



ФЕДЕРАЛЬНАЯ СЛУЖБА  
ПО ИНТЕЛЛЕКТУАЛЬНОЙ СОБСТВЕННОСТИ

## (12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ПАТЕНТУ

(52) СПК  
C01B 32/28 (2021.05); B82B 1/00 (2021.05)

(21)(22) Заявка: 2020141102, 26.11.2020

(24) Дата начала отсчета срока действия патента:  
26.11.2020

Дата регистрации:  
11.10.2021

Приоритет(ы):

(22) Дата подачи заявки: 26.11.2020

(45) Опубликовано: 11.10.2021 Бюл. № 29

Адрес для переписки:  
656049, г. Барнаул, пр. Ленина, 61, ФГБОУ ВО  
"Алтайский государственный университет",  
ЦРТПТУИС

(72) Автор(ы):

Плотников Владимир Александрович (RU),  
Макаров Сергей Викторович (RU),  
Богданов Денис Григорьевич (RU),  
Шуткин Алексей Александрович (RU)

(73) Патентообладатель(и):

федеральное государственное бюджетное  
образовательное учреждение высшего  
образования "Алтайский государственный  
университет" (RU)

(56) Список документов, цитированных в отчете  
о поиске: RU 2446097 C1, 27.03.2012. RU  
2008117751 A, 10.11.2009. WO 2016072137 A1,  
12.05.2016. KR 2017140531 A, 21.12.2017.

(54) Способ создания суспензии на основе детонационного наноалмаза

(57) Реферат:

Изобретение относится к способу создания суспензии на основе детонационного наноалмаза, заключающемуся в равномерном распределении детонационного наноалмаза в трансмиссионном масле, в котором готовят таблетки диаметром 10 мм и высотой 4-5 мм из порошка детонационного наноалмаза с помощью прессформы на прессе усилием около 2000 кг, таблетки размещают в вакуумную печь при остаточном давлении не хуже чем  $10^{-3}$  мм рт.ст, нагревают таблетки в вакууме со скоростью около 1 град./с до 900-950°C и выдерживают при в этих условиях около 10 минут, охлаждают до комнатной температуры

без нарушения вакуума, при комнатной температуре термообработанные в вакууме таблетки помещают в масляную среду до полной пропитки их маслом, пропитанные маслом таблетки диспергируют в вибрационном диспергаторе с ударными телами до равномерной вязкой суспензии, в которой концентрация наноалмаза составляет 10-13 мас.%, а затем разбавляют свежим трансмиссионным маслом, так чтобы содержание наноалмаза составляло 4-5 мас.%. Способ позволяет получать суспензии на основе детонационного наноалмаза. 3 ил., 2 табл.



FEDERAL SERVICE  
FOR INTELLECTUAL PROPERTY

(12) **ABSTRACT OF INVENTION**

(52) CPC  
*C01B 32/28* (2021.05); *B82B 1/00* (2021.05)

(21)(22) Application: **2020141102, 26.11.2020**

(24) Effective date for property rights:  
**26.11.2020**

Registration date:  
**11.10.2021**

Priority:

(22) Date of filing: **26.11.2020**

(45) Date of publication: **11.10.2021 Bull. № 29**

Mail address:

**656049, g. Barnaul, pr. Lenina, 61, FGBOU VO  
"Altajskij gosudarstvennyj universitet",  
TSRTPTUIS**

(72) Inventor(s):

**Plotnikov Vladimir Aleksandrovich (RU),  
Makarov Sergej Viktorovich (RU),  
Bogdanov Denis Grigorevich (RU),  
Shutkin Aleksej Aleksandrovich (RU)**

(73) Proprietor(s):

**federalnoe gosudarstvennoe byudzhetnoe  
obrazovatelnoe uchrezhdenie vysshego  
obrazovaniya "Altajskij gosudarstvennyj  
universitet" (RU)**

(54) **METHOD FOR CREATING SUSPENSION BASED ON DETONATION NANODIAMOND**

(57) Abstract:

FIELD: blasting.

SUBSTANCE: invention relates to a method for creating a suspension based on detonation nanodiamond, consisting in uniform distribution of the detonation nanodiamond in transmission oil wherein tablets with a diameter of 10 mm and a height of 4 to 5 mm are prepared from detonation nanodiamond powder using a mould on a press with a force of approximately 2,000 kg, the tablets are placed in a vacuum furnace at a residual pressure of at least  $10^{-3}$  mm Hg, the tablets are heated in a vacuum at a rate of approximately 1 deg./s to 900-950°C and sustained under these conditions for

approximately 10 minutes, cooled to room temperature without disturbing the vacuum, at room temperature, the vacuum-treated tablets are placed in an oil medium until complete impregnation with oil, the oil-impregnated tablets are dispersed in a vibration dispersant with impact bodies to a uniform viscous suspension wherein the nanodiamond concentration is 10 to 13% wt., and then diluted with fresh transmission oil so that the content of nanodiamond is 4 to 5% wt.

