

Введение

Из истории открытия синтеза наноалмазов

© В.В. Даниленко

ЗАО „АЛИТ“,
03067 Киев, Украина
E-mail: vvdan@list.ru

Излагается история открытия синтеза наноалмазов, исследования их свойств, применения и организации производства во второй половине XX века. Отмечается, что эта история уникальна, поскольку в СССР в течение 19 лет синтез наноалмазов открывался трижды: впервые в 1963 г. К.В. Волковым, В.В. Даниленко, В.И. Елиным в ВНИИТФ (Снежинск), затем в 1982 г. А.М. Ставером и А.И. Лямкиным в Институте гидродинамики СО АН СССР (Новосибирск) и Г.И. Саввакиным в Институте проблем материаловедения АН УССР (Киев). При этом у всех авторов открытие синтеза наноалмазов происходило одинаково: как неожиданный результат в процессе исследования синтеза алмаза ударным сжатием неалмазных форм углерода в взрывных камерах. Продемонстрирован приоритет работ российских ученых.

Ровно 40 лет назад в июле 1963 г. был открыт детонационный синтез наноалмазов. В их сорокалетней истории прослеживаются три периода.

1) 1963–1982 гг. — открытие синтеза наноалмазов и затем длительная приостановка активных исследований.

2) 1982–1993 гг. — повторное открытие синтеза, интенсивное развитие исследований и производства наноалмазов сразу в нескольких научных центрах СССР. В этот период возможности производства превосходили масштабы применения.

3) 1993–2003 гг. — нерентабельность производства малых объемов наноалмазов, которая привела к закрытию ряда научных центров и остановке производства.

Однако остались энтузиасты, которые продолжают упорно работать, веря, что наноалмазы будут широко применяться в промышленности. Постепенно интерес к наноалмазам возрождается, о чем свидетельствует проведение Международного симпозиума в Санкт-Петербурге.

Рассматривая историю открытия синтеза наноалмазов или ультрадисперсных алмазов (УДА), обязательно нужно учитывать следующее.

1) История открытия УДА — часть общей истории разработки взрывных технологий синтеза сверхтвердых материалов, закономерный результат развития предшествующих работ.

2) Это не только история открытия синтеза УДА, но также история многолетних исследований конденсации углерода в детонационной волне, свойств и применения УДА, организации промышленного производства УДА.

3) Для любой истории открытия важны приоритеты. Всегда первооткрыватели используют опыт своих предшественников, зачастую малоизвестных. Об этом необходимо помнить.

Открытие в конце 50-х годов XX века синтеза алмаза при статических давлениях стимулировало исследования возможности использования энергии взрыва для синтеза алмаза. Первыми обнаружили алмаз в сохраненном образце ударно-сжатого графита в 1961 г. в США [1].

В 1960–1980 гг. в СССР сложился своеобразный „алмазный клуб“ научно-исследовательских институтов, в которых проводились исследования динамических методов сверхтвердых материалов. В него входили следующие организации:

– Всесоюзный научно-исследовательский институт технической физики (ВНИИТФ, Снежинск, Челябинская область),

– Институт химической физики АН СССР (ИХФ, Черноголовка, Московская область),

– Институт гидродинамики СО АН СССР (ИГ, Новосибирск),

– Институт сверхтвердых материалов АН УССР (ИСМ, Киев),

– Институт проблем материаловедения АН УССР (ИПМ, Киев),

– Днепропетровский горный институт (ДГИ, Днепропетровск).

Основная информация по истории разработки динамических методов синтеза алмаза приведена в таблице. История открытия синтеза УДА уникальна. В СССР в течение 19 лет его открывали трижды разные ученые в различных научных институтах.

