

Состояние и перспективы использования наноалмазов детонационного синтеза в Белоруссии

© П.А. Витязь

Национальная академия наук Белоруссии, Минск, Белоруссия

E-mail: vitiaz@presidium.bas-net.by

Рассмотрены технологические особенности коммерческого производства наноалмазов детонационного синтеза на НП ЗАО „СИНТА“ и характеристики выпускаемых наноалмазов и алмазосодержащей шихты.

Приведены примеры использования наноалмазов в производстве композиционных электролитических покрытий на основе хрома, никеля, золота и серебра, имеющих высокие эксплуатационные свойства и обеспечивающих экономию драгоценных металлов и электроэнергии. Рассмотрены примеры применения наноалмазов для модификации пластмасс, антифрикционных смазок и оксидных покрытий, получаемых с помощью микродугового легирования алюминиевых сплавов.

Показана перспективность использования наноалмазов в качестве исходного сырья при синтезе алмазных порошков и сверхтвердых композитов методами статического и ударно-волнового нагружения.

1. Введение

В настоящей работе рассмотрены состояние и перспективы использования наноалмазов детонационного синтеза в Белоруссии. Наличие в Белоруссии развитой инфраструктуры и квалифицированных специалистов в области опытно-промышленного производства композиционных материалов и изделий с использованием бризантных взрывчатых веществ (ВВ) послужило основой для организации промышленного детонационного синтеза наноалмазов. Это производство было организовано в 1993–1996 гг. в рамках Государственной научно-технической программы „Алмазы“ в НП ЗАО „Синта“ при поддержке и участии ведущих российских ученых и специалистов в этой области. Производственные мощности НП ЗАО „Синта“ по выпуску наноалмазов составляют 10^6 карат в год.

2. Коммерческий выпуск наноалмазов

В период становления и освоения производства решались задачи использования конверсионных ВВ и ракетного окислителя „меланж“ для синтеза и химической очистки продуктов детонации, использования экологически чистых замкнутых методов выделения наночастиц из жидких реакционных сред, совершенствования технологии синтеза и т. д. К решению этих задач были привлечены специалисты Института импульсных технологических процессов, Института порошковой металлургии, ЦКБ „Академическое“ (г. Сосны) и др. В настоящее время на базе НП ЗАО „Синта“ успешно функционирует уникальный производственный комплекс (рис. 1), в котором используются оригинальные технические решения и выпускается продукция высокого качества. Разработаны республиканские стандарты на алмазные порошки и проведена государственная сертификация выпускаемой продукции, которая поставляется более чем 30-ти предприятиям Белоруссии, а также экспортируется в Россию, Украину, Тайвань, Индию, Германию, США, Чехию,

республику Корея и другие страны. Следует отметить, что технологические аспекты промышленного производства наноалмазов представляют большой интерес для Белоруссии, в частности, для практической утилизации некоторых видов боеприпасов и жидкого ракетного окислителя „меланж“. В НП ЗАО „Синта“ совместно с Институтом импульсных процессов успешно отработаны способы синтеза с использованием „нештатных“ ВВ, получаемых при утилизации боеприпасов. Актуальная задача утилизации ракетного окислителя „меланж“ решена при участии ЦКБ „Академическое“. Это позволило снизить себестоимость наноалмазов, повысить кислотооборот при химической очистке и улучшить качественные показатели выпускаемой продукции.

Отличительной особенностью реализованной на НП ЗАО „Синта“ технологии является „сухой“ детонационный синтез, при котором операции подрыва зарядов, сбора и эвакуации продуктов детонации проводятся без

