

## Современные промышленные возможности синтеза наноалмазов

© В.Ю. Долматов, М.В. Веретенникова, В.А. Марчуков, В.Г. Суцев

ЗАО „Алмазный центр“,  
192076 Санкт-Петербург, Россия

E-mail: alcen@comset.net

Описаны основные теоретические аспекты детонационного разложения мощных смесевых взрывчатых веществ с отрицательным кислородным балансом с образованием наноалмазов (ультрадисперсных алмазов, УДА). Приведены основные параметры синтеза УДА и целесообразность использования сплавов тротила с гексогеном. Указаны условия сохранения алмазной фазы в продуктах детонации. Представлены различные варианты промышленного детонационного синтеза УДА.

Описана наиболее рациональная технология химической очистки УДА — азотной кислотой при высокой температуре и давлении с получением УДА наивысшей степени чистоты.

Первоначально эмпирически, а затем теоретически было показано, что из сопоставления параметров детонации взрывчатых веществ (ВВ) с фазовой диаграммой углерода и на основе результатов термодинамических расчетов в продуктах детонации (ПД) мощных конденсированных углеродсодержащих индивидуальных ВВ с отрицательным кислородным балансом свободный углерод должен конденсироваться в алмазной или жидкой фазе.

Термодинамические расчеты детонации и последующего адиабатического расширения продуктов показали, что условия стабильности алмаза в расширяющихся ПД сохраняются очень недолго. При плотности ПД, близкой к начальной плотности ВВ, условия стабильности алмаза сменяются условиями стабильности графита [1]. В процессе адиабатического разлета относительный спад давления ПД значительно превышает относительный спад температуры, в результате чего термодинамическое состояние углеродной составляющей оказывается в области устойчивости графита при высокой температуре, что способствует фазовому переходу алмаза в графит и препятствует сохранению алмаза.

Скорость графитизации алмаза существенно зависит от температуры. При некоторой температуре скорость графитизации настолько понижается, что на более поздних стадиях разлета продуктов количество углерода, перешедшего из алмазной фазы в графитную, становится пренебрежимо малым, т.е. графитизация „замораживается“. Это значение температуры можно назвать температурой заморозки графитизации или заморозки алмазной фазы. В случае, когда температура начала графитизации выше температуры ее заморозки, фазовый переход алмаза в графит имеет место. Если температура начала графитизации намного превосходит температуру заморозки, то весь алмаз успевает превратиться в графит, и в остывших ПД ультрадисперсный алмаз не обнаруживается.

Скорость спада температуры продуктов в процессе разлета в волне разрежения определяется газодинамикой этого процесса, которая во многом зависит от геометрической конфигурации и размеров заряда ВВ.

Общий вывод состоит в том, что оптимальными условиями образования ультрадисперсного алмаза в детонационной волне и его сохранении в волне разрежения является относительно высокое давление и низкая температура ПД в точке Чепмена–Жуге.

Расчеты с использованием стандартных значений термодинамических функций графита и алмаза давали резкое изменение зависимости скорости детонации от начальной плотности богатых углеродом ВВ при значениях вблизи 1250–1300 кг/м<sup>3</sup> [2]. Появление отмеченной особенности было объяснено сменой фазового состояния свободного углерода в ПД при возрастании начальной плотности ВВ, приводящей к росту давления детонации.

До настоящего времени не предложено детального механизма, объясняющего все стадии процесса синтеза УДА. В детонационном синтезе можно выделить три стадии. Первая — превращение ВВ в условиях высоких давлений и температур. В результате детонационного превращения в ПД должен находиться свободный углерод. Давление и температура в детонационной волне должны обеспечивать термодинамические условия, необходимые для сохранения образовавшейся алмазной фазы, препятствующие переходу алмаза в графит. Для смеси тротил/гексоген (ТГ) 50/50 эти величины составляют 22 ГПа и 3200 К соответственно. На второй стадии происходит быстрое расширение ПД и охлаждение алмазных частиц до температуры, меньшей температуры графитизации. Третья стадия характеризуется интенсивным теплообменом между ПД и средой, окружающей заряд. Основные параметры, влияющие на конечную температуру и скорость ее установления — теплоемкость среды, ее количество и химическая активность.

Анализ экспериментальных данных о детонационном синтезе алмаза позволяет сделать выводы о наиболее важных факторах, определяющих выход УДА на единицу веса используемых ВВ. Эти факторы можно условно разделить на внешние, связанные с условиями осуществления детонационного синтеза в объеме, ограниченном стенками взрывной камеры, и внутренние, связанные с

характеристиками заряда ВВ (масса, форма, плотность, химический состав).

