

## Технология получения и очистки детонационных наноалмазов

## Детонационные алмазы в Украине

© Н.В. Новиков, Г.П. Богатырева, М.Н. Волошин

Институт сверхтвердых материалов Национальной академии наук Украины,  
04074 Киев, Украина

E-mail: bogatyreva@ism.kiev.ua

Приведены сведения из истории развития динамического синтеза алмаза в Украине. Описаны основные характеристики порошков наноалмаза статического синтеза марок АСМ5 0.1/0 и АСМ1 0.1/0. Представлены результаты исследований характеристик и поверхностных свойств порошков наноалмаза детонационного синтеза украинского производства. Показана возможность управления химической активностью поверхности частиц. Приведены результаты использования нанопорошков детонационного синтеза в различных технологиях.

## 1. Нанопорошки алмаза статического синтеза

Опыт изготовления, исследований и использования алмазных порошков статического синтеза в наноразмерном диапазоне (размер частиц менее 100 нм) в Институте сверхтвердых материалов НАН Украины исчисляется тремя десятками лет.

Нанопорошки алмаза, изготавливаемые из алмаза статического синтеза, входят в класс субмикropорошков (размер частиц менее 1  $\mu\text{m}$ ) с узким диапазоном зернистостей и выпускаются в Украине по государственному стандарту ДСТУ 3992-95 в виде нанопорошков двух марок: АСМ5 0.1/0 и АСМ1 0.1/0. Данный стандарт допускает наличие в составе порошка АСМ5 0.1/0 до 5% частиц с размером 0.3–0.1  $\mu\text{m}$ , остальные — 0.1  $\mu\text{m}$  и мельче. Порошок АСМ1 0.1/0 может содержать крупной фракции (0.3–0.1  $\mu\text{m}$ ) не более 1%, основная фракция (0.1  $\mu\text{m}$  и мельче) составляет 99%. Зерновой состав порошков контролируется с помощью трансмиссионного электронного микроскопа. Традиционно субмикropорошки в состоянии поставки ограничиваются по количеству влаги (менее 1%) и массовой доле примесей (менее 2%). Это алмаз кубической сингонии, химическая очистка которого полностью удаляет графит. Удельная поверхность наноразмерных порошков по адсорбции азота составляет  $\sim 40\text{--}45 \text{ m}^2/\text{g}$ ; 60% поверхности частиц образуют гидрофильные центры, остальную часть — гидрофобные [1].

На рис. 1 представлены электронно-микроскопические снимки порошка АСМ5 0.1/0, содержащего около 20% фракции 100 нм; остальные частицы мельче. Субмикropорошки, как и основная масса существующих марок микropорошков, получают путем дробления более крупных частиц алмаза. Это обстоятельство сказывается на форме их частиц. В данном порошке преобладают тонкие (толщина  $\leq 50 \text{ nm}$ ) пластинчатые частицы полиэдрической огранки с гладкими или рельефными поверхностями. Наблюдаются агрегаты частиц-пластинок (2–3 частицы), контактирующих по боковым поверх-

ностям, и агрегаты частиц-пластинок, наложенных друг на друга. Встречаются хлопьевидные образования типа сильно деформируемых пленок размером 10–30 нм.

Технология получения субмикropорошков весьма трудоемка, требует определенных гигиенических условий. Такие порошки, в особенности наиболее мелкие, при высушивании агрегируют в прочные образования и нуждаются в дополнительной подготовке сухого продукта при изготовлении паст. Поэтому их лучше сохранять в виде суспензий.

