

Инструмент, порошки, пасты

УДК 666.233

В. Ю. Долматов (г. Санкт-Петербург, Россия)

Е. К. Горбунов (г. Сосновый бор, Россия)

М. В. Веретенникова,

К. А. Рудометкин (г. Санкт-Петербург, Россия)

А. Веханен, В. Мюллюмяки (г. Вантаа, Финляндия)

Радиоактивные наноалмазы

Впервые обнаружен и описан эффект радиоактивности наноалмазов детонационного и статического синтеза. Обычные наноалмазы облучали в активной зоне промышленного ядерного реактора. Доказано, что возникающая радиоактивность связана с наличием в исходных наноалмазах металлосодержащих примесей. Достигнута мощность дозы γ -излучения наноалмазов ~ 180 мкЗв/ч, мощность дозы совместного $\gamma+\beta$ -излучения – ~ 720 мкЗв/ч.

Ключевые слова: наноалмазы, радиоактивность, изотопы углерода, облучение в ядерном реакторе, нейтронно-трансмутационное легирование, металлосодержащие примеси.

ВВЕДЕНИЕ

Детонационные наноалмазы (ДНА) получают при взрывном разложении углеродсодержащих взрывчатых веществ (ВВ) с отрицательным кислородным балансом из части высвободившегося углерода в виде наноалмазов (размер от 3 до 11 нм) в результате химических и физических процессов за фронтом детонационной волны [1]. В зависимости от способа получения ДНА содержат различные металлосодержащие примеси, часть из которых можно удалить при химической очистке [2], а часть остается неудаляемыми как внутренние включения в первичные неразрушаемые агрегаты, размер которых 20–30 нм [3, 4]. Металлосодержащие примеси имеют техногенный характер (материал стенок взрывной камеры, токопроводящих проводов, капсуля-детонатора, примеси к исходным ВВ).

Наноалмазы статического синтеза НА-АСМ (размер частиц до 100 нм) получают дроблением обычных синтетических алмазных микропорошков с последующей классификацией в водной или газовой среде. Поскольку НА-АСМ получают в присутствии металлических катализаторов (Ni–Mn, Fe–Co, Cu), часть их всегда содержится в качестве неудаляемых внутренних включений (до 2,5 % (по массе)). Некоторое количество металлов попадает в НА-АСМ от дробящих и рассеивающих устройств.

© В. Ю. ДОЛМАТОВ, Е. К. ГОРБУНОВ, М. В. ВЕРЕТЕННИКОВА, К. А. РУДОМЕТКИН, А. ВЕХАНЕН,
В. МЮЛЛЮМЯКИ, 2013

Известны два стабильных изотопа углерода: ^{12}C (~ 98,9 %) и ^{13}C (~ 1,1 %). Из радиоактивных изотопов углерода наиболее важен ^{14}C с периодом полураспада $T_{1/2} = 5,6 \cdot 10^3$ лет.

Учитывая обычно очень малые (0,001–0,3 % (по массе)) количества применяемых в медицине и композитах наноалмазов, их практически невозможно диагностировать. Только радиоактивные наноалмазы (R-ДНА или R-НА-АСМ) были бы незаменимыми для диагностики и применения в исследовательских и промышленных целях, особенно в медицинской практике.

ДНА и НА-АСМ широко известны и достаточно хорошо изучены [5, 6]. Известно, что получить даже ^{14}C облучением алмаза практически невозможно. Да и смысла в этом нет, так как период его полураспада очень велик. ^{14}C , по сути, не может быть полноценным маркером ДНА или НА-АСМ, особенно в медицине.

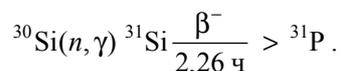
ДНА представляют собой индивидуальные частицы, объединенные в первичные кластеры из пяти кристаллитов [4]. Последние, в свою очередь, образуют неразрушаемые агрегаты из 9-10 кластеров. Далее образуются уже достаточно легко разрушаемые агрегаты.

При получении ДНА сначала образуется так называемая детонационная алмазосодержащая шихта (АШ), включающая 40–50 % собственно ДНА, ~ 40–50 % неалмазного углерода и ~ 10 % несгораемых примесей. Последние представляют собой, как правило, широкий набор оксидов и карбидов металлов, а именно: Na, Mg, Al, Si, K, Ca, Ti, Cr, Mn, Fe, Ni, Cu, Zn, W, V.

Известны способы воздействия на различные материалы с помощью нейтронного излучения промышленных ядерных реакторов. Энергия излучения во много раз превышает энергию химической связи. Действие излучения на твердое тело вызывает процессы, связанные с модификациями химического состава или структуры.

