

Детонационные нанодалмазы: синтез, строение, свойства и применение

В.Ю.Долматов

Федеральное государственное унитарное предприятие
Специальное конструкторско-технологическое бюро «Технолог»
Санкт-Петербургского технологического института (Технического университета)
192076 Санкт-Петербург, Советский пр., 33а, факс (812) 700–3898

Кратко изложены теоретические основы и промышленная реализация современного детонационного синтеза нанодалмазов и их химической очистки. Описаны строение и основные свойства таких нанодалмазов, рассмотрены перспективные области их применения.

Библиография — 135 ссылок.

Оглавление

I. Введение	375
II. Механизмы детонационного синтеза нанодалмазов	375
III. Основные закономерности детонационного синтеза нанодалмазов	377
IV. Новый способ синтеза и уточненный элементный состав нанодалмазов и алмазосодержащей шихты	379
V. Теория и практика химической очистки нанодалмазов	381
VI. Промышленный синтез нанодалмазов	382
VII. Свойства нанодалмазов	383
VIII. Применение нанодалмазов	386

I. Введение

Детонационные нанодалмазы (НА) впервые синтезированы в 1963 г. российскими учеными путем взрывного разложения мощных смесей взрывчатых веществ (ВВ) с отрицательным кислородным балансом в неокислительной среде.^{1,2} Такие алмазы характеризуются наноразмерностью частиц, химической стойкостью алмазного ядра и активностью периферической оболочки. Микрофотография типичной частицы НА приведена на рис. 1.

Детонационный синтез НА имеет следующие преимущества перед статическим синтезом: 1) высокая производительность, поскольку отсутствуют принципиальные ограничения на размеры и массу взрывааемых зарядов; 2) отсутствие необходимости в дорогих и дефицитных расходных материалах (твердых сплавах, легированных сталях), а также металлах-катализаторах (никеле, марганце); 3) в результате синтеза в сильно неравновесных условиях получают уникальные поликристаллические порошки алмаза с наноструктурой.

Недостатком является потенциальная опасность проведения взрывных работ, изготовления и транспортировки зарядов.

В.Ю.Долматов. Кандидат химических наук, начальник отдела ФГУП СКТБ «Технолог» СПбГТИ (ТУ). Телефон: (812) 700–3898, e-mail: alcen@peterstar.ru

Область научных интересов: теоретические и прикладные основы синтеза детонационных нанодалмазов, их химической очистки и модификации; разработка технологий использования нанодалмазов в различных областях техники и медицины.

Дата поступления 18 января 2007 г.

II. Механизмы детонационного синтеза нанодалмазов

В настоящее время не существует общепринятой теории процесса, приводящего к образованию НА при детонации. Представления о механизме образования НА у разных авторов отличаются, порой очень сильно. Ниже рассмотрены некоторые теоретические модели этого процесса.

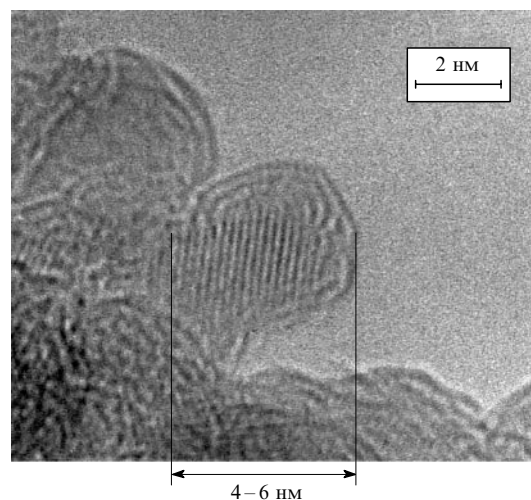


Рис. 1. Микрофотография индивидуальной частицы нанодалмаза. Предоставлена профессором А.Я.Вулем (ФТИ им. А.Ф.Иоффе, Санкт-Петербург).

В работах^{3,4} предложен следующий механизм образования НА из смеси тротил–гексоген. В детонационной волне происходит полный распад молекул ВВ на атомы. Образовавшиеся атомы углерода конденсируются в аморфную углеродную фазу (за счет диффузии в сочетании с жидкокапельной коалесценцией). Затем частицы аморфного углерода, претерпев фазовый переход, превращаются в алмаз. В диапазоне давлений 17–23 МПа полнота превращения, по мнению авторов, увеличивается от 0 до 100%. Образование алмазной фазы в этой области (области химического пика детонационной волны) подтверждено в работах^{5–7}. В соответствии с приведенными данными время формирования НА не превышает 0.2–0.5 мкс.

Далее образовавшаяся фаза алмаза подвергается неоднократному воздействию отраженных ударных волн, и температура НА повышается. Вследствие этого термодинамическое состояние продуктов детонации (ПД) соответствует области устойчивости графита, и происходит частичная графитизация НА.

При изучении изотопного состава конденсированных продуктов детонации смеси октогена с тротилом — тринитротолуолом (ТНТ), — меченным изотопом ¹³C по метильной группе, установлено, что основная часть НА в процессе детонационного синтеза образуется из углерода, входящего в состав ТНТ.⁸ Аналогичный вывод сделан и в работах^{9,10} при исследовании синтеза НА из смеси гексогена и ТНТ, меченного изотопом ¹⁴C в положении 1 бензольного кольца. В работе¹¹ установлено, что выход конденсированного углерода линейно снижается с уменьшением содержания ТНТ в смеси, а доля НА в алмазосодержащей шихте (АШ) — полупродукте синтеза НА — при этом монотонно возрастает и становится постоянной (для смесей ТНТ с гексогеном и октогеном — ТГ и ТО соответственно).

Добавки гетероциклических и алифатических нитрамин вносят незначительный вклад в образование НА. Их роль заключается в создании необходимого давления и температуры для осуществления фазового перехода.¹²

Дисперсность образовавшихся НА зависит от природы вещества — источника углерода.¹³ Так, при детонации октогена в смеси с жидкими органическими добавками средний размер частиц алмазной фазы изменялся в пределах от 1.8 (в случае глицерина) до 4.1 нм (в случае этанола).

Максимальный выход НА наблюдали авторы работы¹¹ для смесей октогена или гексогена с ТНТ при содержании последнего от 60 до 70 мас. % и плотности 1630 кг·м⁻³.

Иной взгляд на механизм образования НА у Лина.¹⁴ По его мнению, существенным моментом для начала образования алмаза является появление молекул циклогексана — зародышей структуры алмаза. При столкновении зародышей образуются малые кластеры, по мере роста которых формируются мезоструктуры с ближним кристаллическим порядком. Последующее взаимодействие мезоструктур между собой и зародышами приводит к образованию НА.

Оригинальное мнение о механизме образования НА высказано в работе¹⁵. Предположено, что на начальной стадии разложения ВВ водород выделяется в виде метана, а оставшийся углерод — в виде алмазной фазы. Затем происходит окисление этих продуктов. Степень превращения углерода в алмазную фазу определяется параметрами детонации.

В статье¹⁶ показано, что зона химической реакции расширяется с увеличением размера заряда, а энерговыделение продолжается и за плоскостью Чепмена–Жуге. Процессы коагуляции и кристаллизации углерода могут продолжаться при адиабатическом расширении продуктов детонации. Об этом свидетельствуют данные работ^{2,17} о влиянии массы заряда и массивной оболочки вокруг него на размер частиц НА. Например, с увеличением массы заряда от 0.6 до 10 кг и использовании водной оболочки размер частиц возрастает

от 4 до 6 нм (удельная поверхность уменьшается от 330 до 200 м²·г⁻¹ (см.²)). В результате детонации заряда массой 140 кг в водной оболочке получены частицы НА среднего размера ~ 8 нм и отдельные поликристаллы размерами до 85 мкм.¹⁷

По мнению Даниленко,¹⁸ формирование НА может происходить согласно общим закономерностям гомогенной конденсации ультрадисперсных фаз в сильно пересыщенном паре по схеме пар–жидкость–кристалл с образованием сферических частиц. В связи с быстрым истощением парогазовой среды средний размер частиц не увеличивается с увеличением времени существования условий роста.

При кристаллизации из пара, как правило, образуются сферические наночастицы без какой-либо огранки размером ≤ 20 нм, что справедливо и для НА.¹⁹

Кроме того, предположение о кристаллизации НА из жидкой фазы подтверждено, по мнению Даниленко,¹⁸ распределением частиц НА по размерам, характерным для жидкокапельной коалесценции.²⁰

Наиболее вероятные значения давления и температуры детонации в плоскости Чепмена–Жуге приведены в табл. 1. Для сплавов ТГ параметры Чепмена–Жуге соответствуют жидкому наноуглероду.¹⁸ При более высоких плотностях ВВ (ρ) сконденсировавшийся углерод в зоне реакции полностью состоит из нанокапель.

При образовании НА в детонационной волне протекают следующие процессы:¹⁸

- конденсация углерода в зоне реакции с образованием первичных кластеров ($d < 1$ нм);

- взаимодействие кластеров (жидкокапельная коалесценция) с образованием нанокапель;

- кристаллизация нанокапель с образованием НА при условии достаточного времени их охлаждения турбулентными потоками продуктов детонации или аморфизация нанокапель и кластеров с образованием свободной и связанной сажи.

Причинами возникновения сажи в АШ может быть неидеальность детонации в некоторых частях объема заряда (зоне инициирования, граничных областях), где значения P и T низки и углерод конденсируется в соответствии со схемой пар–аморфный углерод, а также вследствие образования метана,¹⁵ который при детонации разлагается до сажи по реакции



В реальных (неидеальных и нестационарных) режимах детонации углерод окисляется, как правило, не до CO₂, а до СО. Для такого процесса характерны меньшие значения давлений и температур и, соответственно, меньшее количество свободного углерода в продуктах и снижение выхода НА. Так, согласно расчетам,²¹ при прохождении реакции на

Таблица 1. Параметры идеальной детонации в плоскости Чепмена–Жуге.¹⁸

Взрывчатое вещество	ρ , кг·м ⁻³	P , ГПа		T , К	
		эксперимент	расчет	эксперимент	расчет
ТНТ	1600–1640	18–19	18.3–20.1	3700 ^a	3500–3618
Гексоген	1780–1800	34.5–35.4	34.7–35.0	4500 ^b	4200
ТГ 36:64	1713–1730	27–29.2	27.4–29.3	—	3931–4063
ТГ 50:50	1670–1680	24.6	24.4–25.5	—	3225–3900
Тетрил	1700	—	23.9–25.4	3700, 4300 ^c	3991–4063

$\rho = 1510^a, 1660^b, 1610^c$ кг·м⁻³.

50% отношения $P_{50}:P_{100}$ и $T_{50}:T_{100}$ равны 0.337 и 0.546 соответственно, т.е. давление падает в ~ 2 раза быстрее, чем температура.

В работах ^{22,23} показано, что с увеличением водной оболочки вокруг заряда выход НА растет, достигая максимума при массе оболочки, равной десяти массам заряда. Для оптимального синтеза НА необходимо использовать заряды ВВ с минимальной пористостью (наибольшей плотностью) и условия взрыва, обеспечивающие минимальную неидеальность детонации.

Общие условия, необходимые для реализации оптимального синтеза (с получением максимального выхода) НА, и методы их реализации приведены ниже.

Условия синтеза	Способы реализации
Конденсация максимального для данного ВВ количества свободного углерода.	Детонация зарядов ВВ с минимальными пористостью и степенью неидеальности.
Конденсация углерода в области жидкого наноуглерода.	Использование сплавов ТГ или ТО с давлением в плоскости Чепмена – Жуге > 22 ГПа.
Максимально длительные времена существования условий жидкого наноуглерода в ПД и его кристаллизации при давлении в ПД > 10 ГПа.	Детонация зарядов ВВ массой > 5 кг в водной оболочке, масса которой > 10 масс заряда.
Проведение взрывов в отсутствие процессов аморфизации, окисления и графитизации.	Взрыв зарядов ВВ в массивной водной оболочке.

Таким образом, согласно данным работы ¹⁸, в зоне химической реакции детонационной волны образуются наноклапты углерода, которые затем кристаллизуются в НА при адиабатическом расширении продуктов детонации, происходящем при $P = 16.5 - 10.0$ ГПа и $T = 3400 - 2900$ К (область наноалмазов). При использовании водной оболочки вокруг заряда замедляется разгрузка (падение давления) в указанном выше интервале давлений и вдвое снижается температура продуктов детонации, вследствие этого уменьшаются степень окисления НА и влияние стенок камеры на выход НА. Автором сделан вывод, что при расширении продуктов детонации графитизация НА не происходит, а содержащаяся в АШ сажа — продукт аморфизации углерода. Причем при адиабатическом расширении ПД наноклапты с $d < 1$ нм вообще не могут кристаллизироваться, наноклапты с $d < 2$ нм аморфизуются в условиях, соответствующих алмазной зоне на фазовой диаграмме углерода, а с $d > 2$ нм — области графита.

Иную модель образования НА предложил Бреусов: ²⁴ сопоставление энергии, выделяющейся при детонации ВВ, с энергиями химических связей в исходных молекулах ВВ показало невозможность образования свободного углерода. Действительно, энергия, выделяющаяся при детонации ТНТ, не превышает $809 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$, а гексогена — $1240 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$ (см. ²⁵).

Ниже приведены значения некоторых энергий химических связей (в $\text{кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$). ²⁶

C—H	CC	C—N	C≡N	N=O	N—N
413.6 (в алканах)	346.1 (в алканах)	305.0	615.9	188.6 (в нитро- соединениях)	163.4
421.9 (в бензоле)	487.7 (в бензоле)				

Только для разрыва всех связей C—H и C—N в молекуле ТНТ требуется $3000 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$, а гексогена —

$3071 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$, т.е. энергия, выделяющаяся при детонации каждого из этих взрывчатых веществ в чистом виде или в смеси, в несколько раз меньше, чем необходимо для промежуточного образования атомарного углерода, и процесс на первых стадиях должен протекать с сохранением части летучих химически связанных компонентов.

Во фронте ударной волны некоторые связи исходных молекул могут разорваться. По мнению Бреусова, ²⁴ образующиеся при этом радикалы способствуют формированию углеродного каркаса, с которым в начале процесса химически связано много летучих продуктов. В зависимости от P – T -условий детонации и зависящей от них электронной гибридизации атомов углерода каркас может быть либо графитоподобным, либо алмазоподобным.

По мере зарождения и роста частиц алмаза высвобождающиеся летучие низкомолекулярные продукты детонации (азот, водород, CO, CO₂, N_xO_y, H₂O и т.д.) накапливаются в межчастичном пространстве, что затрудняет поступление к растущей частице углеродсодержащего «строительного» материала, из-за этого ее рост, в конце концов, останавливается.

Автор полагает, ²⁴ что для выращивания частиц алмаза и «залечивания» их структурных дефектов наиболее эффективны метан и его радикал.

III. Основные закономерности детонационного синтеза наноалмазов

Конструкция взрывной камеры играет очень важную роль в синтезе НА. В первом приближении можно считать, что на каждый килограмм ВВ необходимо от 1 до 4 м³ объема камеры. ²

При проектировании больших взрывных камер ($> 50 \text{ м}^3$) необходимо учитывать, что с увеличением объема снижается фактическая прочность камеры. ² Влияние масштаба можно объяснить хрупким разрушением крупных объектов, изготовленных из пластичной стали, в области упругой деформации. Чем толще стенки камеры, тем вероятнее появление в них дефектов, снижающих напряжение разрушения.

Влияние масштабного фактора можно значительно снизить, если стенки выполнить многослойными, например из тонкой стальной ленты или из стеклопластика. В этом случае во много раз увеличивается сопротивление распространению трещин.

В промышленности, как правило, используют относительно небольшие по объему камеры — 2 м³ (ФГУП НПО «Алтай», комбинат «Электрохимприбор», ФГУП СКТЬ «Технолог», предприятия Китая). Они показали большой ресурс работы (с середины 1980-х годов не известно случаев их выхода из строя). Масса подрываемых зарядов составляет 0.5–1.0 кг, при этом получают до 2.5 кг НА за восьмичасовую смену. Эти камеры надежны и просты в эксплуатации.

Известно использование камер большего объема — 11 м³ (НПО «Синта», Беларусь; РФЯЦ-ВНИИТФ, г.Снежинск), в которых подрывают заряды массой 2 кг, т.е. такие камеры более производительны. Однако опыт эксплуатации показал их низкую надежность.