Первыми в СССР в 1960 г. исследования по синтезу алмаза начали специалисты ВНИИТФ — института, где разрабатывались ядерные боеприпасы. Это заслуга выдающегося ученого, научного руководителя ВНИИТФ академика Е.И. Забабахина, чье имя сейчас носит институт. Благодаря его инициативе и поддержке в 1960–1965 гг. группой ученых-газодинамиков в составе К.В. Волкова, В.В. Даниленко и В.И. Елина были проведены приоритетные работы по синтезу алмаза:

– впервые были получены алмазы ударным сжатием графита и сажи в сферических и цилиндрических ампулах сохранения (1962 г.);

– впервые для повышения на порядок выхода алмаза использовано сжатие смеси графита с металлом-охладителем (1963 г.);

Из истории динамического синтеза алмаза

Авторы	Год	Содержание работы
Ю.Н. Рябинин	1956	Неудачные попытки динамического синтеза
Е.И. Забабахин (ВНИИТФ)	1960	Обоснование возможности синтеза алмаза ударным сжатием графита, начало экспериментальных работ в ВНИИТФ
V.J. Alder, R.H. Christian, М.Н. Павловский (ВНИИЭФ), К.К. Крупников (ВНИИТФ), А.Н. Дремин, С.В. Першин (ИХФ)	1961 1963	Получение ударной адиабаты графита и вывод о его превращении в алмаз
P.J. De Carli, A.C. Jamisson	1961	Синтез алмаза с сохранением ударно-сжатого графита в плоской ампуле
К.В. Волков, В.В. Даниленко, В.И. Елин (ВНИИТФ)	1962	То же в сферических и цилиндрических ампулах (выход алмаза ~ 2%)
	1963	Синтез алмаза сжатием смесей графит + Me, сажа + Me, (выход алмаза ~ 20%)
	1963	Синтез УДА из углерода продуктов взрыва (выход 8–12% от массы заряда из ТГ40)
Г.А. Ададунов (ИХФ)	1965	Синтез алмаза из графита
Фирма „Дюпон“ (США)	1976	Промышленное производство алмазного микропорошка „Murolex“ сжатием в цилиндрических ампулах смеси графита с медью зарядами массой 5 t
Г.И. Саввакин (ИПМ)	1982	Синтез УДА
А.М. Ставер, А.И. Лямкин (ИГ)	1982	То же
О.Н. Бреусов, В.Н. Дробышев, Г.А. Ададунов, А.Н. Дремин (ИХФ)	1983	Опытное производство микропорошков алмаза ДАГ и ДАС взрывом в камере прессованных зарядов массой 100 g из смеси графита или сажи с гексогеном
Г.В. Сакович с сотрудниками (НПО „Алтай“)	1984	Опытно-промышленное производство УДА
	1985	Применение композиционных износостойких покрытий „хром + УДА“ для инструмента и оснастки, производство антифрикционной присадки с УДА для моторных масел
Сотрудники ВНИИТФ и ФГУП Комбинат „Электрохимприбор“ (г. Лесной)	1990	Опытное производство УДА
В.В. Даниленко, В.И. Падалко (ЗАО „АЛИТ“ г. Житомир)	1992	Опытное производство УДА (заряды из ТГ40 массой 10 kg, водяное охлаждение ПД в камере 100 m ³)
В.В. Даниленко, И.А. Петруша (ИСМ)	1994	Начало исследований по спеканию УДА в статических условиях
В.В. Даниленко (ЗАО „АЛИТ“)	1994	Безампульное спекание плотных гранул УДА взрывом, получение монокристалла алмаза
В.В. Даниленко, П.П. Толочко, Б.А. Выскубенко, Э.Э. Лин (ЗАО „АЛИТ“, ВНИИЭФ)	1986–1992	Исследование синтеза УДА взрывом зарядов большой массы (10–140 kg)

– впервые с помощью взрыва получена сверхтвердая вюрцитная модификация нитрида бора (1963 г.);

– впервые открыт и исследован детонационный синтез алмазов из углерода молекул взрывчатых веществ (ВВ) (1963 г.) [2–4].