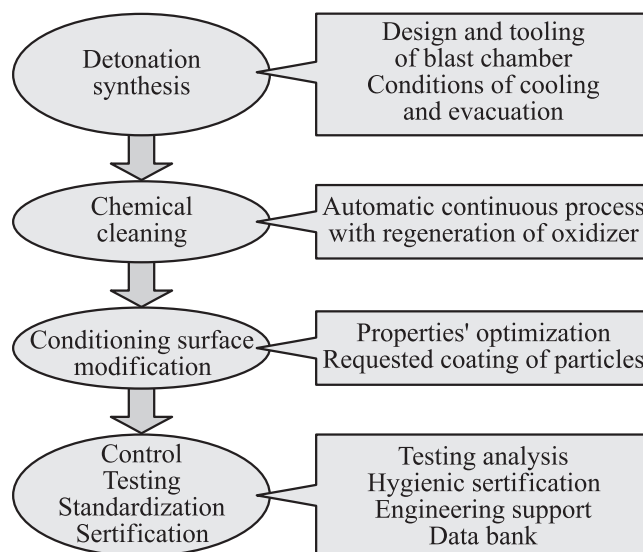


Рис. 1. Функциональная схема автоматизированного технологического комплекса НП ЗАО „СИНТА“.

Таблица 1. Характеристики алмазной шихты РП ЗАО „СИНТА“ (стандартизировано по ТУ РБ 28619110.003-03)

Марка	Технические характеристики						Назначение
	общий углерод, не менее, wt.%	алмазный углерод, wt.%	окисляемый углерод, не более, wt.%	зольность, wt.%	влажность сухого порошка, %	pH водных суспензий и паст	
АШ-А	87	32–55	55	3	2	7.5–9	Получение антифрикционных смазочных и полимералмазных композиций, а также модифицированных УДА
АШ-Б	85	30–75	55	7	5	7.5–9	Получение базовых марок и модифицированных УДА, а также полимералмазных композиций
АШ-В	80	25–75	55	10	2–5	8–10	Получение УДА базовых марок

использования воды или других жидких сред. Результатом такой технологии является формирование на поверхности наноалмазов оптимального функционального покрытия, способствующего их эффективному использованию в смазочных и полимерных композициях.

Изменение режимов подрыва, температурных и скоростных параметров эвакуации продуктов детонации позволяет изготавливать в имеющихся взрывных камерах объемом 100 и 20 м³ три марки алмазосодержащей шихты, параметры которых приведены в табл. 1.

Освоение выпуска наноалмазов проходило параллельно с изучением их структуры, свойств и возможных областей промышленного использования с привлечением научных и учебных центров, а также ряда промышленных предприятий. Разработаны методы целенаправленного изменения функционального покрытия наноалмазов и их допирования различными элементами в форме адсорбатов, подвижных ионов, металлооксидных и дру-

гих поверхностных структур, значительно расширяющие диапазон свойств и структурных характеристик. Основные характеристики модифицированных наноалмазных порошков приведены в табл. 2.

3. Композиционные электролитические покрытия (КЭП)

Известно, что использование наноалмазов в гальванических покрытиях позволяет получать композиционный слой с оптимальным содержанием алмазов ≤ 1 wt.%. Отличительной особенностью таких покрытий является повышенная микротвердость, отсутствие микропористости и как следствие питтинговой коррозии, а также повышение износостойкости и снижение коэффициента трения. Наиболее эффективные результаты при изготовлении различных инструментов с помощью никель-алмазных покрытий получены на медицинских, обрабатывающих и мерительных инструментах и штамповой оснастке. Здесь достигнуто повышение стойкости в 1.5–2.0 раза [1,2].

С учетом того что коммерчески наиболее привлекательным является использование золотых и серебряных покрытий, были проведены комплексные исследования влияния наноалмазов на механизм нанесения и свойства таких покрытий.

Эти работы координировались Белорусским государственным университетом информатики и радиотехники. Цикл исследований, проведенных в 1997–2003 гг., показал, что осаждение КЭП с наноалмазами обеспечивает:

- увеличение скорости происходящих на электродах реакций и, прежде всего, повышение скорости осаждения покрытий, что можно объяснить активирующим воздействием наночастиц на поверхность электродов;

- снижение толщины диффузионного слоя и концентрационной поляризации с улучшением физико-механических свойств, связанным с уменьшением содержания водорода и ростом внутренних напряжений, что вызывает изменение состава и структуры покрытий;

Таблица 2. Диапазон характеристик модифицированных порошков наноалмазов НП ЗАО „СИНТА“ (порошки стандартизированы по ТУ РБ 28619110.001-95 и ТУ РБ 28619110.003-03)

Характеристика	
Содержание алмазной фазы, wt.%	40–99
Содержание общего углерода, wt.%	65–95
Содержание неуглеродных (зольных) компонентов, wt.%	0.1–10
Удельная поверхность, * м ² /г	130–470
Адсорбционная емкость по ионам электролитов, mg-equiv/g	0.1–3.5 0.5–25
Электрокинетический потенциал, mV	от –100 до +100
Термостабильность на воздухе, К	423–1573
Удельное электросопротивление, Ω/cm	10 ² –10 ¹⁴

* Удельная поверхность определена методом БЭТ (Бриннауера–Эммета–Теллера).