В ЗАО «Алит» (г.Киев, Украина) свыше 10 лет успешно эксплуатируется 100-кубометровая камера; масса подрываемого заряда составляет 10 кг, что обеспечивает высокую производительность по НА. Однако эта камера имеет сложную ручную систему загрузки ВВ, иногда используют ледяную бронировку заряда массой не менее 60 кг. Камера по форме похожа на железнодорожную цистерну и установлена на рельсах. Подрыв заряда производится в центре «цистерны». Воздействие ударных волн на стенки такой камеры неравномерно; чтобы погасить нежелательное воздействие волн, используют водяное (душевое) орошение

Таблица 2. Выходы алмазосодержащей шихты ($M_{\text{АШ}}$) и НА ($M_{\text{НА}}$) в зависимости от вида взрывчатого вещества.²⁷

Взрывчатое вещество	$M_{\text{ВВ}}$, г (см. ^а)	ρ , кг · м ⁻³	$M_{\text{АШ}}/M_{\text{ВВ}}$, %	$M_{\text{НА}}/M_{\text{АШ}}$, %	$M_{\text{НА}}/M_{\text{ВВ}}$, %
z-Такот	153.2	1603	18.4	19.2	3.34
z-Такот : октоген (80 : 20)	250.7	1580	14.3	30	4.3
z-Такот : октоген (70 : 30)	294.5	1740	12.3	69	8.6
ГНАБ	263.5	1630	9.47	71	6.63
ТАТБ : октоген (70 : 30)	324.6	1850	9.9	54	5.3
ТНТ ^б	280	1605	18.1	15.7	2.8
ТО (70 : 30)	310	1700	12.5	65.7	8.2

^а $M_{\text{ВВ}}$ — масса заряда. ^б Данные работ ^{10, 28}.

объема камеры при взрыве. В результате такого воздействия количество несгораемых примесей (продуктов коррозии стенок камеры) в конденсированном углероде довольно велико — от 16 до 26 мас.%.²

Таким образом, при выборе объема и конструкции взрывной камеры для промышленных целей следует учитывать не только производительность, но и простоту и безопасность работы с ВВ, а также количество примесей в конденсированном углероде.

Для синтеза НА можно использовать различные индивидуальные ВВ и смеси мощных ВВ. Тип ВВ определяет детонационные характеристики и состав продуктов детонации. Скорость падения температуры при адиабатическом расширении продуктов также зависит от вида ВВ, состояния поверхности и геометрии заряда, от атмосферы взрывной камеры. Основные параметры, влияющие на конечную температуру и скорость ее установления (а следовательно, и на выход НА), — теплоемкость среды, ее количество и химическая активность. Увеличение объема газа, его начального давления и теплоемкости во взрывной камере способствуют эффективному снижению остаточной температуры и повышению выхода НА. Наибольший эффект достигается при использовании CO_2 .

Общая закономерность следующая: с увеличением отношения массы среды, в которой осуществляется подрыв заряда, к массе заряда ВВ выход НА возрастает.

В работе ²⁷ изучена возможность синтеза НА при детонации следующих нитросоединений ароматического ряда: 1,3,5-триамино-2,4,6-тринитробензола (ТАТБ), бис(2,4,6-тринитрофенил)диамина (ГНАБ) и 2,4,8,10-тетранитро-5Н-бензотриазоло[2,1-а]бензотриазолия (z-такота). В ряде случаев с целью повышения параметров детонации эксперименты проводили со смесями этих ВВ с октогеном.

Анализ полученных экспериментальных данных (табл. 2) показал, что синтезы НА при детонации исследуемых ВВ и ТНТ протекают аналогично: в случае ВВ с близкими к ТНТ параметрами детонации выходы НА также близки. На примере z-такота видно, что с увеличением доли октогена в заряде содержание алмазной фазы в выделившейся АШ, как и в случае составов типа ТГ и ТО, возрастает.

В случае ГНАБ реализуемые термодинамические параметры достаточны для эффективного образования НА и без добавления в заряд октогена. Однако, поскольку суммарный выход АШ при этом в ~2 раза ниже, чем для ТНТ и z-такота, выход НА оказывается несколько меньше, чем при использовании оптимальных составов типа ТГ.

Отдельно следует остановиться на результатах, полученных для ТАТБ. Несмотря на более высокое по сравнению с z-такотом и ТНТ давление детонации, содержание алмазной фазы в АШ оказалось ниже. Возможно, это объясняется более низкой температурой детонации в данном случае, что не способствует эффективному росту алмазных частиц.

Известно образование НА при детонации гексанитростильбена,²⁹ пикриновой кислоты³⁰ и тетрила,³¹ смесей

ТНТ с нитрогуанидином, гексогена с полибутadiensом и алюминием.³²

Многолетний опыт промышленного получения НА показал, что из многообразия ВВ наиболее подходящей для синтеза НА является все же смесь тротила с гексогеном. Характеристики этих веществ достаточно полно изучены, а их производство освоено в широких масштабах. Переработка таких ВВ не вызывает затруднений, заряды могут быть получены методом прессования и литья, причем им можно придать любую форму. Реальный выход НА в промышленных условиях может достигать ~14%.

Большой интерес представляет синтез НА с использованием добавок органических веществ к мощным ВВ (гексогену или октогену). При содержании в октогене таких добавок, как бензол, бензиловый спирт, аллиловый спирт, аллиламин, ацетонитрил, нитробензол, пропаргиловый спирт, анилин, в количестве ~25 об.% выход НА составляет 6–10% на единицу массы смеси. Меньший (~3%) выход наблюдается для добавок органических веществ парафинового ряда (гексана, декана), спиртов (пентилового, октилового), наименьший выход (~2%) — для тетрадекана.

При детонации ВВ в среднем развиваются температура — до 4000 К и давление — до 30 ГПа.

Выходы алмазосодержащей шихты и НА в зависимости от условий детонационного синтеза тремя основными способами — в среде собственных продуктов детонации или в среде инертных газов; в водной оболочке вокруг заряда ВВ; в ледяной бронировке заряда — представлены в табл. 3.^{33, 34} Видно, что при наличии водной или ледяной оболочки обеспечивается высокий выход НА вследствие увеличения времени действия давления в области стабильности алмаза.

Как было показано выше, процесс позволяет получить первичный углеродный материал — АШ, в состав которой входят собственно НА, графитообразные структуры и загрязняющие вещества (металлы и их соединения).

Выход НА и АШ зависит также от соотношения массы заряда и объема камеры, от места инициирования взрыва. Зависимости содержания НА в алмазосодержащей шихте от толщины водной оболочки и геометрии заряда ТНТ : гексоген = 40 : 60 представлены на рис. 2. Видно, что в одинаковых

Таблица 3. Выход АШ и НА в зависимости от условий детонационного синтеза.^{33, 34}

Параметры качества конечного продукта	Условия синтеза		
	инертная газовая среда	водная среда	ледяная бронировка заряда
Выход АШ, мас. %	3–8	6–12	8–14
Содержание наноалмазов в АШ, мас. %	20–40	40–63	55–75
Выход НА в расчете на ВВ	0.6–3.2	2.4–7.6	4.4–10.5

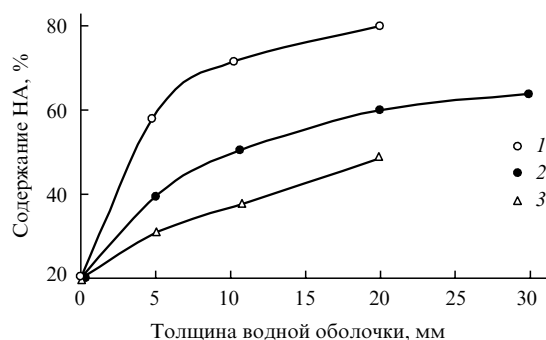


Рис. 2. Содержание НА в АШ в зависимости от толщины водной оболочки и от геометрии заряда ТНТ: гексоген = 40:60 массовой 100 г.³⁵

Форма заряда: 1 — цилиндр, 2 — диск, 3 — шар.

условиях взрыва содержание НА заметно выше в случае удлиненного цилиндра ($l/d > 2$), чем диска или шара.³⁵

Для получения максимального выхода НА и АШ необходимо использовать заряд максимально возможной плотности, водную или ледяную бронировку заряда, максимально сильный инициирующий импульс для подрыва, оптимальную форму заряда — в виде удлиненного цилиндра.

В то же время выход зависит от способа охлаждения продуктов детонации во взрывной камере. Если заряд окружен водой или льдом (так называемый «мокрый синтез»), то интенсивное охлаждение продуктов происходит за счет перехода их энергии в тепловую (нагрев и парообразование) и кинетическую энергию воды и турбулентного перемешивания с водой. Кроме того, вода и лед удобны, так как не повреждают стенки взрывной камеры, а для льда не требуется контейнер.

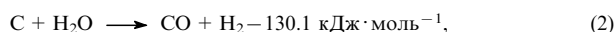
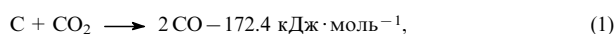
При «мокром синтезе» (в воде) оптимален заряд из тротила и гексогена с содержанием тротила 40%. Температура синтеза для таких составов высокая, но быстрое охлаждение водой обеспечивает большую степень сохранения НА.

При так называемом «сухом синтезе» — подрыве заряда в газовой среде — для охлаждения НА наиболее эффективен диоксид углерода. В качестве охлаждающего газа можно использовать продукты детонации предыдущего подрыва. Для «сухого» метода оптимален заряд из сплава с 60% тротила. Однако, поскольку для этого сплава значения давления и температуры при взрыве меньше, чем для состава с 40% тротила, то и выход НА примерно вдвое ниже.

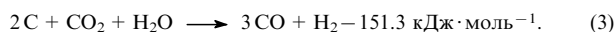
С увеличением числа подрывов в невентилируемой камере состав газов сильно меняется: содержания диоксида углерода, азота и кислорода снижаются, а концентрация монооксида углерода возрастает, что ухудшает охлаждение продуктов детонации.³⁵ Поэтому желательно после каждого четвертого или пятого подрыва добавлять в камеру диоксид углерода.

Время синтеза не превышает 0.5 мкс, что примерно соответствует времени химической реакции (или химического пика) при детонационном разложении тротила.⁶

Элементный состав АШ определяется гетерофазными эндотермическими процессами газификации шихты диоксидом углерода и водяным паром



которые можно представить единой реакцией



При высокой температуре в камере протекают два конкурирующих процесса: газификация шихты (в первую очередь неалмазного углерода как более активного) и графитизация образовавшихся НА.

По мере осуществления химической очистки, т.е. при переходе от исходной АШ к НА, текстура вещества меняется немонотонно (скачком), что отличает такую шихту от других углеродных материалов.³⁶ Это происходит вследствие того, что шихта представляет собой не механическую смесь НА и неалмазного углерода, а организованную пространственную структуру, образовавшуюся за счет многоступенчатой агрегации первичных частиц.

IV. Новый способ синтеза и уточненный элементный состав наноалмазов и алмазосодержащей шихты

В работах^{37,38} описан новый вариант синтеза НА, позволяющий существенно повысить качественные и количественные характеристики НА и АШ, а именно: изменить состав гетероатомов в сторону большего содержания основного элемента — углерода, существенно увеличить выход НА и шихты, снизить количество несорасеяемых примесей.

Подрыв сплава тротил–гексоген с 40 мас.% тротила (ТГ 40) осуществлялся в водной оболочке во взрывной камере объемом 1 м³, масса заряда — 0.6 кг. Весовое соотношение ВВ:вода поддерживалось равным 1:6, среда подрыва — продукты предыдущих детонаций. В воду вводили легкоокисляемые восстановители (гидразингидрат, уротропин, мочевины, аммиак) в отношении ВВ:восстановитель, равном 1:(0.1–10.0). Алмазосодержащую шихту очищали до НА разбавленной азотной кислотой при температуре 513 К и давлении ~80 атм.³⁹

Кроме того, разработана новая методика элементного анализа шихты и НА, которая отличается от стандартной более жесткими условиями:^{37,38} навеску образца выдерживают при 120–140°C (для шихты) или 423–453 К (для НА) в вакууме (0.01–10.0 Па) в течение 3–5 ч, затем обрабатывают при 1323–1473 К потоком кислорода со скоростью, обеспечивающей ее полное сжигание в течение 40–50 с. Для последующего определения элементов используют обычные аналитические методы.

Согласно данным работ^{36,40}, детонационный синтез НА можно разделить на 4 стадии. На первой стадии детонационное превращение ВВ в основном происходит в пределах геометрической формы заряда. При использовании оболочки из конденсированной фазы (воды или льда) продукты детонации некоторое время удерживаются в пределах объема заряда, что позволяет углероду более полно перейти в праструктуру алмаза.

После завершения процесса детонации для сохранения образовавшихся в зоне химических превращений (или за зоной этих превращений¹⁸) НА необходимо быстрое газодинамическое охлаждение продуктов. Адиабатическое расширение газообразных продуктов взрыва является второй стадией.

После отражения ударной волны от стенок камеры наступает третья стадия детонационного синтеза НА — циркуляция ударной волны и турбулентное перемешивание продуктов детонации со средой в полости камеры.

Среда, нагретая взрывом ВВ и ограниченная холодной оболочкой, интенсивно охлаждается (четвертая стадия). Помимо различных газообразных продуктов (CO₂, CO, O₂, H₂, N₂, CH₄, NO, NO₂, NH₃, H₂O) в камере находится высокодисперсная взвесь частиц углерода, которые обладают сильной излучательной способностью. Поэтому охлаждение такой среды осуществляется за счет совместного переноса тепла конвекцией и излучением.

Таблица 4. Элементный состав и выход АШ и НА при подрыве зарядов ТГ 40 в водной оболочке с восстановителями различного типа.³⁸

Восстано- витель	ВВ : восста- новитель (массовое соотношение)	Элементный состав шихты, мас. %				Количество несгораемых примесей в АШ, мас. %	Содержание НА в АШ, мас. %	Выход АШ в расчете на ВВ, мас. %	Выход НА в расчете на ВВ, мас. %
		С	Н	N	O				
Гидразингидрат	1:0.1	90.2	3.3	3.0	0.4	3.1	51.1	14.4	7.36
	1:0.5	90.5	3.0	2.9	0.8	2.8	54.7	15.8	8.64
	1:2.0	90.1	3.7	3.2	0.4	2.6	53.8	16.0	8.61
Уротропин	1:0.25	94.1	1.6	2.2	0.5	1.6	51.6	12.4	6.4
	1:0.5	91.2	3.0	2.6	0.9	2.3	51.7	12.2	6.3
	1:1	92.7	2.8	2.8	0.3	1.4	51.9	16.3	8.46
Мочевина	1:0.5	90.1	3.6	3.1	0.5	2.7	51.2	14.1	7.22
Аммиак	1:0.5	91.1	3.0	2.8	0.9	2.2	51.0	13.4	6.83
Без добавок	—	84.2	0.9	8.3	3.1	3.5	45.0	7.2	3.24

Сохранение конденсированного углерода определяется гетерофазными реакциями его газификации диоксидом углерода и водяным паром. При высокой остаточной температуре на третьей и четвертой стадиях в камере протекают два конкурирующих процесса: газификация конденсированного углерода (и в первую очередь неалмазного углерода как наиболее химически активного) и графитизация (или аморфизация¹⁸) образовавшихся НА.

При постоянных составе и плотности подрываемого ВВ повлиять на первую стадию синтеза, т.е. собственно на процесс образования НА, добавляя различные вещества в конденсированную фазу (воду, лед), окружающую заряд, невозможно. На процессах, протекающих на второй стадии, присутствие веществ в конденсированной фазе также вряд ли успеет сказаться даже с учетом неидеальности газодинамического охлаждения продуктов детонации при их расширении. А вот на третьей стадии (стадии турбулизации продуктов), когда конденсированный углерод подвергается воздействию CO_2 , H_2O и других агрессивных (в этих условиях) веществ, добавка более легко окисляемых соединений (восстановителей), напротив, окажет сильное влияние на результат синтеза. Естественно, что окислители (CO_2 , H_2O , O_2 , NO_2 , N_2O_3) связываются в первую очередь с более легко окисляющимися восстановителями (в нашем случае — гидразингидратом, уротропином, мочевиной, аммиаком), чем с достаточно трудно окисляемым углеродом, особенно с НА. Таким образом, следует ожидать увеличения выхода АШ, а следовательно, и НА, и количественного изменения их элементного состава.

Кроме того, наличие легкоокисляемых восстановителей среди продуктов детонации влияет и на четвертую стадию процесса: за счет разложения части восстановителя темпера-

тура продуктов снижается, что способствует сохранению НА и уменьшению его графитизации.

Элементный состав АШ и количество в ней основной примеси — несгораемых оксидов и карбидов металлов — приведены в табл. 4. Видно, что введение любого восстановителя (органического или неорганического) в количестве не менее 10 мас. % (в расчете на исходное ВВ) приводит к существенному увеличению содержания в шихте углерода (на $\sim 4-7$ мас. %). При этом количество водорода практически не меняется, но резко уменьшается (в 3–10 раз) количество кислорода и азота. Содержание несгораемых примесей также падает (в 1.5–2 раза), что делает полученную новую АШ пригодной для непосредственного использования в гальванике, финишном полировании, в полимерной химии, в масляных композициях и т.д. Кроме того, такая шихта значительно легче подвергается химической очистке, в процессе которой выделяются высококачественные НА.

