

### Выводы

1. Полученные результаты позволяют заключить, что термopочность кристаллов после обработки при температуре 1150 °С в среде аргона может снижаться до 30–70 %, а в отдельных случаях повышаться. Причина такого влияния термической обработки на предел прочности монокристаллов алмаза состоит в неоднородном распределении микровключений в кристаллах, что связано с условиями их получения.

2. Для оптимизации термopочности монокристаллов алмаза следует сортировать кристаллы различными методами магнитной сепарации и отбора кристаллов в выбранном диапазоне удельной магнитной восприимчивости с последующим испытанием партий кристаллов с отобранными значениями прочностных и магнитных характеристик в породоразрушающем инструменте.

### Литература

1. The influence of temperature gradients on the kinetics of seed growing of diamond single crystals / S. A. Ivakhnenko, S. A. Terentiev, I. S. Belousov, O. A. Zanevsky // Proc. J. XV AIRAPT & XXXIII EHPRG: Intern. conf. "High Pressure Science & Technology". – Warsaw, Poland, 1995. – P. 210.
2. Large synthetic diamonds/ R. Burns, S. Kessler, M. Sibanda, C. Welbourn et al. // The 8<sup>th</sup> NIRM Intern. Sympos. on Advanc. Mater. (ISAM 2001). – Tsukuba, Japan, 2001. – P. 105–111.
3. Физические свойства алмаза: Справочник/Под ред. Н. В. Новикова – К.: Наук. думка, 1987. – 188 с.

Поступила 19.07.10

УДК 621.921.343

**Г. П. Богатырева<sup>1</sup>**, д-р. техн. наук; **В. Ю. Долматов<sup>2</sup>**, канд. хим. наук;  
**М. В. Веретенникова<sup>2</sup>**

<sup>1</sup> *Институт сверхтвердых материалов им. В. Н. Бакуля НАН Украины, г. Киев*  
<sup>2</sup> *ФГУП «СКТБ «Технолог», г. Санкт-Петербург, Россия*

### СОПОСТАВИТЕЛЬНЫЙ АНАЛИЗ ДЕТОНАЦИОННЫХ НАНОАЛМАЗОВ, ПОЛУЧЕННЫХ В РАЗЛИЧНЫХ УСЛОВИЯХ

*In the work classical for diamonds analysis results used for detonation nanodiamonds (DND) are presented. It is shown that for just identification the development of additional analysis methods is necessary. The present analytical methods are under-informative.*

*DND obtained at detonation of a TNT-RDX (40/60) charge in aqueous solution of urea is demonstrated to have the best quality among the investigated samples.*

В настоящее время стабильно действующих производств детонационных наноалмазов (ДНА) в России, Украине и Беларуси не существует. Запасы ДНА, кроме низкокачественных в НПО «Алтай» (г. Бийск, Россия), практически исчерпаны. В то же время наращивается производство ДНА в Китае, строятся производства в Японии (фирма «Nippon Kayaku Co., Ltd.»), США (фирма «Nanoblox, Ltd.»), Иране (государственные инвестиции), Турции (частные инвестиции), Финляндии (фирма «Carbodeon Ltd., OY»).

Потенциальные потребности рынка ДНА огромны, но его развитие сдерживается отсутствием высококачественных ДНА необходимого первоначального объема (около 10 т), что обеспечило бы главное – ритмичность поставок потребителям.

Несмотря на относительно медленное развитие рынка проблема качества промышленных ДНА приобретает первоочередное значение.

На основании проведенных в ИСМ им. В. Н. Бакуля НАН Украины, исследований были разработаны ультрадисперсные алмазные нанопорошки марок АСУД-50 (неочищенные ДНА), АСУД-75 (частично очищенные ДНА), АСУД-95 (стандартно очищенные ДНА), АСУД-99 (хорошо очищенные ДНА), а также технические условия «Порошки алмазные ультрадисперсные» [1]. Нанопорошки новых украинских марок отличаются регламентированным соотношением алмазной фазы и ее переходных форм, а также примесным и элементным составом [2]. Эти порошки изготовлены из продукта детонации взрывчатых веществ в жидкой среде (производитель – фирма «Алит» (Киев, Житомир)).

