

УДК 621.921.34

В. В. Даниленко (г. Киев)

Детонационные наноалмазы: проблемы и перспективы

Проанализирован ряд нерешенных технологических и маркетинговых проблем, тормозящих крупнотоннажное применение детонационных наноалмазов. Сделано предложение в закрытом бассейне утилизировать боеприпасы без их расщепления, а также синтезировать одновременно с детонационными наноалмазами абразивные порошки алмаза взрывом заряда большой массы в тяжелой оболочке под водой.

***Ключевые слова:** детонационные наноалмазы, синтез, технологии, масштабный фактор, утилизация боеприпасов, увеличение размера частиц.*

ВВЕДЕНИЕ

В развитии цивилизации наблюдается цикличность, выражающаяся в смене технологических укладов. Сейчас мы живем в начале нового технологического цикла, в период перехода от микроструктур и микроэлектроники к наноструктурам и наноэлектронике. Ошибочно мнение, что в этот переходный период автоматически все устроит рынок. Не рынок, а научный прогноз должен быть основой принятия решений. К сожалению, сейчас слаба связь между людьми, определяющими приоритеты и принимающими решения, и научным сообществом, дающим обоснованные прогнозы.

Эти общие положения относятся и к частной ситуации с детонационными наноалмазами (ДНА). Эта разновидность наноуглерода отличается набором уникальных свойств, сочетающих твердость и инертность наночастиц алмаза с большой химической активностью аморфной пористой оболочки наночастиц. Простота синтеза дает возможность производства дешевых наноалмазов в большом количестве (десятками и сотнями тонн в год), что является основным условием промышленного применения ДНА. Кроме того, для максимального улучшения свойств материалов достаточно введения в них ДНА не более 0,5—5 %, поэтому цена на материалы с ДНА увеличивается незначительно.

В XXI веке резко возросло количество работ, выполненных в различных научных центрах мира и посвященных изучению свойств и применений ДНА. Показано существенное улучшение эксплуатационных свойств различных материалов за счет малых добавок ДНА [1—9]. Однако до сих пор нет ни крупнотоннажного промышленного производства, ни сформированного мирового рынка сбыта ДНА. Исследования показали, что ДНА — это неоднородное полидисперсное сырье, для применения которого требуется разработка и использование промышленных технологий синтеза, очистки, диспергирования, фракционирования и модифицирования ДНА. Пока эти работы ведутся только в лабораторных условиях, без участия крупных корпораций и правительств. Кроме того, для создания рынка очень важно снижение цены этого сырья.

© В. В. ДАНИЛЕНКО, 2010

Созданные в конце XX века в России опытные производства ДНА ликвидированы или не работают. Несмотря на рекламные заявления, такие малые предприятия в принципе не могут обеспечить надежные поставки промышленности дешевых наноалмазов в большом количестве (тоннами) и требуемого качества.

Кроме финансовых проблем, сложность создания нанотехнологий и наноматериалов с применением ДНА состоит в необходимости совместной работы самых разных специалистов — по физике взрыва, химиков, материаловедов, биологов, фармацевтов, технологов, конструкторов. Для их объединения автором было предложено создать Международный научно-производственный Центр с участием заинтересованных крупных корпораций и правительств США, Евросоюза и стран СНГ [10].

ПРИЧИНЫ, ТОРМОЗЯЩИЕ ПРИМЕНЕНИЕ НАНОАЛМАЗОВ

Ниже проанализирован ряд причин, тормозящих промышленное применение ДНА. Эти причины можно разделить на две группы — технологические и маркетинговые.

Технологические причины

1. Недостаточно исследована связь качества ДНА с условиями их синтеза. Необходимо проведение специальных экспериментов для выяснения, как управлять качеством ДНА, меняя условия синтеза.

Качество получаемой в реакторе (взрывной камере) алмазной шихты (АШ) характеризуется тремя параметрами:

- отношением sp^3/sp^2 углерода (содержанием ДНА в АШ);
- степенью связности частиц в агрегаты или поликристаллы (полидисперсностью);
- количеством несжигаемых примесей (окислов и карбидов металлов и кремния).

На эти параметры качества ДНА влияют два параметра условий синтеза:

— характеристики заряда из взрывчатых материалов (ВМ) — геометрия, состав, масса, пористость, микроструктура, инициатор;

— окружающая заряд среда в реакторе — инертный газ, вода, лед, металл.

Экспериментально установлено, что за счет изменения условий синтеза получаемые параметры качества могут варьироваться в следующих пределах: sp^3/sp^2 — от 15 до 75 %; зольность — 0,5—2 %, степень связности частиц — от агрегатов размером 10—200 нм до поликристаллов и монокристаллов размером 10—100 мкм. Из-за разнородности условий синтеза в объеме детонирующего заряда по степени связности ДНА всегда полидисперсны.

Очевидно, что в производстве ДНА должна быть использована технология синтеза, оптимальная как в количественном, так и в качественном отношении. В количественном отношении технология должна обеспечить максимальный выход ДНА относительно массы взрываемого заряда (выход влияет на цену ДНА). Для этого согласно предлагаемой нами схеме синтеза ДНА необходимо:

- максимально реализовать два позитивных процесса в продуктах детонации (ПД) — образование нанок капель размером более 2 нм в области жидкого наноуглерода ($p > 16,5$ ГПа) и далее их кристаллизацию при $p < 16,5$ ГПа;

— максимально уменьшить негативные процессы — неидеальность детонации, аморфизацию нанокпель углерода, графитизацию и окисление полученных наноалмазов.