С использованием восстановителей при синтезе АШ содержание НА в ней увеличивается (на $\sim 5-7$ мас. %), однако общее количество шихты возрастает в 2 раза, поэтому и выход НА в расчете на исходное ВВ возрастает (в 2.5 раза).

Элементный состав и количество примесей в НА, выделенных химической очисткой новой АШ, приведены в табл. 5. Количество главного элемента — углерода — в НА, полученном в новых условиях детонационного синтеза, значительно (на 4–6 мас. %) больше, оно достигает 96.0 мас. %. Независимо от условий синтеза количество азота изменяется в узких пределах — от 2.2 до 2.9 мас. %, что свидетельствует о его достаточно равномерном распределении по всем слоям НА. А вот содержания водорода и кислорода меняются значительно (с 0.4 до 2.4 мас. % и с 0.7 до 2.3 мас. % соответственно), что говорит об их преимущественном расположе-

Таблица 5. Элементный состав и чистота НА, выделенных азотнокислой очисткой из АШ, которая получена с использованием восстановителей различного типа.³⁷

Восстано- витель	ВВ : восста- новитель (массовое соотношение)	Элементный состав НА, мас. %				Количество несгораемых примесей в НА, мас. %	Содержание окисляемого углерода в НА, мас. %	Чистота НА (содер- жание собственно НА в твердой фазе), мас. %
		С	Н	N	O			
Гидразингидрат	1:0.1	93.6	1.2	2.3	1.7	1.2	1.0	97.8
	1:0.5	94.4	0.4	2.5	2.3	0.4	1.1	98.5
	1:2.0	95.2	0.7	2.3	1.6	0.2	1.0	98.8
Уротропин	1:0.25	94.9	1.1	2.5	1.4	0.1	0.8	99.1
	1:0.5	95.2	1.0	2.2	1.5	0.1	1.0	98.9
	1:1	96.0	0.4	2.6	0.7	0.3	0.9	98.8
Мочевина	1:0.5	94.3	1.6	2.7	0.8	0.6	1.4	98.0
Аммиак	1:0.5	92.7	2.4	2.9	1.3	0.7	0.9	98.4
Без добавок ⁴¹	—	88.5	1.1	2.2	8.2	—	—	—

нии в верхних (наружных) слоях частиц НА и о сильном влиянии на эти элементы условий синтеза.

Наименьшее количество негоряемых примесей приходится на НА, полученные в присутствии уротропина. Это связано с тем, что уротропин — сильный комплексообразователь, он связывает примеси-металлы (Fe, Ni, Cr, Cu и т.д.) в растворимые комплексы, которые легко удаляются во время химической очистки (при обработке азотной кислотой).

Низкое содержание (0.1–0.3 мас.%) негоряемых примесей (оксидов и карбидов металлов) позволяет использовать такие НА в любых технологиях. В то же время содержание неалмазного углерода в НА достаточно постоянно — 0.8–1.4 мас.%; такое количество не влияет ни на одну из технологий, в которой используют НА. Содержание алмазной фазы в очищенных НА доходит до 99.1 мас.%

Для большого числа образцов НА, полученных на различных заводах России, Китая, Украины и Беларуси определен элементный состав по предлагаемой в работах^{37, 38} методике. Показано, что содержания элементов в НА варьируют в следующих пределах (в мас.%): С — от 90.3 до 93.8, Н — от 0.4 до 4.8, N — от 1.5 до 2.3, O — от 2.3 до 4.5.

Реальный состав НА следующий:

Элемент	C	H	N	O
Содержание, мас. %	93–95	1–2	~2.5	2–3.5

V. Теория и практика химической очистки наноалмазов

Специфическими особенностями АШ являются высокая дисперсность, дефектность углеродных структур, развитая активная поверхность и связанная с этим повышенная реакционная способность.

В детонационной шихте присутствуют частицы металлов, попадающие в нее в результате износа рабочих поверхностей взрывных камер, а также посторонние, случайно попавшие частицы.

Все известные методы очистки НА основаны на использовании различной устойчивости алмазных и неалмазных форм углерода к действию окислителей.⁴² Жидкофазные окислители имеют несомненное преимущество перед системами газ–твердое тело, так как позволяют создавать большие концентрации реагентов в зоне реакции и, соответственно, обеспечивать высокие скорости реакции.

Тем не менее в работе⁴³ описан способ окисления неалмазных форм углерода озоном. Озоно-воздушную смесь пропускают через АШ при 120–400°C. Несмотря на достаточно хорошую очистку шихты от неалмазного углерода, в ней остаются негоревшие примеси — преимущественно оксиды и карбиды железа, — количество которых может достигать 25 мас.% (ЗАО «Алит», Украина). Для растворения примесей необходимо использовать жидкие окислители (крепкие кислоты).

Жидкофазное окисление проходит с приемлемыми скоростями при высокой температуре. Поэтому окислительные смеси готовят из высококипящих кислот (HClO₄, H₃PO₄, H₂SO₄) с добавлением активного окислителя (HNO₃, оксидов азота, H₂O₂, NaClO₄, CrO₃, K₂Cr₂O₇ и т.д.). Первоначально в качестве высокотемпературного однокомпонентного окислителя достаточно широко применяли хлорную кислоту. Однако, несмотря на уникальные свойства, использование и хранение этой кислоты опасно и требует больших затрат, в связи с чем для выделения НА от нее отказались.

В промышленности из всего многообразия методов очистки НА используют, как правило, три:

1) воздействие на АШ раствором хромового ангидрида (CrO₃) в концентрированной серной кислоте (РФЯЦ-

ВНИИТФ; комбинат «Электрохимприбор», г.Лесной; ЗАО «Алит», Украина; предприятия Китая);

2) использование азотно-олеумных смесей (ФГУП НПО «Алтай», г. Бийск);

3) применение слабой азотной кислоты (ФГУП СКТБ «Технолог», г.Санкт-Петербург; ЗАО «Синта», г.Минск, Беларусь; Пекинский технологический институт, Китай).

Так, в работе⁴⁴ шихту подвергали механической фильтрации, затем обрабатывали концентрированной серной кислотой с последующим нагревом, а неалмазный углерод удаляли путем добавления к шихте в смеси с концентрированной серной кислотой окислителя — водного раствора хромового ангидрида. После проведения окисления НА отмывали водой. При этом первичную обработку шихты серной кислотой проводили при 105–110°C в течение 1.0–1.5 ч, а отмывку НА от продуктов кислотной обработки осуществляли сначала водой при 60–70°C до pH 5–6, затем горячей дистиллированной водой до отрицательной реакции на ионы хрома в промывных водах. В результате такой очистки содержание металлических примесей в НА снизилось до 0.9 мас.%, а основного вещества повысилось до 98.5 мас.%. Многостадийный способ химической очистки, предложенный в работе⁴⁴, сложный и дорогой, а отходы чрезвычайно токсичные.

Главные достоинства окислительных систем на основе азотной и серной кислот — их доступность и дешевизна, а также простота аппаратурно-технологического решения.⁴⁵ Недостатками данного способа являются низкое качество очищенных НА (содержание НА составляет ~90 мас.%), большой расход кислот — до 57 кг на 1 кг шихты, сложность регенерации и утилизации многокомпонентной смеси, загрязнение поверхности алмаза соединениями серы и азота.

Авторы сообщения⁴⁶ в основу разработанных ими методов жидкофазной очистки НА положили принцип сохранения свободной дисперсности углеродного материала на всех стадиях обработки. Реакционные суспензии шихты в жидких окислительных смесях однородны, коллоидно-стабильны (нет осевших частиц НА), высокодисперсны и маловязки. В ходе реакции обеспечивается свободный доступ окислителя к частицам твердой фазы и практически снимаются диффузионные ограничения на скорость процесса.

Высокая реакционная способность АШ позволяет использовать для очистки окислительные системы, представленные на следующей схеме:



Окислительная система	Продукты реакции
HNO ₃ –H ₂ SO ₄ –SO ₃ HNO ₃ –H ₂ SO ₄ HNO ₃ –H ₂ SO ₄ –H ₂ O	CO ₂ + H ₂ O + NO _x + SO _y
HNO ₃ –H ₂ O HNO ₃ –H ₂ O–H ₂ O ₂	CO ₂ + H ₂ O + NO _x
H ₂ O ₂ –H ₂ O–катализатор O ₂ –H ₂ O–катализатор	CO ₂ + H ₂ O

В направлении, указанном стрелкой, снижаются суммарная концентрация кислот, удельный расход реагентов, количество и токсичность газообразных продуктов реакции, коррозионная активность реакционной среды, улучшаются экономические и экологические характеристики технологических процессов.

Привлекательным окислителем является пероксид водорода: продукты его взаимодействия с углеродом — только диоксид углерода и вода.⁴⁷ При этом формируется специфическая поверхность алмазного материала, не содержащая ни сульфо-, ни нитропроизводных. При использовании окисли-

тельных систем на основе пероксида водорода для очистки НА существенно упрощается инфраструктура процесса, в первую очередь система экологической защиты и утилизации отходов. К недостаткам такого процесса относятся необходимость использовать аппаратуру, работающую под давлением, неполное удаление неалмазного углерода, а главное — невозможность удаления несгоревших примесей.

При переходе к водным растворам азотной кислоты эти проблемы успешно решаются, при этом качество очистки НА принципиально улучшается, так как исключено образование серосодержащих производных на поверхности алмаза.³⁹ Процесс проводят при повышенном давлении. Аппаратуру, работающую при высокой температуре, изготавливают из специальных коррозионно стойких материалов.

Высокой чистоты НА (≥ 98.5 мас.% С) удалось достичь всего за 30–40 мин пребывания шихты в зоне высоких давлений и температур. Данная технология успешно реализована в России, Китае и Беларуси.

Применение технически сложного, но эффективного метода высокотемпературного окисления азотной кислотой под давлением позволяет реализовать высокопроизводительный процесс с низким уровнем экологически опасных отходов. При этом процессы кислотного растворения металлосодержащих примесей и перевода их в водорастворимые продукты совмещают с окислением.

Наиболее простым и доступным окислителем является кислород воздуха. Авторам работы⁴⁶ удалось, используя особенности детонационной шихты, провести селективное окисление неалмазного углерода путем пропускания воздуха через водную суспензию шихты в присутствии катализаторов. При таком способе сохраняются все преимущества жидкофазных методов очистки НА; недостатки — те же, что и в случае очистки пероксидом водорода.

Анализ наиболее простых, удобных и экологически безопасных способов очистки однозначно указывает на необходимость применения в промышленности только разбавленной азотной кислоты.

В настоящее время на ряде современных предприятий используют двухстадийный метод очистки НА, основанный на обработке АШ водными растворами азотной кислоты. На первой стадии шихту обрабатывают (50–99)%-ной азотной кислотой при 80–180°C, а на второй — (10–40)%-ной азотной кислотой при 220–280°C.³⁹

Разработан новый перспективный способ химической очистки НА путем совместной обработки АШ (2–40)%-ной азотной кислотой и кислородом воздуха при 200–280°C и давлении 5–15 МПа.³⁷ В ходе обработки практически не затрагивается структура алмазного ядра, но заново формируется внешний граничный слой частиц НА. Поэтому очистка — определяющая стадия в формировании потребительских свойств НА — именно на этой стадии определяется возможность получения разнообразных модифицированных видов продукта.

VI. Промышленный синтез наноалмазов

Технология производства НА включает детонационный синтез, химическую очистку и отмывку НА от кислоты и кондиционирование продукта,^{34,36} а также улавливание и утилизацию кислых паров и газов, подготовку и рециклизацию азотной кислоты, водоподготовку.

Процесс промышленного детонационного синтеза (рис. 3) проводят, как правило, периодически, каждый раз вручную загружая заряд ВВ, снабженный электрическим капсюлем-детонатором, через верхний люк (на рисунке не

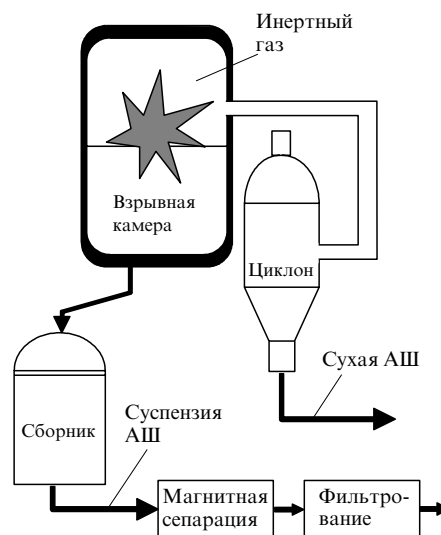


Рис. 3. Схема детонационного синтеза наноалмазов.³

показан) герметически закрываемой взрывной камеры. В зависимости от принятой на предприятии технологии цилиндрический заряд (без бронировки или с бронировкой водой или льдом) подвешивают на специальных лентах к крюку, приваренному в верхней части камеры. Подрыв осуществляют из другого (взрывозащищенного) помещения путем подачи электрического импульса на капсюль-детонатор. Чаще всего используют камеры объемом ~ 2 м³.

Кроме АШ в технологическом процессе используют 60%-ную техническую азотную кислоту, воздух и обессоленную воду. Конечной продукцией являются НА в виде загущенной стабилизированной суспензии в дистиллированной воде либо в виде сухого порошка.

Упрощенная схема, отражающая основные стадии процесса очистки, приведена на рис. 4. В общем случае в технологию очистки НА включены следующие операции.³⁶

1. Предварительная подготовка шихты.
2. Приготовление водных растворов азотной кислоты.
3. Приготовление подвижных гомогенизированных суспензий АШ в водных растворах азотной кислоты.
4. Проведение термоокислительной обработки суспензий шихты в непрерывном режиме в аппаратах под давлением (8–10 МПа, ~ 500 К). Это — ключевая стадия. Для ее проведения разработана специальная аппаратура. Процесс проводят при равновесном давлении в каскаде проточных аппаратов с профилированным температурным режимом (плавным изменением температуры в каскаде реакторов).
5. Разделение продуктов термоокислительной обработки.
6. Организация оборота азотной кислоты.
7. Отмывка НА от кислот.
8. Переработка отходов.
9. Получение стабилизированных суспензий НА в дистиллированной воде.
10. Получение НА в виде сухого однородного порошка.

Современная технология очистки НА термоокислительным методом с использованием жидкофазного высокотемпературного окисления азотной кислотой обеспечивает высокие и стабильные показатели очистки, легко поддается масштабированию и является наиболее отработанной.