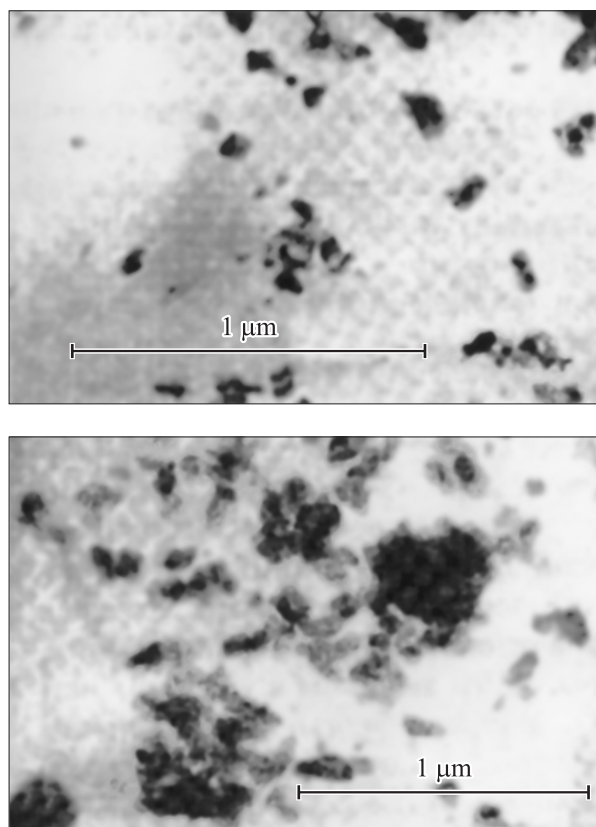


Рис. 1. Порошок статического синтеза марки АСМ5 0.1/0.

Наиболее эффективны порошки зернистости 0.1/0 при использовании в виде паст с концентрацией алмаза 2, 5 и 10 mass.% в операциях сверхтонкой доводки и полирования изделий из полупроводниковых материалов. Это основная область их применения.

## 2. Развитие метода динамического синтеза алмаза

Синтез алмаза с использованием энергии взрыва начал проводиться с 1961 г., когда появились первые публикации, посвященные реализации идеи прямого фазового перехода графит → алмаз фирмой „Du Pont“ (США). Учеными разных стран в последующие годы были разработаны и исследованы различные способы и схемы динамического воздействия как на чистый углеродный материал, так и на углеродсодержащие смеси. Украинскими учеными также были разработаны оригинальные способы и оснастка для осуществления такого синтеза. В Институте сверхтвердых материалов НАН Украины, Институте проблем материаловедения НАН Украины (ИПМ), Днепропетровском горном институте с привлечением других организаций проводились экспериментальные и теоретические исследования динамического синтеза алмаза в композициях металл–графит (сажа) по плоской и цилиндрической схемам нагружения. В качестве реакционных материалов использовались как литые материалы (чугуны), так и прессованные смеси Fe–C, Ni–C, Cu–C. Экспериментальные исследования нашего института при использовании цилиндрической схемы нагружения реакционных смесей с применением крупномасштабных ампул проводились совместно с группой сотрудников Института гидродинамики им. М.А. Лаврентьева СО АН СССР под руководством А.А. Дерibasа и С.М. Ставера.

Первые алмазы при плоском ударно-волновом нагружении чугуна были синтезированы в нашем институте группой ученых под руководством В.Д. Андреева в 1975 г. [2]. В результате прямого фазового перехода графит → алмаз удалось получить чешуйчатые образования, отражающие форму исходного графита, из которых изготавливался порошок с размером частиц от 100 мкм. На рис. 2 представлены частицы такого алмаза, кристаллическая структура которого отличалась наличием кубической и гексагональной (лонсдейлита) модификации углерода. Количество лонсдейлита в мелких фракциях алмаза достигало 50%. Электронно-микроскопические исследования в совокупности с микрофракционным анализом порошков позволили установить существование отдельных частиц лонсдейлита [3]. Эти алмазы вызвали значительный интерес не только из-за своей оригинальной структуры, но и ввиду своеобразной морфологии. Частицы алмаза динамического синтеза отличались значительной развитостью поверхности, что открывало новые возможности использования таких порошков [4]. Несмотря на преимущественно уплощенную

