ. СИНТЕЗ. СВОЙСТВА. ПРИМЕНЕНИЕ



Г.В. Сакович



А.С. Жарков



Е.А. Петров

Г.В. Сакович, Научный и технический руководитель проекта, Герой социалистического труда, Лауреат Ленинской и Государственных премий, Лауреат премии RUSNANOPRIZE 2011, академик РАН

А.С. Жарков, Генеральный директор – Генеральный конструктор ОАО «ФНПЦ «Алтай», Главный инженер проекта, Лауреат премии Совета Министров СССР и Государственной премии РФ, Лауреат премии RUSNANOPRIZE 2011, член-корр. РАН

Е.А. Петров, профессор, д-р техн. наук, Лауреат Государственной и премии Правительства РФ. Участвовал в первых экспериментах, разработке технологии на всех фазах производства

Наукоград Бийск Алтайского края

post@frpc.secna.ru

Детонационный метод получения искусственных алмазов является приоритетной разработкой российских ученых. Впервые детонационные наноалмазы (НА)* были получены во Всесоюзном научно-исследовательском институте технической физики в 1963 г., однако в то время данная тема развития не получила [1]. В 1982 г. в совместных исследованиях Института гидродинамики им. М. Лаврентьева СО РАН и ФНПЦ «Алтай» было повторно обнаружено образование НА из углерода молекул взрывчатых веществ (ВВ) [2]. С этого момента начались целенаправленные исследования по изучению механизма синтеза, свойств НА, по разработке технологии их получения и поиску

областей рационального использования в науке и технике.

Синтез

Наноалмазы являются продуктом детонационного разложения углеродосодержащих ВВ. Детонационный процесс длится доли микросекунды, поэтому вероятность образования и скорость роста алмазной частицы существенно зависят от давления p и температуры T в детонационной волне (ДВ). В общем случае выход алмазов определяется количеством выделившегося при взрыве конденсированного углерода (КУ) и величиной p в зоне химических реакций

(рис. 1). Максимальное содержание алмазов в продуктах синтеза, а следовательно, и выход НА от массы ВВ реализуется при $p = 22 \dots 23$ ГПа и достигает 80% — предельно возможной величины для цилиндрических зарядов без оболочки (рис. 2).

Уже на начальной стадии исследований предполагалось, что частицы НА образуются в детонационной волне в зоне химической реакции. Дифференциальным методом была изучена зависимость электропроводности от времени в поперечном сечении цилиндрического заряда из смеси тротил/гексоген (ТГ) с различным соотношением компонентов. При рассмотрении электро-

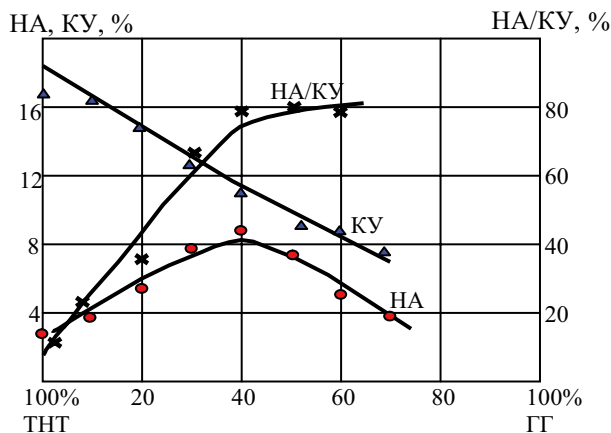


Рис. 1. Выход конденсированного углерода и наноалмазов из литых составов смеси тротил/гексоген

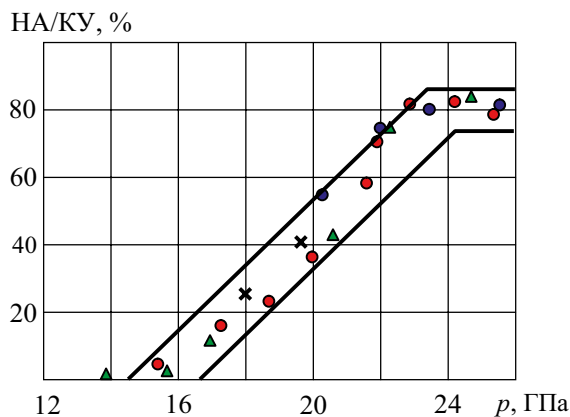


Рис. 2. Выход наноалмаз/конденсированный углерод от давления в детонационной волне: ● — составы ТГ; ○ — составы тротил-октоген; ▲ — ТГ 50/50 с разной плотностью; × — ТГ с инертными добавками

* В конце статьи дана таблица принятых сокращений

Таблица 1. Выход НА из смесей гексогена (ГГ) с добавкой

Добавка	Содержание, %	$\rho_{\text{ВВ}}$, г/см ³	КУ, %	НА, %	$S_{\text{уд}}$, м ² /г
Тринитротолуол	60	1,65	10,6	8,4	310
Парафин	20	1,45	14,6	1,83	479
Тетранитроанилин	70	1,60	4,074	2,42	123,6
Тринитромезитилен	40	1,61	13,36	6,15	272,0
Гексанитродифениламин	50	1,67	6,86	5,22	240,0
Тринитрофенол	50	1,67	7,20	4,06	312,1
Тринитроксил	40	1,64	11,20	5,12	232,7
Тринитрокрезол	40	1,69	7,37	4,72	261,6
Тринитрорезорцин	40	1,69	5,53	3,21	244,8
Тринитробензол	20	1,71	4,74	2,90	210,5
Динитразопентан (ДНП)	60	1,56	7,3	1,9	427,5
Тетрил	100	1,61	9,10	4,10	–
Баллистит РНДСИ-5К	100	1,61	8,52	2,04	288,0

Примечание. $S_{\text{уд}}$ — удельная площадь поверхности НА.

проводности в ВВ с позиции термоэмиссии электронов с поверхности КУ спад электропроводности объясняется уменьшением числа эмитированных электронов вследствие образования в продуктах детонации (ПД) алмазов. Составляя даже небольшую часть КУ, алмазы способны связывать электроны. Эти измерения дали первую информацию о кинетике синтеза [3]. Характерные времена синтеза (спад электронов в e раз) равны нескольким десяткам долям микросекунды и соответствуют ширине зоны химического превращения ВВ. Для ТГ 50/50, например, это время составляет около 0,5 мкс. Синтез алмазов преимущественно в «химпике» подтверждается распределением частиц алмаза по размерам для зарядов различной массы методом малоуглового рассеивания (МУР) рентгеновских лучей. Полная идентичность распределения частиц по размерам при изменении на порядок геометрических параметров заряда показывает, что процесс образования НА заканчивается в зоне химических реакций [4].