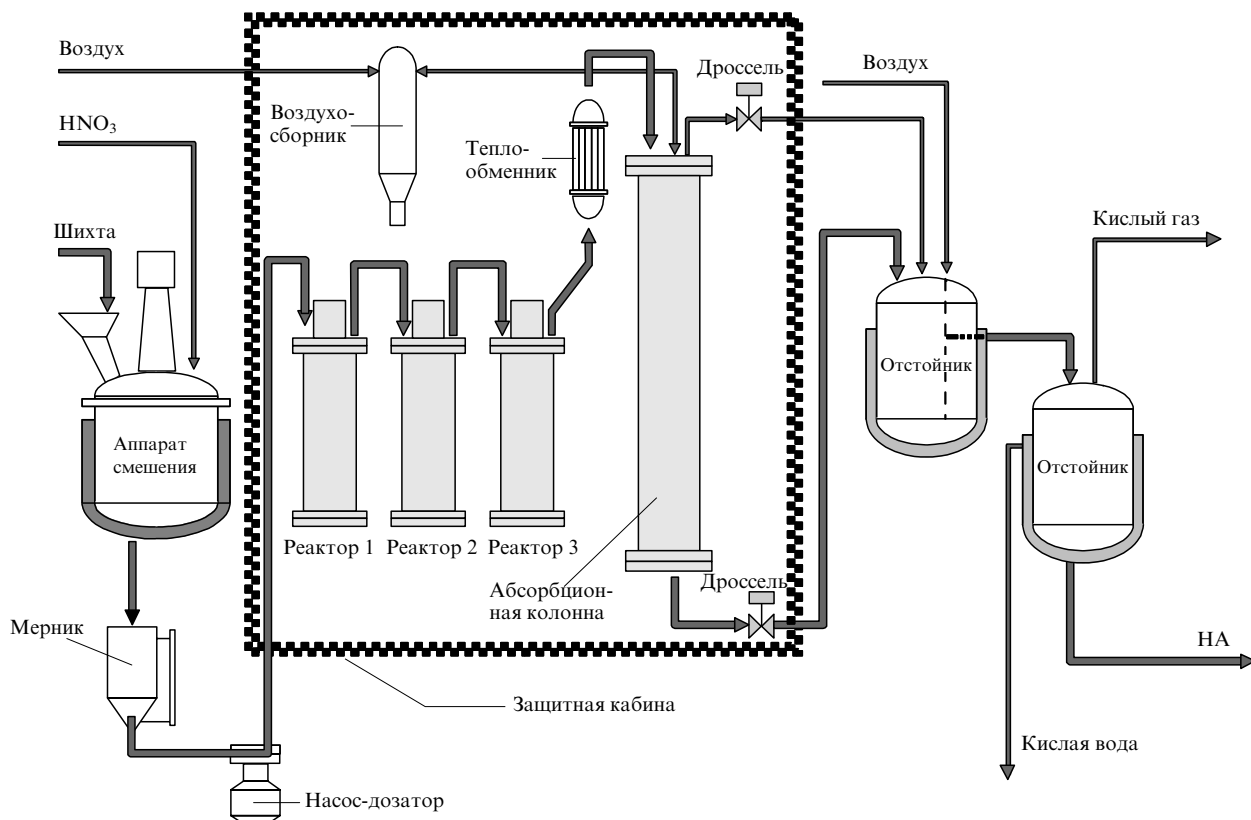


Рис. 4. Упрощенная технологическая схема процесса очистки наноалмазов.³⁶

В аппарат смешения поступают АШ и HNO_3 . Образуется суспензия, которую закачивают в мерник, а затем подают в первый из каскада реакторов. Суспензия НА в отработанный HNO_3 через теплообменник поступает в адсорбционную колонну, где происходит отделение газов. Газы поглощаются водой и раствором щелочи, кислая суспензия поступает в систему отстойников и на последующую промывку. Воздухо-сборник выполняет функцию дросселя высокого давления и используется для сглаживания пульсаций давления, а также для создания предварительного давления при запуске установки в рабочий режим.

VII. Свойства наноалмазов

Наноалмазы — сложные объекты, обычно с трехслойной структурой,^{48, 49} включающей

- алмазное ядро размером 4–6 нм, в котором находится от 70 до 90% атомов углерода;

- переходную углеродную оболочку (промежуточный слой) вокруг ядра из рентгеноаморфных структур углерода толщиной 0.4–1.0 нм, в которую может входить от 10 до 30% атомов углерода;

- поверхностный слой, в котором кроме атомов углерода находятся и другие гетероатомы (N, O, H), образующие ряд функциональных групп; атомы азота достаточно равномерно распределены по всем слоям.

Детонационный НА представляет собой химически достаточно инертный материал, с трудом поддающийся окислению.⁴⁹ Все же путем длительного травления в жестких условиях (в сильных кислотах или смесях кислот — конц. HNO_3 , $\text{HNO}_3 + \text{HCl}$, $\text{HNO}_3 + \text{H}_2\text{SO}_4 + \text{SO}_3$ и т.д. — при температуре их кипения в течение 50–100 ч) удается разложить часть алмазной субстанции. Окисление (травление) НА носит сложный характер — здесь нет в обычном понимании послойного съема (окисления до газообразных продуктов) неалмазной, а затем алмазной фаз. Травление углеродной матрицы (до алмазной фазы) идет по структурным дефектам в объеме промежуточного слоя. Когда травление затрагивает уже само алмазное ядро (потеря массы исходного НА на 30 мас.% и более), воспроизводится не только химический

состав поверхностных функциональных групп, но и структура промежуточного слоя. Было показано, что свойства сильно протравленных (на 40–60 мас.%) частиц НА практически точно соответствуют свойствам исходного детонационного НА. Формирование практически той же переходной оболочки доказано во многих работах с привлечением различных аналитических методов. Окислительным процессам в первую очередь подвержены нестабильные (возбужденные) атомы углерода находятся на поверхности частиц в области структурных дефектов. Таким образом, происходит избирательное травление наиболее дефектных частей приповерхностных структур по наиболее возбужденным атомам углерода с формированием практически того же промежуточного слоя.

Следует отметить, что в процессе химической очистки детонационного НА путем окисления АШ наибольшие трудности возникают при окислении «последних» 18–20 мас.% неалмазного углерода, т.е. и в этом случае присутствует некая алмазоподобность остаточного углерода.

Структура переходного слоя очищенного НА неоднородна. По данным работы⁴⁸, внутренняя сфера переходной оболочки, непосредственно примыкающая к алмазному ядру, состоит из непрерывных слоев углерода луковичной формы (Onion Like Carbon (OLC)), образованных группами из шести атомов (так называемых гексагонов). Переходный слой также содержит графитоподобные монослои, сосредото-

НА, различающихся способами очистки и модификации поверхности, обычно не совпадают.

Так, в работе⁶⁴ значения ξ -потенциала, найденные для трех фракций НА производства РФЯЦ-ВНИИТФ, составили +16, +32 и +39 мВ для осаждаемой, промежуточной и взвешенной (в водной среде) соответственно. Для нефракционированных НА марки UDD-TAN производства ФГУП СКТБ «Технолог» ξ -потенциал составляет +33 мВ (водная среда).

В работе⁶⁵ описаны три вида модифицированных НА производства НПО «Синта»: ξ -потенциалы для водных суспензий марок UD-HP и UD-SO отрицательны и равны –16, –87 мВ соответственно, а для марки UD-M он составляет +24.9 мВ.

В сухом виде НА — это полидисперсный светло-серый порошок с насыпной плотностью $\sim 0.5 \text{ г} \cdot \text{см}^{-3}$, состоящий из агломератов размером от одного до сотен микрометров. Приемлемое содержание двух основных видов примесей — несгораемых и окисляемого (оставшегося на поверхности НА после химической очистки) углерода — до 1.0 мас.% каждого. В хорошо очищенных НА примесей каждого вида не более 0.5 мас.%. Использованию НА мешают главным образом несгораемые примеси, состав которых для трех товарных видов НА приведен в табл. 7.^{50, 66}

Суспензия чистых НА в воде не может быть нейтральной (рис. 6), из-за присутствия на поверхности карбоксильных групп она должна иметь кислую реакцию.⁶⁷ Частицы НА в воде ведут себя подобно плохо растворимой слабой органической кислоте. Порог быстрой коагуляции частиц НА, т.е. потеря седиментационной устойчивости, соответствует pH 5.5.

В ранних работах (см., например,⁶⁸) показано, что фазовый переход происходит при нагревании НА от 720 до 1400 К в инертной атмосфере.

Совпадение линий в спектрах КР нанодиамаза с максимумами функций плотности фононных состояний алмаза и графита указывает на то, что в НА присутствуют небольшие количества аморфного алмаза и графита. Кластеры НА существуют только в виде агрегатов,⁶⁹ аморфная фаза, по-видимому, располагается внутри агрегатов. Наличие аморф-

Таблица 7. Содержания несгораемых примесей (мас.%) в образцах НА, определенные методом атомно-эмиссионной спектроскопии (анализ проведен С.И. Чухаевой, РФЯЦ-ВНИИТФ).^{50, 66}

Примесь	Водная суспензия нанодиамазов ^a		Штатные (типовые) НА ^b
	марки UDD-SWS	марки UDD-TAN	
Fe	0.15	0.1	0.1
Cr	0.07	0.05	0.5
Xi	0.3	0.1	0.15
Al	0.005	0.001	0.01
Na	0.03	0.003	0.05
K	0.002	0.002	0.002
Cu	0.005	0.002	0.003
Ca	0.002	0.002	0.01
Mg	0.005	0.003	0.005
Mn	0.001	См. ^c	0.001
Ti	0.01	0.005	0.002
Pb	0.001	0.001	0.001
Всего	0.58	0.27	0.84
Несгораемый остаток, %	0.95	0.4	1.4

^a Производство ФГУП СКТБ «Технолог». ^b Производство РФЯЦ-ВНИИТФ. ^c Не обнаружен при чувствительности $5 \cdot 10^{-4}$ мас. %.

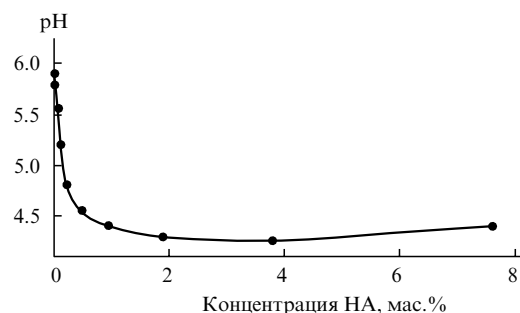


Рис. 6. Зависимость pH отмытой водной суспензии частиц НА от их концентрации.⁶⁷

ной фазы подтверждается также результатами рентгеновской дифрактометрии, на основе которых характерный размер этой фазы оценен в $\sim 1.5 \text{ нм}$.

В соответствии с данными рентгеновской дифрактометрии, графитовая фаза зарождается только при температурах $> 1200 \text{ К}$. Структурный фазовый переход алмаз–графит при отжиге в инертной атмосфере начинается с поверхности кластеров, причем графитовая фаза зарождается в виде эквидистантных графитовых нанопластинок.

Температура начала фазового перехода хорошо коррелирует с данными, найденными с помощью метода электронной микроскопии,⁷⁰ согласно которым только после достижения 1300 К начинается уменьшение размеров ядра НА, сопровождающееся переходом внешних атомов углерода в луковичную сферу (луковичный углерод).

Авторы более поздних работ уточнили, что графитизация алмаза может быть вызвана тепловой обработкой и действием химически активных газов и поддержана металлическими катализаторами, а также излучением от различных источников.⁷¹ С одной стороны, графитизация лимитирует температурный диапазон и условия эффективного использования алмаза; с другой — она обеспечивает возможность получения новых наноразмерных углеродных материалов. В работе⁷¹ показано, что отжиг НА размером 2–5 нм дает луковичноподобный углерод,[†] в то время как отжиг частиц алмаза микрометрового размера приводит к закрытым изогнутым графитоподобным структурам — нанотрубкам, спиралькам и т.д. Основываясь на результатах молекулярного моделирования с использованием комбинации методов молекулярной механики, молекулярной динамики и Хартри–Фока, авторы предположили, что образование OLC и закрытых изогнутых графитоподобных структур на поверхности алмаза имеет характерные черты процессов самосборки.

Частицы НА имеют большую удельную поверхность, поэтому поверхностные группы существенно влияют на их физические и химические свойства. Контролируемая функционализация — мощный инструмент для специфического модифицирования частиц НА, используя который, можно добиться участия НА в различных химических реакциях, улучшения их взаимодействия с растворителем, компонентами композиционного материала, полимера, катализатора. Поверхностные группы помимо стабилизации поверхности частиц НА предохраняют их от графитизации. Разложение поверхностных групп приводит к графитизации НА и образованию буску-алмазов (промежуточное соединение при переходе от НА к OLC) и, в конечном итоге, к OLC. С учетом

[†] Если отжиг проведен полностью, получается луковичноподобная частица, а если частично, то алмазное ядро покрыто слоем луковичного углерода.

Таблица 8. Характеристики детонационных наноалмазов и алмазов статического синтеза.⁷²

Характеристика	Наноалмазы	Алмазы
Фазовый состав	Кубический алмаз, $a = 0.3565$	Кубический алмаз, $a = 0.3567$
Пикнометрическая плотность, $\text{г} \cdot \text{см}^{-3}$	3.30	3.51
Размер частиц, нм	4–15	30–2000
Удельная поверхность, $\text{м}^2 \cdot \text{г}^{-1}$	200–450	13.5
Количество несгораемых примесей, мас. %	< 1.5	< 0.2
Количество летучих примесей, мас. %	10–12	1–2
Температура начала интенсивного окисления на воздухе, К	800	780
Максимальный экзотермический эффект на воздухе, К	960–1000	900
Температура начала графитизации в вакууме, К	1373	1373
Электросопротивление, Ом · м	$7.7 \cdot 10^9$	$1 \cdot 10^{10}$
Удельная магнитная восприимчивость, $\chi \cdot 10^8, \text{м}^3 \cdot \text{кг}^{-1}$	< 1.0	0.5
Поверхностные функциональные группы	ОН, С=О, CO ₂ H, NH ₂	НО, С=О, CO ₂ H

высокой стабильности углеводородных групп наиболее термостабильные НА могут быть получены путем поверхностного гидрирования.

Существуют различные механизмы графитизации, действующие в областях «низких» и «высоких» температур.⁷¹ Внутри высокотемпературного диапазона стадий, определяющей скорость графитизации, является отделение единич-

ного атома от поверхности алмаза. Внутри низкотемпературной области механизм графитизации включает процесс, в котором атомы углерода не полностью отделяются от алмазной поверхности, и внешние плоскости (границы) алмаза постепенно трансформируются в плоскости графита. Температура Дебая для алмаза (1910 К) служит границей между этими областями.

Регулируя скорость графитизации НА, можно получать алмаз/нанографитовые композиты с различными соотношениями алмазного ядра и изогнутых графитовых оболочек (sp^2/sp^3 -нанокомпозиты). Наличие поверхностей раздела между наноразмерными алмазными ядрами и графитовыми оболочками и, вероятно, высокая концентрация открытых графитовых кромок могут обуславливать необычные электронные свойства этих композитов.

Характеристики алмазов статического синтеза и детонационных НА приведены в табл. 8. Наиболее заметны отличия в размерах частиц, значениях удельной поверхности и количествах летучих примесей.

Некоторые свойства НА и технологические параметры промышленного производства трех основных производителей детонационных НА на территории СНГ представлены в табл. 9.⁷² Видно, что максимальный выход НА получается при использовании нового способа синтеза на ФГУП СКТБ «Технолог». Кроме того, даже в АШ количество несгораемых примесей минимально, а их содержание в чистых НА очень мало.

VIII. Применение наноалмазов

Наноалмазы, введенные в материалы, играют роль мощного структурообразователя, обеспечивая дисперсионное упрочнение композиции.

При поиске оптимального соотношения цена – качество для изделий с НА следует учитывать следующее:

— простая технология синтеза НА позволяет создать промышленное производство с низкой себестоимостью, определяемой в основном стоимостью ВВ;

— во многих областях вместо НА допустимо использовать неочищенную АШ, которая в несколько раз дешевле очищенных НА;

Таблица 9. Технологические параметры и свойства образцов, полученных на основных предприятиях по производству детонационных НА на территории СНГ.⁷²

Показатель	ФГУП СКТБ «Технолог», Санкт-Петербург, Россия	ЗАО «Алит», г. Киев, Украина	НПО «Алтай», г. Бийск, Россия
Условия взрыва в камере	Водная оболочка (3 кг) сложного состава	Водяной душ/душ + ледяная оболочка (100 кг)	Газовая атмосфера
Масса заряда ВВ, кг	0.6	10.0	0.6
Состав заряда ВВ (смесь тротила с гексогеном), мас. % тротила	40%	40%	60%
Выход НА относительно массы заряда ВВ, %	10–14	5–7/8–12	4–5
Содержание НА в алмазной шихте, мас. %	55–75	50–60/ ~ 70	30–40
Содержание несгораемых примесей в АШ, мас. %	1.5–3.0	16–26	5–12
Способ химической очистки и ее параметры	55–60%-ная HNO ₃ , 513 К, ~ 8 МПа	1) HCl (кипение) 2) H ₂ SO ₄ + H ₂ Cr ₂ O ₇ (кипение) 3) HCl + HNO ₃ (кипение)	H ₂ SO ₄ + SO ₃ + HNO ₃ , 523 К
Размер НА (область когерентного рассеяния), нм	4–5	6–8	4–6
Удельная поверхность НА, $\text{м}^2 \cdot \text{г}^{-1}$	330	200	250–350
Содержание несгораемого остатка в НА, мас. %	0.1–0.6	2.5–3.0	4–5
Содержание окисляемого углерода в НА, мас. %	0.5–0.8	0.8–1.5	4–5



Рис. 7. Сферы применения НА. Указаны современные (утолщенные стрелки) и разрабатываемые (тонкие стрелки) направления.

— положительный эффект достигается при введении в материал добавки НА, как правило, в пределах от 0.1 до 1.0 мас. %.

Среди большого числа областей применения НА (рис. 7) в настоящее время лидируют три основных направления: ~70% используемых НА приходится на финишное полирование, ~25% НА используют в гальванике и ~5% — в масляных композициях. В ближайшей перспективе чрезвычайно емкими областями применения НА могут стать производства полимер-алмазных композиций, катализаторов с переносом заряда и модифицированных биостойких бетонов.