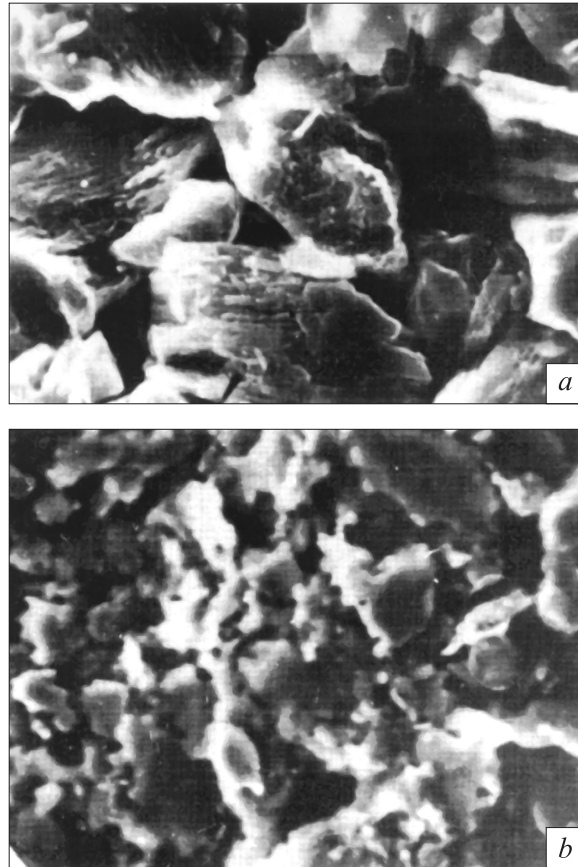


Рис. 2. Порошки алмаза, полученные ударно-волновым нагружением чугуна. *a* — АВ 7/5, *b* — АВ 2/1.

форму частиц, порошок поддавался классификации, что позволило провести сравнительные испытания с порошками статического синтеза и обозначить области их использования. Новые порошки особенно хорошо себя проявили как составная часть инструмента для воршения синтетических волокон — текстурирующих дисков, а также в поликристаллах типа APC3. Но должного развития этот метод синтеза не получил из-за громоздкой и дорогостоящей операции химического растворения металлической составляющей реакционных смесей и высокой стоимости металлической оснастки разового назначения — устройств сохранения, а также вследствие роста цен на взрывчатые вещества (ВВ).

Параллельно с исследованиями ударно-волнового метода синтеза в порошковых системах металл–углерод в ИПМ Г.И. Саввакин проводил исследования синтеза алмаза при детонации ВВ с отрицательным кислородным балансом, а также с добавлением в него углеродных материалов в виде графита и сажи. Результаты успешных экспериментов публикуются начиная с 1978 г. [5,6].

В условиях высокотемпературного сжатия за время  $5 \cdot 10^{-6}$  с зафиксированы превращения некристаллического углерода (ламповой и детонационной сажи) и получены алмазы со средним размером 10–20 nm.

Общепризнанными приоритетными в бывшем СССР считаются работы по синтезу алмаза при детонации ВВ с отрицательным кислородным балансом, выполненные в Челябинске в начале 60-х годов К.В. Волковым, В.В. Даниленко, В.И. Елиным [7]. Позже свои исследования В.В. Даниленко перенес на Украину, где продолжил работу в ИПМ, а в 1991 г. в Житомере создал фирму „АЛИТ“. Фирма „АЛИТ“ обладает взрывной камерой объемом  $100\text{ м}^3$  и является крупнейшим реальным производителем наноалмазов. Наш институт разрабатывает технологии химической очистки и изготовления порошков данных алмазов.

### 3. Нанопорошки алмаза детонационного синтеза, исследование их характеристик и свойств

В настоящее время алмазные нанопорошки детонационного синтеза двух марок АСУДО и АСУДЧ, отличающиеся степенью очистки, выпускаются по ТУ 28.5-05417377-094-2003, а алмазно-графитовый продукт, содержащий 35–60 mass.% алмазной фазы, — по ТУ У 88.090.053-01.