При “мокром” синтезе эти требования обеспечиваются применением водной оболочки, причем без ограничений по объему реактора относительно массы заряда. Также не требуется создание в камере инертной атмосферы. Для зарядов из ТГ40 выход составляет 8—12 % при содержании ДНА в АШ 65—75 %.

При “сухом” синтезе требуется обеспечить в камере необходимую теплоемкость и плотность инертного газа. При отношении объема камеры к массе заряда не менее $10 \text{ м}^3/\text{кг}$ и взрыве в атмосфере ПД от предыдущего взрыва выход ДНА составляет 4—6 % при содержании ДНА в АШ 20—40 % для заряда из ТГ60. Количество неалмазной фазы в АШ растет с уменьшением температуры ПД и времени коагуляции кластеров (времени существования высокого давления). При этом увеличивается количество нанокпель с размерами меньше 2 нм, которые не кристаллизуются, а аморфизируются.

Увеличить теплоемкость и плотность газовой среды можно за счет повышения начального давления газа в реакторе. Сильное влияние на синтез ДНА давления азота в реакторе видно из данных табл. 1 (реактор объемом $0,17 \text{ м}^3$, заряд из ТГ50 массой 100 г) [11].

Таблица 1. Влияние на синтез ДНА давления азота в камере

Давление, атм	$S, \text{ м}^2/\text{г}$	$sp^3/sp^2, \%$	$d, \text{ нм}$	$\rho, \text{ г}/\text{см}^3$
1	643	10	4	2,79
2,5	468	30	4,5	2,85
710	450	75	5,0	2,89
	415	75	5,0	3,09

Примечание. S — удельная поверхность; sp^3/sp^2 — соотношение алмазной и неалмазной форм углерода в шихте; d — размер алмазного ядра в наночастицах; ρ — пикнометрическая плотность порошка ДНА.

Зафиксировано сильное влияние на качество ДНА масштабного фактора [12], который заметно сказывается на двух идущих параллельно процессах в ПД [2, 13, 14]: формировании и укрупнении нанокпель за счет коагуляции кластеров, взаимодействии нанокпель с образованием агломератов нанокпель, а после их кристаллизации — агломератов частиц ультрадисперсного алмаза (УДА) с прочными ковалентными связями и с размерами 10—200 нм. Этот второй процесс образования прочных агломератов во многом определяет качество УДА. Кроме увеличения времени коагуляции кластеров за счет массы заряда и массивной оболочки вокруг заряда, на эти процессы влияют также температура, давление и концентрация углерода в ПД. С увеличением всех этих параметров идет последовательный переход от фрактальной структуры с одной-тремя связями у частиц к пористым поликристаллам с четырьмя-восемью связями и в пределе — к ликвидации пористости с образованием поликристаллов с частицами, связанными по всей их поверхности, а также монокристаллов.

Такое прочное связывание частиц УДА с появлением абразивных свойств можно рассматривать как разной степени спекание в плотной газовой среде ПД (впервые обнаружено авторами [2] в 1987 г.). Поскольку в детонационной

волне условия неоднородны (в центре заряда и на его поверхности), то при одном взрыве может возникать вся гамма названных структур.

Например, при взрыве зарядов массой 10 кг в водной оболочке на границе ПД—вода давление 9 ГПа сохраняется ~ 60 мкс. За это время в процессе охлаждения нанокпель с 4000 до 1600 К кристаллизуются частицы кубического алмаза, а при температурах ниже 1600 К образуются и монокристаллы лонсдейлита размером до 10 мкм, и трехфазные сростки алмаз—лонсдейлит—нанографит [2, 15]. Очевидно, ДНА такого качества нельзя использовать для суперфинишной полировки или для смазок. Такое сырье необходимо фракционировать.

2. Для каждого применения АШ или ДНА существует свое, до сих пор не установленное, оптимальное качество, обеспечивающее максимальное увеличение эксплуатационных свойств изделий. Также не установлено, какие условия промышленного синтеза необходимы для получения АШ или ДНА требуемого оптимального качества.

Для многих применений идеальными были бы наноалмазы, состоящие только из одиночных, не связанных частиц. В этом случае упрощается проблема изготовления стойких суспензий для ввода ДНА в материалы, а улучшение свойств материалов максимально. Но поскольку процессы коагуляции и связывания идут параллельно, то детонационный синтез только одиночных частиц невозможен. Ограничение связывания за счет времени синтеза (“сухой” синтез) приводит к снижению и выхода ДНА, и их содержания в АШ. Тем не менее, качество АШ при “сухом” синтезе может быть оптимальным, например, для смазочных материалов.

3. Полидисперсность ДНА требует фракционирования (классификации) по размерам прочных агрегатов, которые являются нанообразивами. В качестве примера приведены требования, предъявляемые промышленностью к качеству ДНА для полирования [16]:

- ДНА должны быть хорошо отфракционированы, например, на фракции 0—20 нм, 20—50 нм и т. д.;

- должны сохраняться в водных суспензиях;

- должна быть хорошая воспроизводимость физико-химических свойств ДНА от партии к партии;

- ДНА не должны содержать химических примесей, что важно для микроэлектроники;

- по цене ДНА должны быть сопоставимы или быть ниже цены промышленных микропошковых алмаза;

- с перечисленными требованиями ДНА должны выпускаться в объеме несколько тонн в год.