– возрастание относительной износостойкости покрытий с ростом концентрации в покрытии нанодiamondов, которая в свою очередь зависит от плотности катодного тока.

Установлены закономерности формирования КЭП на основе благородных металлов и нанодiamondов, связывающие кинетические условия осаждения и параметры периодических токов со структурой и свойствами покрытия. Это позволяет оптимизировать режимы осаждения и разработать процессы формирования покрытий с повышенной износостойкостью, низким и стабильным контактным электросопротивлением. В частности, при осаждении композиционных электрохимических покрытий на основе серебра и нанодiamondов содержание частиц в матрице возрастает с 0.1% до 0.6 wt.% при увеличении плотности тока от 1 до 3 A/dm². При этом введение нанодiamondов в электролит изменяет не только параметры электролиза (вязкость, электропроводность, pH и поляризацию электродов), но также и сам механизм кристаллизации. Диспергированные в электролите наночастицы, контактирующие с электродами, оказывают деполяризующее воздействие, удаляют пузырьки водорода и пленки поверхностно-активных веществ с катода, сглаживают поверхность и постоянно обновляют электролит в катодной зоне. В результате степень текстурированности и средний размер зерна покрытия снижаются, растут внутренние напряжения, увеличиваются микротвердость и износостойкость. При этом применение периодических токов и программируемых режимов электролиза позволяет оптимизировать процесс как по скорости осаждения, так и по комплексу физико-механических свойств, обеспечивая микротвердость порядка 1500–1680 МПа, рост износостойкости в 2.6–3.2 раза и контактное сопротивление 1.43–1.48 $\mu\Omega/\text{m}$. Скорость осаждения удалось повысить в 2.5–5 раз, а толщину покрытий уменьшить в 2–3 раза без снижения электрофизических и защитных свойств.

Проведенные исследования позволили разработать и освоить три модификации автоматизированных комплексов „Композит“ для нанесения комплексных электролитических покрытий на основе золота и серебра методами нестационарного электролиза. Внедрение технологии и оборудования для нестационарного электролиза контактов с нанодiamondами на НПО „Интеграл“ позволило значительно уменьшить расход электроэнергии и драгоценных металлов при снижении стоимости покрытий на 15–20%. Оборудование и технология проданы в КНР и успешно используются при производстве контактов с золотым и серебряным гальванопокрытием.

Исследования, проведенные в Институте порошковой металлургии НАНБ, показали, что покрытия хром-нанодiamond, полученные методами ионно-плазменного распыления композиционной мишени Cr + 5 wt.% нанодiamondов, имеют размер субзерен 30...70 nm, причем частицы нанодiamondов образуют сетку по границам этих субзерен [3].

Цикл работ, выполненных в Институте механики и надежности машин НАНБ, позволил установить, что модифицирование нанодiamondами при микродуговом оксидировании алюминиевых сплавов АК5М2 приводит к значительному росту прочности связи покрытия с подложкой, а также к снижению неоднородности покрытия и вдвое увеличивает скорость его образования. При микрооксидировании преобладающей фазой оксидного слоя является высокотемпературная $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, а микротвердость и износостойкость оксидного слоя в результате введения нанодiamondов возрастают в 1.5–2.0 раза [4]. Следует отметить, что такой подход позволяет успешно решить известную проблему получения плотных и прочно связанных с основой оксидных покрытий для алюминий-кремниевых сплавов.