Алмаз, получаемый детонационным синтезом по технологии фирмы „АЛИТ“, является монофазным материалом с кристаллической решеткой, относящейся к кубической сингонии с параметром  $a = 0.357\text{ нм}$ . Согласно рентгеноструктурному анализу, размер областей когерентного рассеяния (субзерен) равен  $4\text{ нм}$ . В рамановском спектре алмаза отмечается широкий асимметричный пик небольшой интенсивности в диапазоне  $1325.4\text{--}1325.8\text{ см}^{-1}$  при полуширине выявленного максимума, составляющей  $\sim 30\text{ см}^{-1}$ . При сопоставлении данного спектра с эталонным установлен сдвиг линии по направлению низких волновых чисел примерно на  $6\text{ см}^{-1}$ , что можно объяснить наличием растягивающих напряжений [8].

Порошок в состоянии поставки представляет собой агломераты размером  $0.5\text{--}50\text{ мкм}$ , состоящие, согласно электронно-микроскопическим исследованиям, из сферических частиц с преимущественным размером  $15\text{--}20\text{ нм}$  (рис. 3).

Величина удельной поверхности порошков, получаемая методом низкотемпературной адсорбции, составляет  $\sim 200\text{ м}^2/\text{г}$ , а пикнометрическая плотность —  $3.3\text{ г}/\text{см}^3$ . Если воспользоваться эвристическим соотношением между удельной поверхностью  $S_{\text{спец}}$ , плотностью  $\rho$  и средним размером частиц  $d$ :  $d = 6/\rho S_{\text{спец}}$ , то средний размер частиц алмаза составит  $\sim 8\text{ нм}$ . Таким образом, сопоставление различных методов исследования показывает, что отдельные частицы детонационного алмаза представляют собой поликристаллические образования.

Методами рентгеноструктурного анализа и дифрактометрии координационных сфер было показано [9],

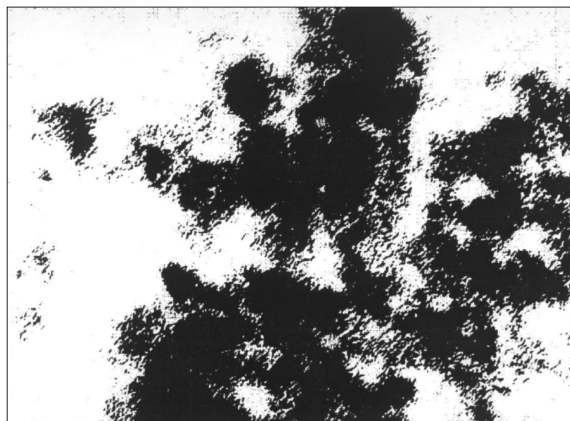


Рис. 3. Порошок наноалмаза детонационного синтеза ( $\times 400\,000$ ).

что области когерентного рассеяния наноалмаза имеют средний размер  $4.2 \pm 2\text{ нм}$  и содержат незначительное количество рассеянных по объему атомов углерода, не входящих в решетку алмаза. Этими исследованиями подтверждена поликристаллическая структура и установлено, что межзеренные границы представляют собой структуру, в которой распределение межатомных расстояний близко к гауссовому, что свидетельствует об их аморфном состоянии.

Исследование электронно-парамагнитного резонанса образцов алмаза различного происхождения [10] позволило сделать заключение, что наблюдаемые с помощью этого метода эффекты связаны с возрастанием роли поверхности в формировании свойств частиц алмазов по мере уменьшения их величины.

Многолетний опыт работы исследователей нашего института с алмазами позволил установить, что наиболее существенное отличие наноалмаза детонационного синтеза заключается именно в его поверхностных свойствах.

В настоящее время известно, что частицы наноалмаза обладают надмолекулярной структурой переменной активности, которая зависит от природы и количества адсорбированных функциональных групп.