1. Гальваника

В электролите гальванической ванны НА должны быть достаточно сильно диспергированы и находиться во взвешенном состоянии. Для этого в электролит вводят водную суспензию НА. При получении металл-алмазных композиционных электрохимических покрытий НА во взвешенном состоянии поддерживается за счет газовой выделения и тепловой конвекции.

При введении НА в электрохимические покрытия существенно повышаются такие свойства последних, как микротвердость, износостойкость, антикоррозионная стойкость, рассеивающая способность, улучшается внешний вид, снижается пористость. Основная причина таких изменений — уменьшение размеров доменов металла в покрытиях. Частицы НА малы, и даже при их очень низком содержании (десятые доли процента) достигается достаточно плотное и равномерное распределение по покрытию.

С применением НА разработаны композиционные электрохимические покрытия на основе хрома, никеля, олова, цинка, меди, золота, серебра, алюминия, железа, различных сплавов. Некоторые физико-механические характеристики полученных покрытий приведены в табл. 10.

Таблица 10. Физико-механические характеристики металл-алмазных покрытий.

Покрытие	Повышение износостойкости в n раз	H_V (см. ^а), кг · мм ⁻²	Понижение пористости в m раз	Увеличение устойчивости к коррозии в p раз
Cr + НА	2–12	До 2300	2–3	3–6
Ni + НА	5–6	До 600	Без пор	2–5
Cu + НА	9–10	160	То же	Не корродирует
Au + НА	2–5	200	6	То же
Ag + НА	10–15	180	8	«
Zn + НА	—	—	6–8	2–4
Sn + НА	4–5	150	7	1.5
Al + НА	10–13	600–700	3	Не корродирует
Fe + НА	6–8	800	8–10	3–4
Ni + В + НА	6	8000	—	Не корродирует
Sn + Pb + НА	—	31	Без пор	5–7
Sn + Sb + НА	2.5	25	5–6	2–3
Ag + Sb + НА	1.5–1.7	150	—	—

^а Микротвердость.

а. Хромирование

Первыми работами по металл-алмазным покрытиям были работы по электрохимическому осаждению хрома с НА.^{73–75} В последующем они вызвали наибольший интерес специалистов, поскольку для обеспечения высокой износостойкости инструментов и деталей чаще всего используют хромовые покрытия.

В качестве электролитов хромирования с НА применяют или электролиты твердого хромирования, или саморегулирующиеся (буферные). Содержание НА в покрытии составляет 0.3–1.0 мас. %.

Анализ содержания НА в хромовом покрытии проводят следующим образом: на пластину из нержавеющей стали осаждают хром-алмазное покрытие (ХАП) толщиной 55–60 мкм. Затем ХАП электролитически растворяют в 10%-ном водном растворе NaOH при плотности тока на катоде (i_c), равной 10 А · дм⁻², и температуре 303 К. Раствор хромата натрия, содержащий взвесь НА, пропускают через предварительно взвешенный фильтр Шотта. Полученный осадок НА на фильтре последовательно промывают несколько раз горячей водой, 10%-ной H₂SO₄, водой, 20%-ной HCl и снова водой. Фильтр с полученным осадком высушивают при 423–473 К и по разности масс определяют абсолютное количество НА, затем концентрацию НА в ХАП (зная массу растворенного покрытия).

В работе⁷⁶ установлена зависимость микротвердости хромового покрытия от концентрации НА в электролите: микротвердость повышается с ростом концентрации НА. С увеличением i_c микротвердость также увеличивается. Наиболее впечатляющие результаты получены при использовании смесевой алмазной добавки — детонационных НА и алмазов статического синтеза (рис. 8).⁷⁷

Диаграмма, представленная на рис. 9, позволяет сопоставить износ различных хромовых покрытий с износом покрытия из нитрида титана.⁷⁷

Процесс хромирования с НА широко используют на промышленных предприятиях России, США, Южной Кореи.

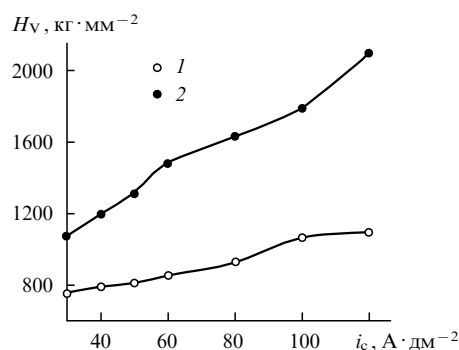


Рис. 8. Зависимости микротвердости твердого Cr-NA-АСМ-покрытия от плотности тока катода (стандартный электролит).⁷⁷ 1 — без добавок НА, 2 — в присутствии НА (НА: АСМ = 5:5); АСМ — алмазный синтетический нанопорошок.

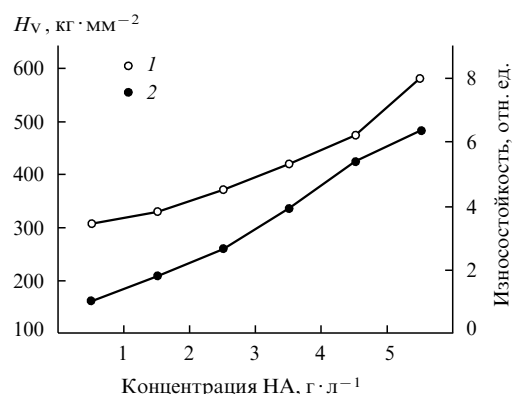


Рис. 10. Зависимости микротвердости (1) и износостойкости (2) никелевого покрытия от концентрации НА в сернокислом электролите.³⁶ $i_c = 5 \text{ A} \cdot \text{дм}^{-2}$.

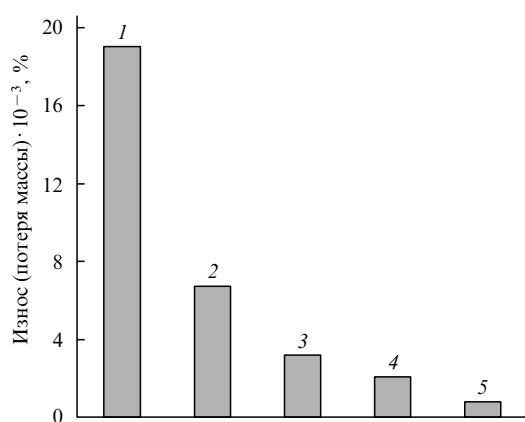


Рис. 9. Износ хромовых покрытий в сопоставлении с износом нитрида титана (TiN).⁷⁷ 1 — TiN, 2 — Cr твердый, 3 — Cr износостойкий, 4 — Cr + НА, 5 — Cr + НА + АСМ.

6. Никелирование

Анализ данных, представленных в табл. 11, и зависимостей, приведенных на рис. 10, показывает позитивное влияние НА на качество никель-алмазных покрытий.^{76, 78, 79}

Содержание НА в покрытии возрастает от 0.1 до 0.7 мас.% при увеличении концентрации НА в электролите с

Таблица 11. Влияние содержания НА на микротвердость, износостойкость и пористость никелевых покрытий при различной плотности тока катода.^{76, 78}

Содержание НА, г · л ⁻¹	H_V , кг · мм ⁻²			Пористость, число пор на 1 см ²			Износостойкость, отн. ед.
	1.0 ^a	1.5 ^a	5.0 ^a	1.0 ^a	1.5 ^a	5.0 ^a	
Без добавок	251	286	308	20	15		1.0
0.5	301	312	330	15	10		1.8
1	320	331	354	15	5		2.3
2	359	380	378	15	5		3.8
5	370	408	472	10	5		5.7
10	395	467	583	6	4		6.4

^a Значения i_c , $\text{A} \cdot \text{дм}^{-2}$

0.5 до 10.0 г · л⁻¹. При концентрации НА в электролите 5 г · л⁻¹ микротвердость покрытия увеличивается почти в два раза (см. рис. 10), а износостойкость — почти в 6 раз. Покрытие получается мелкозернистым, плотным и малопористым.

в. Золочение

При концентрации НА в электролите от 0.1 до 10.0 г · л⁻¹ содержание НА в золотом покрытии меняется от 0.2 до 0.8 мас.%. Микротвердость покрытия достигает 200 кг · мм⁻², а износостойкость увеличивается в 2–5 раз.^{36, 80–82}

Структура и свойства покрытия изменяются немонотонно. Полученные зависимости имеют бимодальный характер (рис. 11, 12).⁶⁵ Первый пик относится к области низких концентраций, его интенсивность зависит как от состава электролита, так и от типа соосаждаемого НА. Второй пик относится к более высоким концентрациям НА. Наноалмаз может включаться в покрытие в виде индивидуальных частиц или в виде больших агрегатов в зависимости от их коллоидного состояния в электролите. Область концентраций второго пика относится к соосаждению золота с агрегированными НА. В этой области ухудшаются некоторые технологические параметры (например, снижаются скорости седиментации и выход золота по току).

Процесс золочения реализован в промышленности.

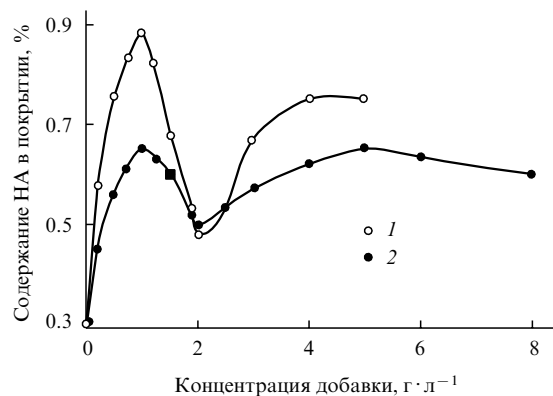


Рис. 11. Зависимости содержания НА в золотом покрытии от вида и концентрации алмазосодержащей добавки в электролите — АШ (1) или НА (2).⁶⁵

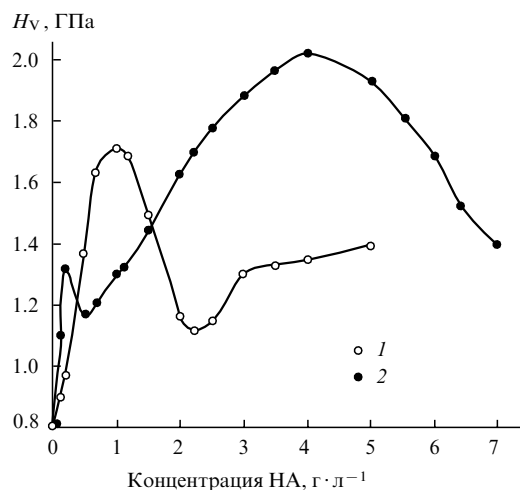


Рис. 12. Зависимости микротвердости золотого покрытия от вида и концентрации алмазосодержащей добавки в электролите — АШ (1) или НА (2).⁶⁵

г. Серебрение

Применение НА позволяет получать плотные мелкокристаллические полублестящие серебряные покрытия с содержанием до 1.0 мас.% НА.^{36, 80, 83}

В зависимости от режима электролиза, состава и типа электролита микротвердость серебряноалмазного покрытия возрастает на 200–700 МПа по сравнению с микротвердостью чистого серебра. Износостойкость покрытий возрастает в 10–15 раз (рис. 13), паяемость такого покрытия идентична паяемости чистого серебра. Процесс серебрения реализован в промышленности.³⁶

д. Цинкование

Оптимальная концентрация НА в электролите цинкования составляет 10 г·л⁻¹, при этом содержание НА в покрытии достигает 0.7 мас.%.^{36, 76, 84} С увеличением количества НА в электролите мелкозернистость получаемых осадков возрастает.

При пассивации полученных цинк-НА-покрытий путем стандартного хромирования или фосфатирования существенно повышается их коррозионная стойкость (рис. 14).

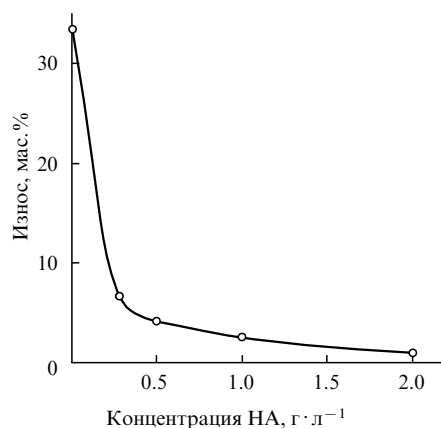


Рис. 13. Зависимость износостойкости (потери массы) серебряноалмазного покрытия от концентрации НА в электролите.^{36, 80}

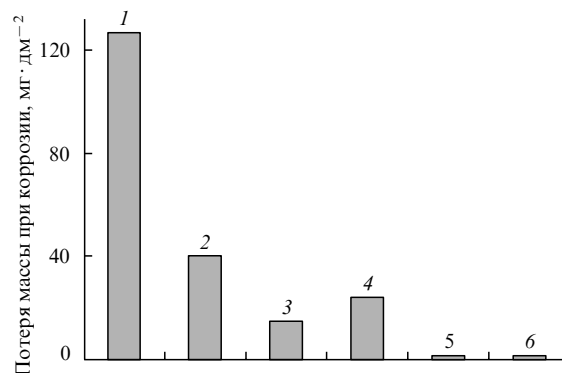


Рис. 14. Коррозионная стойкость (потеря массы) цинковых покрытий по сравнению со стойкостью незащищенной стали и кадмиевого покрытия (туман NaCl, 60 ч).^{36, 76, 84} 1 — незащищенная сталь, 2 — Zn-покрытие, 3 — Cd-покрытие, 4 — Zn + НА, 5 — Zn + НА + хромирование, 6 — Zn + НА + фосфатирование.

Фосфатирование оказалось значительно эффективнее, а также экологически менее опасно.

е. Анодное оксидирование алюминия

Анодное оксидирование — основной метод защиты от коррозии, повышения прочности и износостойкости алюминия и его сплавов.

При оксидировании частицы НА заполняют образовавшиеся поры и удерживаются в них за счет механических и ван-дер-ваальсовых сил. При этом масса наполненной оксидной пленки увеличивается в 2–4 раза.^{36, 76, 85} Износостойкость такой пленки возрастает в 10–13 раз (рис. 15), существенно увеличивается ее коррозионная стойкость и электроизоляционность. Пленка приобретает очень красивый серый цвет.

ж. Железнение

По твердости электрохимические железные покрытия приближаются к стали. При использовании НА такие покрытия еще больше упрочняются.⁸⁶ При железнении предпочтительнее использовать не чистые НА, а алмазосодержащую шихту. Наилучшие результаты получены с частично окис-

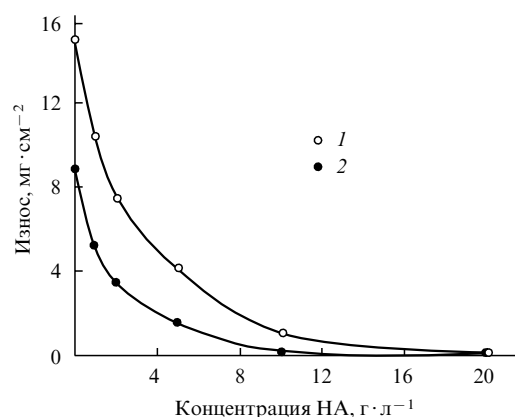


Рис. 15. Износ анодно-оксидной алюминиевой пленки (основа — сплав D-16, Германия) в зависимости от концентрации НА в электролите оксидирования ($i_a = 1.5 \text{ А} \cdot \text{дм}^{-2}$).^{36, 76, 85} 1 — при 10°C, 2 — при 20°C.

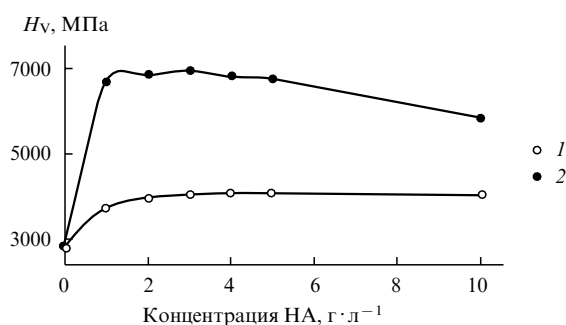


Рис. 16. Влияние концентрации НА (1) и АШ (2) на микротвердость железного покрытия ($i_c = 4 \text{ А} \cdot \text{дм}^{-2}$).⁸⁶

ленной шихтой, составленной по методике, которая опубликована в работе⁸⁷.

Влияние НА и частично окисленной АШ на микротвердость и износ железных покрытий иллюстрируют рис. 16 и 17. Отчетливо видно преимущество использования более дешевой АШ.