4. Антифрикционные смазки

Синтезированные в сильно неравновесных условиях нанодiamondы не имеют четкой кристаллической грани, их округлая форма и высокое сродство к углеродной основе масел и смазок, усиленное модификацией поверхности, обеспечивает эффективное применение в составе жидких, консистентных и твердых смазок. Введение в смазки изометрических частиц нанодiamondов и агрегатов графит-алмаз размером до 10 nm позволяет изменить механизм контактных взаимодействий пары трения, повысить микротвердость поверхностных слоев и предотвратить контакт металл-металл на поверхности трения. Заметно сокращается приработка, после чего резко снижается (в 2–4 раза) интенсивность износа, поверхность трения приобретает характерный зеркальный блеск, связанный с заметным уменьшением шероховатости, коэффициент трения снижается на 15–20%. Алмазные и алмазоуглеродные кластеры повышают вязкость смазки в тонких пленках, динамическая прочность и живучесть которых заметно повышаются. Это в свою очередь уменьшает утечки через зазоры и уплотнения двигателей внутреннего сгорания (ДВС) и снижает потери на трение, что обеспечивает повышение компрессии, увеличение ресурса карбюраторных и дизельных ДВС и экономию топлива.

Использование нанодiamondов в твердых смазках позволило обеспечить „безыносную“ эксплуатацию подшипников скольжения паровых котлов и турбоагрегатов, работающих в энергосистеме Белоруссии. Большие потенциальные возможности нового антифрикционного гетерофазного материала бронза ОЦС + гранулы чугуна были успешно реализованы при использовании специальной консистентной смазки с добавкой нанодiamondов. Только применение консистентной смазки, модифицированной нанодiamondами, обеспечило „безыносную“ эксплуатацию опорных подшипников скольжения, отсутствие „схватывания“ и снижение коэффициента трения в паре со сталью от $\phi = 0.12\text{--}0.18$ до $0.08\text{--}0.10$ при удельных нагрузках до 300 МПа [5].

5. Модификация пластмасс

Работы, проводимые в Институте механики металлополимерных систем, Институте физико-органической химии НАНБ, НИИ порошковой металлургии, Гродненском государственном университете и других организациях, показывают эффективность введения нанодiamondов и кластеров алмазографита в полимерные композиты и пленки на основе полиамидов, полиолефинов, фторпластов и др.

Модификация повышает механические характеристики и обеспечивает в ряде случаев уникальные триботехнические свойства за счет образования пространственной сетки физических связей на границе раздела полимерной матрицы с наночастицами, имеющими повышенные адсорбционные свойства.

В Институте порошковой металлургии НАНБ разработана технология газопламенного нанесения одно- и многослойных полимерных покрытий, в которых диспергированы нанодiamondы.

При однослойном напылении материалом для нанесения покрытий является механическая смесь полиамидного порошка с ультрадисперсными алмазами (УДА), а также с добавками металлических и керамических компонентов. Разработанная технология позволяет наносить покрытия различных толщин на детали узлов трения, имеющие различную форму и размеры.

Полученные с помощью газопламенного напыления двухслойные металлополимерные покрытия с 0,5 wt.% УДА надежно защищают подшипники и роторы погруженных насосов, а также другие детали от совместного воздействия коррозии и износа, что позволяет сохранить высокие эксплуатационные характеристики в течение длительного срока [6].

Использование УДА способствует повышению плотности, прочности сцепления покрытия с основой, а также высокой адгезии смазки к поверхности трения, в результате чего срок службы деталей возрастает в 1,5–2 раза. Для полимерных покрытий, которые модифицированы нанодiamondами, характерны высокие антифрикционные свойства, механическая прочность, отсутствие токсичности, бесшумность в работе, хорошая обрабатываемость режущим инструментом, высокая стойкость к жидкому топливу, минеральным маслам и жирам, органическим растворителям, щелочам и кислотам.

Следует отметить большую эффективность модификации пластмасс нанодiamondами при минимальных капитальных затратах. Это направление включено отдельным пунктом в Программу фундаментально-ориентированных исследований НАНБ „НАНОТЕХ“ на 2003–2005 гг.