Основные физико-химические показатели ДНА марок АСУД-50, АСУД-75, АСУД-95, АСУД-99 приведены в табл. 1.

Таблица 1. Физико-химические показатели ДНА, разработанных в ИСМ марок

Показатель ДНА	Значение в зависимости от марки			
	АСУД-50	АСУД-75	АСУД-95	АСУД-99
Соотношение алмазной фазы и переходных форм (неалмазного углерода)	1:1	2:1	–	–
Пикнометрическая плотность, г/см <sup>3</sup>	2,75	3,0	3,4	3,42
Массовая доля примесей в виде несгораемого остатка, %	1,65	0,9	1,7	0,45
Суммарное количество металлических примесей, атом. %	0,521	0,436	0,624	0,283
Удельная магнитная восприимчивость, $\chi \cdot 10^8$ , м <sup>3</sup> /кг	–	–	18,0	1,0
Удельное электросопротивление, Ом· м	–	–	$1,2 \cdot 10^6$	$3,7 \cdot 10^9$
Массовая доля влаги, %	2,97	1,5	2,65	0,9
Площадь удельной поверхности, м <sup>2</sup> /г	220	219	167	178

Результаты исследования фазового состава и микроструктуры образцов алмазных нанопорошков разработанных марок методом электронной микроскопии показали, что они имеют трехуровневое строение: первому уровню соответствуют независимые монокристаллические частицы размером 3–15 нм, второму – агрегативные частицы размером 10–30 нм и более. Третий уровень представляет собой образования разных размеров, состоящие из областей структур первого и второго уровней [3].

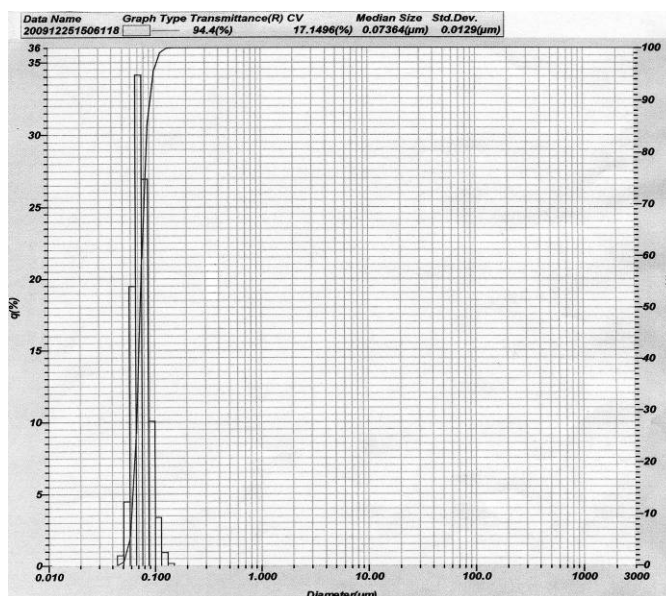
На основе ДНА марки АСУД-99 были разработаны алмазные поликристаллические наноструктурные микро- и субмикроразмеры марок АРН-А, АРН-Б [4].

На основе алмазных порошков всех перечисленных марок разработаны водные суспензии концентрацией 1–25% [5].

Детонационные наноалмазы марок АСУД-50 и АСУД-75 применяют при изготовлении композиционных материалов [2], в качестве наполнителей для полировальных паст и суспензий [5], марки АСУД-95 – при изготовлении поликристаллических материалов, суспензий и паст для полирования металлических, керамических и других материалов, марки АСУД-99 – при изготовлении поликристаллов повышенной термостойкости [4; 6], элементов электроники, суспензий [5; 6] и др.