Твердые тела обладают способностью сохранять длительное время термодинамически неустойчивые нарушения химического состава и структуры. Накоплением таких нарушений под действием излучения можно регулировать некоторые свойства твердого тела. Под действием излучений, вызывающих ядерные реакции, можно ввести в твердое тело микропримеси соседних элементов. Этот метод строгого дозирования микропримесей может оказаться эффективным для изменения в нужном направлении состава исходного материала.

Так, известна технология ядерного легирования полупроводниковых материалов при промышленном производстве на энергетических реакторах типа РБМК. Во время ядерного легирования кремния при помещении его в нейтронное поле реактора происходит преобразование части ядер кремния в ядра легирующей примеси фосфора [7]:



Ядра ^{30}Si , поглощая тепловые нейтроны с испусканием γ -излучения, преобразуются в ядра неустойчивого изотопа ^{31}Si , который распадается через 2,26 ч с испусканием β -частиц, образуя ядра легирующей примеси фосфора ^{31}P . Распределение образующихся ядер соответствует распределению флюенса тепловых нейтронов по объему слитков кремния.

В [8] описан усовершенствованный способ нейтронно-трансмутационного легирования кремния, включающий облучение нейтронным потоком по доз-временному регламенту контейнера со слитками кремния в канале ядер-

ного реактора, при этом контроль за усредненным флюенсом нейтронов осуществляют с использованием нейтронной камеры и вертикальных сборок, составленных из дискретных датчиков тока.

В [9] описан способ получения радионуклида углерод-14 путем облучения смеси очищенных от примесей нитратов кальция и натрия. Смесь нитратов расплавляют при 250–500 °С, охлаждают, измельчают и загружают в контейнер. После облучения в нейтронном потоке крышку контейнера прокалывают и порциями подают через отверстия HNO_3 для растворения облученного вещества, одновременно подогревая контейнер до 150–200 °С. Образующиеся газообразные соединения углерода-14 периодически выдувают из контейнера и направляют на переработку. Углерод-14 широко применяется в виде меченых органических соединений, а также в источниках β -излучения.

На данный момент отсутствуют сведения о наноалмазах (и других алмазах также), имеющих свойства радиоактивных материалов.

Цель работы – создание радиоактивных наноалмазов, которые можно было бы включать в разнообразные композиционные материалы и покрытия для использования в медицинской практике, получать по простой технологии, характеризующейся относительной безопасностью, надежностью, улучшенными технико-экономическими и экологическими параметрами и возможностью организовать промышленное производство.

Зольность алмаза (металлосодержащие примеси) обусловлена наличием неорганических примесей, связанных с особенностями его получения, оксидов и карбидов железа, солей меди и никеля, соединений кальция, алюминия, кремния, титана, хрома, натрия, вольфрама, что является основой образования радиоактивности наноалмаза и не является препятствием для использования такого материала в различных областях (медицине, полимерной химии, как композиционный материал).

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Радиоактивные наноалмазы получали, облучая в ядерном реакторе наноалмазы, включающие металлосодержащие примеси в количестве 0,04–1,24 % (по массе), нейтронным потоком с флюенсом нейтронов $1,4\text{--}1,46 \cdot 10^{19}$ нейтронов/см². Радиоактивное излучение воздействует на неудаляемые металлосодержащие примеси наноалмазов.

Ниже приведено описание экспериментов.

В кварцевые стеклянные ампулы были помещены и запаяны пробы порошка наноалмазов детонационного синтеза производства: комбината “Электрохимприбор”, Россия (эксперимент 1 – ампулы 1-1, 1-2, 1-3, 1-4); ФГУП “СКТБ “Технолог”, Россия (эксперимент 2 – ампулы 2-1, 2-2); ЗАО “АЛИТ”, Украина (эксперимент 3 – ампулы 3-1, 3-2); проф. Осава, Япония (эксперимент 4 – ампулы 4-1, 4-2) и наноалмазы статического синтеза (НА-АСМ, 0,1/0) производства ООО “САКИД” (эксперимент 5 – ампулы 5-1, 5-2). Исходные данные по использованным наноалмазам сведены в табл. 1.

Ампулы эксперимента 1 были облучены в реакторе 4-го энергоблока Ленинградской АЭС в период с 04.10.2010 г. 12 ч 15 мин до 06.10.2010 г. 12 ч 30 мин (173700 с) в специальном охлаждаемом канале. Средняя мощность ТВС (тепловыделяющая сборка) в ближайшем окружении облучательного канала составляла 2,35 МВт.