Исследования порохов, топлив, бризантных и смесевых ВВ показали, что достижение параметров p , T в ДВ является определяющим условием, но недостаточным для обеспечения максимального выхода НА (табл. 1). Необходимо учитывать также кинетику разложения ВВ, химические и структурные особенности молекулы-поставщика углерода.

Из сравнения энергии связей, например, в молекулах тротила и тетрила можно предположить, что их разложение начнется с обрыва наименее прочных связей (C–NO₂, C–CH₃). В этом случае ароматическое кольцо из атомов углерода или его фрагменты могут выступать зародышами образования НА.

В случае динитразопентана (ДНП) (линейный нитроамин с чередующимися атомами углерода и азота в цепи) или гексогена (ГГ) разрыв молекул будет проходить по углеродной цепи, и в качестве зародыша здесь могут выступать частицы, образующиеся из отдельных свободных атомов углерода. При этом выделение атомов углерода из-за связи с атомами водорода будет проходить не на начальной стадии, как в случае с тринитротолуолом (ТНТ), а в ходе последующих химических реакций, т.е. позднее, чем создаются оптимальные условия для синтеза. В эксперименте это проявляется в снижении величины $S_{\text{уд}}$, а следовательно, и в массовом выходе НА.

В отличие от взрывчатых поставщиков углерода разложение углеводородных добавок (например, парафина) в ДВ протекает с еще более медленной скоростью и даже не полностью, о чем свидетельствует низкий выход КУ. В результате для таких композиций ВВ наблюдается самый низкий выход НА.

Качественно картина, изложенная выше, подтверждается исследованием кинетики процесса изотопным методом [5–8]. Для этого использовался как ТНТ, меченный углеродом-13 по метильной группе или углеродом-14 в бензольное кольцо, так и общемеченый ГГ. В табл. 2 суммированы рассчитанные по результатам независимых

экспериментов значения доли алмазов, образующихся из углерода ГГ и ТНТ $a_{\text{ГГ}}$ и $a_{\text{ТНТ}}$, а также доля углерода ГГ в общей массе углерода ВВ $C_{\text{ГГ}}/C_{\text{ВВ}}$ от рецептуры ТГ. Показано, что при детонации смесей ТГ наноалмазы образуются в основном из углерода, входящего в состав ТНТ, и в существенно меньшей степени из ГГ. При этом степень превращения алмаза из углерода ГГ значительно ниже, чем для ТНТ, что подтверждает гипотезу о влиянии на синтез НА-структурных особенностей молекулы ВВ.

Кинетика образования НА из ВВ ароматической и неароматической структуры была рассмотрена в работах [9, 10]. Объектом сравнительных исследований был выбран ДНП, имеющий свойства, близкие к ТНТ (кислородный баланс, детонационные характеристики), но отличающийся молекулярной структурой.

На графике зависимости скорости детонации D от начальной плотности ρ_0 ДНП при $\rho_0 = 1,39$ г/см³ зарегистрирован излом, свидетельствующий о том, что алмаз образуется в зоне химической реакции. Давление в изломе, рассчитанное по результатам измерения массовой скорости, составляет 17 ГПа, что близко к давлениям в изломах аналогичных зависимостей для ТНТ, тетрила, пикриновой кислоты. Зависимость электросопротивления продуктов детонации $R_{\text{нд}}$ от ρ_0 для ДНП имеет минимум при $\rho_0 = 1,35$ г/см³. Как и в

Таблица 2. Выход НА из сплавов ТГ (смеси тротил/гексоген)

Соотношение ТГ в ВВ	$\rho_{\text{ВВ}}$, г/см ³	$a_{\text{ГГ}}$, %	$a_{\text{ТНТ}}$, %	$C_{\text{ГГ}}/C_{\text{ВВ}}$, %
80/20	1,64	2,6	97,3	9,9
70/30	1,65	4,4	–	15,8
60/40	1,67	4,9	94,7	22,6
40/60	1,70	14,0	84,0	39,7

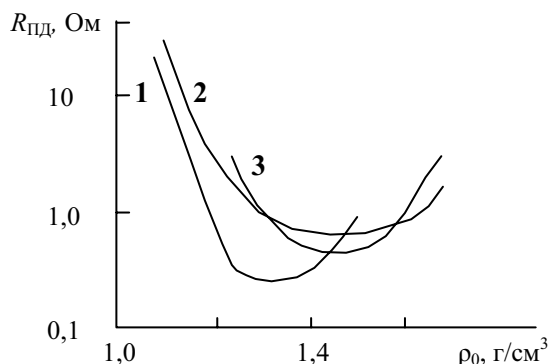


Рис. 3. Влияние ρ_0 на $R_{нд}$: 1 — ДНП, 2 — пикриновая кислота, 3 — тетрил

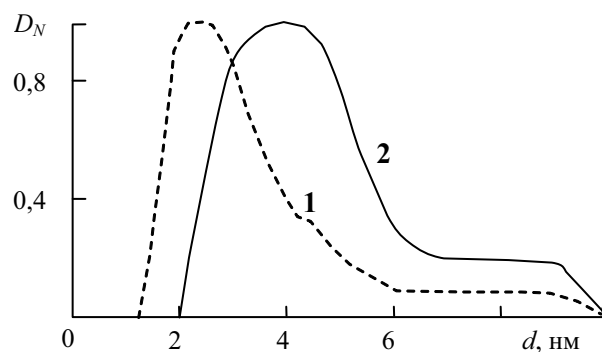


Рис. 4. Распределение по размерам частиц НА, полученных из сплавов ДНП/ГГ (1) и ТГ (2) в соотношении 60/40 (метод МУР)

случае ароматических ВВ, при низких плотностях зарядов $R_{нд}$ падает с ростом ρ_0 , а при значениях ρ_0 , более высоких, чем в изломе зависимости $D(\rho_0)$, наблюдается обусловленный образованием алмаза рост $R_{нд}$ (рис. 3). При этом спад электропроводности в e раз происходит за 2...3 мкс, а для перечисленных выше ароматических ВВ за 0,6...1,2 мкс, следовательно при максимальных значениях ρ_0 в продуктах ДНП остается довольно много проводящего углерода. Максимальное отклонение зависимости $D(\rho_0)$ ДНП от прямолинейного первоначального хода составляет ~100 м/с, а для ароматических ВВ оно значительно больше — 200...300 м/с. Таким образом, скорость образования алмаза в продуктах детонации ДНП, как и в случае детонации ароматических ВВ, сравнима со скоростью разложения ВВ, но заметно меньше, чем для последних. В эксперименте это проявляется в снижении размера алмазных частиц, а следовательно, и в массовом выходе НА (табл. 1, рис. 4).