В ИСМ исследованы шесть образцов ДНА, полученных в различных условиях, из них пять производства ФГУП «СКТБ «Технолог»» и ЗАО «САКИД» (Россия) синтезированных методом детонации в различных средах (жидких и газовых) и один, полученный от профессора Е. Осава (Япония), который дополнительно раздробленный шариками из ZrO<sub>2</sub> (ДНА-OS).

Для сравнения исследовали образец наноалмаза статического синтеза, раздробленный до размеров нанодиапазона (см. рисунок).



Распределение наноалмаза статического синтеза, раздробленного до наноразмерного состояния

Сначала методом программируемой термодесорбции определили химический состав продуктов разложения поверхностных функциональных кислородсодержащих групп и содержание в них  $H_2O$ <sup>1</sup>.

Характеристики образцов и интенсивность термодесорбционных пиков ДНА и других видов наноалмазов приведены в табл. 2.

Таблица 2. Характеристики образцов различных видов наноалмазов и интенсивность термодесорбционных пиков, полученных методом программируемой термодесорбции

Характеристика образца	Интенсивность термодесорбционных пиков, отн.ед. при t °С			
	H <sub>2</sub> O (18)	CO (28)	CO <sub>2</sub> (44)	O <sub>2</sub> (32)
1. ДНА-ГГ; синтез в водном растворе гидразина, производство ФГУП «СКТБ «Технолог»	90° - <b>280</b> 160° - <b>1400</b>	450° - <b>1300</b> 520° - 1550	120° - <b>330</b>	Не обнаружена
2. ДНА-OS профессора Е. Осава (Япония), раздробленный шариками ZrO <sub>2</sub>	75° - <b>300</b>	550° - <b>350</b>	120° - <b>100</b>	150° - <b>3</b>
3. ДНА-АМ; синтез в водном растворе аммиака; производство ФГУП «СКТБ «Технолог»	75° - <b>50</b> 160° - <b>110</b>	625° - <b>120</b>	250° - <b>16</b> 400° - <b>16,3</b>	Не обнаружена
4. ДНА-МО; синтез в водном растворе мочевины; производство ФГУП «СКТБ «Технолог»	75° - <b>50</b> 160° - <b>420</b> 400° - <b>210</b>	550° - <b>340</b>	120° - <b>135</b>	Не обнаружена
5. Наноалмаз; статический синтез; раздроблен до диаметра менее 100 нм (см. рисунок); производство ЗАО «СА-КИД», (г. Санкт-Петербург)	90° - <b>120</b>	480° - <b>1050</b>	620° - <b>120</b>	75° - <b>3,5</b>
6. Стандартный ДНА <sub>ст</sub> ; газовый синтез; производство ФГУП «СКТБ «Технолог»	75° - <b>130</b> 160° - <b>140</b>	620° - <b>280</b>	420° - <b>100</b>	Не обнаружена
7. ДНА-УР; синтез в водном растворе уротропина; производство ФГУП «СКТБ «Технолог»	85° - <b>1000</b>	130° - <b>300</b> 610° - <b>500</b>	130° - <b>300</b>	Не обнаружена

<sup>1</sup> Термодесорбционные спектры получены на кафедре физической химии Киевского национального университета имени Тараса Шевченко.

Как видим, образцы ДНА-ГГ (образец 1), ДНА-АМ (образец 3) и ДНА-МО (образец 4), полученные с применением детонационного синтеза восстановителей, содержат наибольшее количество как физически адсорбированной воды ( $T < 100\text{ }^{\circ}\text{C}$ ), так и химически адсорбированной  $\text{H}_2\text{O}$  ( $T > 150\text{ }^{\circ}\text{C}$ ). У ДНА-УР (образец 7) обнаружена только физически адсорбированная вода. Таким образом, полученные данные свидетельствуют о высокой гидрофильности ДНА, полученных при использовании воднорастворимых восстановителей.