ИК-спектроскопия наноалмаза показывает, что на поверхности частиц порошков в состоянии поставки наблюдается повышенное (по сравнению с микропорошками статического синтеза) количество влаги как в виде связанных групп  $-\text{OH}$ , так и в виде свободных молекул воды, а также присутствие карбонильных и карбоксильных групп. Содержание групп  $-\text{CH}_2$  и  $-\text{CH}_3$  в порошках незначительное [11]. По данным Оже-спектроскопии исходные порошки содержат азот — 0.5%, кислород — 5.4% ( $\text{УДА}_1$ ) и 6.0% ( $\text{УДА}_2$ ), остальное — углерод. Что касается несгораемого остатка, количество которого не превышает 2%, то основными примесями являются сульфаты  $\text{Ca}$  и  $\text{Al}$ , хроматы, сложные соединения с присутствием кремния. Необходимо отметить, что состав поверхности частиц несколько изменяется даже

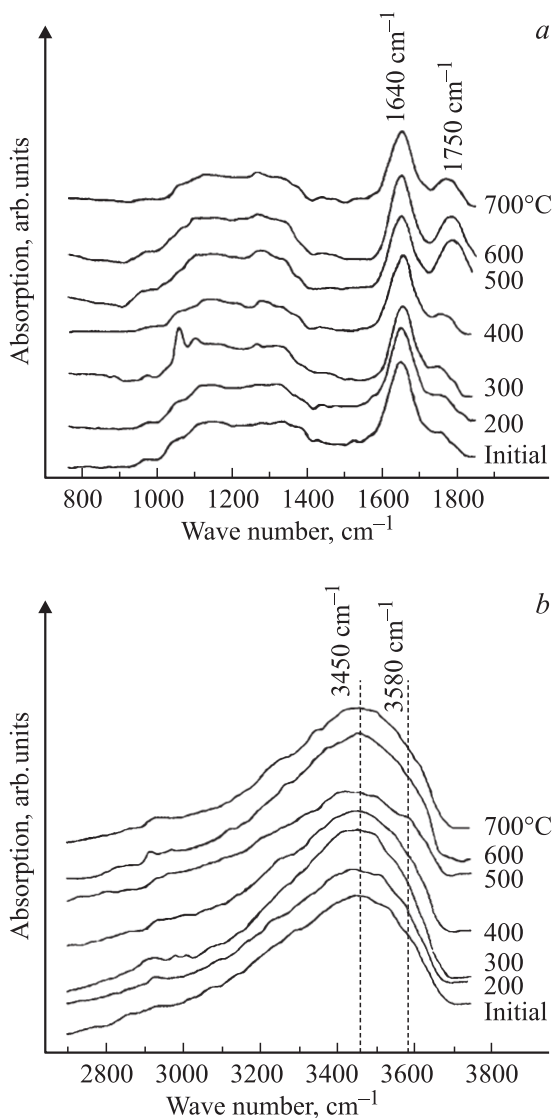


Рис. 4. Спектры ИК-поглощения образцов наноалмаза, прошедших термообработку.

при его хранении в обычных условиях, а применение термического или физико-химического воздействия может существенно влиять на состав поверхности. Например [11], термообработка образцов порошка в атмосфере аргона приводит к существенным потерям ОН-группы (рис. 4, *a*), что подтверждается изменением в области ИК-поглощения  $1640\text{ cm}^{-1}$ , а также разрушением водородных связей. Последнее иллюстрирует деформация спектральной кривой в области  $3580\text{ cm}^{-1}$  (рис. 4, *b*).

Электрофоретический заряд поверхности частиц ( $\xi$ -потенциал) характеризуется отрицательным знаком и на порядок превосходит значения этого показателя для порошков статического синтеза, что вызвано, очевидно, увеличением содержания ионогенных кислородсодержащих групп.

Нанопорошки алмаза обладают значительной гидрофильностью, которую мы оцениваем по величине сво-

бодной энергии  $\Delta G_s$  насыщения парами воды единицы массы порошка

$$\Delta G_s = RTn \lg P/P_s \text{ [mJ/mol} \cdot \text{g]},$$

где  $R$  — газовая постоянная,  $T$  — температура,  $n$  — число молей воды,  $P$  и  $P_s$  — соответственно парциальное давление и давление насыщения паров воды. По нашим оценкам степень гидрофильности нанопорошков составляет порядка  $-3000\text{ mJ/mol} \cdot \text{g}$ , что по абсолютной величине в 2 раза выше значений для алмазов статического синтеза.