2. Полирование

При введении НА в полировальные композиции улучшаются параметры процесса химико-механического полирования и повышается эффективность обработки поверхности в целом.^{36, 50, 88–93}

Коллоидные, седиментационные и структурно-механические свойства кластерных частиц НА, агрегированных в сложные фрактальные структуры, зависят от способа приготовления и состава жидкой дисперсионной среды. Наноалмазы (уже в количестве 0.1–0.3 мас.%) обладают сильным структурирующим влиянием на жидкость. С помощью низконаполненных водных, органических и водно-органических дисперсий НА можно получить идеально гладкие поверхности обрабатываемых материалов, в которых микронеровности сопоставимы с межатомными расстояниями.

Фрактальная структура НА способствует эффективному рассеянию локальных нагрузок, возникающих при сближении рабочих поверхностей. Крупные рыхлые агрегаты НА легко разрушаются при минимальном воздействии на суспензии, но также легко возникают вновь.

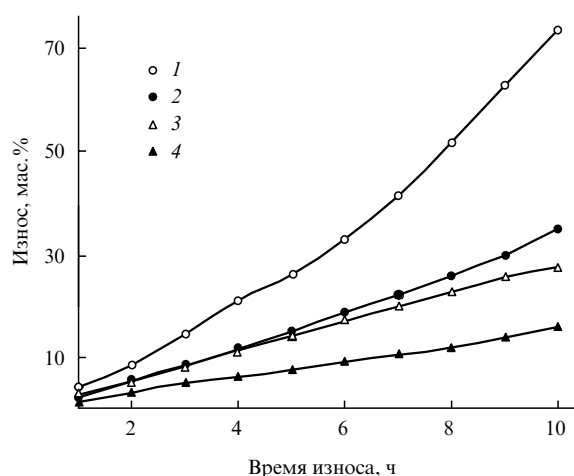


Рис. 17. Влияние различных алмазосодержащих добавок на износ железного покрытия (концентрация любой добавки в электролите $5 \text{ г} \cdot \text{л}^{-1}$, $i_c = 4 \text{ А} \cdot \text{дм}^{-2}$).⁸⁶
1 — без добавок, 2 — добавка НА, 3 — добавка стандартной АШ, 4 — добавка окисленной АШ.

Таблица 12. Средства полирования с НА.⁹⁴

Состояние	Носитель	Содержание НА, мас. %
Суспензия	Вода, этиленгликоль, водный раствор КОН или FeSO_4 , нефтяное масло	3–5
Паста	Жиры, полимеры	3–5
Твердое тело заданной конфигурации	Отвержденные каучуки (силиконовый, нитрильный и др.) Отвержденные смолы (формальдегидные, эпоксидные) Металл (алюминий, никель)	2–3 2–5 < 50

Фрактальные структуры НА играют роль своеобразного демпфера, снижающего вероятность жестких точечных взаимодействий между рабочими поверхностями. Это предохраняет обрабатываемый материал от деформаций и напряжений в приповерхностном слое.

При соответствующем подборе полировальников и режимов обработки на большинстве станков на всех материалах наблюдалось выравнивание рельефа с образованием ровной зеркальной поверхности без макродефектов.

Для целей полирования перспективна технология получения поликристаллических микропорошков с различной наноструктурой пористых частиц. Порошки получают путем дробления спеков, образовавшихся при сжатии порошка НА.

Полирование с использованием НА применяют для повышения эксплуатационных свойств практически всех материалов: композитов, полупроводников, диэлектриков, проводников, имеющих кристаллическое, поликристаллическое, стеклообразное или иное строение.⁹²

Важнейшие параметры полирования — скорость съема материала, шероховатость поверхности, плоскостность и плоскопараллельность сторон изделий — определяются как свойствами НА, так и в значительной мере конструктивными особенностями станков, типом полировальников, их предварительной обработкой и другими факторами. Поэтому необходимо «адаптировать» конкретный порошок НА (либо полировальную композицию) к технологии обработки конкретного материала или изделия из него.

Показано, что композиции НА способны обеспечить высокую плоскостность (до 1 мкм) и воспроизводимо сформировать шероховатость от долей до единиц нанометров у более чем 30 кристаллических веществ. Причем номенклатура обрабатываемых материалов расширяется, а качество полирования улучшается, что свидетельствует об универсальности этой технологии.

Составы некоторых средств полирования представлены в табл. 12.⁹⁴ Результаты обработки различных по твердости и пластичности материалов приведены ниже.⁹⁴

Материал	Шероховатость, нм
Твердый сплав	1–5
Сталь	5–6
Сапфир	5–6
Кварц	0.5–1.5
Плавленный оксид кремния	0.5–1.0
Кремний	0.5–1.5
Кристалл NaCl	2–3
Кристалл KBr	2–3

К настоящему времени установлено, что уменьшение размеров алмазных частиц от 1 мкм до 3–5 нм сопровождается снижением шероховатости рельефа; сменой механизма массопереноса на поверхности сплавов и композиционных материалов от анизотропного удаления материала

(пластической деформации) к изотропному (наноцарапанию).

3. Масла и смазки

Можно отметить следующие преимущества НА как модификаторов поверхностей трения перед другими типами веществ такого рода:^{36, 50, 95–97}

- эффективность при очень низких концентрациях в базовом масле;
- совместимость с различными видами синтетических и минеральных масел;
- экологическая безопасность углеродной добавки в масла по сравнению с металлосодержащими частицами или фторуглеродными веществами.

При наличии большого количества сверхмалых графитоподобных частиц и НА в алмазосодержащей шихте свойства смазки и характер взаимодействия поверхностей трения изменяются: увеличиваются вязкость жидкости, прочность смазочной пленки и, как следствие, несущая способность трибосопряжения. Некоторые характеристики смазочных алмазосодержащих композиций и данные об эффекте от их использования приведены ниже.

Параметр	Значение
Содержание НА, мас. %	0.01–0.3
Концентрация частиц, см ^{–3}	~ 10 ¹⁴
Снижение температуры в зоне контакта, %	16–20
Снижение коэффициента трения, %	20–30
Увеличение предельных нагрузок пары трения (сталь–бронза), МПа	с 16 до 72 (в ~ 4 раза)
Уменьшение износа сопряженных деталей в <i>n</i> раз	<i>n</i> = 1.5–3.0
<i>Двигатели внутреннего сгорания</i>	
Уменьшение времени обкатки в <i>t</i> раз	<i>t</i> = 10–12
Снижение расхода топлива, %	3–6
Увеличение мощности, %	4–8
Увеличение компрессии в цилиндрах, %	10–17
<i>Смазочно-охлаждающие жидкости (СОЖ)</i>	
Снижение момента резания, %	20–30
Увеличение ресурса инструмента в <i>p</i> раз	<i>p</i> = 1.5–4.0

Наиболее интересными параметрами являются крайне низкое содержание НА, существенное увеличение предельных нагрузок, снижение износа деталей, уменьшение продолжительности обкатки двигателей и повышение ресурса инструмента. В качестве основы смазочной композиции с АШ можно использовать минеральные или синтетические смазочные масла, смазочно-охлаждающие жидкости.

Механизмы действия АШ в смазочной композиции проявляются в нескольких направлениях, а именно:

- неоднородности на поверхностях трения заполняются углеродными кластерами, за счет этого уменьшаются граничное трение и износ;
- повышается вязкость смазочной композиции в тонких пленках за счет дисперсного структурирования углеродных кластеров;
- при низких температурах уменьшается вязкость смазочной композиции вследствие снижения порога стеклования дисперсно-наполненной среды;
- наблюдается эффект последствия (свыше 60 ч) после замены смазочной композиции на масло-основу; этот эффект связан с прочным механическим, адсорбционным и диффузионным закреплением углеродных кластеров на поверхностях трения;

— кластеры НА при больших нагрузках и максимальном вытеснении жидкой фазы между поверхностями трения работают как микроподшипники качения, что обеспечивает рост предельных нагрузок, которые выдерживает пара трения.

Содержание в смазочной композиции АШ зависит от характера и режима работы устройства, в котором применяется эта композиция.

Существенно влияние АШ на большинство структурно-механических и эксплуатационных характеристик практически всех типов смазочных материалов. Применение консервационных смазок уменьшает химическую и электрохимическую коррозию металла за счет отказа от многих присадок, как правило, коррозионно-агрессивных веществ. При использовании уплотнительных и резбовых смазок повышается герметичность соединений, снижается коррозия контактных поверхностей, стабилизируются и уменьшаются усилия на сдвиг, величина крутящего момента.

Разработанные смазочно-охлаждающие жидкости наиболее эффективны для резбонарезания и сверления отверстий в труднообрабатываемых материалах.^{98–100} При введении в смазку, используемую в процессах обработки металлов давлением, 1–5 мас. % АШ существенно снижается коэффициент трения и повышается качество поверхности получаемых изделий.¹⁰¹

Разработанные масляные композиции с АШ применяют в России, Германии, Италии, Турции и Китае.

4. Полимер-алмазные композиции

В многочисленных исследованиях показана эффективность введения НА и алмазосодержащей шихты в полимерные композиты и пленки на основе полифторированных эластомеров, перфторированных углеводородов, полисилоксанов, полиизопренов, бутадиен-стирольных каучуков, полиуретанов, полиимидов и т.п.^{36, 50, 91, 102–107}

Введение НА в целом повышает упруго-прочностные характеристики и обеспечивает в ряде случаев уникальные триботехнические свойства полимеров.

При введении АШ существенно снижается проницаемость пленок из фторэластомеров.^{103–105} В качестве эластомера по ряду оптимизационных параметров был выбран сополимер винилиденфторида с перфторпропиловым эфиром (СВПЭ) с различной степенью наполнения алмазосодержащей шихтой (от 2 до 50 мас. частей). Сравнительный анализ масс-термограмм этого эластомера и нанокомпозитов на его основе показал повышение температуры начала термодеструкции в среднем на 40°.

При содержании АШ во фторэластомере 5 мас. % сопротивление разрыву возрастает в 2 раза (рис. 18). Физико-механические показатели фторэластомеров на основе такой шихты в процессе теплового старения при 522 К соответствуют показателям вулканизатов стандартной рецептуры, не подвергнутых тепловому старению, или превышают их.

При введении 2 мас. частей АШ во фторированный полимер значение коэффициента трения скольжения на границе раздела фаз металл–резина падает до $7.0 \cdot 10^{-3}$. Резиновые смеси на основе фторэластомеров, модифицированных АШ, показали повышение стойкости к абразивному износу в 1.5–2.0 раза.

Таким образом, АШ — наиболее активный из известных наполнителей фторэластомеров, — обеспечивает частую вулканизационную сетку, минимальное тепловое старение, низкий коэффициент трения пленочных покрытий и увеличивает срок их службы на 25–40% в узлах трения.

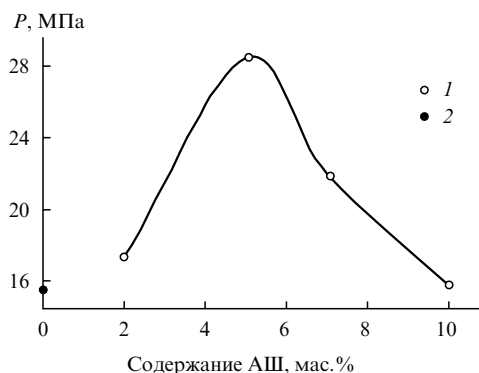


Рис. 18. Зависимость прочности на разрыв перфторированного полимера (пленки) СВПЭ от концентрации добавки алмазосодержащей шихты (1) и технического углерода (2).¹⁰⁵

а. Полиизопрен и бутадиен-стирольный сополимер

Модифицирующее действие АШ продемонстрировано на примере широко используемых в России стандартных наполненных смесей на основе полиизопренового и бутадиен-стирольного каучуков.¹⁰⁸

Резины с алмазосодержащей шихтой имеют большую степень вулканизации, условное напряжение этих резин при 300%-ном удлинении на ~35% выше, а степень набухания в толуоле на 30% ниже. Такие резины имеют более высокие прочностные показатели (на ~30% выше контрольной) при нормальных условиях испытаний и большую усталостную выносливость. По суммарному влиянию на физико-механические показатели резин оптимальными являются дозировки от 2 до 4 мас. частей АШ на 100 мас. частей каучука.

С увеличением дозировки АШ когезионная прочность резин повышается в 1.3–2.0 раза. Максимальная когезионная прочность достигается при содержании шихты 7.5 мас. частей. При введении АШ в полиизопрены наблюдается увеличение сопротивления раздиру в ~1.5 раза.

Для определения влияния каучуковой матрицы на модифицирующую активность алмазосодержащей шихты ее вводили сверх рецептуры в количествах 2, 3 и 4 мас. частей в стандартную резиновую смесь на основе бутадиен-стирольного сополимера с содержанием стирольных звеньев 30%. Резиновые смеси с 3 и 4 мас. частями АШ имели в 1.5–2.0 раза большую когезионную прочность, чем контрольные. У вулканизатов с АШ сопротивление раздиру в два раза выше сопротивления контрольных резин (рис. 19).

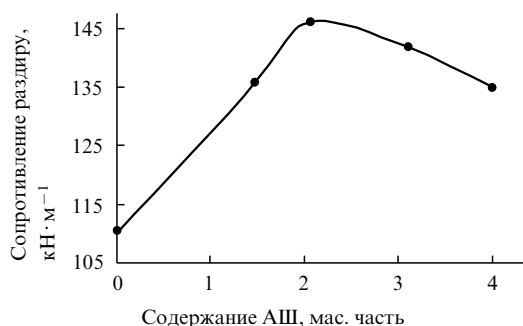
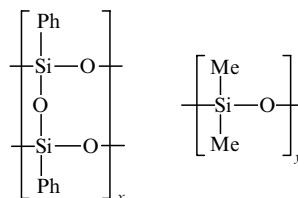


Рис. 19. Зависимость сопротивления раздиру от содержания алмазосодержащей шихты в бутадиен-стирольном каучуке СКМ-30 АРК (Россия).¹⁰⁸

Таким образом, в каучуковых матрицах различной природы модифицирующая активность АШ проявляется в различной степени.

б. Полисилоксаны

При исследовании полисилоксанов в качестве полимерной матрицы использовали полиблочный сополимер лестничного фенилсилсесквиоксана и поли(диметилсилоксана) (ЛФС-ПДМС).¹⁰⁶



Данный сополимер обладает морозостойкостью до 200 К и термостойкостью до 673 К. Его можно использовать в качестве основы для пленкообразующих материалов с широкими областями применения — от протекторных покрытий до селективно проницаемых мембран.

Для модифицирования поверхности частиц предварительно прокаленных порошков НА использовали реакцию силилирования (рис. 20).

При использовании модифицированных наполнителей в индивидуальном состоянии прочностные параметры пленок повышаются на 20–30% в практически важной области деформаций при сохранении удовлетворительных эластических свойств. Эффект достигается при наполнениях < 5 мас. %.

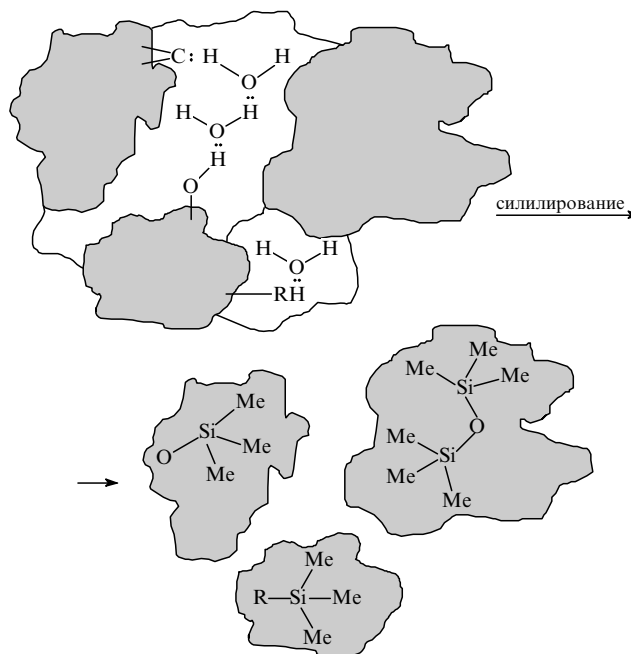


Рис. 20. Схема модифицирования поверхности НА силилирующими агентами.¹⁰⁶

Использованы следующие силилирующие композиции: $\text{Me}_3\text{SiCl} : (\text{Me}_3\text{Si})_2\text{NH} = 1 : 1$, $(\text{CH}_2=\text{CH})_2\text{SiCl}_2 : \text{Me}_3\text{SiNH}_2 = 1 : 1$; R — функциональная группа, содержащая «активный» протон (OH, NH_2 , COOH и т.д.).

в. Полиуретаны

Добавка 0.2 мас.% АШ в полиуретаны приводит к увеличению условной прочности в 3 раза при повышении эластичности полимера в 1.5 раза.