4. Промышленные технологии диспергирования агрегатов ДНА до единичных частиц не созданы. В лабораторных условиях удается разрушить прочные агрегаты ДНА размолотом в мельнице с циркониевыми микрошариками [17], но этот метод дорогой, малопроизводительный и требует дополнительной очистки от циркония и графита. Это пример неэффективного применения к нанопорошкам традиционных технологий дробления. Очевидно, для нанопорошков необходима разработка принципиально новых промышленных нанотехнологий диспергирования.

5. Пока не удается получать чисто углеродную АШ, без несжигаемых примесей. Поэтому приходится использовать дорогую кислотную очистку, которая увеличивает стоимость очищенных ДНА и оставляет на поверхности частиц много различных радикалов. Однако эта проблема может быть решена

(в частности, с помощью дистанционного лазерного инициирования заряда в камере [18]) и тогда взамен кислотной можно будет использовать более дешевую газофазную очистку только от неалмазных форм углерода (озонокислородной смесью, воздухом, водородом, хлором), или вообще отказаться от очистки.

6. Получить требуемые для данного применения свойства ДНА можно за счет модифицирования поверхности частиц ДНА. Общая проблематика модифицирования — научиться управлять количеством и составом групп на поверхности частиц с целью создания материалов с требуемыми свойствами. Поэтому прогнозируется широкое применение модифицированных ДНА. В основном, для модифицирования используют дешевые газофазные обработки.

Различные способы модифицирования преследуют следующие цели:

- увеличить соотношение sp^3/sp^2 ;
- унифицировать состав поверхностных групп (что можно рассматривать и как дополнительную очистку поверхности);
- уменьшить размеры агрегатов (за счет их разрушения при частичной графитизации или окислении ДНА);
- получить стойкие суспензии в различных средах;
- закрепить на поверхности группы или молекулы, необходимые для данного применения.

Основные исследованные виды модифицирования и полученные результаты приведены в табл. 2 [18]. Обзор работ по модифицированию ДНА сделан в [19, 20], а в [21] дан обзор перспективных применений модифицированных ДНА в биологии и медицине.

Таблица 2. Способы модифицирования ДНА

Источник	Способ, температура и время обработки	Результаты
[24—26]	Окисление воздухом, 380—600 °С	Увеличение sp^3/sp^2 , кислородных групп, гидрофильности, устойчивости суспензий
[27]	Окисление смесью озона с воздухом, 120—400 °С	То же
[28]	Обработка Cl_2 , 850 °С	Условия для прививки белков, удаление оксидов Al, Cr, Fe, Si, оксид Cu остается
[28, 29]	Обработка смесью Ar/ CCl_4 , 450 °С	Увеличение sp^3/sp^2 , +6,8 % Cl, -7 % O, уменьшение гидрофильности в 20 раз
[28]	Обработка H_2 , 850 °С	Удаление 95 % всех групп, +1 % H
[30, 31, 32]	Обработка H_2 , 800 °С	Монофункционализация поверхности, увеличение адсорбции, уменьшение O с 9 до 1 %, сохранение групп C—NO—H
[23]	Обработка H_2 , 900 °С	Увеличение содержания C с 78 до 89 %, уменьшение содержания O с 19 до 7 %, увеличение стойкости к окислению, увеличение удельной поверхности с 283 до 427 м ² /г, появление связи C—H и изолированных OH групп
[28]	Обработка NH_3 , 600—850 °С	Очистка по реакции $C + NH_3 = HCN + H_2$, исчезновение C—C связи, уменьшение гидрофильности в 4 раза

Таблица 2. (Продолжение)

[33]	Фторирование	+9 % F, ковалентная связь со стеклом через NH ₂
[23]	Окисление воздухом, 400 °С, 1—5 ч	Увеличение содержания С на 4 %, увеличение дельной поверхности с 283 до 415 м ² /г, уменьшение устойчивости к окислению
[34]	Графитизация в N ₂ , 1000 °С, 1 ч, далее окисление воздухом, 450 °С	В суспензии 50 % частиц размером < 50 нм, остались агрегаты 1000—2000 нм (водный синтез УДА)
[35]	Обработка H ₂ , 800 °С, 2 ч Окисление воздухом, 425 °С, 5 ч Обработка Cl ₂ , 400 °С, 1 ч	Удаление С=О, увеличение С—Н, остались О—Н Удаление С—Н, увеличение С—О и электропроводности (в 10 ³ раз) Активное хлорирование поверхности для аминирования
	Обработка NH ₃ , 850 °С, 1 ч	Удаление С=О, создание С—Н и С—N для полимеров
[22]	Обработка октадециламином (ODA)	Образование композита ND—ODA с ковалентными связями, флюоресценция голубым светом, образование стойкой суспензии с агрегатами 100—200 нм
[36]	Графитизация, 1800—1900 К, с образованием OLC	Увеличение теплопроводности для микроэлектроники
[37]	Аминирование и силицирование	Уменьшение размера агрегатов от 170 до 20 нм

По-видимому, наиболее значимы три вида модифицирования ДНА:

- аминирование для создания прочных ковалентных связей ДНА с полимерной матрицей;
- хлорирование для прививки белков, биопрепаратов, лекарств;
- очистка водородом для получения спеканием металлических и керамических композитов.

Кроме того, обработка водородом с частичной графитизацией позволяет получить исходный “нулевой” уровень для любого модифицирования, когда все разнообразие групп устранено.