Среди известных в настоящее время типов алмаза порошки детонационного синтеза благодаря малости размера частиц и особенностям получения выделяются предельно высоким значением числа нескомпенсированных связей на поверхности и ее адсорбционной активностью. Исследования с использованием метода низкотемпературной адсорбции азота БЭТ (Брунауэра, Эммета и Теллера) при температуре  $200^\circ\text{C}$  и давлении  $1 \cdot 10^{-4}$  Торг позволили по изотермам адсорбции изучить адсорбционный потенциал порошков наноалмаза, который учитывает одновременно активность поверхностных центров и их количество.

Наши исследования наглядно показали возможность управления химической активностью поверхности частиц алмаза, обуславливающей ионообменные процессы адсорбции-десорбции, с сохранением природной для

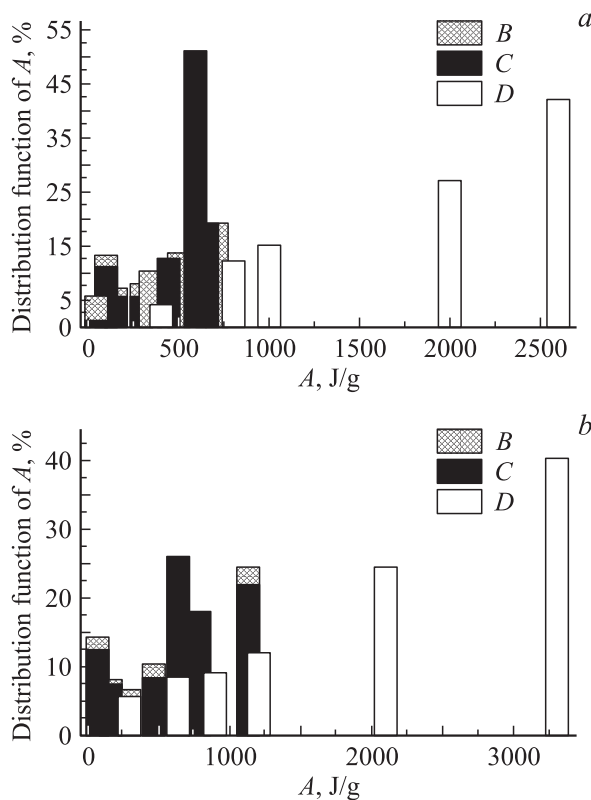


Рис. 5. Функции распределения адсорбционного потенциала исходных ( $B$ ) и термически обработанных при  $200^\circ\text{C}$  ( $C$ ) и  $700^\circ\text{C}$  ( $D$ ) порошков УДА<sub>1</sub> (*a*) и УДА<sub>2</sub> (*b*).

## Управление химической активностью поверхности частиц алмаза

Вид воздействия на порошок	Обозначение порошка	Величина адсорбционного потенциала по адсорбции азота $A$ , J/g
Способ химической очистки Сплавление со смесью NaOH и KOH Обработка раствором NaOH и KOH	УДА <sub>1</sub>	419
	УДА <sub>2</sub>	595
Термообработка в среде аргона при 200°С  при 700°С	УДА <sub>1</sub>	498
	УДА <sub>2</sub>	634
	УДА <sub>1</sub>	1892
	УДА <sub>2</sub>	2143
Модифицирование борным ангидридом	Исходный	506
	УДА-20В	902

алмаза химической инертности основного материала. Установлено, что адсорбционный потенциал наночастиц зависит от технологии химической очистки, его значительно можно улучшить путем термообработки или модифицирования (см. таблицу и рис. 5). На рис. 5 представлены функции распределения адсорбционного потенциала двух порошков, отличающихся исходными поверхностными характеристиками, после термообработки в среде аргона при 200 и 700°С. Термическое воздействие существенно влияет на активность поверхности частиц. После обработки при 700°С она увеличивается в 3.5–4 раза.