Форма кривой распределения малых частиц по размерам (см. рис. 4) позволяет судить о механизме роста алмазных частиц. Характерный логарифмически-нормальный вид этих распределений свидетельствует о том, что рост НА происходит в основном путем коагуляции алмазных частиц, образовавшихся в результате деструкции исходных

ВВ, а не за счет диффузии отдельных атомов углерода [4]. Известно, что в процессах коагуляции при повышении температуры скорость роста и размер частиц также увеличиваются. Применительно к детонационному синтезу этот момент является важным, так как зафиксированный в экспериментах средний размер частиц НА не превышает 6,0 нм, а по оценкам [11], за времена детонационного процесса они могут достигать 0,1 мкм.

Специально проведенные эксперименты показали, что частицы НА могут увеличиваться в размерах с повышением температуры во фронте ДВ [11].

На рис. 5 кривая 1 соответствует размерам частиц НА, синтезированного при детонации смеси октогена (ОК) с бензолом, предварительно нагретой до $T = 440$ К при $p = 1$ МПа. Начальная плотность бензола соответственно понижалась с 0,88 до 0,7 г/см³, а температура ударно сжатого бензола при этом могла вырасти на ~2000 К. На кривой распределения видны две группы частиц со средним размером 5 и 15 нм. Другой метод повышения температуры детонации заключался в применении высокотемпературных добавок в ВВ (рис. 5, кривая 2). В сплаве ТНТ/ОК/ПА-4 в соотношении 40/55/5 полное окисление алюминия (ПА-4) увеличивает среднюю температуру детонации на ~300 К. Несмотря на такое относительно небольшое

её повышение, вид распределения частиц по размерам заметно изменился. Появилась группа алмазных частиц с размером ~11 нм. Уменьшение по сравнению с контрольным НА ширины дифракционного пика (111) алмаза показывает в обоих случаях рост среднего размера частиц в 2–2,5 раза, а с помощью электронной микроскопии обнаружены монокристаллические алмазные частицы размером до 30 нм без дефектов или с дефектами кристаллической решетки типа двойникования. Полученные частицы соизмеримы по размеру с частицами алмазов (марка ДАЛАН), синтезированных по методу ИОХФ РАН (г. Черноголовка) из зарядов ГГ с добавками углерода в виде сажи (рис. 5, кривая 3).

В процессе детонационного разложения ВВ наноалмазы образуются при реализации необходимых термодинамических и кинетических параметров в зоне химических реакций. Их последующее сохранение достигается охлаждением при разлете продуктов детонации в инертной по отношению к углероду среде и зависит от внешних условий: давления p_k , плотности ρ и теплоемкости c_v газовой среды, заполняющей камеру до взрыва; массы и геометрии заряда; объема взрывной камеры V_k (рис. 6).

В зависимости от этих условий потери алмаза при разлете ПД из-за графитизации и участия во вторичных реакциях могут быть значительными. Исследования в этом направлении показали [12], что для каждого конкретного рецептур ВВ и условий в камере существует своя предельная масса заряда $M_{ВВ}$, при которой потери НА при разлете ПД минимальны. Её величину с точностью, достаточной для инженерных расчетов, можно определить из следующей зависимости:

$$M_{ВВ} = 408\rho c_v V_k p_k / Q_{ВВ} \rho_0,$$

где $Q_{ВВ}$ — тепловой эффект взрыва, кДж/кг; ρ_0 — атмосферное давление.

Предельную $M_{ВВ}$, а следовательно, и технологический выход НА можно увели-

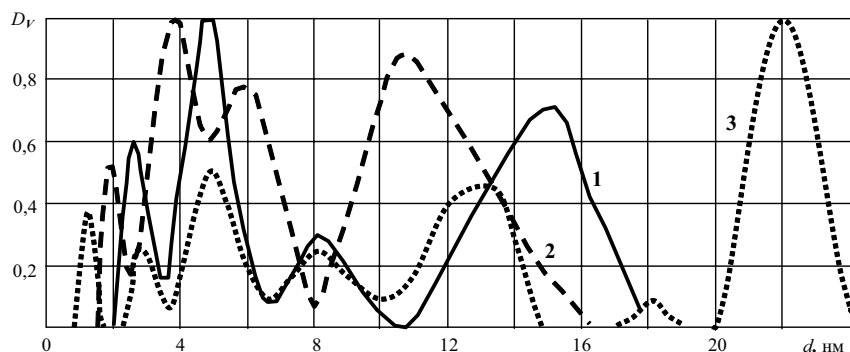


Рис. 5. Распределение по размерам частиц НА, полученных из составов октоген + бензол (1); тротил + октоген + алюминий (2); гексоген + сажа (3)

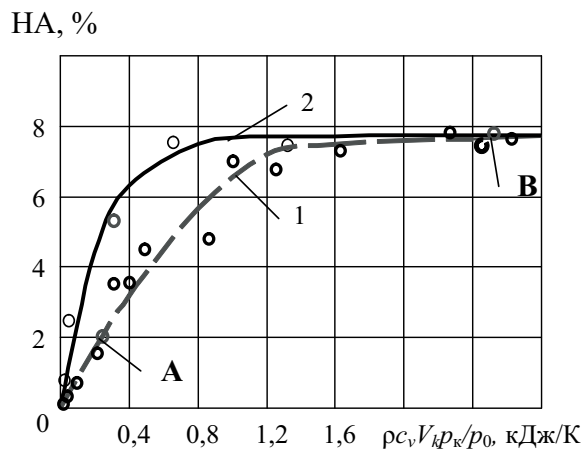


Рис. 6. Зависимость выхода НА от теплоемкости среды в камере: $M_{\text{ВВ}} = 100$ г ($Q_v = 521,8$ кДж) (1); $M_{\text{ВВ}} = 50$ г ($Q_v = 273,3$ кДж) (2)

чивать при повышении ρ_k в камере, применении сред с высокой теплоемкостью, например, пропанобутановой смеси [13] или воздушно-механической пены [12], а также при использовании в процессе веществ-охлаждателей как внутри заряда, так и на его поверхности [14].

На рис. 7 приведены результаты исследований по выходу НА от массы ВВ в зависимости от условий охлаждения в камере. Эффективная масса в среде собственных продуктов взрыва (СПВ) находится в районе 0,3 кг и согласуется с расчетной. При увеличении массы ВВ выход НА снижается и для заряда массой 1,5 кг не превышает 0,5%. Для этой массы заряда выход НА сохраняется при давлении среды в камере не менее 0,4 МПа.

Воздушно-механическая пена, имеющая теплофизические характеристики на порядок выше, чем у газов, обеспечивает сохранение алмаза при массе заряда 3 кг. Эксперименты с пеной впервые указали на отсутствие масштабных ограничений в термодинамике синтеза и пути значительного увеличения технологического выхода НА без снижения темпа подрывов.

В настоящее время способ детонационного синтеза НА доведен до уровня автоматизированного производства и промышленного использования продуктов синтеза в различных областях науки и техники [15, 16, 17].