В [22] показано, что модифицирование позволяет получать стойкие суспензии даже с крупными агрегатами ДНА (100—200 нм).

На изменение свойств ДНА сильно влияет время обработки, что видно из табл. 3, составленной автором по результатам [23].

Таблица 3. Влияние времени обработки на результаты модифицирования

Изменение удельной поверхности, м ² /г							Потеря массы после окисления воздухом (723 К, 15 мин), %					
Расчет (d = 5 нм)	Исходный образец	Обработка H ₂ (900 °С), время обработки, ч			Окисление воздухом (400 °С), время окисления, ч		Исходный образец	Обработка H ₂ (900 °С), время обработки, ч			Окисление воздухом (400 °С), время окисления, ч	
		3	5	7	1	3		3	5	7	1	5
		450	283	414	427	393		415	371	6,91	1,04	0,48

7. При введении ДНА в металлы, кроме проблем диспергирования, возникают проблемы, связанные со смачиваемостью и разностью плотности ДНА и металлов. Например, весьма перспективно упрочнение добавками ДНА алюминиевых сплавов, но пористые агрегаты ДНА плавают на поверхности алюминия, хотя пикнометрическая плотность частиц ДНА больше плотности алюминия.

8. Как следствие перечисленных выше причин не созданы промышленные образцы материалов и изделий с применением АШ и ДНА (кроме гальванических хромовых покрытий). На их разработку и тестирование нужно два-три года и это обстоятельство тоже тормозит создание рынка.

СБЫТ ДНА

Состояние рынка: особенности и перспективы

Профессиональный анализ рынка ДНА сделан в 2009 г. экспертами консалтинговой компании MILESTONE по заказу российской корпорации РОС-НАНО. Приводим полученные основные выводы.

Развитие рынка — начальное, в стадии формирования. Появление на рынке больших игроков (корпораций) может вызвать серию поглощений, увеличение и производства, и промышленных применений ДНА, изменение ценовой политики и конкурентной среды в целом. До 2010 г. ДНА продавали малыми партиями для исследовательских целей и для гальванических покрытий. Наибольшие объемы продаж прогнозируют для АШ (полимеры, резины, смазки). В 2008 г. реальные продажи всех небольших национальных производств не превышали 1 т ДНА. Цены, по которым продавали АШ и ДНА основные производители, указаны в табл. 4.

Таблица 4. Цены различных производителей

Производитель	NaBond, Китай	Nanogroup, Чехия	АЛИТ, Украина	Европа (в среднем)
АШ	550	550	1100	800
ДНА	3000 (> 4000)	1500 (2000)	1600 (2000)	2700 (6000)

Примечание. В скобках указаны цены на малые партии ДНА.

Прогноз продаж на мировом рынке в 2015 году: \$300 млн./год или 100 т АШ в год по цене \$500 за 1 кг и 100 т ДНА в год по цене \$2500 за 1 кг. Это составляет только 1 % мирового рынка.

Ключевой вывод: потенциальная емкость рынка и сырьевая база во много раз превосходят все существующие и прогнозируемые объемы производства и не могут ограничивать рост производства и продаж АШ и ДНА.

О структуре себестоимости АШ и ДНА

Снижение себестоимости АШ и ДНА — основное условие для ускорения создания рынка. Основные слагаемые себестоимости ДНА: стоимость ВМ, изготовление зарядов, проведение взрывных работ на камере, извлечение АШ из камеры, очистка АШ, обработка ДНА (фракционирование, диспергирование, модифицирование).

Цены в США на ВМ в долларах за 1 кг: тротил — 6,60, октоген — 62,5, Comp. В (ТГ36/64) — 7,70, ОКТОЛ 70/30 — 33,0. ВМ, полученные в резуль-

тате утилизации старых боеприпасов, могут быть “даровыми”, если утилизацию оплачивает государство.

Как правило, в опытных производствах ДНА используют заряды весом 0,5—1,5 кг, что не позволяет создать крупнотоннажное (> 20 т/год) промышленное производство.

Сравним себестоимость ДНА при использовании зарядов весом 1 и 20 кг. В табл. 5 для производства в США 100 кг ДНА в составе АШ за две смены (или 24 т ДНА в год) приведены результаты расчетов только трех составляющих себестоимости: стоимости ВМ, стоимости изготовления зарядов и стоимости их взрывания в реакторе. Как видно из табл. 5, использование зарядов весом 20 кг позволяет значительно уменьшить эти составляющие себестоимости.

Таблица 5. Расчет составляющих себестоимости ДНА в составе АШ (без очистки) для производства 100 кг ДНА за две смены по 7 ч

Параметры синтеза	Вес используемого в синтезе заряда			
	1 кг		20 кг	
	Количество	Стоимость, \$	Количество	Стоимость, \$
Реакторы	22 шт. ($V = 10 \text{ м}^3$)	3,3 млн.	1 шт. ($V = 60 \text{ м}^3$)	0,8 млн.
ВМ	2 т (ТГ50/50)	14668	1 т (Сomp. В)	7700
Изготовление зарядов	2000 шт.	30000	50 шт.	1000
Количество рабочих	44	4400	4	400
Взрывание	2000 взрывов	6400	50 взрывов	450
Суммарная стоимость, \$		55468		9550
Себестоимость 1 кг ДНА, \$		555 (408)		96 (19)
Соотношение себестоимостей				5,8 (21)

Примечание. Условия расчета:

— на каждом реакторе в одну смену работают два человека, у каждого зарплата \$2000 в месяц или \$100 за смену;

— для зарядов весом 1 кг: состав — ТГ50/50, “сухой” синтез с выходом ДНА 5 %, содержание ДНА в АШ — 50 %, на одном реакторе 90 взрывов за две смены; для зарядов весом 20 кг: состав — Сomp. В, “мокрый” синтез с выходом ДНА 10 %, содержание ДНА в АШ — 70 %, на одном реакторе 50 взрывов за две смены;

— стоимость изготовления одного заряда прессованием: заряд 1 кг — \$15, заряд 20 кг — \$20;

— стоимость одного инициатора для заряда — \$1;

В скобках указаны значения себестоимости ДНА, полученных из утилизированного ВМ с нулевой стоимостью.