Проведенные исследования показали не только уникальность данного объекта, но и его нетехнологичность, т.е. сложность выпуска порошков со строго заданными поверхностными свойствами и их сохранения.

#### 4. Результаты использования нанопорошков алмаза детонационного синтеза

Уникальные поверхностные свойства определяют соответствующие области применения нанопорошков: в электрохимических и химических покрытиях; для изготовления паст и суспензий; в виде добавок в полимерные, керамические и резинотехнические изделия, а также клеи; для использования в качестве адсорбентов и катализаторов; для изготовления фильтров и мембран и т.д.

В нашем институте порошки наноалмаза детонационного синтеза используются для упрочнения электрохимических покрытий в технологиях по получению композиционных электрохимических покрытий алмазных инструментов. В частности, добавка наноалмаза способствует изменению структуры никелевого покрытия с образованием расходящихся от частиц дисперсной фазы дендритов никеля, повышению микротвердости покрытия в 1.9 раза и его износостойкости в 3–4 раза. Нанесение таких композиционных покрытий позволяет существенно повысить качество гальванического инстру-

мента различного типоразмера и назначения (шлифовальные головки, трубчатые сверла, планшайбы и т.п.), а также обеспечивает упрочнение рабочих поверхностей форгрейферов полиграфических машин, гильз внутреннего сгорания и др.

Разработаны технологии металлизации порошков статического алмаза композиционными химическими покрытиями с добавками наноалмаза, а также металлизации самого наноалмаза никелем с образованием алмазосодержащих капсул размером 0.35–1.8  $\mu\text{m}$  [12,13]. Применение композиций на основе металлизированного наноалмаза при изготовлении ограниченных дисков для обработки ювелирных изделий на ГП „Изумруд“ позволило увеличить износостойкость, эластичность, укатываемость и режущую способность дисков в 1.5–1.8 раза.

Изучены адсорбционные и каталитические свойства наноалмаза и установлено, что адсорбционные центры на поверхности частиц одновременно являются и центрами протекания каталитических процессов. Показано, что с помощью электрохимической обработки поверхности частиц можно насыщать ее атомарным кислородом, что позволяет значительно интенсифицировать процесс каталитического окисления монооксида углерода в диоксид [14]. Поскольку наноалмазы показали себя перспективным катализатором кислородного электрода топливных элементов [15], исследования в этом направлении получили дальнейшее развитие.

Проводятся работы по спеканию нанопорошков, а также по их использованию в качестве структурирующих добавок при получении плотных поликристаллов из алмазов статического синтеза [16].

Одним из наиболее интересных результатов является технология получения поликристаллических микропорошков, пористые частицы которых различаются наноструктурой [17]. Изготавливаются такие порошки путем дробления спеков из нанопорошка алмаза, полученных при статических условиях в области стабильности алмазной фазы. Минимальный размер пор в частицах порошка, оцененный по характеристикам адсорбции азота, равен 1.2 nm. Диапазон размеров пор для порошка зернистости 1/0 составляет 1.2–2.5 nm. С увеличением

зернистости величина максимального размера пор повышается до  $\sim 10$  nm [18]. Важным достоинством поликристаллических порошков является их значительная удельная поверхность ( $\sim 140$  m<sup>2</sup>/g), близкая к значениям для исходного нанопорошка ( $\sim 170$  m<sup>2</sup>/g), а также высокая адсорбционная активность (более 250 J/g). Данные показатели позволяют использовать поликристаллические порошки в качестве адсорбентов и катализаторов, поэтому поиск наиболее эффективных областей их применения ведется в основном в этом направлении. Исследования полирующей способности порошков позволили рекомендовать их для обработки как твердых, так и мягких материалов. Ведется поиск областей нетрадиционного применения нанопорошков и получаемых из них поликристаллических микропорошков.