С целью упрощения синтеза алмаза автором была предложена и реализована в 1962 г. замена ампульного синтеза на безампульный с проведением взрывов в взрывной камере. При этом графит помещался непосредственно в цилиндрический заряд из сплава тротил/гексоген ТГ40, а для подавления графитизации и снижения скорости разгрузки образующегося алмаза заряд окружался водяной оболочкой.

Первый же опыт в такой постановке дал резкое увеличение выхода алмаза. Затем в июле 1963 г. был выполнен контрольный опыт с зарядом без графита, который подтвердил предположение о синтезе алмаза из углерода продуктов детонации (ПД).

Проведенное тогда же сопоставление фазовой диаграммы углерода и параметров в точке Жуге для детонации плотных зарядов мощных ВВ (значений давления и температуры, получаемых в ПД в результате детонационного разложения молекул ВВ) показало, что свободный углерод ПД должен конденсироваться в форме алмаза (см. рисунок). Очевидно также, что для получения свободного углерода в ПД необходимо

использовать ВВ с отрицательным кислородным балансом. Такие взрывчатые составы одновременно являются источником энергии и углерода. По сравнению с синтезом алмаза из графита преимущество конденсации атомарного углерода ПД в алмаз состоит в том, что не требуется расходовать энергию и время на разрушение или перестройку исходной кристаллической решетки графита. Таким образом, основная проблема заключается не в образовании УДА, а в его сохранении — создании условий, предотвращающих его окисление, и графитизацию полученного УДА.

Несмотря на убедительность теоретических предположений, только эксперимент, проведенный в 1963 г., впервые показал, что образование алмаза в детонационной волне действительно происходит и полученное вещество удается сохранить.

В 1963–1965 гг. было проведено около ста опытов по исследованию влияния на синтез УДА условий взрыва, состава и конфигурации зарядов, а также свойств получаемого УДА [2–4]. Показано решающее значение для синтеза УДА охлаждения ПД за счет превращения потенциальной энергии ПД в кинетическую энергию оболочки, окружающую заряд. Обнаружено, что лучшей формой заряда из ТГ40 является удлиненный цилиндр, взрыв которого в водяной оболочке дает выход УДА, равный 8–12% от массы заряда при содержании УДА в шихте до 75%.

В то время работы по методам синтеза алмаза в СССР относились к совершенно секретным, поэтому полученные результаты первоначально были изложены только в закрытых отчетах ВНИИТФ. В 1987 г. часть этих отчетов была разослана в НИИ „алмазного клуба“.

Аналогичным образом в процессе исследований безимпульсного синтеза алмаза в результате ударного сжатия углеграфитовых и углеводородных материалов (но без водяной оболочки) в 1982 г. синтез УДА был переоткрыт А.М. Ставером и А.И. Лямкиным под руководством академика В.М. Титова в ИГ СО АН СССР (Новосибирск) [5,6] и Г.И. Саввакиным под руководством академика В.И. Трефилова в ИПМ АН УССР (Киев) [7].

В этих опытах необходимое для сохранения УДА охлаждение ПД достигалось за счет ударного сжатия инертного газа в взрывной камере. При этом выход УДА составлял 4–6% при содержании УДА в шихте 40–60%.

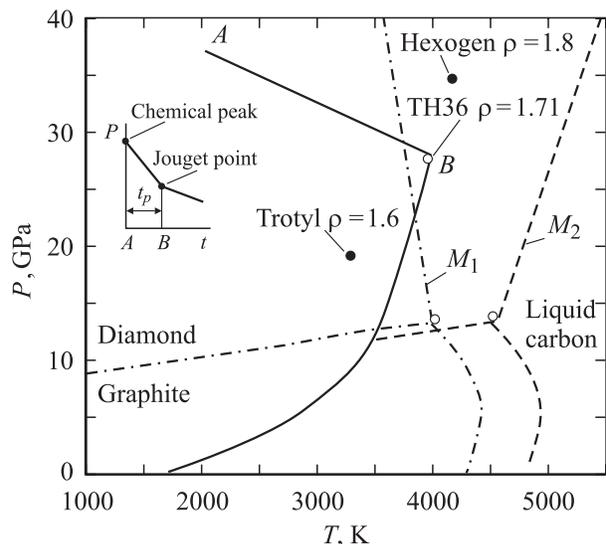
В США первое сообщение о синтезе УДА появилось только в 1988 г. [8].