6. Поликристаллические алмазные порошки

Постоянная работа по снижению себестоимости и повышению физико-механических свойств нанодiamondов детонационного синтеза делает конкурентоспособными

методы получения поликристаллических порошков и компактов с использованием в качестве исходной шихты доступных и недорогих порошков нанодiamondов. Эти работы проводятся в Белорусском республиканском центре порошковой металлургии и в Институте механики и надежности машин НАНБ с использованием методов ударно-волновой и статической консолидации соответственно.

Из всех перспективных методов получения сверхтвердых композитов на основе нанодiamondов методами статического термобарического синтеза, которые исследуются в настоящее время в Национальной академии наук

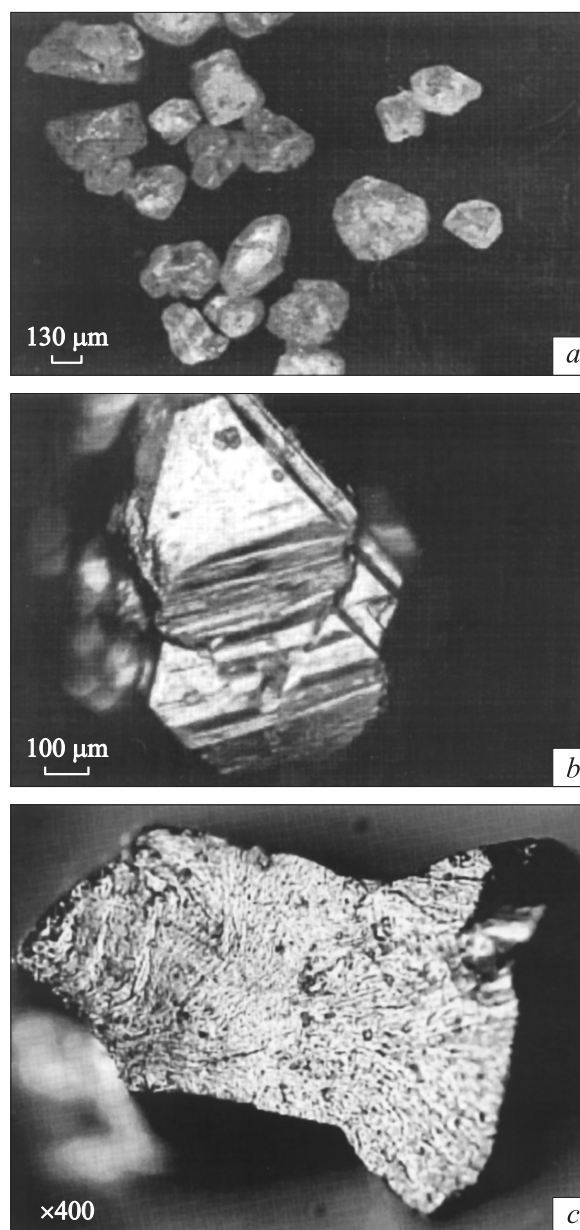


Рис. 2. Порошки поликристаллического алмаза, синтезированные из нанодiamondов детонационного синтеза: *a, b* — порошки, полученные вакуумной термообработкой нанодiamondов; *c* — скол поликристалла, полученный дроблением компакта ударно-волновой консолидации нанодiamondов.

Белоруссии [7], кратко рассмотрим способы получения наноструктурных алмазных поликристаллов.

Установлено, что при обработке наноалмазной шихты в вакууме в условиях умеренных температур ($T = 100\text{--}1200^\circ$) возможно образование поликристаллов алмаза, прозрачных для видимого света и имеющих размер порядка $100\text{--}750\ \mu\text{m}$ (рис. 2). Образование таких частиц может быть обусловлено как избыточной поверхностной энергией исходной алмазосодержащей шихты, так и расширением области термодинамической стабильности алмаза для наночастиц. Рентгеноструктурные исследования не обнаружили наличия графита в таких порошках, микротвердость которых при нагрузке 200 г составляет $HV = 15\text{--}40\ \text{GPa}$, а для самой крупной частицы (размер по большей диагонали $750\ \mu\text{m}$, по меньшей — $300\ \mu\text{m}$) превысил $HV = 100\ \text{GPa}$ [8,9]. Вероятно, эти синтезированные образования представляют собой коллоидные кристаллы на основе наноалмазов, которые в зависимости от условий обработки могут содержать неалмазные формы углерода.