Эксперименты по синтезу УДА в различных средах показали, что выход алмазов зависит от вида газообразной среды, в которой происходит детонация ВВ, и увеличивается в ряду: вакуум–водород–аргон–азот–углекислый газ. Кроме того, выход алмазов возрастает с увеличением начального давления газовой среды, заполняющей взрывную камеру. Такая зависимость обусловлена условиями и возможностью охлаждения ПД во время и после их разлета, т.е. определяющим показателем в данном случае будет количество инертной среды (охлаждителя), приходящегося на единицу массы ВВ. Кроме того, важной характеристикой является теплоемкость среды охладителя: чем она выше, тем выше выход. Также в качестве сред-охлаждителей можно эффективно использовать воду, пены на водной основе, лед. Применение оболочек из металлов не оказывает заметного влияния на выход УДА по сравнению с водной и ледяной оболочками. Наличие в камере воздуха приводит к полному окислению углерода и отсутствию конденсированных продуктов.

Из большого многообразия ВВ наиболее подходящими для синтеза УДА являются тротил (ТНТ), гексоген, октоген и их смеси. Характеристики этих веществ достаточно полно изучены, а производство освоено в широких масштабах. Переработка этих ВВ не вызывает затруднений, заряды могут быть получены методом прессования и литья, зарядам можно придать любую форму. Интенсивное образование алмазной фазы начинается в более мощной, чем чистый ТНТ, смеси ТГ 70/30. Давление в инициирующей ударной волне в такой смеси, замеренной манганиновым датчиком, не менее 25 GPa, расчетное — 31 GPa при начальной плотности смеси 1650 kg/m<sup>3</sup>. При уменьшении плотности заряда одного и того же состава выход алмазов снижается до полного исчезновения. Время образования алмазной фазы составляет несколько десятых микросекунд, что соответствует ширине зоны химической реакции в сплавах ТГ. Следовательно, алмазы образуются в зоне химических превращений до плоскости Чепмена–Жуге в условиях высоких скоростей изменения давления и температуры.

Промысленный синтез, как правило, ведется из смесевых ВВ (ТГ). Выход алмазов отдельно от тротила и гексогена очень низок. Термодинамические расчеты показали, что температура ПД гексогена ниже температуры ПД тротила на одних и тех же стадиях расширения. По этой причине гексоген в сплавах ТГ является „охладителем“ для ПД тротила. Таким образом, гексоген — источник повышенного давления и охладитель. Алмазы образуются в основном из углерода тротила. При расширении ПД в газе, заполняющем взрывную камеру, в центральной части камеры происходит сильный перегрев (появление горячего ядра) в циркулирующих ударных волнах, причем температура зависит от молекулярной массы газа и показателя адиабаты  $\gamma = C_p/C_v$ . В случае

Выход КУ и УДА в зависимости от условий синтеза

№	Параметры качества конечного продукта	Условия синтеза		
		инертная газовая среда	водная среда	ледяная бронировка заряда
1	Выход конденсированного углерода (КУ), wt.%	3–8	6–12	8–18
2	Содержание УДА в КУ, wt.%	20–40	40–63	55–75
3	Выход УДА в расчете на ВВ, wt.%	0.6–3.2	2.4–7.6	4.4–13.5
4	Содержание несоразмерных примесей в КУ, wt.%	3–5	1.5–3.0	1–2

исходного CO<sub>2</sub> из-за большой плотности газа и малого  $\gamma$  (хорошая сжимаемость) ядро выражено слабее. Для сохранения алмазной фазы скорость охлаждения ПД должна находиться в пределах 3000–4000 K/min [3], что обеспечивается приемлемой теплоемкостью газовой или водно-газовой атмосферы взрывной камеры.

Производство включает в себя: детонационный синтез, химическую очистку и отмывку УДА от кислоты, кондиционирование продукта, модифицирование алмазов. В структуру производства входят также системы улова и утилизации кислых паров и газов, подготовки и рецикла азотной кислоты, водоподготовка.