Производство

Промышленное производство наноразмерных алмазов состоит из двух основных фаз (синтез и обогащение НА) и было запущено в постоянную эксплуатацию в 1985 г. на промплощадке ФНПЦ «Алтай». Пуску производства предшествовали поиски рациональных технологических решений по всем фазам процесса с позиции обеспечения максимальной безопасности и

производительности, минимизации затрат на эксплуатацию.

На рис. 8 представлена аппаратурно-технологическая схема производства фазы синтеза.

По данной схеме заряд подается в зарядное устройство горловины камеры, где осуществляется его сброс. При свободном падении и достижении центра камеры заряд подрывается от летящей вслед за ним фторопластовой пули, после чего продукты истекают в установку гидроуправливания для отделения твердых продуктов от газообразных. Автомат поштучной выдачи зарядов имеет одноразовый комплект из 50 шт., таким же количеством патронов снабжена автоматическая пушка в зарядном устройстве горловины камеры. Всеми операциями управляет ЭВМ. Цикл одного подрыва

составляет 1,5 мин, а производительность установки — 2,4 т/год. Промышленная взрывная камера и центральный пульт управления технологическими процессами представлены на рис. 9, 10.

Последующее обогащение алмазов от неалмазных форм углерода и технологических примесей проводится в непрерывном режиме с помощью серно-азотной смеси в трубчатом реакторе проточного типа (рис. 11).

Исходная холодная смесь кислот и КУ непрерывно подается в нижнюю обогреваемую часть реактора. Поднимаясь по ректору, она прогревается до 533...563 К, и по мере прохождения по его объему происходит обогащение НА. Необходимое для окисления неалмазных форм углерода время

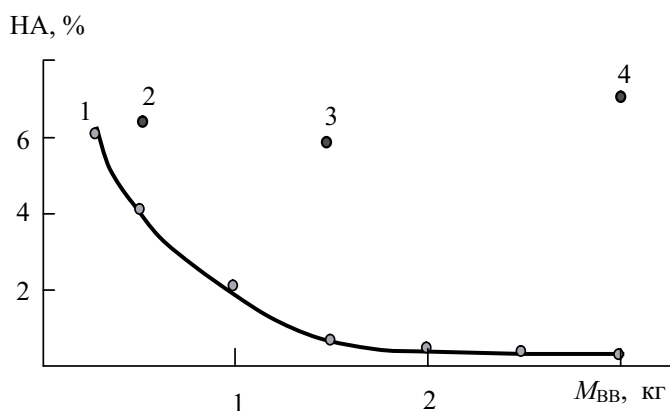


Рис. 7. Зависимость выхода НА от массы ВВ в среде собственных продуктов взрыва (СПВ) (1); азота при давлении 0,3 (2) и 0,4 МПа (3); воздушно-механической пены (4)

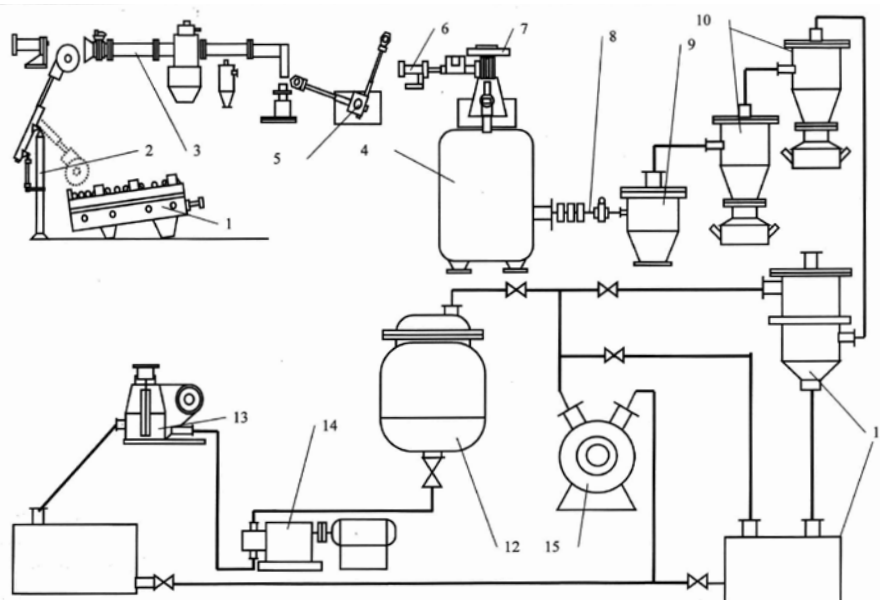


Рис. 8. Аппаратурно-технологическая схема синтеза КУ: 1 — автомат поштучной подачи зарядов ВВ, 2 — подъемник, 3 — установка пневмотранспортирования, 4 — взрывная камера, 5 — автоматический манипулятор, 6 — зарядное устройство, 7 — камера, 8 — линия подачи газообразных продуктов, 9 — циклон-сепаратор, 10 — каскад циклонов-сепараторов, 11 — гидроуправлятель, 12 — сборник суспензии, 13 — центрифуга, 14, 15 — насосы



Рис. 9. Промышленная взрывная камера $V = 3,0 \text{ м}^3$



Рис. 10. Центральный пульт управления технологическими процессами

обеспечивается скоростью подачи исходной реакционной смеси и температурой в рабочей зоне реактора. Отбор НА осуществляется свободным сливом в верхней части трубчатого реактора, имеющего расширительный объем для обеспечения эффективности разделения газовой и жидкой фаз. По данной схеме продукты разложения азотной кислоты движутся в одном направлении с обогащаемым продуктом, что увеличивает время контакта и эффективность использования окислителя в процессе. Рабочий объем реактора составляет 13 л, диаметр трубчатой части 10 см, производительность в целом по обогащенному НА достигает 300 г/ч.

Найденные технические решения на фазе синтеза и обогащения НА уникальны и не имеют аналогов в мире, защищены более 30 авторскими свидетельствами на изобретения и патентами, а разработанная технология получения наноалмазов в 1994 г. удостоена Государственной премии РФ в области науки и техники.

Свойства

В связи с тем, что НА образуются за доли микросекунд в сильно неравновесных условиях, они обладают рядом свойств, специфичных для наноматериалов, а размеры их частиц составляют 4...6 нм [17, 18, 19]. Дело в том, что в твердых веществах, имеющих размер частиц 1...10 нм, уже примерно 30% атомов находится на поверхности, и это приводит к увеличению среднеквадратичного смещения атомов и нарушению симметрии в их расположении в пространстве. Такие решетки не отвечают минимуму энергии, и их устойчивое состояние сопровождается уменьшением периода решетки (сжатием относительно одной или более кристаллографических плоскостей) или неоднородным распределением фаз. Следствием такого состояния кристал-

лической решетки является отклонение основных фундаментальных свойств вещества в наноразмерных частицах от справочных, присущих частицам микронных размеров: снижение температуры Дебая, длины свободного пробега электрона и фотона, повышение теплоемкости, а следовательно, энтальпии и энтропии системы. Вещество в наночастицах по-иному поглощает и излучает электромагнитные волны. Меняется температура плавления, в них появляется высокая концентрация парамагнитных центров, снижается электро- и теплопроводность. Наличие большого числа некомпенсированных связей на поверхности частиц приводит к появлению «запасенной энергии», повышению реакционной способности и новым свойствам поверхности. Все это в той или иной мере присуще и углеродным наночастицам (табл. 3).