Сравнение данных табл. 4 и 5 показывает, что существует возможность значительно снизить цены, особенно если использовать “даровые” утилизированные ВМ. Кроме того, кислотная очистка АШ для получения ДНА увеличивает цену ДНА примерно в 4 раза (см. табл. 4). Следовательно, создание технологии синтеза, обеспечивающей получение АШ без неуглеродных примесей, и на этой основе замена кислотной очистки более дешевой газофазной очисткой АШ только от неалмазных форм углерода также может снизить

цену ДНА. Кроме того, очевидна возможность снизить цены за счет увеличения продаж АШ и ДНА.

Завершая раздел о технологиях и ценах, уместно напомнить первый закон потребительской электроники: “При массовом производстве имеет значение только стоимость конечного продукта, а затраты на разработку, какими бы они ни были, несущественны”.

Производство ДНА и утилизация боеприпасов

Как известно, для производства любого продукта необходимы надежная сырьевая база, высокопроизводительная переработка сырья в продукт и прибыльный сбыт продукта. Для обеспечения стабильности качества продукта необходимо обеспечить качество сырья, стабильность технологий и эффективный выходной контроль продукта. Рассмотрим эти составляющие применительно к промышленному (> 20 т/год) производству ДНА.

Сырье от утилизации боеприпасов. Большое количество дешевого сырья в виде сплавов ТГ можно получить в результате утилизации старых боеприпасов и накопленных запасов тротила, гексогена, октогена и их сплавов. Их запасы в мире оцениваются в миллионы тонн, но проблема массовой утилизации до сих пор не решена.

Недостаток использования утилизированных боеприпасов в том, что это сырье в разных видах боеприпасов разное, поэтому будет разное и качество получаемых ДНА. Примесь в ТГ алюминия снижает выход ДНА, возникают частицы до 15 нм [38]. С уменьшением исходных размеров кристаллов октогена увеличивается выход ДНА [39]. Литые заряды ТГ с крупными кристаллами тротила дают более крупные частицы ДНА по сравнению с прессованными зарядами. По-видимому, коагуляция sp^3 кластеров, с одной стороны, ускоряется микротурбулентностью в ПД внутри кристаллов тротила, а с другой стороны, может замедляться, если не успевает установиться тепловое равновесие в ПД между тротилом и гексогеном (октогеном) [39].

Проблемы утилизации:

— экологические требования — в странах, где экологией пренебрегают, боеприпасы не утилизируют, а уничтожают взрывом, загрязняя воздух, но во многих развитых странах это недопустимо;

— с другой стороны, большое количество боеприпасов невозможно расснарядить, поскольку их очень старые взрыватели могут сработать; такие боеприпасы можно уничтожить только взрывом;

— масштабная утилизация невозможна с помощью взрывных камер, применяемых сейчас для синтеза ДНА и рассчитанных на взрыв зарядов не более 2 кг.

Технология. Предлагается утилизировать боеприпасы без расснарядения, взрывая их под водой в закрытом бассейне. При этом осколки тормозятся водой и собираются как металлолом, синтезируются наноалмазы, а вредные газы нейтрализуются на выходе из бассейна (по аналогии с автомобильными катализаторами).

Стенки бассейна имеют “пузырьковую” защиту, их обшивают резиной, а глубину взрыва выбирают такой, чтобы осколки летели преимущественно вверх. Дополнительно мелкие осколки тормозятся водным душем, создаваемым в бассейне перед взрывом, а также ПД от накладного заряда. При одновременном взрыве нескольких боеприпасов часть осколков тормозится при их столкновениях.

Для подрывов боеприпасов общей массой 100 кг ориентировочно нужен бассейн диаметром, глубиной и высотой над водой равными 6 м с трехслойными стенками сталь—железобетон—сталь толщиной 0,7 м под водой и 0,4 м — над водой.

Для загрузки боеприпасов на боковой стенке бассейна над водой имеется люк. Перед люком установлен специальный манипулятор с двумя рычагами — консолями. На консоли вне бассейна навешивают сетку. В сетку складывают боеприпасы и накладной заряд с электрическим или лазерным детонатором. Манипулятор переносит сетку в центр бассейна, подвешивает ее на четырех крюках к стенкам бассейна так, что сетка с боеприпасами погружается в воду на нужную глубину (примерно 1—1,5 м). Затем манипулятор удаляют из бассейна, люк закрывают и производят подрыв.

За две смены в таком бассейне можно утилизировать 4 т боеприпасов или 1000 т в год. Для устранения транспортировки боеприпасов бассейн целесообразно строить рядом с крупным арсеналом.