Детонационный синтез проводится в специализированных взрывных камерах, объем которых, как правило, находится в диапазоне от 1 до 20 м<sup>3</sup>. Камеры изготавливают из низко- или высоколегированных сталей. Оптимальным вариантом являются камеры из низколегированных сталей (например, „котельная сталь“), плакированные изнутри коррозионно- и ударостойким сплавом. Камеры снабжены газотранспортными линиями и системой эвакуации и улова конденсированных ПД. Подрываемый заряд (литой или прессованный), как правило, представляет собой смесь тротил/гексоген в соотношении от 40/60 до 70/30. Вес заряда составляет от 0.5 до 2.0 kg. Подрыв обычно осуществляют в трех вариантах (см. таблицу). Предельная масса подрываемых зарядов определяется условиями закалывания ПД: объемом, давлением и составом газов, прочностными характеристиками камеры и ее объемом. Так, для камеры объемом 11 м<sup>3</sup> возможно увеличение зарядов ВВ до 5 kg, для камеры в 100 м<sup>3</sup> — до 10 kg.

Уровень неуглеродных загрязнений КУ при любом виде подрыва в значительной степени определяется материалом стенок взрывной камеры и оптимальным соотношением между объемом камеры и объемом заряда.

Использование пены или капель воды увеличивает теплоемкость среды, в которой формируется структура

частиц углерода в процессе их конденсации (в том или ином виде) из плазмы, по сравнению с теплоемкостью газовой среды. За счет более интенсивного охлаждения продуктов взрыва, а значит уменьшения доли перехода УДА в графит, увеличивается выход УДА по сравнению с подрывом в газовой среде. Подрыв заряда в воде или во льду при оптимальной газовой атмосфере во взрывной камере увеличивает не только выход КУ и УДА в расчете на исходные ВВ, но и существенно меняет гидрофильно-гидрофобный баланс поверхностных активных центров. При этом мы рекомендуем соотношение лед:ВВ как (4–9):1.

Максимальный выход КУ и УДА наблюдается для составов октогена или гексогена с тротилом при содержании последнего от 60 до 70 wt.% и плотности  $\geq 1630 \text{ kg/m}^3$ .

КУ представляет собой сложную физико-химическую систему, содержащую как углерод в виде алмаза, так и различные графитоподобные структуры [4–6]. Кристаллы алмазов достаточно малы, порядка 4 nm и находятся в составе агрегированных различным образом частиц. Правильнее характеризовать получаемый в результате синтеза УДА продукт, как кластерный материал со сложной иерархией уровней агрегации алмазных и неалмазных форм углерода, со специфическими формами релаксации энергонасыщенных поверхностей. Компенсация избыточной поверхностной энергии осуществляется за счет молекулярных фрагментов, содержащих гетероатомы (N, H, O). Эти фрагменты связаны химическими связями. Избыточная поверхностная энергия компенсируется образованием более или менее устойчивых абсорбционных и/или сольватных оболочек, состав которых зависит прежде всего от среды, в которой проводился синтез УДА. Специфическими особенностями КУ является высокая дисперсность, дефектность углеродных структур, развитая активная поверхность и связанная с этим повышенная реакционная способность. Отсюда следует несколько принципиальных положений, которые должны непременно учитываться при решении вопросов выделения чистых УДА.

1) Получение достаточно чистых частиц УДА возможно только при интенсивных методах воздействия, способных подвести энергию, достаточную для разрыва химических связей. 2) В результате химической очистки образуется материал с характерной, присущей данному методу структурой внешней оболочки, что может решающим образом сказываться на потребительских свойствах материала. 3) Благодаря сильно развитой поверхности можно ожидать высоких скоростей химического превращения.

Важно заметить, что во всей технологии получения УДА именно химическая очистка является наиболее дорогостоящей и сложной стадией. В основу разработанных методов жидкофазной очистки УДА положен принцип сохранения свободной дисперсности углеродного материала на всех стадиях его обработки. Реакционные суспензии шихты в жидких окислительных смесях