Для стандартных условий облучения в рассматриваемом канале (средняя мощность ТВС – 2,27 МВт) приведенная к тепловой точке плотность потока

нейтронов равна $8,1 \cdot 10^{13} \text{ см}^{-2} \cdot \text{с}^{-1}$. Таким образом, за время облучения флюенс нейтронов составил

$$8,1 \cdot 10^{13} \text{ см}^{-2} \cdot \text{с}^{-1} \cdot 2,35 \text{ МВт} / 2,27 \text{ МВт} \cdot 173700 \text{ с} = 1,46 \cdot 10^{19} \text{ нейтронов} \cdot \text{см}^{-2}.$$

Таблица 1. Исходные наноалмазы, используемые для облучения

Эксперимент	Ампула	Содержание неудаляемых примесей в ДНА, % (по массе)	Масса порошка наноалмаза, г
1	1-1	1,24	0,3029
	1-2		0,3046
	1-3		0,3065
	1-4		0,3004
2	2-1	0,07	0,2736
	2-2		0,2050
3	3-1	0,34	0,3741
	3-2		0,3585
4	4-1	0,79	0,5606
	4-2		0,4548
5	5-1	0,85	1,0119
	5-2		0,9386

Ампулы экспериментов 2–5 были также облучены в реакторе 4-го энергоблока Ленинградской АЭС в период с 11.01.2011 г. 12 ч 15 мин до 13.01.2011 г. 12 ч 20 мин (173100 с) в специальном охлаждаемом канале, расположенном в ячейке 34-57. Средняя мощность ТВС в ближайшем окружении облучательного канала составляла 2,27 МВт. Следовательно, за время облучения флюенс нейтронов составил

$$8,1 \cdot 10^{13} \text{ см}^{-2} \cdot \text{с}^{-1} \cdot 173100 \text{ с} = 1,40 \cdot 10^{19} \text{ нейтронов} \cdot \text{см}^{-2}.$$

Была оценена мощность дозы излучения от ампул эксперимента 1 с порошком ДНА (выдержка 7 суток после окончания облучения). Мощность дозы γ -излучения (1 см от ампулы, дозиметр ДРГ-05М с фильтром) и дозы $\gamma + \beta$ -излучения (1 см от ампулы, дозиметр ДРГ-05М без фильтра) представлена в табл. 2. Аналогично была оценена мощность дозы излучения от ампул экспериментов 2–5 (выдержка 19, 117 и 227 суток после окончания облучения) (табл. 3–5).

Таблица 2. Мощность дозы излучения от ампул эксперимента 1 с порошком ДНА (выдержка 7 суток после облучения)

Ампула	Мощность дозы γ -излучения, мкЗв/ч (средняя)	% γ -излучения от суммарного $\gamma + \beta$ -излучения	Мощность дозы $\gamma + \beta$ -излучения, мкЗв/ч (средняя)
1-1-1-4	144	22	648

Результаты проведенного спектрометрического исследования ампул 1-1 и 1-2 эксперимента 1 с использованием полупроводникового Ge-Li детектора представлены в табл. 6.

В табл. 7 приведен элементный состав неудаляемых, в основном, металлосодержащих примесей исходных ДНА (эксперименты 1–4) и НА-АСМ (эксперимент 5).

Таблица 3. Мощность дозы излучения от ампул экспериментов 2–5 (выдержка 19 суток после облучения)

Ампула	Мощность дозы γ -излучения, мкЗв/ч (средняя)	% γ -излучения от суммарного γ + β -излучения	Мощность дозы γ + β -излучения, мкЗв/ч (средняя)
2-1 и 2-2	13,68	43	31,86
3-1 и 3-2	14,22	38,3	37,08
4-1 и 4-2	124,20	30,2	410,40
5-1 и 5-2	160,20	35	459,0

Таблица 4. Мощность дозы излучения от ампул экспериментов 2–5 (выдержка 117 суток после облучения)

Ампула	Мощность дозы γ -излучения, мкЗв/ч (средняя)	% γ -излучения от суммарного γ + β -излучения	Мощность дозы γ + β -излучения, мкЗв/ч (средняя)
2-1 и 2-2	3,24	72	4,50
3-1 и 3-2	4,68	76,5	6,12
4-1 и 4-2	30,24	74,3	40,68
5-1 и 5-2	32,4	53,9	60,12

Таблица 5. Мощность дозы излучения от ампул экспериментов 2–5 (выдержка 227 суток после облучения)