Фазовый состав НА, на дебаеграммах которых нет посторонних линий, соответствует линиям алмаза кубической модификации. Дифрактограмма образцов содержит в основном три, реже пять отражений. Линии расширены, что свидетельствует о сверхмалом размере микрокристаллитов и дефектности кристаллической структуры (рис. 12).

Средний размер областей когерентного рассеивания решетки равен 4...6 нм. Расчет параметра решетки дает значение $a = (0,3562 \pm 0,0004) \text{ нм}$, а величина микроискажений второго рода составляет 1% и свидетельствует о том, что частицы сжимаются при $p = 10 \text{ ГПа}$. Высокодеформированное состояние кристаллической решетки термически стабильно, так как величина микронапряжений не изменяется при нагревании практически до температур начала графитизации. Энтальпия образования порошка НА, рассчитанная по результатам определения теплоты сгорания для различных образцов НА, лежит в пределах 2560...2950 кДж/кг, что

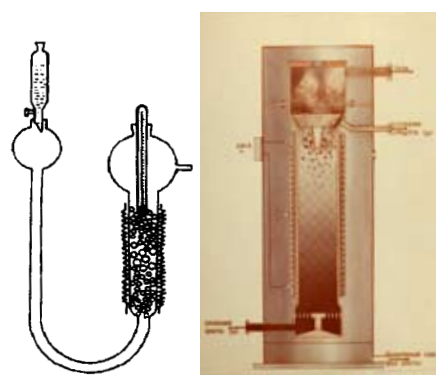


Рис. 11. Трубчатый реактор очистки лабораторный (а) и производственный (б)

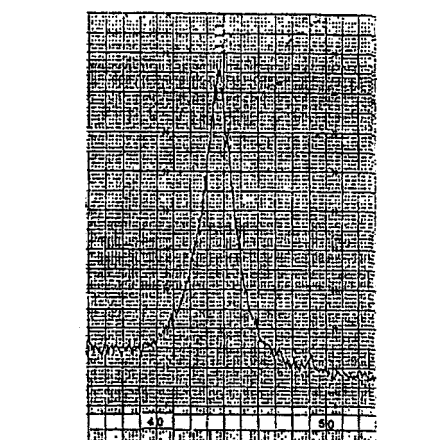
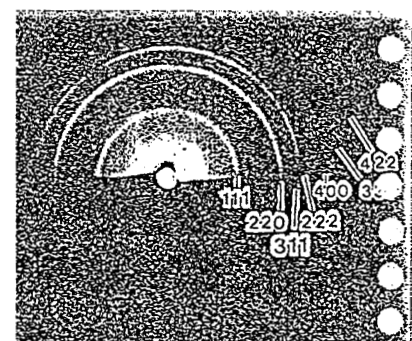


Рис. 12. Дифрактограмма и рентгенограмма наноалмаза

Таблица 3. Физико-химические свойства наноалмазов и конденсированного углерода

Показатель	НА	КУ	Метод определения
Цвет	Серый	Черный	Визуальный
Кристаллическая структура	Кубическая	Аморфная, гексагональная, кубическая	Рентгеноструктурный
Параметры решетки	0,3562	—	Рентгенофазовый
Размер частиц, мкм	4...6	16	Электронная микроскопия
Элементный состав, %:			
С	84...44	84...89	Микроанализ, сжигание в токе кислорода
Н	0,8...1,2	0,3...1,1	
N	1,5...2,5	3,1...4,3	
O	8...10	4...8	
Несгораемые примеси, %	0,5...2,0	3...6	Сжигание
Плотность, г/см ³	3,1...3,2	2,2...2,8	Пикнометрический
Удельная площадь, м ² /г	270...330	280...460	Адсорбционный (БЭТ)
Объем пор, см ³ /г	0,5...1,2	0,5...0,8	Адсорбционный
Адсорбированные и хемосорбированные вещества	10...12	8...10	Хроматографический
Температура начала, °С:			
окисления	480...510	310...350	Термогравиметрический
графитизации	1100	—	

множественно превышает значение для крупнокристаллического алмаза (158 кДж/кг).

Порошки НА представляют собой соединения агрегатов из первичных частиц (рис. 13, 14, 15). Электронно-оптическая и рентгеновская микроскопия позволили уточнить, что первичные частицы имеют размеры микрокристаллитов 4...6 нм. Прогрев до $T = 1273$ К в инертной атмосфере не приводит к изменению $S_{уд}$ и размера кристаллитов.

По данным элементного анализа, порошки НА содержат С, Н, N, O с содержанием основного вещества 82...86% и зольностью 0,1%. Остальное — это адсорбированные газы и хемосорбированные вещества. По данным ИК-спектроскопии и полярографии, поверхность НА насыщена углеводородами, функциональными группами и углеродными структурами, с которыми эти группы непосредственно связаны. Такой состав поверхности в значительной степени определяет свойства и реакционную способность НА.

Для сухих порошков НА $S_{уд}$ составляет 270...330 м²/г при суммарном объеме пор 0,5...1,2 см³/г и среднем их диаметре ≈ 10 нм. Малый размер частиц, высокое значение $S_{уд}$ при большом количестве некомпенсированных углеродных связей (оценка дает до 1,60%) обуславливают чрезвычайно высокую адсорбционную емкость наноразмерного углерода. Так, 1 г НА способен забрать из раствора 0,05...0,10 г альбумина, а 1 объем НА способен структурировать 250...300 объемов водного раствора хлористого калия.