Как и следовало ожидать, наименьшая интенсивность термодесорбционных пиков  $\text{H}_2\text{O}$  у ДНА-ОС (образец 2 в табл. 2 – поверхность частиц покрыта тонким слоем гидрофобного  $\text{ZrO}_2$ ) и раздробленного до наноразмеров алмаза статического синтеза (образец 5 в табл. 2).

Самая низкая концентрация пиков – 28 (СО) – у ДНА-АМ (образец 3 в табл. 2), что свидетельствует о существенной модификации и стабилизации поверхности наноалмазов, полученных в среде водного аммиака. В этом же образце десорбируется минимальное количество  $\text{CO}_2$ , кислород не обнаружен. Скорее всего, ДНА-АМ наиболее предпочтителен для спекания (минимальное количество выделяющихся при нагревании газов).

Максимальное количество СО (скорее всего обусловленное распадом кислородсодержащих поверхностных функциональных групп) у ДНА-ГГ (образец 1 в табл. 2) и наноалмаза статического синтеза (образец 5 в табл. 2).

Продукта полного окисления углерода -  $\text{CO}_2$  (44), естественно, существенно меньше, чем СО, но и в этом случае лидируют ДНА-ГГ (образец 1 в табл. 2) и ДНА-УР (образец 7 в табл. 2).

Кислород не обнаружен у ДНА, полученных синтезом в присутствии восстановителей, поскольку восстановители предназначены для связывания окислителей (прежде всего кислорода).

Далее образцы исследовали в лаборатории 7/10 ИСМ. В результате были получены изотермы абсорбции азота на приборе «Autosorb» и определены следующие характеристики (табл. 3):

1.	площадь полной удельной поверхности	$S_{\text{БЭТ}}$ , $\text{м}^2/\text{г}$
2.	адсорбционный потенциал относительно азота при $p/p_s = 0,7$	$A$ , Дж/г
3.	удельный адсорбционный потенциал	$A'$ , Дж/г
4.	средний размер поры	$d_{\text{пор}}$ , нм
5.	общий объем пор	$V_{\text{пор}}$ , мл/г
6.	средний эквивалентный диаметр	$d_3$ , нм
7.	удельное электросопротивление	$\rho$ , Ом·м
8.	удельная магнитная восприимчивость	$\chi$ , $10^{-8}\text{ м}^3/\text{г}$
9.	содержание несгораемых примесей ( $T = 900\text{ }^{\circ}\text{C}$ ),	масс.%
10.	содержание летучих примесей	масс.%
11.	средний размер алмазных гранул в порошке	$d_{\text{ср}}$ , мкм
12.	площадь алмазных гранул	$S$ , $\text{м}^2/\text{г}$
13.	начальная температура окисления	$^{\circ}\text{C}$

Из анализа данных табл. 3 следует, что наиболее чистый продукт (наиболее низкое содержание несгораемых примесей) получен в случае подрыва ВВ в среде восстановителя – мочевины (образец 4 в табл. 3).