Ампула	Мощность дозы γ -излучения, мкЗв/ч (средняя)	% γ -излучения от суммарного γ + β -излучения	Мощность дозы γ + β -излучения, мкЗв/ч (средняя)
2-1 и 2-2	0,61	70,9	0,86
3-1 и 3-2	1,22	73,5	1,66
4-1 и 4-2	7,74	74,1	10,44
5-1 и 5-2	11,20	64,8	17,28

Таблица 6. Наиболее вероятные радионуклиды в наноалмазах после облучения

Радионуклид	Активность в ампуле, Ки	Примечание
Cr-51	$1,8 \cdot 10^{-6}$	Основной присутствующий радионуклид
Hf-181	$2,4 \cdot 10^{-8}$	Определен с высокой достоверностью
Sb-122, Sb-124, Zr-95	$\leq 1 \cdot 10^{-8}$	Присутствуют с вероятностью 50 %

Таблица 7. Элементный состав неудаляемых примесей в химически очищенных ДНА и НА-АСМ

Элемент	Эксперимент									
	1		2		3		4		5	
	ДНА					НА-АСМ				
	ppm	% (по массе)	ppm	% (по массе)	ppm	% (по массе)	ppm	% (по массе)	ppm	% (по массе)
Na	156	0,0156	9	0,0006	29	0,0029	809	0,0809	8	0,0008

Таблица 7. (Продолжение)

Mg	133	0,0133	–	–	26	0,0026	104	0,0104	18	0,0018
Al	60	0,0060	–	–	326	0,0326	243	0,0243	11	0,011
Si	553	0,0553	99	0,0066	492	0,0492	571	0,0571	344	0,0344
K	–	–	–	–	30	0,0030	38	0,0038	–	–
Ca	238	0,0236	71	0,0054	119	0,0119	220	0,0220	58	0,0058
Ti	96	0,0096	46	0,0035	208	0,0208	936	0,0936	–	–
Cr	5146	0,5146	–	–	74	0,0074	264	0,0264	16	0,0016
Mn	60	0,0060	–	–	2	0,0002	10	0,0010	2406	0,2406
Fe	702	0,0702	160	0,0123	450	0,0450	1109	0,1109	255	0,0255
Ni	11	0,0011	–	–	3	0,0003	26	0,0026	2710	0,2710
Cu	35	0,0035	9	0,0006	64	0,0064	32	0,0032	–	–
Zn	–	–	–	–	77	0,0077	–	–	3	0,0003
Zr	–	–	–	–	3	0,0003	12	0,0012	–	–
W	–	–	–	–	210	0,0210	603	0,0603	–	–
S	21	0,0021	–	–	8	0,0008	12	0,0012	–	–
V	–	–	–	–	17	0,0017	65	0,0065	–	–
Pb	–	–	–	–	112	0,0112	–	–	–	–
Sn	–	–	–	–	–	–	–	–	4	0,0004
Co	–	–	–	–	–	–	–	–	6	0,0006

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Радиоактивные наноалмазы (R-ДНА и R-НА-АСМ) представляют собой порошки от светло-серого до черного цвета с размером индивидуальных частиц от 2 до 100 нм, определенных методом светорассеивания и рентгеноструктурного анализа. Величина площади удельной поверхности, определенная с помощью изотерм Брунауэра-Эммета-Теллера по тепловой десорбции аргона, имеет значение от 200 до 450 м²/г для ДНА и от 20 до 60 м²/г для НА-АСМ. В результате анализа ИК-спектров поглощения образцов R-ДНА и R-НА-АСМ были обнаружены полосы поглощения, характерные для карбонильных =CO, карбоксильных =COOH и гидроксильных –ОН групп.

Радиоактивные наноалмазы обладают радиоактивностью с мощностью дозы γ -излучения менее 5,0 мкР/с (180 мкЗв/ч) и мощностью дозы $\gamma + \beta$ -излучения менее 20 мкР/с (720 мкЗв/ч).

Источником образования радионуклида Cr-51 является изотоп Cr-50 (содержание 4,35 % в элементарном хrome); радионуклида Hf-181 – стабильный изотоп Hf-180 (содержание 35,10 % в элементарном гафнии, химическом аналоге титана); остальные химические примеси – железо, титан, алюминий – также могут образовать долгоживущие радионуклиды, такие как Fe-59, Sc-46, Co-60 (см. табл. 6 и 7).