Рассмотрим возможности использования методов ударноволновой консолидации для получения алмазных поликристаллических компактов из наноалмазов детонационного синтеза.

Порошки наноалмазов НП ЗАО „Синта“ после очистки и предварительной подпрессовки в ампуле из нержавеющей стали до плотности $\rho \sim 1.23\ \text{g/m}^3$ и вакуумного рафинирования при 700 К в течение 30 min подвергались ударноволновой обработке зарядом бризантных ВВ (смесь тротил-гексоген или пластит ПВВ-4), что позволило получить поликристаллические компакты без трещин. Первые результаты коммерческого использования инструмента из таких поликристаллов при обработке гранитов высокой и средней твердости позволили снизить удельный расход алмазов в 2 и 3 раза соответственно. Скол алмазного поликристалла, полученный дроблением компактов после ударноволновой консолидации, показан на рис. 2.

7. Финишная обработка

Полировальные пасты на основе наноалмазов успешно применяются для суперфинишной доводки и обеспечения шероховатости $R_a \leq 0.01\ \mu\text{m}$, при полировке бриллиантов и ювелирных изделий, полупроводниковых пластин из Si, Ge, изготовлении оптических деталей и др. Молекулярный уровень взаимодействия обеспечивает образование совершенно зеркальной поверхности и отсутствие дефектного слоя. Выпуск суспензий и паст на водной, воднополимерной и масляной основе освоен на НП ЗАО „Синта“ и в Институте порошковой металлургии НАНБ.

Дальнейшее развитие работ по использованию наноалмазов в Белоруссии мы связываем с созданием Национального Центра наноматериалов, призванного обеспечить наукоемкими материалами и технологиями ключевые отрасли экономики Белоруссии: машиностроение, радиоэлектронику и нефтехимию.

Необходимо отметить, что новый век начался под знаком наноматериалов и нанотехнологий, которые так не похожи на технологическую практику прошлого, но обещают стать основой нового мирового технологического уклада. Хочется верить, что наноалмазы детонационного синтеза займут в этом наномире достойное место.

8. Заключение

1) В Белоруссии в НП ЗАО „СИНТА“ успешно освоен промышленный выпуск наноалмазов детонационного синтеза мощностью 10^6 карат в год.

2) Выпускается девять марок наноалмазов и алмазосодержащей шихты для защитных покрытий, смазочных присадок, модификации пластмасс, финишной обработки и др.

Список литературы

- [1] Ю.В. Тимошков, Т.М. Губаревич, Т.И. Ореховская, Н.С. Молчан, В.И. Курмашов. Гальванотехника и обработка поверхности **7**, 1, 20 (2000).
- [2] П.А. Витязь. Наноструктурные материалы-2000: Беларусь–Россия. Минск (2000). С. 8.
- [3] М.А. Андреев, В.А. Чекан, Л.В. Маркова, Т.А. Кузнецова. Сб. докл. 4-го Бел. Семинара по сканирующей зондовой микроскопии. НАНБ, Гомель (2000). С. 60.
- [4] П.А. Витязь, В.И. Жорник, А.И. Комаров, В.И. Комарова. Физикохимия ультрадисперсных (нано-) систем. МИФИ (2002). С. 393.
- [5] П.А. Витязь, В.И. Жорник, В.А. Кукаренко, А.С. Калинин. Трение и износ **21**, 5, 527 (2000).
- [6] Е.Д. Манойло, Э.Н. Толстик, Д.Г. Кобяк, А.А. Осипов. Сварка и родственные технологии. Белорусская наука, Минск (1999). С. 124.
- [7] Получение, свойства и применение порошков алмаза и кубического нитрида бора / Под ред. П.А. Витязя. Белорусская наука, Минск (2003). 335 с.
- [8] В.Т. Сенют. Сверхтвердые материалы **6**, 68 (2002).
- [9] V.N. Senyut. Proc. Int. Conf. „Science for materials in the frontier of centuries: Advantages and Challenges“. Kiev (2002). P. 485.