Окисление НА на воздухе начинается при 703 К, интенсивно проходит при $T = 753$ К и

заканчивается при $T = 900$ К. Для статических алмазов температура начала окисления составляет 943...1023 К. Графитизация по поверхности, т.е. с образованием неалмазных форм углерода в количестве 3...5%,

начинается в вакууме при $T = 1373$ К, в других средах температура начала графитизации снижается в ряду CO₂, N₂, Ar, Ne. При $T = 1473$ К содержание неалмазных форм углерода в образцах, тренированных

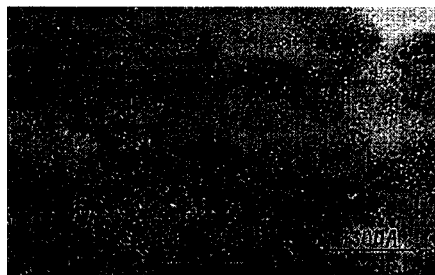


Рис. 13. Наноалмазы



Рис. 14. Внешний вид порошка НА



Рис. 15. Водное разделение и отстаивание суспензии наноалмазов на технологической фазе обогащения

Таблица 4. Влияние добавки НА в электролит на свойства осадков различных металлов

Тип осадков	Размер зерна, мкм		Микротвердость, ГПа		Кратность повышения износа
	исходный	с НА	исходный	с НА	
Хром электрохимический	0,013	0,009	9...11	11...14	2...4
Никель электрохимический	3,5...5,0	0,1...0,5	2,8...3,0	4,0...5,8	2...5
Медь электрохимическая	2,0...8,0	0,2...0,5	2,0...2,1	3,2	–
Кобальт — фосфор электрохимический	–	–	5,25	6,8	4
Медь химическая	0,5...1,0	0,1...0,5	2,0	6,5	–

в разных средах в течение 30 мин, было примерно равно и составило 24...26%.

По морфологии, микроструктуре, элементному составу и реакционной способности КУ и НА близки между собой. Поэтому порошки КУ как продукт детонационного синтеза могут представлять самостоятельный интерес и в научном, и практическом плане.

Применение

Такие свойства, как наноразмер и округлая форма частиц, дефектность кристаллической решетки, стабильный элементный и фазовый

состав, высокая энтальпия образования, склонность к агрегации и образованию фрактальных структур, реакционная способность являются неотъемлемыми свойствами НА и КУ детонационного синтеза, и именно эти свойства во многом определяют области их практического использования [15, 16, 20].

На рис. 16 приведены сравнительные результаты исследования триботехнических характеристик масла при разных нагрузках в зоне трения. По сравнению с чистым маслом добавка КУ снижает коэффициент трения и, следовательно, температуру масла в зоне

трения и износа колодок. При этом предельная нагрузка повышается в три раза. Здесь в полной мере проявились такие свойства КУ, как наноразмер и округлая форма частиц, адсорбционные свойства, седиментационная устойчивость в масляных суспензиях. В зоне трения всегда присутствуют твердые частицы с масляной пленкой на поверхности, что препятствует возникновению сухого трения. Поэтому данный эффект достигается на всех смазочных материалах (рис. 17).

Такие свойства НА, как стойкость в кислых средах и седиментационная устойчивость, позволили улучшить свойства композиционных покрытий, полученных химическим и электрохимическим осаждением металлических пленок [21–23]. При введении НА в процесс для разных металлов наблюдается одна и та же картина: снижается размер зерна, увеличивается микротвердость и повышается износостойкость покрытий (табл. 4).

Снижение износа нельзя объяснить только включением НА, так как содержание его в покрытии, например, электрохимического никеля не превышает 1,5%, а в хромовом покрытии — 0,05%. Благодаря избыточной поверхностной энергии НА оказывает структурирующее влияние на осаждаемые пленки металлов. Снижается размер зерна, и при

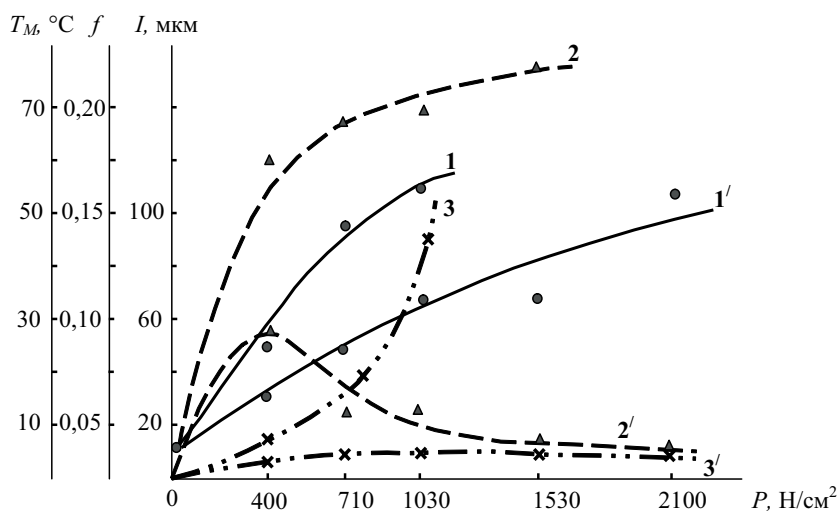


Рис. 16. Результаты исследования триботехнических характеристик масла. Изменение температуры масла T_m в зоне трения (1); коэффициента трения f (2) и износа I (3) для чистого масла И-50 и с добавкой КУ 0,1% (кривые 1', 2', и 3', соответственно) при различной удельной нагрузке P

Таблица 5. Результаты полирования различных материалов суспензией НА

Материал	Шероховатость $R_a, \text{нм}$
Твердый сплав	1...5
Сталь	5...6
Сапфир	5...6
Кварц	0,5...1,5
Плавный оксид кремния	0,5...1,0
Кремний	0,5...1,5
Кристалл NaCl	2...3
Кристалл KBr	2...3



Рис. 17. Антифрикционная алмазосодержащая присадка к смазочным материалам

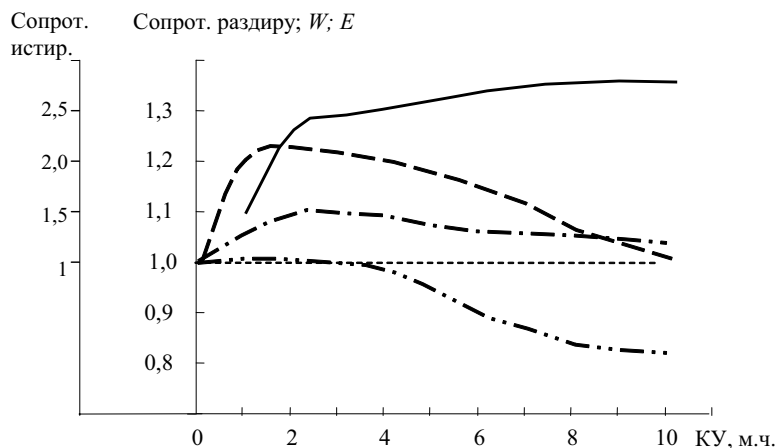


Рис. 18. Зависимость изменения показателей резины от содержания конденсированного углерода: сопротивление истиранию (—), раздиру (---); условная прочность при разрыве W (— · —); относительное удлинение при разрыве E (— · · —)