Такой бассейн можно использовать взамен традиционной взрывной камеры и для подрыва зарядов большой (> 20 кг) массы, специально изготавливаемых для промышленного производства АШ и ДНА. Взрыв таких зарядов в бассейне под водой и дополнительно в тяжелой металлической оболочке позволяет максимально использовать масштабный эффект, увеличивающий долю крупных частиц алмаза в ДНА [2, 12, 13, 18, 40—42].

Автором запатентована взрывная камера [43], по конструкции близкая к предлагаемому бассейну.

Выходной контроль. Каждый производитель ДНА выпускает свои технические условия, которым должны соответствовать ДНА, изготавливаемые по технологии только этого производителя. Например, Институтом сверхтвердых материалов им. В. Н. Бакуля НАН Украины разработаны следующие три вида материалов со своей нормативно-технической документацией [44]:

- порошки алмазные ультрадисперсные АСУДО, ТУ У 88.090.050-01;
- суспензии алмазные водные на основе АСУДО, ТУ У 88.090.052-01;
- продукт алмазнографитовый ультрадисперсный УДАГ, ТУ У 88.090.051-01.

По этим ТУ контролируют следующие основные характеристики ДНА: содержание фазы sp^2 , примеси, рН, влажность, удельную магнитную восприимчивость, удельное электросопротивление, удельную поверхность $S_{БЭТ}$ и дзета-потенциал.

На ДНА, производимые в 1990—2000 гг. в РФЯЦ-ВНИИТФ (г. Снежинск Челябинской обл.) под названием АСДУ, были выпущены ТУ 2-037-677—94.

Исходя из того, что для каждого применения нужны ДНА своего оптимального качества, следует два вывода: во-первых, производство должно быть гибким, легко перестраиваемым под заказ АШ и ДНА требуемого качества и, во-вторых, одних ТУ недостаточно, для каждого качества АШ и ДНА требуются свои ТУ.

Детонационный синтез одновременно нано-, микро- и шлифпорошков алмаза

Экспериментально с использованием зарядов менее 1 кг показано, что только повышение температуры синтеза до ~ 4300 К увеличивает размеры частиц ДНА на порядок (до 31 нм) [38]. Взрывом зарядов 5—10 кг в массивной оболочке получено 10 % частиц до 10 мкм и единичные монокристаллы размером 0,6 мм (в условиях столкновения двух плоских детонационных

волн) [2, 12, 18, 42]. Эти результаты указывают на возможность создания с помощью детонационного синтеза производства следующих трех групп алмазных порошков:

- нанопорошков (10—100 нм);
- микропорошков (0,1—600 мкм);
- шлифпорошков (0,6—1 мм).

Преимущество таких порошков — отсутствие примесей металлов (снижающих прочность в промышленных порошках каталитического синтеза).

Предлагаемая технология основывается на трех явлениях:

— влиянии масштабного фактора и температуры, увеличивающих степень связности частиц ДНА вплоть до получения абразивных поликристаллов и монокристаллов;

— неоднородности условий синтеза в объеме взрываемого заряда, позволяющей получать при одном взрыве широкую гамму агрегатов как по их размерам, так и по связности частиц в агрегатах;

— ударно-волновом спекании в детонационной волне гранул ДНА, дополнительно очищенных водородом и спрессованных до оптимальной пористости [41].

Для создания производства алмазных порошков трех названных групп необходимо:

— определить условия синтеза, оптимальные для каждой группы порошков;

— разработать промышленные технологии фракционирования получаемых порошков как на указанные три группы, так и внутри каждой группы, а для нанопорошков — технологию разрушения прочных агрегатов ДНА с исходными размерами 50—200 нм до размеров 5—20 нм.

Рынок сбыта абразивных порошков алмаза существует, их продажи помогут повысить рентабельность производства нанопорошков, снизить цены и ускорить создание рынка АШ и ДНА.

Существующий аналог — поликристаллические микропорошки Муролех с частицами до 60 мкм, производимые ударным сжатием смеси порошков графита и меди в цилиндрических ампулах сохранения. Эти порошки — наилучшие по своей абразивной способности, но дефицитные и дорогие из-за применения кислотной очистки от меди и графита.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Проанализированы причины, тормозящие промышленное применение АШ и ДНА:

— в создании производства ДНА не участвуют крупные инвесторы — корпорации и правительства, следуя правилу: “нет рынка — нет инвестиций”;

— получаемые в результате детонационного синтеза АШ и ДНА являются полидисперсным сырьем, требующим для применений дополнительных работ;

— для каждого применения не найдено оптимальное качество ДНА, максимально повышающее свойства материалов и изделий с добавками ДНА;

— недостаточно исследована зависимость качества от условий синтеза;

— не созданы промышленные технологии газофазной очистки, разрушения прочных агрегатов ДНА, фракционирования и модифицирования, оптимальные для каждого применения;

— высоки цены АШ и ДНА, обусловленные, в основном, малым объемом продаж, высокой стоимостью кислотной очистки и применением зарядов малой массы;

— не создана технология синтеза АШ без несгораемых примесей;

— как следствие вышеперечисленных причин не созданы промышленные образцы материалов и изделий с ДНА.

Цены могут быть снижены за счет использования дешевых (или даже “даровых”) утилизированных ВМ, зарядов большой массы и создания технологии синтеза без несгораемых примесей, позволяющей заменить дорогую кислотную очистку более дешевой газофазной.

Предложена технология экологически чистой и дешевой утилизации боеприпасов с синтезом ДНА без их расщепления взрывом под водой в закрытом бассейне.