Таблица 3. Параметры качества ДНА и других видов наноалмазов

Характеристика образца	Содержание несгораемых примесей, масс. %	$\chi, 10^{-8} \text{ м}^2/\text{г}$	$\rho, \text{ Ом}\cdot\text{м}$	Содержание летучих примесей, масс. %	Изотерма адсорбции						Агломераты		Температура начала окисления, °С
					$S_{\text{БЭТ}}, \text{ м}^2/\text{г}$	$d_p, \text{ нм}$	$A, \text{ Дж/г}$	$A', \text{ Дж/г}$	$d_{\text{пор}}, \text{ нм}$	$V_{\text{пор}}, \text{ мл/г}$	$d_{\text{ср}}, \text{ мкм}$	$S, \text{ м}^2/\text{г}$	
1. ДНА-ГГ; синтез в водном растворе гидразина	1,15	-0,36	$4,4 \cdot 10^{11}$	4,99	281,5	6,3	193,0	0,67	3,42	309	2,638	0,72	550
2. ДНА-OS профессора Е. Осава (Япония); раздроблен шариками $\text{ZrO}_2$	1,00	-2,40	$2,3 \cdot 10^7$	6,64	326,6	5,3	233,0	0,71	2,88	299	4,728	0,42	550
3. ДНА-АМ; синтез в водном растворе аммиака	0,80	14,00	$4,0 \cdot 10^{11}$	3,04	306,0	5,9	228,0	0,75	3,14	303	2,640	0,73	550
4. ДНА-МО; синтез в водном растворе мочевины	0,35	4,25	$7,3 \cdot 10^{11}$	1,96	280,7	6,3	273,0	0,96	3,04	272	3,030	0,71	560
5. Наноалмаз; статический синтез; раздроблен до диаметра менее 100 нм (см. рисунок)	0,95	16,40	$1,2 \cdot 10^7$	0,95	59,1	29,8	35,3	0,60	2,17	488	0,270	82,10	600
6. Стандартный ДНА <sub>ст</sub> ; газовый синтез	0,45	0,0	$1,4 \cdot 10^9$	7,92	296,2	5,9	143,0	0,65	2,61	278	0,810	26,00	530
7. ДНА-УР; синтез в водном растворе уротропина	0,95	5,37	$2,0 \cdot 10^{11}$	5,02	273,7	6,6	205,0	0,75	3,42	292	2,390	1,15	560

По данным рентгеноструктурного анализа (синхротронное излучение) ДНА-МО имеют совершенную кристаллическую структуру.

Сопоставив удельную магнитную восприимчивость ( $\chi$ ), удельное сопротивление ( $\rho$ ) и количество несгораемых примесей, приходим к следующим выводам:

ДНА-OS (образец 2 в табл. 3) содержит примеси графита, неалмазного углерода и Zr;

ДНА-АМ (образец 3 в табл. 3) содержит металлосодержащие примеси;

ДНА-МО (образец 4 в табл. 3) содержит в основном металлосодержащие примеси;

Наноалмаз статического синтеза (образец 5 в табл. 3) содержит примеси металла (металл в наноалмаз попал в основном при размоле АСМ);

ДНА<sub>ст</sub> (образец 6 в табл. 3) содержит в основном примеси неалмазного углерода и графита;

ДНА-УР (образец 7 в табл. 3) содержит в основном металлосодержащие примеси.

Удельное электрическое сопротивление ( $\sim 10^{11}$  Ом·м) ДНА, полученных при детонации ВВ в среде разных восстановителей, одинаковое.

Площадь удельной поверхности ( $S_{\text{БЭТ}}$ ) у всех ДНА довольно близка –  $\sim 294 \text{ м}^2/\text{г}$ , у наноалмазов (средний размер частиц –  $\sim 80 \text{ нм}$ ) –  $59 \text{ м}^2/\text{г}$ .

Средний расчетный эквивалентный диаметр частиц ДНА, полученных детонацией ВВ в среде восстановителей –  $\sim 6,3 \text{ нм}$  ( $5,9 - 6,6 \text{ нм}$ ), наноалмазов статического синтеза –  $\sim 30 \text{ нм}$ .

Удельный адсорбционный потенциал всех ДНА и наноалмазов статического синтеза очень близок ( $A'_{\text{ср}} = \sim 0,73 \text{ Дж/г}$ ), как и диаметр пор ( $d_{\text{ср}}, \text{ нм}$ ).

Объем пор у всех ДНА также очень близок –  $V_{\text{ср пор}} = \sim 292 \text{ мл/г}$  (у наноалмазов статического синтеза в 1,67 раза больше –  $488 \text{ мл/г}$ ).

Средний размер агломератов у ДНА, полученных при синтезе в восстановителе, близок и составляет  $2,67 \text{ мкм}$ , ДНА<sub>ст</sub> составляет  $0,8 \text{ мкм}$ , у наноалмазов статического синтеза –  $0,27 \text{ мкм}$ , а у ДНА-OS наибольший –  $4,7 \text{ мкм}$ .