Введение АШ в пенополиуретаны в количестве 0.3 мас.% приводит к возрастанию прочности на сжатие в 1.5 раза при улучшении технологичности получения этого полимера.

г. Морозостойкий бутадиен-нитрильный каучук

Введение до 1 мас.% АШ в морозостойкий бутадиен-нитрильный каучук приводит к значительному (до 70%) увеличению относительного удлинения резины при разрыве. Кроме того, повышается износостойкость, а коэффициент трения падает в 2 раза по сравнению с коэффициентом трения ненаполненной резины.^{109, 110} При температуре 223 К увеличение морозостойкости достигает 50%.

При введении АШ стойкость резин в углеводородных средах увеличивается на 20%. Добавление АШ в количестве 0.1–0.5% приводит к улучшению важнейших эксплуатационных характеристик: снижается коэффициент трения, повышаются износостойкость, эластичность и морозостойкость материалов. Кроме того, исследованные резины имели меньшие гистерезисные потери при динамическом режиме нагружения, это обуславливает более длительный срок их службы.

д. Резины, стойкие к взрывной декомпрессии

При введении от 0.1 до ~2 мас.% АШ в серийные резины, стойкие к взрывной декомпрессии, на основе различных полимеров с модулем упругости до 8 МПа увеличиваются сопротивления раздиру (на 60%) и истиранию (на 40%).¹¹¹

е. Полимерные покрытия газоплазменного нанесения

Разработана технология газоплазменного нанесения одно- и многослойных полимерных покрытий, в которых диспергированы НА.¹¹²

Полученные с помощью газоплазменного напыления двухслойные металлополимерные покрытия с 0.5 мас.% НА надежно защищают подшипники и роторы погружных насосов, а также другие детали от совместного воздействия коррозии и износа, что позволяет сохранять их высокие эксплуатационные характеристики в течение длительного срока.

5. Алмазные спеки и компакты

Опыт спекания алмазных микропорошков показал, что с уменьшением их зернистости физико-механические свойства спеченных поликристаллов ухудшаются. Причина этого — высокое противодавление десорбируемых газов при температуре > 1773 К и давлении > 5 ГПа.^{113–115}

Десорбцию газов, физически адсорбированных поверхностью НА, осуществляли путем термообработки сформированных брикетов в вакууме в течение 2 ч при 773 К и давлении остаточных газов 10^{-3} Па.¹¹⁶

С повышением температуры спекания степень графитизации возрастает. При удалении карбонильных и гидроксильных групп с поверхности алмаза в результате ее химического модифицирования уменьшается степень графитизации НА при спекании. При этом с ростом температуры увеличивается плотность спеченных поликристаллов и, как следствие, повышаются их прочность и твердость (максимальное значение твердости полученных образцов — 28 ГПа).¹¹⁶

Методом холодного прессования НА получают прессовки с плотностью 1830 (при 4.5 ГПа) и $1950 \text{ кг} \cdot \text{м}^{-3}$ (при 8 ГПа). При температуре прессования 1773 К плотность медленно растет, а при 2273 и 2573 К, наоборот, падает.¹¹⁷ Начиная с температуры 1273 К и выше, в спеках зафиксирована графитизация НА, которая развивается по границам агрегатов. Оптимальное время спекания — 36 с. Параметрами, определяющими успешное спекание, являются начальная плотность НА и качество очистки поверхности частиц.

Данные об условиях спекания образцов из НА и характеристики их структурного состояния приведены в табл. 13.¹¹⁵ Видно, что при спекании НА имеют место два процесса: трансформация структурного состояния НА и фазовое превращение алмаз $\rightarrow$ графит.

Один из способов противодействия влиянию десорбированных газов на спекание НА — введение в реакционный объем геттеров — элементов или соединений, которые химически связывают газы.¹¹⁸ Так, при модифицировании поверхности НА кобальтом и никелем часть летучих оксидов удалось заменить нелетучими, тем самым уменьшить газовыделение при горячем прессовании и повысить плотность и твердость прессовок.¹¹⁹

Плодотворным оказался подход, в соответствии с которым в порошок НА вводят соединения, способствующие образованию стекол.¹²⁰ Так, за счет введения от 1 до 3 мас.% B_2O_3 , SiO_2 , CaO или В удалось снизить давление спекания с 7 до 5 ГПа, повысить температуру и увеличить

Таблица 13. Характеристики исходных НА и компактов на их основе, полученных в различных условиях термобарической обработки.¹¹⁵

Условия обработки			Фазовый состав	Составляющие алмазной компоненты					
P, ГПа	T, °C	τ, с		поликристаллические частицы		агрегаты частиц		монокристалльные зерна	
				размер	содержание, %	размер, Å	содержание, %	размер, Å	содержание, %
1	—	—	Исходный алмаз	I	90				
				II	10				
4.5	1000	36	Алмаз + графит	I + II	100	—		—	
4.5	1500	36	То же	I + II	80	100—150	20		
8	750	36	Алмаз	I + II	100	—		—	
8	1000	36	Алмаз + графит	I + II	100	—		—	
8	1500	36	То же	I + II	80	100—150	20	—	
8	2000	12	»	I + II	20	100—200	70	100—300	10
8	2000	36	»	—		100—500	70	100—500	30
8	2300	12	»	—		100—500	20	500—1500	80

Примечание. Приняты следующие сокращения: I — диапазон размеров 3–50 Å, II — диапазон размеров 100–150 Å.

время спекания, при этом процессы графитизации и рекристаллизации алмаза замедляются.

Плотность и твердость спеков можно повысить также при спекании смеси НА с промышленными алмазными микропорошками статического синтеза. Полученные таким образом волокна для изготовления металлокорда показали вдвое меньший износ по сравнению с волокнами, спеченными только из алмазных микропорошков статического синтеза.

Путем введения АШ в меднографитовые токоосъемники для электротранспорта решается проблема износа одновременно и токоосъемника, и медного провода (износ становится минимальным).

Прокатанный композит состава вольфрам + алюминий + НА толщиной 4 мм используют для изготовления бронезилетов.²

6. Биологическая активность наноалмазов

Токсичность используемых в настоящее время антиоксидантных препаратов при химиотерапии онкологических больных очень высока, поэтому актуален поиск новых малотоксичных препаратов аналогичного действия.

Алмазы не токсичны, не являются канцерогенами и не вызывают мутации генов, они не растворяются в биологических жидкостях. Биологическая активность НА ранее не исследовалась.

У кристаллов НА химически пассивное ядро классического алмаза почти круглой или овальной формы и достаточно химически активная поверхностная «бахрома» из не опасных для живого организма функциональных групп, придающих поверхности гидрофильные свойства.^{121, 122} Кроме того, каждый кристалл НА имеет большое число неспаренных электронов и по сути представляет множественный радикал.¹²³

Наноалмазы относятся к принципиально новым противоопухолевым препаратам.^{124, 125} Их можно рассматривать как полифункциональные надмолекулярные структуры с полярными группами (ОН, NH₂, C(O)NH₂), обуславливающими их антиоксидантную активность и способность участвовать в свободнорадикальных процессах в живых клетках.

Множество функциональных групп на поверхности частиц НА может обеспечивать как дополнительное генерирование, так и обезвреживание избыточных радикалов в метаболических процессах. Именно способность к регулированию свободнорадикальных процессов под действием НА может стать основой их противоопухолевого действия.

Во всех испытаниях НА проявили заметное положительное действие, основным результатом которого — увеличение продолжительности жизни больных по сравнению с прогнозом. На рис. 21 показаны начало и конец атаки НА клеток опухоли в организме человека.¹²⁶

При использовании водных суспензий НА получены следующие общие результаты: существенно уменьшались или полностью исчезали сильные боли; происходила нормализация перистальтики кишечника, в том числе восстанавливалась проходимость кишечника; улучшались показатели крови; происходило заметное улучшение иммунной системы и психологического состояния больных (наблюдалось резкое усиление тяги к жизни).

В исследованиях^{126, 127} показано, что на основе НА возможно создание препаратов, оказывающих стимулирующее действие на ферментативное звено антиоксидантной защиты клеток.

Таким образом, немногочисленные исследования биологической активности НА показали следующее.

1. Аналогов по комплексному воздействию НА на организм человека с учетом их физического состояния — неразтворимого твердого порошка — не известно.

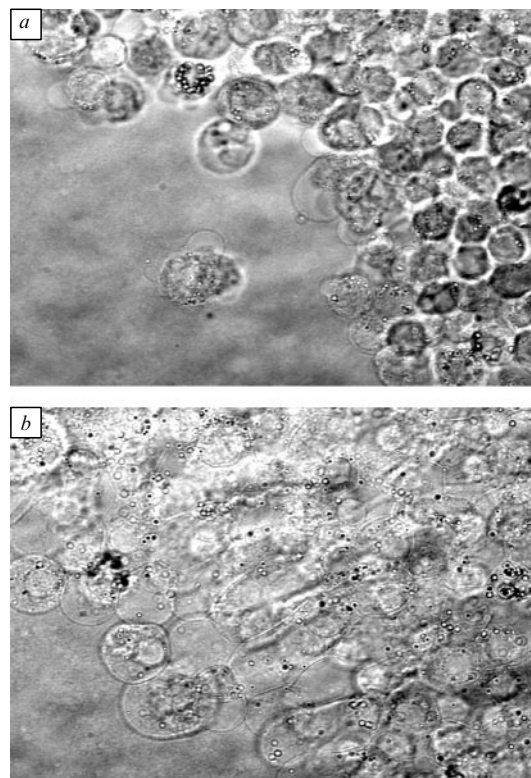


Рис. 21. Начало (а) и конец (б) атаки НА клеток опухоли в организме человека.¹²⁶

2. Применение НА наряду с химио- и радиотерапией может оказаться перспективным при лечении злокачественных новообразований.

3. Несомненен эффект от применения НА как средства, нормализующего функции желудочно-кишечного тракта.

Наноалмазы представляют большой интерес для биохимии и в качестве нового сорбента, пригодного для разделения и очистки белков.^{128–131} Они селективно адсорбируют рекомбинантный апообелин из белкового экстракта клеток *Escherichia Coli*. Оказалось, что частицы НА также способны адсорбировать на своей поверхности активный фитопротеин.¹²⁹ Удалось привить композицию НА–обелин на поверхность алюминиевой подложки и создать прототип плоскостных люминесцентных датчиков (биочипов).¹²⁸

В настоящее время разработан бесприборный экспресс-метод с использованием НА для определения наличия и вида антител и антигенов-маркеров различной нозологии с высокой чувствительностью.

7. Другие области применения наноалмазов

Разработан новый иницирующий состав ВС-2, чувствительный к низкотемпературному лазерному излучению, содержащий 5-гидразинотетразолат ртути(II) и поли(метилвинилтетразол), который включает НА (табл. 14).^{132, 133}

Лазерное инициирование — относительно новый безопасный способ подрыва взрывчатых веществ. При лазерном инициировании обеспечивается высокий уровень изоляции светодетонатора от ложного импульса, поскольку в оптическом диапазоне отсутствуют случайные источники с мощностью, достаточной для подрыва детонатора. Добавки к ВС-2 1–3% мелкодисперсной сажи, фуллеренов, нанотрубок повышают порог его инициирования моноимпульсом

Таблица 14. Параметры инициирования ВС-2 лазерным импульсом, приводящего ко взрыву.

Заряд ВС-2 + добавка		Энергия инициирования, мкДж
добавка	содержание добавки, %	
Без добавки	—	310
Сажа	0.5	2450
	1	2550
	2	3050
	3	3250
Наноалмазы	0.5	260
	1	200
	3	180
	5	340
Фуллерены	1	630
	3	830
	5	730
Нанотрубки	0.5	640
	1	590
	2	640
	3	850

неодимового лазера, а введение 0.5–3% детонационных НА, напротив, снижает этот порог.

Разработанный состав обеспечивает одновременное повышение чувствительности к действию лазерного импульса в 1.5–1.7 раза и высокую адгезию к контактной поверхности за счет усиления адгезионных свойств поли(метилвинилтетразола) из-за наличия в нем НА. Минимальная энергия инициирования при использовании НА падает с 310 до 180 мкДж.

Для защиты памятников архитектуры из белого итальянского мрамора разработаны и апробированы силикатно-органические покрытия, включающие НА.^{134, 135} В присутствии НА подавляется рост грибов и бактерий, наиболее распространенных в городской среде и разрушающих структуру камня. Для формирования таких покрытий используют золи на основе тетраэтоксисилана, содержащие НА. Подобные золи можно применять для модифицирования поверхности частиц порошковых компонентов цементов и бетонов. За счет таких золей можно существенно продлить срок эксплуатации изделий из бетона (зданий, сооружений, авто-страд, гидроэлектростанций и т.п.).

Литература

1. К.В.Волков, В.В.Даниленко, В.И.Елин. *Физика горения и взрыва*, **26** (3), 123 (1990)
2. В.В.Даниленко. *Синтез и спекание алмаза взрывом*. Энергоатомиздат, Москва, 2003
3. Ю.А.Бабушкин, А.И.Лямкин, Г.А.Чиганова. В кн. *Ультрадисперсные порошки, наноструктуры, материалы*. КГТУ, Красноярск, 1996. С. 10
4. А.Ю.Бабушкин, А.И.Лямкин. В кн. *Физикохимия ультрадисперсных систем* (Сб. науч. тр. IV Всерос. конф.). МИФИ, Москва, 1999. С. 125
5. С.В.Першин, Д.Н.Цаплин. В кн. *Всесоюзное совещание по детонации*. Т. 2. МП Имтех, Черноголовка, 1991. С. 237
6. А.М.Ставер, А.П.Ершов, А.И.Лямкин. *Физика горения и взрыва*, **20** (3), 79 (1984)
7. Э.Э.Лин. В кн. *Физикохимия ультрадисперсных систем* (Сб. науч. тр. IV Всерос. конф.). МИФИ, Москва, 1999. С. 40
8. В.Ф.Анисичкин, Б.Г.Дерендяев, В.А.Коптюг, Ю.И.Мальков, Н.Ф.Салахутдинов, В.М.Титов. *Физика горения и взрыва*, **24** (3), 121 (1988)