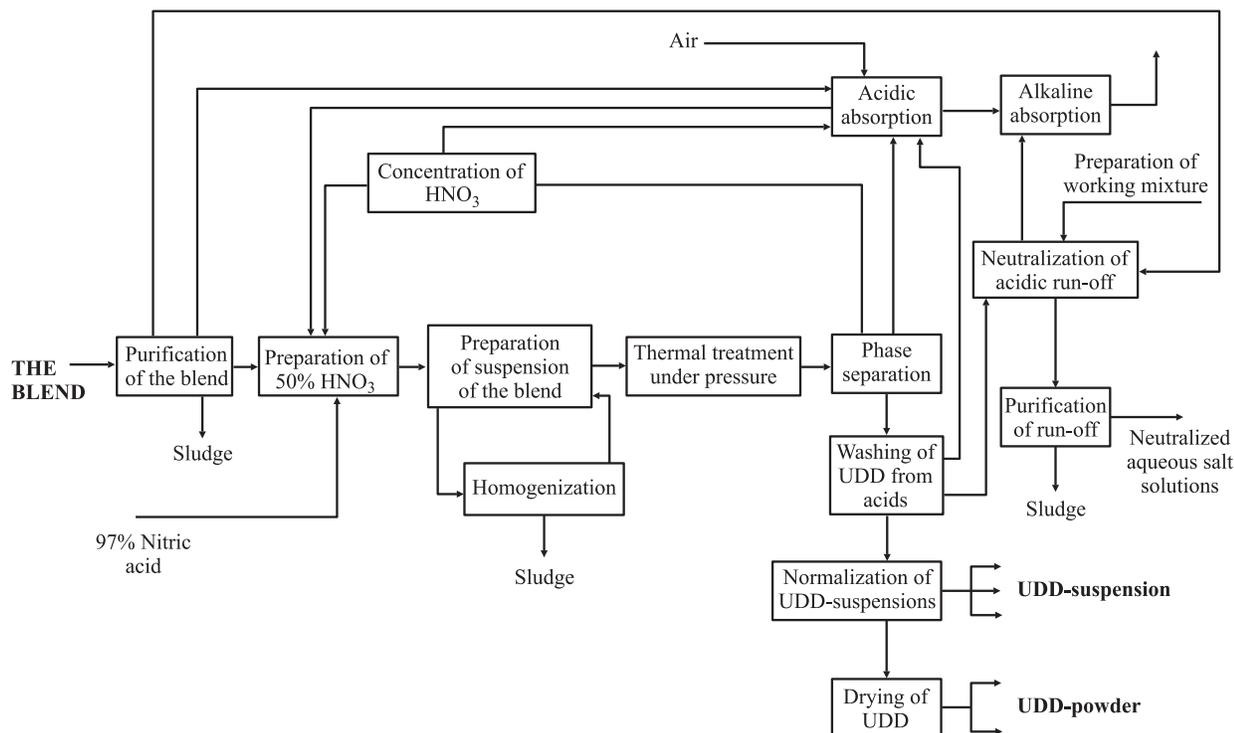
однородны, коллоидно-стабильны, высокодисперсны и маловязки. В ходе реакции обеспечивается свободный доступ окислителя к частицам твердой фазы и практически снимаются диффузионные ограничения на скорость процесса.

Окислительные системы на основе азотной кислоты при сбалансированном соотношении компонентов и соответствующих технологических режимах эффективно окисляют до 99% неалмазного углерода и переводят в растворимое состояние до 90% неуглеродных примесей. Продукты реакций окисления имеют в основном газообразный характер [7].

Согласно современным представлениям, очищенные УДА представляют собой материал, состоящий из ультрамалых частиц, каждая из которых имеет алмазное ядро, покрытое внешней стабилизирующей оболочкой из углерод-кислородных функциональных групп, и очень сложную поверхностную структуру [8]. В ходе химической обработки практически не затрагивается структура алмазного ядра, составляющего отличительную особенность продукта как класса, но и заново формируется внешний граничный слой частиц УДА, определяющий поведение наноалмаза в составе высокодисперсных систем. Именно поэтому можно утверждать, что стадия очистки является определяющей в формировании потребительских свойств УДА и именно этим определяется возможность получения разнообразных модифицированных видов продукта. Хорошо зарекомендовавший себя в промышленной практике метод, отличительной особенностью которого является применение процессов высокотемпературного жидкофазного окисления алмазосодержащей шихты водными растворами азотной кислоты под давлением, позволяет решить в рамках единого технологического процесса весь комплекс задач по очистке и обеспечить возможность получения разнообразных товарных форм УДА [9,10] с низким уровнем экологически опасных отходов. В ходе отработки успешно решены все проблемы, связанные с созданием, организацией и безопасной эксплуатацией непрерывно работающего под давлением автоклавного реакторного узла.

Исходным сырьем для получения УДА является алмазосодержащая шихта, полученная любым из существующих методов детонационного синтеза (подрыв ВВ в газовой фазе, воде, во льду).

Кроме КУ в качестве сырья в технологическом процессе используется техническая азотная кислота концентрации 50–98%, воздух и обессоленная вода. С химической точки зрения, азотная кислота является переносчиком кислорода и обеспечивает возможность проведения процесса окисления в интенсивных режимах. Одновременно водные растворы азотной кислоты являются и средой для проведения реакции, и транспортирующим агентом. При этом с окислением совмещаются процессы кислотного растворения металлосодержащих примесей и перевода их в водорастворимые продукты.