Предложено с помощью взрывов в бассейне зарядов большой массы в тяжелой оболочке производить три группы алмазных порошков с размерами частиц 10—100 нм, 0,1—600 мкм и 0,6—1,0 мм, что повысит рентабельность производства ДНА и ускорит создание рынка.

Проаналізовано ряд невирішених технологічних і маркетингових проблем, які гальмують великотонажне застосування детонаційних наноалмазів. Запропоновано в закритому басейні утилізувати боеприпаси без їх знеспорядження, а також синтезувати одночасно з детонаційними наноалмазами абразивні порошки алмаза вибухом заряду великої маси у важкій оболонці під водою.

Ключові слова: детонаційні наноалмази, синтез, технологія, масштабний фактор, утилізація боеприпасів, збільшення розміру частинок.

A number of not solved technological and marketing problems, braking large-capacity application detonation nanodiamonds is analyzed. It is offered to utilize in the closed pool an ammunition without them unchargeing, and also to synthesize simultaneously the DND and abrasive diamond powders by explosion of the big weight charge in a heavy cover under water.

Key words: detonation nanodiamonds, synthesis, technologies, scale factor, ammunition utilization, increasing of particles size.

1. Долматов В. Ю. Ультрадисперсные алмазы детонационного синтеза. Получение, свойства, применение. — СПб.: Из-во СПбГПУ, 2003. — 344 с.
2. Даниленко В. В. Синтез и спекание алмаза взрывом. — М.: Энергоатомиздат, 2003. — 272 с.
3. Долматов В. Ю. Ультрадисперсные алмазы детонационного синтеза // Успехи химии. — 2001. — **70**, № 7. — С. 687—708.
4. Долматов В. Ю. Детонационные наноалмазы: синтез, строение, свойства и применение // Там же. — 2007. — **76**, № 4. — С. 375—397.
5. Труды научного семинара по нанометрическим алмазам, Киев, 8—9 апр. 2002 г. // Сверхтв. материалы. — 2002. — № 6.
6. Сборник трудов Первого междунар. симп. “Детонационные наноалмазы: получение, свойства и применение”, Санкт-Петербург, Россия, 7—9 июля 2003 г. // Физика твердого тела. — 2004. — **46**, вып. 4.
7. *Proceedings of the NATO advanced research workshop on synthesis, properties and applications of ultrananocrystalline diamond*, St. Petersburg, Russia, 7—10 June, 2004. — St. Petersburg, 2004.
8. *Proceedings of the joint int. conf. “Nanocarbon & Nanodiamond 2006”*, St. Petersburg, Russia, 11—15 Sept., 2006. — St. Petersburg, 2006.
9. *Proceedings of the 3rd Int. symp. “Detonation nanodiamonds: technology, properties and applications”*, St. Petersburg, Russia, 1—4 July, 2008. — St. Petersburg, 2008.