Начальная температура окисления ДНА, полученных в среде восстановителей, составляет  $550-560 \text{ }^\circ\text{C}$ , у ДНА-OS –  $550 \text{ }^\circ\text{C}$ . Немного более стоек наноалмаз статического синтеза – начальная температура его окисления составляет  $\sim 600 \text{ }^\circ\text{C}$ .

## Выводы

1. Традиционные методы анализа алмазов дают много информации о параметрах ДНА, но их количественные характеристики довольно близки и пока не позволяют сделать

однозначный вывод о возможности использования того или иного вида ДНА в конкретных технологиях применения. Для более полной сертификации необходимо разработать дополнительные методы анализа и использовать их в совокупности с существующими.

2. Среди исследованных образцов ДНА наилучшим комплексом свойств обладают ДНА-МО, полученные в среде водного раствора мочевины.

Авторы выражают благодарность за помощь в исследованиях сотрудникам лаборатории 7/10 ИСМ Г. Д. Ильницкой, Г. Г. Цапюк, Г. А. Базалий, Г. Г. Пюре.

### Литература

1. ТУ У 26.8-05417377-177:2007. Порошки алмазные ультрадисперсные. Технические условия. – К.: Укрметртестстандарт, 2007.
2. Физико-химические свойства новых марок алмазных нанопорошков детонационного синтеза. Н. В. Новиков, Г. П. Богатырева, М. А. Маринич и др. // Породоразрушающий и металлообрабатывающий инструмент – техника и технология его изготовления и применения: Сб. науч. тр. – К.: Изд-во ИСМ им. В. Н. Бакуля НАН Украины, 2009. – Вып. 12. – С. 305-311.
3. Physicochemical properties of different grades of detonation-synthesized nanodiamonds. G. P. Bogatyreva, M. A. Marinich, G. A. Bazaliy, A. N. Panova // Proceedings of the 3<sup>rd</sup> Intern. Sympos. "Detonation Nanodiamonds: Technology, Properties and Applications", 1–4 July, 2008. – St.Petersburg, 2008. – P. 137-142.
4. ТУ У 26.8-05417377-178:2007. Порошки алмазные поликристаллические наноструктурные. Технические условия. – К.: Укрметртестстандарт. – 2007.
5. ТУ У 26.8-05417377-179:2007. Суспензии водные алмазные ультрадисперсные. Технические условия. – К.: Укрметртестстандарт. – 2007.
6. Получение элитных марок алмазных порошков субмикро- и нанодиапазона. Г. П. Богатырева, М. А. Маринич, Г. А. Базилий, В. Л. Гвяздовская // Синтез, спекание и свойства сверхтвердых материалов: Сб. науч. тр. / Отв. ред. Н. В. Новиков. – К.: Изд-во ИСМ им. В. Н. Бакуля НАН Украины, 2005. – С. 63-71.

Поступила 22.04.10

УДК 621.921.343

**В. Ю. Долматов**, канд. хим. наук

ФГУП «СКТБ «Технолог», г. Санкт-Петербург, Россия

### О НЕОБХОДИМОСТИ СОЗДАНИЯ МОЩНОГО ПРОИЗВОДСТВА ДЕТОНАЦИОННЫХ НАНОАЛМАЗОВ

*In the work technical and economical motivation of necessity of creation of large-scale manufacturing firm for detonation nanodiamonds (DND) (~10 tons/year) is presented. To reduce production costs the firm must be oriented to only manufacture of DND. As a basis of such manufacture a new method of obtaining of defect-free DND by means of blasting of explosive charge in the reducing medium must be assumed.*

В XXI веке нанотехнологии будут все сильнее воздействовать на экономическую и социальную жизнь человечества, что требует принятия соответствующих мер для расширения исследований и внедрения ранее разработанных в этой области технологий.