Развитие этого интересного направления науки и технологии надолго задержали следующие обстоятельства:

1) режим секретности, существовавший в СССР и распространявшийся на любые работы по синтезу алмаза;

2) признание Правительством СССР нецелесообразности параллельной разработки взрывных методов в условиях интенсивного развития исследования и производства алмазов каталитического синтеза;

3) синтез УДА был открыт в ВНИИТФ, профиль основных работ которого был далек от алмазной тематики;



Фазовая диаграмма углерода и параметры детонации. На вставке показан профиль давления в детонационной волне: A — ударное сжатие ВВ (химический пик), AB — реакция разложения молекул ВВ с образованием ПД и конденсацией свободного углерода (при отрицательном кислородном балансе ВВ) в форме УДА при давлениях более 20 ГПа, B — окончание реакции (точка Жуге), t_p — время реакции. На диаграмме отмечено положение точек A и B для сплава тротил/гексоген ТГ36 (ТН36). M_1 и M_2 — возможные положения линии плавления углерода. Указана плотность ρ (8 t/cm^3).

4) общая неподготовленность промышленности к развитию наноматериалов и нанотехнологий в 60-х годах XX века.

В 1984 г. впервые было организовано опытное производство УДА в НПО „Алтай“ под руководством академика Г.В. Саковича и затем предложен и исследован ряд новых, нетрадиционных для алмаза областей применения УДА [4,9]. Показано, что малые добавки УДА в различные материалы заметно улучшают свойства материалов и покрытий. Всегда УДА играет роль мощного структурообразователя.

В 1986 г. НПО „Алтай“ впервые провело межотраслевую научную конференцию по УДА, которая показала полное совпадение данных по УДА, полученных в ВНИИТФ в 1963–1964 гг. и в ИГ 1982–1986 гг.

В СКТБ „Технолог“ (Санкт-Петербург) в конце 1980-х годов разработана технология очистки УДА только азотной кислотой под давлением и создана установка непрерывного действия. В результате графитизации УДА в 1993 г. в ИГ получен необычный луковичеподобный графит с замкнутыми углеродными связями [10].

Детальные исследования свойств и возможности применения УДА проводились в ИСМ и ИПМ (Киев), НПО „Синта“ (Минск), ЗАО „Алмазный центр“ (Санкт-Петербург), ВНИИТФ (Снежинск). Для обеспечения заданного уровня контролируемых параметров различных порошков и суспензий УДА на них разработана нормативно-техническая документация — ТУ России (ВНИИТФ, 1994 г.) и ТУ Украины (ИСМ, 2001 г.).

В 1988–1998 гг. большой объем работ по изучению закономерностей конденсации углерода при детонации в форме УДА проведен в ИГ А.И. Лямкиным, А.М. Ставером, В.Ф. Анисичкиным, И.Ю. Мальковым, Е.А. Петровым, А.П. Ершовым, В.М. Титовым [5,6].

Показано влияние образования УДА на параметры детонации [11–13].

В 1986–1988 гг. в ВНИИТФ автором впервые исследован синтез УДА взрывом зарядов большой массы (до 20 kg) из различных ВВ в взрывных камерах большого объема с целью создания на этой основе крупнотоннажного производства дешевого и качественного УДА, без чего невозможно применение УДА в промышленных масштабах. Показано, что с увеличением массы взрывааемых зарядов из ТГ40 выход УДА сохраняется неизменным, но частицы УДА укрупняются (удельная поверхность частиц УДА уменьшается вдвое) и появляется примесь крупнокристаллического лонсдейлита [4]. В 1991 г. был проведен уникальный опыт по синтезу УДА взрывом заряда из ТГ40 массой 140 kg в водяной оболочке в камере объемом 300 м³ [14].