Блок-диаграмма процесса очистки УДА.

Процесс очистки УДА идет следующим образом: окисление активного углерода начинает протекать уже при сравнительно низких температурах — при 80–180°C с использованием крепкой азотной кислоты концентрации 50–99%, при этом первичные окислительные процессы протекают даже при атмосферном давлении с выделением углекислого газа и окислов азота.

После перехода в газообразное состояние активной части наноалмазного углерода и неполного растворения сопутствующих окислов металлов для дальнейшего окисления остаточного неалмазного пассивного углерода и практически полного растворения окислов металлов необходимо повышать температуру процесса до 220–280°C. При этом эксперименты показали, что для этих целей достаточно использования низкоконцентрированной (10–40%) азотной кислоты. Причем, чем выше температура, тем более низкой концентрации кислота может быть использована.

Блок-схема, отражающая основные стадии процесса очистки и структуру потоков, приведена на рисунке.

В общем случае технология очистки УДА включает в себя проведение следующих видов работ.

1) Предварительная подготовка КУ (измельчение, усреднение, удаление механических примесей, магнитная сепарация, фракционирование, высушивание до определенной влажности).

2) Приготовление водных растворов азотной кислоты.

3) Приготовление подвижных гомогенизированных суспензий КУ в водных растворах азотной кислоты.

4) Проведение термоокислительной обработки суспензий шихты в непрерывном режиме в аппаратах под давлением. Для этих целей разработана специальная аппаратура и методики пуска, испытаний, эксплуатации, аварийной и плановой остановок. Процесс проводится при равновесном давлении в каскаде проточных аппаратов с профилированным температурным режимом. Давление 8–10 МПа. Температура до 240°C.

5) Разделение продуктов термоокислительной обработки. На данной стадии осуществляется переход от работы в аппаратуре под давлением к работе в аппаратах без давления.

Загущенная кислая суспензия направляется на отмывку УДА от кислот и водорастворимых примесей.

6) Организация кислотооборота по азотной кислоте.

7) Отмывка УДА от кислот.

8) Переработка отходов.

9) Получение нормализованных стабилизированных суспензий УДА в дистиллированной воде.

10) Получение УДА в виде сухого однородного порошка.

На данный момент технология очистки УДА термоокислительным методом с использованием жидкофазного высокотемпературного окисления в среде азотной кислоты обеспечивает наиболее высокие и стабильные показатели очистки, легко поддается масштабированию и является наиболее отработанной.

## Список литературы

- [1] Л.Н. Акимова, С.А. Губин, В.В. Одинцов, В.И. Пепекин. В сб.: V Всесоюзн. совещ. по детонации. Красноярск (1991). Т. 1. С. 14.
- [2] С.А. Губин, В.В. Одинцов, В.И. Пепекин. Химическая физика **5**, *1*, 111 (1986).
- [3] A.L. Vereshchagin, E.A. Petrov, G.V. Sakovich, V.F. Komarov, A.V. Klimov, N.V. Kozurev. US Pat N 591655. Publ. 29.06.99.
- [4] В.Ю. Долматов, Т. Фуджимура. Сверхтвердые материалы **6**, 34 (2001).
- [5] Т.М. Губаревич, В.Ю. Долматов, Ю.В. Кулагина, Л.И. Полева. ЖПХ **66**, 8, 1882 (1993).
- [6] В.Ю. Долматов. Ультрадисперсные алмазы детонационного синтеза: получение, свойства, применение. Изд-во СПбГПУ, СПб (2003). 345 с.
- [7] В.Ю. Долматов, В.Г. Суцев, В.А. Марчуков, Т.М. Губаревич, А.П. Корженевский. Пат. РФ № 2109683. БИ *12* (1998).
- [8] А.Е. Алексенский, М.В. Байдакова, А.Я. Вуль, В.И. Сиклицкий. ФТТ **41**, 4, 740 (1999).
- [9] В.Ю. Долматов, В.Г. Суцев, Е.Н. Вишневский. А.с. СССР № 1828067, С 01 В 31/06. Оpubл. 25.03.86.
- [10] Т.М. Губаревич, Р.Р. Сатаев, В.Ю. Долматов. В сб.: V Всесоюзн. совещ. по детонации. Красноярск (1991), Т. 1. С. 135.