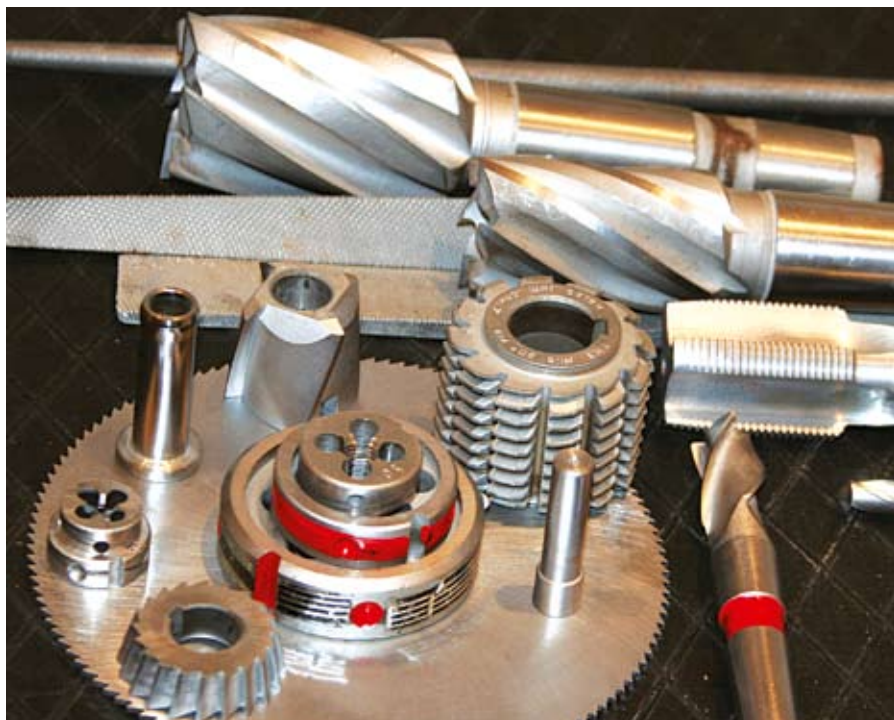


Рис. 19. Инструменты с хромоалмазным покрытием

Таблица 6. Свойства алюминия с НА

Содержание НА, %	Микротвердость, ГПа	Плотность, г/см ³	Пористость, %	Теплопроводность, Вт/(м·К)
0	0,76	2,73	0	162
2,5	1,81	2,71	0,5	141
10	1,97	2,69	1,1	101
20	2,68	2,71	1,9	64
50	5,22	2,6	1,5	9,2

Таблица 7. Характеристики фторопласта с добавками технического углерода и конденсированного углерода (КУ)

Добавка, %	Модуль упругости при сжатии, МПа	Коэффициент трения	Относительная износостойкость
Без добавки	4,2	0,21	1
20% технического углерода	11,5	0,32	25
5% У	4,9	0,21	70

максимальных значениях микротвердости наблюдается самая разупорядоченная структура хрома. Использование данного эффекта в промышленной технологии подтвердило эффективность хромоалмазных покрытий на 200 заводах. Для реализации технологического процесса не требуется перестраивать действующие гальванические производства, поскольку корректировка электролита осуществляется добавлением водной суспензии НА в исходную ванну покрытия.

Полирование — это традиционная область использования алмаза. Лучшие полировальные абразивы имеют размеры частиц не менее 0,1 мкм. Благодаря однородному грансоставу НА как самый мелкий абразив оказался незаменим для суперфинишного полирования. С помощью суспензии и паст НА была достигнута чистота поверхности с шероховатостью в несколько единиц ангстрем (табл. 5), что на порядок превышает лучшие мировые результаты в этой области [24, 25].

Наноалмазы, обладая развитой поверхностью и высокой поверхностной энергией, оказывают дисперсноупрочняющее и структурирующее воздействие на любые контактирующие с ними материалы [26]. Дисперсным упрочнением можно объяснить свойства металлов и полимеров с добавками НА. Так, микротвердость образцов алюминия возрастает с увеличением содержания НА (табл. 6), приближается к низкосортным сталям при сохранении преимуществ легкого металла [27]. Износостойкость фторопласта (тефлон) приближается к износостойкости бронзы (табл. 7), а коэффициент трения сохраняется на уровне чистого фторопласта [28].

В резинах КУ оказывает структурирующее воздействия уже при 0,5%, при этом скорость вулканизации увеличивается в 1,3 раза.

Лучшие результаты получены при дозировках КУ в количестве 1–3 м.ч. на 100 м.ч. каучука. В этом диапазоне наблюдается рост таких показателей, как сопротивление истиранию, раздиру; условная прочность при разрыве и при сохранении эластичности и других показателей (что очень важно) на прежнем уровне (рис. 18).

Стендовые и ходовые испытания показали, что промышленные детали (втулки, сальники, манжеты) выдерживают в 1,3–2 раза больше нормативного ресурса, шины в 1,3 раза больше нормативного пробега [29]. Ниже перечислены другие направления исследований, где в настоящее время ведется широкий экспериментальный поиск и где промышленное применение НА является перспективным:

- дисперсноупрочняющие добавки, снижающие температуру спекания в процессах СВС;

- алмазные пленки с использованием НА в качестве центров кристаллизации;
- высокоэффективные сорбенты, носители в хроматографии;
- теплозащитный материал, стойкий к мощному ИК-излучению;
- дисперсионные избирательные фильтры для видимого и ИК-диапазонов спектра;
- радиопоглощающий материал с малым коэффициентом отражения;
- иммунобулизатор биологически активных веществ;
- субстрат, ускоряющий рост штаммов микроорганизмов;
- транспортер антител к пораженным клеткам организма [30].