В 1992 г. автор разработал технологию производства УДА и реализовал ее в промышленной установке фирмы „АЛИТ“ (Житомир). Основой установки является спроектированная автором взрывная камера объемом 100 м³ с водяным охлаждением УДА [15].

В 1994 г. в этой камере проведены успешные опыты по взрывному спеканию плотных гранул УДА с получением монокристаллов алмаза [4].

Все созданные в СССР мощности по производству УДА до сих пор намного превышают потребность в УДА. Из-за отсутствия крупномасштабного применения УДА в промышленности закрыты лаборатория и производство в ВНИИТФ и Красноярском техническом университете, приостановлено производство в НПО „Алтай“ и на комбинате „Электрохимприбор“.

В начале XXI века в связи с интенсивным развитием нанотехнологий в мире возрос интерес к УДА, сочетающим высокие значения дисперсности, химической стойкости и адсорбционной активности.

Подробная информация о синтезе, свойствах и применении УДА содержится в работах [4,9,16,17].

Список литературы

- [1] P.J. De Carli, A.C. Jamisson. *Science* **113**, 3467 (1961).
- [2] К.В. Волков, В.В. Даниленко, В.И. Елин и др. Взрыв, удар, защита. Информ. бюл. ИГ СО АН СССР. В. 17. Новосибирск (1987).
- [3] К.В. Волков, В.В. Даниленко, В.И. Елин. *Физика горения и взрыва* **3**, 123 (1990).
- [4] В.В. Даниленко. Синтез и спекание алмаза взрывом. Энергоатомиздат, М. (2003).
- [5] А.М. Ставер, А.И. Лямкин. В кн.: Ультрадисперсные материалы. Получение и свойства. Межвуз. сб. тр. Красноярск (1990). С. 3.
- [6] В.М. Титов, В.Ф. Анисичкин, И.Ю. Мальков. *Физика горения и взрыва* **3**, 117 (1989).
- [7] В.Ф. Петрунин, В.А. Погонин, Г.И. Саввакин, В.И. Трефилов. *Порошковая металлургия* **2**, 20 (1984).
- [8] N.Roy Greiner, P.S. Philips, J.D. Johnson. *Nature* **333**, 6172 (1988).
- [9] Г.В. Сакович, В.Ф. Комаров, Е.А. Петров и др. В кн.: V Всесоюз. совещ. по детонации. Сб. докл. Т. 2. Красноярск (1991). С. 272.
- [10] И.Ю. Мальков, В.М. Титов, В.Д. Кузнецов, А.Л. Чувиллин. *Физика горения и взрыва* **1**, 130 (1994); *Chem. Phys. Lett.* **222**, 343 (1994).
- [11] Л.Н. Акимова, С.А. Губин, В.Д. Одинцов, В.И. Пепекин. В кн.: V Всесоюз. совещ. по детонации. Сб. докл. Т. 1. Красноярск (1991). С. 14.
- [12] S.L. Mader. *Numerical Modeling of Explosives and Propellants*. 2nd Edit. CRC Press (1998).
- [13] С.В. Першин, Д.Н. Цаплин. В кн.: V Всесоюз. совещ. по детонации. Сб. докл. Т. 2. Красноярск (1991). С. 237.
- [14] Б.А. Выскубенко, В.В. Даниленко, Э.Э. Лин и др. *Физика горения и взрыва* **2**, 108 (1992).
- [15] В.В. Даниленко, В.И. Трефилов, В.Н. Даниленко. Патент СССР SU 181329 АЗ. Приор. от 12.05.91.
- [16] В.Ю. Долматов. *Успехи химии* **70**, 7, 607 (2001).
- [17] Тр. науч. сем. по нанометрическим алмазам. Киев, (2002). *Сверхтвердые материалы* **6** (2002).