9. Н.В.Козырев, Г.В.Сакович, С.Ч.Су, М.С.Штейн. В кн. *Всесоюзное совещание по детонации*. Т. 1. МП Имтех, Черноголовка, 1991. С. 176
10. Н.В.Козырев, П.М.Брыляков, С.Ч.Су, М.С.Штейн. *Докл. АН СССР*, **314**, 889 (1990)
11. Н.В.Козырев, Е.С.Голубева. *Физика горения и взрыва*, **28** (5), 119 (1992)
12. А.Л.Верещагин. *Детонационные наноалмазы*. Изд-во АГТУ, Барнаул, 2001
13. Ю.И.Мальков. *Физика горения и взрыва*, **27** (5), 136 (1991)
14. Э.Э.Лин. В кн. *Физикохимия ультрадисперсных систем* (Сб. науч. тр. V Всерос. конф.). МИФИ, Москва, 2000. С. 40
15. В.Ф.Анисичкин. *Физика горения и взрыва*, **30** (5), 100 (1994)
16. Б.Г.Лобойко. *Физика горения и взрыва*, **36** (6), 45 (2000)
17. Б.А.Высубенко, В.В.Даниленко, Э.Э.Лин, В.А.Мазанов, Т.В.Серова, В.И.Сухаренко, А.П.Толочко. *Физика горения и взрыва*, **28** (2), 108 (1992)
18. В.В.Даниленко. *Физика горения и взрыва*, **41** (5), 104 (2005)
19. В.В.Даниленко. *Физика горения и взрыва*, **41** (4), 110 (2005)
20. В.М.Титов, В.Ф.Анисичкин, И.Ю.Мальков. *Физика горения и взрыва*, **25** (3), 117 (1989)
21. C.L.Mader. *Numerical Modeling of Explosives and Propellants*. CRC Press, New York, 1998
22. А.Л.Верещагин, Г.В.Сакович, Л.А.Петрова, В.В.Новоселов, П.М.Брыляков. *Докл. АН СССР*, **315**, 104 (1990)
23. Пат. 2230702 РФ; *Бюл. изобрет.*, (17), (2004)
24. О.Н.Бреусов. *Хим. физика*, **21** (11), 110 (2002)
25. Л.В.Дубнов, Н.С.Бахаревиц, А.Н.Романов. *Промышленные взрывчатые вещества*. Недра, Москва, 1973
26. А.Н.Несмеянов, Н.А.Несмеянов. *Начала органической химии*. Т. 1. Химия, Москва, 1969. С. 344
27. В.Ф.Анисичкин, И.Ю.Мальков, Ф.А.Сагдиев. В кн. *Всесоюзное совещание по детонации*. Т. 1. МП Имтех, Черноголовка, 1991. С. 27
28. А.М.Ставер, Н.В.Губарева, А.И.Лямкин, Е.А.Петров. *Физика горения и взрыва*, **20** (5), 100 (1984)
29. В.В.Одинцов, С.А.Губин, В.И.Пепекин, Л.Н.Акимова. *Хим. физика*, **10**, 687 (1991)
30. С.В.Першин, В.Н.Цаплин, А.Н.Дремин, А.Г.Антипенко. *Физика горения и взрыва*, **27** (4), 117 (1991)
31. С.В.Першин, В.Н.Цаплин, А.Г.Антипенко. В кн. *Всесоюзное совещание по детонации*. Т. 2. МП Имтех, Черноголовка, 1991. С. 233
32. F.Volk. *Philos. Trans. R. Soc. London, Ser. A*, **339**, 335 (1992)
33. В.Ю.Долматов. *Сверхтв. матер.*, (4), 38 (2003)
34. В.Ю.Долматов, М.В.Веретенникова, В.А.Марчуков, В.Г.Сушев. *Физика тв. тела*, **46**, 596 (2004)
35. А.М.Ставер, А.И.Лямкин. В кн. *Ультрадисперсные материалы. Получение и свойства*. (Межвузовский сборник). Красноярск. политехн. ин-т, Красноярск, 1990. С. 3
36. В.Ю.Долматов. *Ультрадисперсные алмазы детонационного синтеза*. СПбГПУ, Санкт-Петербург, 2003
37. Appl. WO 000686 (2005)
38. Appl. WO 000685 (2005)
39. Пат. 2109683 РФ; *Бюл. изобрет.*, (12), 215 (1998)
40. В.А.Мазанов. *Физика тв. тела*, **46**, 614 (2004)
41. Пат. 5916955 США; *Chem. Abstr.*, **121**, 208474 (1994)
42. А.А.Путятин, А.В.Никольская, Я.А.Калашников. *Сверхтв. матер.*, (2), 2 (1982)
43. Пат. 2019502 РФ; *Бюл. изобрет.*, (17), 79 (1997)
44. Пат. 2077476 РФ; *Бюл. изобрет.*, (11), (1997)
45. Пат. 1770271 РФ; *Бюл. изобрет.*, (39), (1992)
46. Т.М.Губаревич, Р.Р.Сатаев, В.Ю.Долматов. В кн. *Всесоюзное совещание по детонации*. Т. 2. МП Имтех, Черноголовка, 1991. С. 272
47. Т.М.Губаревич, В.Ю.Долматов, В.Ф.Пяттериков, И.С.Ларионова. *Журн. прикл. химии*, **65**, 2512 (1992)
48. А.Е.Алексенский, М.В.Байдакова, А.Я.Вуль, В.И.Сиклицкий. *Физика тв. тела*, **41**, 740 (1999)
49. В.Ю.Долматов. *Сверхтв. матер.*, (1), 28 (2005)
50. В.Ю.Долматов. *Успехи химии*, **70**, 687 (2001)

51. E.Osawa. In *Proceedings of the NATO ARW «Synthesis, Properties and Applications of Ultrananocrystalline Diamond»*. Springer-Verlag, Dordrecht, 2004. P. 231
52. V.F.Loktev, V.I.Makal'skii, I.V.Stoyanova, A.V.Kalinkin, V.A.Likholobov, V.N.Mitkin. *Carbon*, **29**, 817 (1991)
53. T.Jiang, K.Xu. *Carbon*, **33**, 1663 (1995)
54. V.L.Kuznetsov, M.N.Aleksandrov, I.V.Zagoruiko, A.L.Chuvilin, E.M.Moroz, V.N.Kolomichuk, V.A.Likholobov, P.M.Brylyakov, G.V.Sakovich. *Carbon*, **29**, 665 (1991)
55. F.Cataldo, A.P.Koscheev. *Fullerenes, Nanotubes, Carbon Nanostruct.*, **11**, 201 (2003)
56. E.Mironov, A.Koretz, E.Petrov. *Diamond Relat. Mater.*, **11**, 872 (2002)
57. L.-C.L.Huang, H.-C.Chang. *Langmuir*, **20**, 5879 (2004)
58. Y.Liu, X.Gu, J.L.Margrave, V.N.Khabashesku. *Chem. Mater.*, **16**, 3924 (2004)
59. I.I.Kulakova. *Phys. Solid State*, **46**, 636 (2004)
60. Г.Пост, В.Ю.Долматов, В.А.Марчуков, М.В.Веретенникова, А.Е.Салько. *Журн. прикл. химии*, **75**, 773 (2002)
61. S.Ji, T.Jiang, K.Xu, S.Li. *Appl. Surf. Sci.*, **133**, 231 (1998)
62. A.Dandekar, R.T.K.Baker, M.A.Vannice. *Carbon*, **36**, 1821 (1998)
63. X.Xua, Z.Yua, Y.Zhub, B.Wang. *Diamond Relat. Mater.*, **14**, 206 (2005)
64. С.И.Чухаева, П.Я.Детков, А.П.Ткаченко, А.Д.Торопов. *Сверхтв. матер.*, (4), 29 (1998)
65. T.M.Gubarevich, L.E.Chernukho. In *Proceedings of the NATO ARW «Synthesis, Properties and Applications of Ultrananocrystalline Diamond»*. Springer-Verlag, Dordrecht, 2004. P. 345
66. В.Ю.Долматов, В.Г.Сушчев, В.А.Марчуков, М.В.Веретенникова. В кн. *Породоразрушающий и металлообрабатывающий инструмент — техника и технология его изготовления и применения. Вып. 7. (Научные труды ИСМ им. В.Н.Бакуля НАН Украины)*. Киев, 2004. С. 176
67. V.Yu.Dolmatov, T.Fujimura. In *Proceedings of the NATO ARW «Synthesis, Properties and Applications of Ultrananocrystalline Diamond»*. Springer-Verlag, Dordrecht, 2004. P. 217
68. А.Е.Алексенский, М.В.Байдакова, А.Я.Вуль. *Физика тв. тела*, **39**, 1125 (1997)
69. Г.В.Сакович, В.Д.Губаревич, Ф.З.Бадаев. *Докл. АН СССР*, **310**, 402 (1990)
70. V.L.Kuznetsov, A.L.Chuvilin, Yu.V.Butenko. In *Proceedings of Symposium «Science and Technology of Fullerene Materials»*. Vol. 359. Materials Research Society, Pittsburg, 1995. P. 105
71. O.A.Shenderova, D.M.Gruen. *Ultrananocrystalline Diamond: Synthesis, Properties and Applications*. William Andrew Publishing, New York, 2006
72. V.Yu.Dolmatov. In *Proceedings of the 4th International Conference on Materials Processing for Properties and Performance (MP³-IV)*. Tsukuba Science City, Ibraki, Japan, 2005. P. 284
73. Appl. WO 89/07668; *Chem. Abstr.*, **111**, 242622 (1989)
74. А.с. 1694710 СССР; *Бюл. изобрет.*, (44), 91 (1991)
75. Пат. 05106195 Япония; *Chem. Abstr.*, **116**, 141825 (1992)
76. Г.К.Буркат, В.Ю.Долматов. *Физика тв. тела*, **46**, 685 (2004)
77. Пат. 10-0634125 Республика Корея (2006)
78. В.Ю.Долматов, Г.К.Буркат. *Сверхтв. матер.*, (1), 84 (2000)
79. Ю.В.Тимошков, Т.М.Губаревич, Т.И.Ореховская, И.С.Молчан, В.И.Курмашов. *Гальванотехника и обработка поверхности*, **7** (2), 20 (1999)
80. В.Ю.Долматов, Г.К.Буркат, В.Ю.Сабурбаев, А.Е.Салько, М.В.Веретенникова. *Сверхтв. матер.*, (2), 52 (2001)
81. Пат. 2191227 РФ; *Бюл. изобрет.*, (29), 345 (2002)
82. E.N.Loubnin, S.M.Pimenov, A.Blatter, F.Schwager, P.Ya.Detkov. *New Diamond Front. Carbon Technol.*, **9** (4), 273 (1999)
83. А.с. 1668490 СССР; *Бюл. изобрет.*, (29), 123 (1991)
84. Пат. 2169798 РФ; *Бюл. изобрет.*, (18), 279 (2001)
85. Пат. 2169800 РФ; *Бюл. изобрет.*, (18), 279 (2001)
86. Заявка 2005 131916 РФ (2005)
87. Пат. 2046094 РФ; *Бюл. изобрет.*, (29), 189 (1995)
88. Т.М.Губаревич, В.Ю.Долматов. *Журн. прикл. химии*, **66**, 1878 (1993)
89. Пат. 2082738 РФ; *Бюл. изобрет.*, (18), 141 (1997)
90. А.А.Захаров, В.А.Юзова, Н.В.Эристова. В кн. *Ультрадисперсные материалы. Получение и свойства. (Межвузовский сборник)*. Красноярск. политехн. ин-т, Красноярск, 1990. С. 170
91. Г.В.Сакович, В.Ф.Комаров, Е.А.Петров. В кн. *V Всесоюзное совещание по детонации. Т. 2*. МП Имтех, Черноголовка, 1991. С. 273
92. А.С.Артемьев. *Физика тв. тела*, **46**, 670 (2004)
93. Т.Кurobe, Т.Fujimura, Н.Ikeda. *Физика тв. тела*, **46**, 730 (2004)
94. В.Ф.Комаров. *Техника машиностроения*, **4** (14), 106 (1997)
95. А.И.Лямкин, В.Е.Редькин. *Наука — производству*, **3** (28), 59 (2000)
96. Заявка 87/00249 РФ (1987)
97. Заявка 4923749 РФ (1992)
98. В.М.Санников, Ю.М.Корейбо. В кн. *Ультрадисперсные материалы. Получение и свойства. (Межвузовский сборник)*. Красноярск. политехн. ин-т, Красноярск, 1990. С. 155
99. А.П.Шангин, В.Е.Редькин, Э.Д.Ракшин, С.В.Селигеев. В кн. *Ультрадисперсные материалы. Получение и свойства. (Межвузовский сборник)*. Красноярск. политехн. ин-т, Красноярск, 1990. С. 165
100. Пат. 2009186 РФ; *Бюл. изобрет.*, (5), 124 (1994)
101. В.Н.Истомин, Э.Д.Ракшин, Ю.Д.Акимов. В кн. *Ультрадисперсные материалы. Получение и свойства. (Межвузовский сборник)*. Красноярск. политехн. ин-т, Красноярск, 1990. С. 161
102. А.П.Возняковский, Л.Ф.Шелохнева, В.Ю.Долматов, В.С.Бодрова. *Каучук и резина*, **6**, 27 (1996)
103. Пат. 2100389 РФ; *Бюл. изобрет.*, (36), 295 (1997)
104. В.Ю.Долматов, А.П.Возняковский, М.В.Веретенникова. *Сверхтв. матер.*, (6), 81 (2001)
105. А.П.Возняковский, В.Ю.Долматов, Е.А.Левинтова, Т.М.Губаревич. В кн. *Доклады Международной конференции по каучуку и резине. Т. 2*. Изд-во МГУ, Москва, 1994. С. 80
106. А.П.Возняковский, В.Ю.Долматов, М.В.Веретенникова. *Сверхтв. матер.*, (4), 27 (2003)
107. Н.В.Сиротинкин, А.П.Возняковский, А.Н.Ершова. *Физика тв. тела*, **46**, 725 (2004)
108. В.Ю.Долматов, А.П.Возняковский, К.А.Шевцова, В.С.Кутянина, М.В.Веретенникова. В кн. *Породоразрушающий и металлообрабатывающий инструмент — техника и технология его изготовления и применения. Вып. 8. (Научные труды ИСМ им. В.Н.Бакуля НАН Украины)*. Киев, 2005. С. 160
109. О.А.Адрианова, М.Д.Соколова, С.Н.Попов. *Каучук и резина*, **6**, 11 (1999)
110. Пат. 2129132 РФ; *Бюл. изобрет.*, (11), 375 (1999)
111. Л.А.Акопян, М.Н.Злотников, Б.В.Румянцев, Н.Л.Абрамова, М.В.Зобина, Т.Л.Мордвинцева. *Физика тв. тела*, **46**, 722 (2004)
112. П.А.Витязь. *Физика тв. тела*, **46**, 591 (2004)
113. А.А.Шульженко, В.Г.Гаргин, В.А.Шнишкин, А.А.Бочечка. *Поликристаллические материалы на основе алмаза*. Научова думка, Киев, 1989
114. А.А.Бочечка. *Физика тв. тела*, **46**, 652 (2004)
115. А.А.Бочечка. *Сверхтв. матер.*, (4), 10 (1998)
116. А.А.Шульженко, А.А.Бочечка, Л.А.Романко, А.М.Куцай, В.Г.Каргин. *Сверхтв. матер.*, (6), 50 (2000)
117. В.В.Даниленко, И.А.Петруша, Г.С.Олейник, Н.В.Даниленко. *Сверхтв. матер.*, (4), 53 (1998)
118. А.А.Шульженко, А.А.Бочечка, В.Г.Гаргин, А.Г.Гонтарь, Л.А.Романко, В.Н.Ткач. *Сверхтв. матер.*, (4), 46 (1998)
119. В.Б.Шишло, И.М.Старченко, Т.М.Губаревич. *Порошковая металлургия*, **18**, 126 (1995)
120. В.Б.Шишло, И.М.Старченко, Е.В.Звонарев, В.Т.Сенють. *Материалы, технологии, инструменты*, **2** (4), 61 (1997)
121. И.И.Кулакова, В.Ю.Долматов, Т.М.Губаревич, А.П.Руденко. *Сверхтв. матер.*, (1), 46 (2000)
122. А.Л.Верещагин, Л.А.Петрова, В.В.Брыляков. *Сверхтв. матер.*, (1), 14 (1992)
123. Т.А.Начальная, В.Г.Малоголовец, Г.А.Подзерей, Ю.И.Никитин, Н.В.Новиков, Ю.А.Полканов. *Сверхтв. матер.*, (1), 36 (2000)
124. В.Ю.Долматов, Л.Н.Кострова. *Сверхтв. матер.*, **3**, 82 (2000)

125. Пат. 2203068 РФ; *Бюл. изобрет.*, (12), 72 (2003)
126. A.P.Puzyr, D.A.Neshumayev, S.V.Tarskikh, G.V.Makarskaya, V.Yu.Dolmatov, V.S.Bondar. *Diamond Relat. Mater.*, **13**, 2020 (2004)
127. A.P.Puzyr, V.Yu.Dolmatov, I.V.Shigalei, S.V.Tarskikh, G.V.Makarskaya, V.S.Bondar. In *Proceedings of NATO ARW «Innovative Superhard Materials and Sustainable Coating»*. Springer-Verlag, Dordrecht, 2004. P. 155
128. К.В.Пуртов, В.С.Бондарь, А.П.Пузырь. *Докл. АН*, **380**, 411 (2001)
129. В.С.Бондарь, А.П.Пузырь. *Докл. АН*, **373**, 251 (2000)
130. В.С.Бондарь, И.О.Позднякова, А.П.Пузырь. *Физика тв. тела*, **46**, 737 (2004)
131. А.П.Пузырь, И.О.Позднякова, В.С.Бондарь. *Физика тв. тела*, **46**, 740 (2004)
132. Заявка 2004134657 РФ (2004)
133. М.А.Ильшин, И.В.Тселинский, И.А.Угрюмов, V.Yu.Dolmatov, I.V.Shigalei. *Cent. Eur. J. Energ. Mater.*, **2** (1), 21 (2005)
134. O.V.Frank-Kamenetskaya, T.Fujimura, O.A.Shilova, V.Yu.Dolmatov, D.Yu.Vlasov. In *Proceedings of the 10th International Conference on New Diamond Science and Technology (ICNDST-10)*. Comenius University, Bratislava, 2005. P. 170
135. A.M.Marugin, M.A.Arkipova, O.V.Frank-Kamenetskaya, D.Yu.Vlasov, V.Yu.Dolmatov, O.A.Shilova, V.P.Chelibanov, T.Fujimura. In *Proceedings of SREN 2005*. Florence, Italy, 2005. P. 130

DETONATION NANODIAMONDS: SYNTHESIS, STRUCTURE, PROPERTIES AND APPLICATIONS

V.Yu.Dolmatov

*Federal State Unitary Enterprise Special Design-Technology Bureau «Tekhnolog» at the St.Petersburg State Technological Institute (Technical University)
33A, Sovetskii prosp., 192076 St. Petersburg, Russian Federation, Fax +7(812)700–3898*

The review briefly describes the theoretical foundations and the industrial implementation of the modern detonation synthesis of nanodiamonds and their chemical purification. The structure and the key properties of these nanodiamonds are discussed and the promising fields of application are considered. Bibliography — 135 references.

Received 18th January 2007