## 5. Выводы

1) В Украине потенциальный выпуск порошков наноалмаза детонационного синтеза составляет  $\sim 100$  kg в месяц.

2) Разработаны технологии изготовления порошков наноалмаза с регулируемыми свойствами. При этом возникают следующие проблемы: а) инструментальная оценка качества порошков в производственных условиях; б) сохранение полученных поверхностных свойств продолжительное время.

3) В связи со значительно возросшим интересом к нанообъектам, а также благодаря широкому спектру существующих нанопорошков различной природы наиболее перспективными направлениями использования наноалмаза могут быть следующие.

- Разработка технологий упрочнения и структурирования различных материалов, в том числе покрытий. Проблемы, возникающие при этом, связаны: а) со сложностью введения наночастиц в материал в дисперсном виде; б) с получением равномерного распределения частиц в материале.

- Применение в качестве сорбентов, катализаторов, топливных элементов источников тока. Трудность состоит в технологических сложностях при регенерации объектов.

- Получение поликристаллов с наноструктурой (алмазных и композиционных) конструкционного и инструментального назначения, а также применение их для изготовления порошков, в том числе пористых. Проблема заключается в наличии функциональных групп на поверхности алмазных частиц и необходимости их удаления для получения плотных спеков.

## Список литературы

- [1] Ю.И. Никитин, С.М. Уман, Л.В. Коберниченко, Л.М. Мартынова. Порошки и пасты из синтетических алмазов. Наук. думка. Киев (1992). 284 с.
- [2] В.Н. Бакуль, В.Д. Андреев. Синтетические алмазы. Наук. думка, Киев (1975). В. 5. С. 3.
- [3] В.Д. Андреев, М.Н. Волошин, В.А. Лукаш и др. Сверхтвердые материалы 5, 25 (1984).
- [4] В.Д. Андреев, А.С. Вишневецкий, М.Н. Волошин и др. Сверхтвердые материалы 3, 8 (1980).
- [5] В.И. Трефилов, Г.И. Саввакин, В.В. Скороход и др. ДАН СССР 239, 4, 838 (1978).
- [6] В.И. Трефилов, Г.И. Саввакин, В.В. Скороход и др. Порошковая металлургия 1, 32 (1979).
- [7] К.В. Волков, В.В. Даниленко, В.И. Елин. ФГВ 26, 3, 123 (1990).
- [8] В.И. Падалко, Г.П. Богатырева, М.Н. Волошин. Инструментальный світ 4–5, 39 (1999).
- [9] В.Д. Андреев, Ю.И. Созин. ФТТ 41, 10, 1890 (1999).
- [10] В.М. Маевский, Е.В. Моздор, В.И. Падалко. Сверхтвердые материалы 6, 43 (2002).
- [11] G.P. Bogatyreva, M.N. Voloshin, V.G. Malogolovets et al. J. Optoelectron. Adv. Mater. 2, 5, 469 (2000).
- [12] Т.М. Дуда, Ю.И. Никитин, В.Г. Полторацкий и др. Сверхтвердые материалы 5, 88 (2002).
- [13] Т.М. Дуда. Инструментальный світ 1(13), 16 (2002).
- [14] Г.П. Богатырева, М.А. Маринич, В.Л. Ищенко и др. Сверхтвердые материалы 6, 11 (2002).
- [15] Г.В. Жутаева, М.А. Маринич, Г.П. Богатырева и др. Сверхтвердые материалы 6, 55 (2002).
- [16] А.А. Шульженко, В.Г. Гаргин, А.А. Бочечка и др. Сверхтвердые материалы 3, 3 (2000).
- [17] K.V. Kirilin, V.V. Padalko. WO 02/078871 A2 IPK<sup>7</sup> BO1J 3/00. Prior. 21.07.2000.
- [18] Н.В. Новиков, Г.П. Богатырева, М.Н. Волошин и др. Сверхтвердые материалы 6, 4 (2002).