Библиография

1. Волков К.В., Даниленко В.В., Елин В.И. Синтез алмаза из углерода продуктов детонации ВВ // Физика горения и взрыва. 1990. Т. 26. № 3. С. 123–125.
2. Лямкин А.И., Петров Е.А., Ершов А.П., Сакович Г.В., Ставер А.М., Титов В.М. Получение алмазов из взрывчатых веществ // Докл. АН СССР. 1988. Т. 302. № 3. С. 611–613.
3. Ставер А.М., Ершов А.П., Лямкин А.И. Исследование детонационного превращения конденсированных ВВ методом электропроводности // Физика горения и взрыва. 1984. № 3. С. 79–81.
4. Титов В.М., Анисичкин В.Ф., Мальков Ю.Ю. Исследование процесса синтеза ультрадисперсных алмазов в детонационных волнах // Физика горения и взрыва. 1989. Т. 25. № 3. С. 117–126.
5. Сакович Г.В., Титов В.М., Петров Е.А., Козырев Н.В. и др. Синтез алмазных кластеров взрывом // X Межд. конф. «НЕРФ». Люблина, Югославия, 1989. С. 179–188.
6. Козырев Н.В., Брыляков П.М., Сен-Чел Су, Штейн М.С. Исследование процесса синтеза ультрадисперсных алмазов методом меченых атомов // Докл. АН СССР. 1990. Т. 314. № 4. С. 889–891.
7. Сакович Г.В., Петров Е.А., Комаров В.Ф., Козырев Н.В. Новый тип искусственных алмазов и физико-химические основы их получения // XXIV Межд. симпозиум «Ceramics-2000». S.A., 1992. С. 37–58.
8. Sakovich G.V., Petrov E.A., Komarov V.F., Kozыrev N.V. New Type of Artificial and Physical-Chemical Fundamentals of Their Creation // Proceeding of the NATO Advanced Research Workshop on Conversion Concepts for Commercial Applications and Disposal Technologies of Energetic Systems. Moscow, May 1994. Kluwer Academic Publishers, 1997. Series 1. V. 14. P. 55–72.
9. Першин С.В., Петров Е.А., Цаплин Д.Н. Образование алмаза при детонации динитродиазепентана // X Межд. симпозиум по горению и взрыву: Тез. докл. Черноголовка, 1992. С. 117–118.
10. Першин С.В., Петров Е.А., Цаплин Д.Н. Влияние структуры молекулы ВВ на скорость образования, выход и свойства ультрадисперсных алмазов // Физика горения и взрыва. 1994. Т. 30. № 2. С. 102–106.
11. Анисичкин В.Ф., Петров Е.А., Долгушин Д.С. Влияние температуры на процесс роста ультрадисперсных алмазов во фронте ДВ // Физика горения и взрыва. 1995. Т. 31. № 1. С. 109–111.
12. Петров Е.А., Сакович Г.В., Брыляков П.М. Условия сохранения алмазов в процессе детонационного получения // Докл. АН СССР. 1990. Т. 313. № 4. С. 862–864.
13. Петров Е.А. Детонационный синтез алмазов в углеводородной охлаждающей среде // Ультрадисперсные порошки, наноструктуры, материалы: Материалы Всероссийской научно-техн. конф. Красноярск: ИПЦ КГТУ, 1996. С. 13–14.
14. Петров Е.А. Применение конденсированных охладителей для повышения технологического выхода детонационных алмазов // Ультрадисперсные порошки, наноструктуры, материалы (3-и Ставеровские чтения): Материалы Всероссийской научно-техн. конф. Красноярск: ИПЦ КГТУ, 2003. С. 55–57.
15. Сакович Г.В., Комаров В.Ф., Петров Е.А. Синтез, свойства, применение и производство наноразмерных синтетических алмазов. Часть 1. Синтез и свойства // Сверхтвердые материалы. 2002. № 3. С. 3–18.
16. Сакович Г.В., Комаров В.Ф., Петров Е.А. Синтез, свойства, применение и производство наноразмерных синтетических алмазов. Часть 2. Применение и производство // Сверхтвердые материалы. 2002. № 4. С. 8–23.
17. Жарков А.С., Дочилов Н.Е., Литвинов А.В., Осипков В.Н., Петров Е.А. Инновационные разработки в области недропользования и взрывного дела // Эксперт – Техника. 2008. № 2. С. 40–49.
18. Ставер А.М., Губарева Н.В., Лямкин А.И., Петров Е.А. Ультрадисперсные алмазные порошки, полученные с использованием энергии взрыва // Физика горения и взрыва. 1984. № 5. С. 100–104.
19. Vereschagin A.L., Sakovich G.V., Komarov V.F., Petrov E.A. Properties of ultrafine diamond clusters from detonation synthesis // Diamond and Materials. 1993. № 3. P. 160–162.
20. Сакович Г.В., Комаров В.Ф., Петров Е.А. и др. Ультрадисперсные алмазы и их практическое использование // V Всесоюзное совещ. по детонации, Красноярск, 5–12 августа 1991 г.: Сб. докл. Черноголовка: ИМТЕХ, 1991. С. 272–278.
21. Жарков А.С., Ларионова И.С., Беляев В.Н. Исследование композиционных гальванических покрытий модифицированных наноалмазов // Материалы 3-го Международного симпозиума «Детонационные наноалмазы: Технология, свойства и применение». С-Пб: Изд-во ФТИ им. Иоффе. 2008. С. 143–148.
22. Сакович Г.В., Брыляков П.М., Верещагин А.Л. и др. Получение алмазных кластеров взрывом и их практическое применение // Журнал всеобщего химического общества. 1990. Т. 35. № 5. С. 600–602.
23. Жарков А.С., Бычин Н.В., Ларионова И.С., Полева Л.И. Исследование состава и физико-химических свойств алмазных гидрогелей // Коллоидный журнал. 2004. Т. 66. № 3. С. 1–3.
24. Барабошкин К.С., Велихов А.И., Комаров В.Ф. и др. Применение ультрадисперсных алмазных порошков детонационной природы для полирования рентгенооптических элементов // Оптический журнал. 1996. Т. 63. № 9. С. 58–60.
25. Комаров В.Ф. Ультрадисперсные алмазы в машиностроении. Полирование // Техника машиностроения. 1997. № 4. С. 106–107.
26. Жарков А.С., Толмачев Г.А., Ларионова И.С., Пикарди Ч. Полимерные наноалмазные композиты и потенциальные области их применения // Сб.: Высокоэнергетические материалы: демилитаризация, антитерроризм и гражданское применение. Тезисы II международной конференции «НЕМs-2006». М., 2006. С. 85–86.
27. Пат. 2001718 (RU). Способ получения дисперсно-упрочненного материала / Жожарский С.П., Комаров В.Ф., Потапов М.Г. и др. Приоритет от 11.12.91.
28. Пат. 2005741 (RU). Антифрикционный материал / Ковалев В.В., Петров Е.А. Приоритет от 03.01.92.
29. Петров Е.А., Зеленов В.М. Модификация свойств резин ультрадисперсным алмазосодержащим материалом // V Всесоюзное совещ. по детонации, Красноярск, 5–12 августа 1991 г.: Сб. докл. Черноголовка: ИМТЕХ, 1991. С. 219–224.
30. Жарков А.С., Толмачев Г.А., Ларионова И.С., Калтер М.З., Пикарди Ч. Использование наноалмазов в производстве лекарственных препаратов // Сб.: Высокоэнергетические материалы: демилитаризация, антитерроризм и гражданское применение. Тезисы II международной конференции «НЕМs-2006». М., 2006. С. 104–105.

Список сокращений

- НА — наноалмазы
 ГГ — гексоген
 ВВ — взрывчатые вещества
 ДВ — детонационная волна
 КУ — конденсированный углерод
 ТГ — смесь тротил/гексоген
 ПД — продукты детонации
 МУР — малоугловое рассеивание
 ДНП — динитразопентан
 ТНТ — тринитротолуол
 ОК — октоген
 СПВ — собственные продукты взрыва
 СВС — самораспространяющийся высокотемпературный синтез