При сопоставлении табл. 2–5 и табл. 7 видно, что возникшую после облучения нейтронами радиоактивность ДНА и НА-АСМ можно отнести к радионуклидам, образующимся из Na, Ca, Ti, Fe, Al, W, V, Cu.

Данный радиоактивный алмазный материал с указанной выше мощностью дозы γ - и $\gamma + \beta$ -излучения можно использовать, в первую очередь, в медицине. При использовании ДНА в качестве антиракового средства [10] невозможно определить в живом организме в режиме реального времени места

скопления ДНА, их концентрацию, эффективность воздействия на раковые клетки, места выведения из организма. Только использование радиоактивных ДНА делает это возможным.

Также R-ДНА и R-НА-АСМ могут быть использованы для усиленной сшивки полимерных материалов и создания разного рода композиционных материалов.

Вперше виявлено і описано ефект радіоактивності наноалмазів детонаційного і статичного синтезу. Доведено, що виникаюча радіоактивність пов'язана з наявністю у вихідних наноалмазах металовмісних домішок. Досягнута потужність дози γ -випромінювання наноалмазів ~ 180 мкЗв/год, потужність дози сукупного $\gamma + \delta$ випромінювання – ~ 720 мкЗв/год.

Ключові слова: наноалмази, радіоактивність, ізотопи вуглецю, опромінення в ядерному реакторі, нейтронно-трансмутаційне легування, металовмісні домішки.

The authors have been the first to reveal and describe the effect of radioactivity of nanodiamonds produced by detonation and static syntheses. Ordinary nanodiamonds were irradiated in the core of a commercial-scale reactor. It has been demonstrated that the resulting radioactivity is associated with the presence of metal-containing impurities in the initial nanodiamonds. The dose rate of γ -radiation achieved for nanodiamonds is about 180 μ Sv/h and the dose rate of combined $\gamma + \beta$ -radiation is ca. 720 μ Sv/h.

Keywords: nanodiamonds, radioactivity, carbon isotopes, irradiation in nuclear reactor, neutron transmutation doping, metal-containing impurities.

1. Долматов В. Ю. К вопросу механизма образования детонационного наноалмаза // Породоразрушающий и металлообрабатывающий инструмент – техника и технология его изготовления и применения: Сб. науч. тр. – Киев: ИСМ им. В. Н. Бакуля НАН Украины, 2012. – Вып. 15. – С. 257–261.
2. Возняковський А. П., Калинин А. В., Агібалова Л. В. Модифікація наноалмазов детонаційного синтезу вуглеводородним радикалом як метод отримання їх високодисперсних водних суспензій // Сверхтв. материалы. – 2011. – № 4. – С. 38–45.
3. Пат. 2109683 РФ, С01В 31/06. Способ выделения синтетических ультрадисперсных алмазов / В. Ю. Долматов, В. Г. Сушев, В. А. Марчуков и др. – Заявл. 05.03.96 г.; Оpubл. 27.04.98. – БИ № 12 (II ч).
4. Озерин А. Н., Куркин Е. С., Долматов В. Ю. Исследование структуры наноалмазов детонационного синтеза методами рентгеновской дифракции // Кристаллография. – 2008. – 53, № 1. – С. 80–87.
5. Долматов В. Ю. Детонационные наноалмазы. – СПб: Изд-во НПО “Профессионал”. – 2011. – 534 с.
6. Фізическіє свойства алмаза: Справ. / Под ред. Н. В. Новикова. – Киев: Наук. думка. – 1987. – 190 с.
7. Смирнов Л. С. Легирование полупроводников методом ядерных реакций. – Новосибирск: Наука. – 1981. – 182 с.
8. Пат. 2193609 РФ, С30В31/20. Способ нейтронно-трансмутационного легирования кремния / В. Г. Шевченко, В. Ф. Скибин, В. П. Счеславский и др. – Заявл. 27.09.2000; Оpubл. 27.11.02, БИ № 33.
9. Пат. 2172533 РФ, G21G1/06. Способ получения радионуклида углерод-14 / Ю. В. Гарусов, В. Г. Шевченко, А. Б. Сотиков и др. – Заявл. 05.01.2000; Оpubл. 20.08.2001. – БИ № 23.
10. Пат. 2203068 РФ, А61К33/44. Биологически активные ультрадисперсные алмазы детонационного синтеза / В. Ю. Долматов. – Заявл. 12.04.01; Оpubл. 27.04.03. – БИ № 12.

ФГУП “Специальное конструкторско-технологическое бюро “Технолог”
Ленинградская АЭС
Carbodeon Ltd. Oy

Поступила 21.05.13