10. Danilenko V. V. International nanodiamonds research-and-production centre // Joint Conf. "Nanocarbon & Nanodiamond 2006": Programme and Book of Abstracts, St. Petersburg. Sept. 11—15, 2006. — St. Petersburg, 2006. — С. 79.
11. Kuznetsov V. L., Chuvilin A. L., Moroz E. M. et al. Effect of explosion conditions on the structure of detonation soots: ultradisperse diamond and onion carbon // Carbon. — 1994. — **32**, N 5. — P. 873—882.
12. Выскубенко Б. А., Даниленко В. В., Лин Э. Э. и др. Влияние масштабного фактора на размеры и выход алмазов при детонационном синтезе // Физика горения и взрыва. — 1992. — **28**, № 2. — С. 108—109.
13. Даниленко В. В. Особенности конденсации углерода в детонационной волне и условия оптимального синтеза наноалмазов // Сверхтв. материалы — 2006. — № 5. — С. 9—24.
14. Даниленко В. В. Оценка влияния на термостойкость детонационных алмазов размера частиц и степени их связности // Там же. — 2009. — № 4. — С. 11—20.
15. Даниленко В. В., Мельникова В. А., Минаков В. Н. Исследование ультрадисперсных алмазов // Механика и физика разрушения хрупких материалов: Сб. тр.— Киев: ИПМ АН Украины. 1992. — С. 186—189.
16. Артемов А. С. Наноалмазы для полирования // Физика твердого тела. — 2004. — **46**, вып. 4. — С. 670—678.
17. Krüger A., Kataoka F., Osawa M. et al. Unusually tight aggregation in detonation nanodiamond: identification and disintegration // Carbon. — 2005. — **43**, N 8. — P. 1722—1730.
18. Даниленко В. В. Взрыв: физика, техника, технология. — М.: Энергоатомиздат, 2010. — 784 с.
19. Krueger A. The structure and reactivity of nanoscale diamond // J. Mater. Chemistry. — 2008. — **18**, N 13. — P. 1485—1492.
20. Dolmatov V. Yu. Synthesis and post-synthesis treatment of detonation nanodiamonds // Ultrananocrystalline diamond, synthesis, properties, and applications / Ed. by O. L. Shenderova and D. M. Gruen. — Norwich, New York: W. Andrew Publishing, 2006. — P. 347—377.
21. Holt K. B. Diamond at the nanoscale: applications of diamond nanoparticles from cellular biomarkers to quantum computing // Phil. Trans. R. Soc. A. — 2007. — **365**, N 1861. — P. 2845—2861 (doi: 10.1098/rsta.2007.0005, publ. online, 17 p.).
22. Mochalin V. N., Gogotsi Yu. Wet chemistry synthesis of hydrophobic blue fluorescent nanodiamond // J. Am. Chem. Soc. — 2009. — **131**, N 13. — P. 4594—4595.
23. Кулакова И. И. Химия поверхности наноалмазов // Физика твердого тела. — 2004. — **46**, вып. 4. — С. 621—628.
24. Xu X. Y., Yu Z. M., Zhu Y. W., Wang B. C. Influence of surface modification adopting thermal treatments on dispersion of detonation nanodiamond // J. Solid State Chem. — 2005. — **178**, N 3. — P. 688—693.
25. Shenderova O., Petrov I., Walch J. et al. Modification of detonation nanodiamonds by heat treatment in air // Diamond Relat. Mater. — 2006. — **15**, N 11—12. — P. 1799—1803.
26. Osswald S., Yushin G., Mochalin V. et al. Control of sp^2/sp^3 carbon ratio and surface chemistry of nanodiamond powders by selective oxidation in air // J. Am. Chem. Soc. — 2006. — **128**, N 35. — P. 11635—11642.
27. Petrov I., Shenderova O., Grishko V. et al. Detonation nanodiamonds simultaneously purified and modified by gas treatment // Diam. Rel. Mater. — 2007. — **16**, N 12. — P. 2098—2103.
28. Spitsyn D. V., Davidson J. L., Gradoboev M. N. et al. Inroad to modification of detonation nanodiamond // Ibid. — 2006. — **15**, N 2—3. — P. 296—299.
29. Spitsyn B. V., Gradoboev M. N., Galushko T. B. et al. Purification and functionalization of nanodiamond // Synthesis, properties and applications of ultrananocrystalline diamond (NATO Science Series) / Ed. by D. M. Gruen, O. A. Shenderova, A. Ya. Vul. — Dordrecht, The Netherlands: Springer, 2005.— P. 241—252.
30. Jiang T., Xu K. FTIR study of ultradispersed diamond powder synthesized by explosive detonation // Carbon. — 1995. — **33**, N 12. — P. 1663—1671.
31. Korobkov V. V., Kulakova I. I., Tarasevich B. N., Lisichkin G. V. Dual reaction capacity of hydrogenated nanodiamond // Diamond Relat. Mater. — 2007. — **16**. — P. 2129—2132.
32. Besedina O. A., Eremenko A. N., Kiridenko N. V. et al. Adsorption properties of ultradispersed diamonds // Russ. J. Appl. Chem. — 2006. — **79**, N 12. — P. 1963—1965.
33. Liu Y., Gu Z. N., Margrave J. L., Khobashesku V. N. Functionalization of nanoscale diamond powder: fluoro-, alkyl-, and amino acid — nanodiamond derivatives // Chem. Mater. — 2004. — **16**. — P. 3924—3930.

34. Kong Xu, Qunji Xue. A new method for deggregation of nanodiamond from explosive detonation: graphitization-oxidation method // *Физика твердого тела*. — 2004. — **46**, вып. 4. — С. 633—634.
35. Mochalin V., Osswald S., Portet C. et al. High temperature functionalization and surface modification of nanodiamond powders // *Mat. Res. Soc. Symp. Proc.* — 2007. — **1039**. — P. 11 (03).
36. Shenderova O., Tyler T., Cunningham G. et al. Nanodiamond and onion-like carbon polymer nanocomposites // *Diamond Relat. Mater.* — 2007. — **16**, N 4—7. — P. 1213—1217.
37. Сироткин Н. В., Возняковский А. П., Ериова А. Н. Модель формирования трехмерных полиуретановых пленок под действием наноалмазов // *Физика твердого тела*. — 2004. — **46**, вып. 4. — С. 725—726.
38. Аниличкин В. Ф., Долгушин Д. С., Петров Е. А. Влияние температуры на процесс роста ультрадисперсных алмазов во фронте ДВ // *Физика горения и взрыва*. — 1995. — **31**, № 1. — С. 109—112.
39. Козырев Н. В., Ларионов Б. В., Сакович Г. В. Влияние дисперсности октогена на синтез наноалмазов // Там же. — 2008. — **44**, № 2. — С. 79—84.
40. Grebenkin K. F., Taranik M. V., Zherebtsov A. L. Computer modeling of scale effects at heterogenous HE detonation // *Proc. 13th Int. Symp. on Detonation, Norfolk, Virginia, USA*, 23—28 July, 2006. — Norfolk, Virginia, 2006. — P. 496—505.
41. Даниленко В. В. Ударноволновое спекание наноалмазов // *Физика твердого тела*. — 2004. — **46**, вып. 4. — С. 693—697.
42. Даниленко В. В. Особенности синтеза детонационных наноалмазов // *Физика горения и взрыва*. — 2005. — **41**, № 5. — С. 104—116.
43. Пат. 2 323 772 Россия, МПК С 01 В 31/06. Взрывная камера для синтеза детонационных наноалмазов / В. В. Даниленко, Е. В. Даниленко. — Заявл. 26.07.2006; Оpubл. 10.05.2008, Бюл. № 13.
44. Богатырева Г. П., Маринич М. А., Базалий Г. А. и др. Формирование физико-химических свойств наноалмазных дисперсий в процессе их извлечения и очистки // *Сверхтв. материалы*. — 2002. — № 6. — С. 28—36.

Поступила 28.04.10