EFFECT: method provides a possibility of producing suspensions based on detonation nanodiamond.

1 cl, 3 dwg, 2 tbl

Изобретение относится к области получения масляных суспензий на основе детонационного наноалмаза, которые могут быть использована для полировки оптических стекол, обработки прецизионных пар топливной аппаратуры, насыщения поверхностных слоев трущихся деталей алмазными нанокристаллами.

5 Известна водяная суспензия на основе детонационного наноалмаза (ДНА) [1], которую получают путем детонации углеродсодержащего взрывчатого вещества или смеси взрывчатых веществ с отрицательным кислородным балансом в замкнутом объеме в неокислительной среде с последующей химической очисткой наноалмазов в окислительной среде, содержащей нитрат- и/или нитрит-ионы, и водной промывкой.  
10 После химической очистки водную суспензию детонационных наноалмазов обрабатывают аммиаком. Нагревают до температуры 150-200°C в течение 1,0-120 минут для образования в воде коллоидных частиц детонационных наноалмазов, размер которых 10-100 нм при удельной площади поверхности наноалмазов 450-500 м<sup>2</sup>/г. Изобретение позволяет создать алмазосодержащий материал с повышенной стабильностью частиц ДНА без их агрегации в суспензии длительное время.

Недостатком изобретения является игнорирование среды как во время синтеза детонационного алмаза, так и в ходе химической очистки. Хорошо известно, что проведение операции очистки в среде сильных кислот приводит к замещению одних примесей на другие неконтролируемые (кислотные остатки). Кроме того совершенно  
20 не учитывается примеси летучих соединений, содержание которых может быть десятки процентов. В этой связи алмазная наночастица и жидкая среда оказываются изолированными друг от друга, что препятствует созданию алмазосодержащего материала с повышенной стабильностью частиц в связи с невозможностью жидкости смачивать алмазное ядро.

25 Известен алмазная суспензия [2] для суперфинишной обработки поверхностей изделий из благородных металлов и мягких сплавов, оптики и зеркал специального назначения, включающая алмазный порошок в качестве абразива, глицерин в качестве органической основы и моющий состав в качестве поверхностно-активного вещества. В качестве алмазного порошка суспензия содержит ультрадисперсный алмазный порошок с  
30 чистотой не менее 99% и удельной поверхностью 400-500 м<sup>2</sup>/г при соотношении: ультрадисперсный алмазный порошок - 4-5 мас.%; глицерин - 24-26 мас.%; остальное - моющий состав.

В этой суспензии использование алмазного порошка чистотой не менее 99%  
35 представляет собой неразрешимую проблему, так как явно не учитываются летучие примесные соединения в виде молекулярных комплексов, содержание которых в естественных условиях достигает насыщения, снижающих сорбционные свойства алмазного порошка фактически до нуля, закрывающих доступ жидкой фазы к алмазному ядру. Такая суспензия неустойчива и склонна к образованию агрегатов из  
40 нанокристаллов детонационного алмаза.

Известна суспензия агрегатов детонационных наноалмазов, имеющая концентрацию твердых веществ 4 вес.% [3]. Агрегаты наноалмазов получены детонационным синтезом с воздушным охлаждением. Указанную суспензию подвергают дезагрегации, используя бисерную мельницу или ультразвук, регулируя получение дисперсии наноалмазов  
45 одноцифрового наноразмера, имеющей концентрацию твердых веществ 5,2 вес.% или более. Полученная дисперсия стабильна при высокой концентрации твердых веществ.

Недостатком такой суспензии, кроме сложности ее изготовления, как и в случае [1, 2] является игнорирование летучей составляющей примесной оболочки наночастицы. Об этом авторы прямо пишут, что наноалмазы получены детонационным синтезом с

воздушным охлаждением. Таким образом, агрегация наночастиц неизбежна, о чем и указано в описании. После месяца выдержки суспензии наблюдается все-таки изменение дисперсности агрегатов.

Сущность изобретения. Предлагается получать масляные суспензии на основе детонационного наноалмаза, проводя предварительную очистку наночастиц методом термодесорбции (для удаления летучих соединений примесной оболочки частиц детонационного алмаза) в вакууме при остаточном давлении не хуже  $10^{-3}$  мм рт.ст.

Способ реализуется следующим образом.

1. Готовят таблетки диаметром 10 мм и высотой 4-5 мм из порошка детонационного наноалмаза с помощью прессформы на прессе усилием около 2000 кг.

2. Таблетки размещают в вакуумную печь при остаточном давлении не хуже чем  $10^{-3}$  мм рт.ст.

3. Нагревают таблетки в вакууме со скоростью около 1 град./с до 900-950°C и выдерживают при в этих условиях около 10 минут.

4. Охлаждение до комнатной температуры осуществляют без нарушения вакуума.

5. При комнатной температуре термообработанные в вакууме таблетки помещают в масляную среду до полной пропитки их маслом.

6. Пропитанные маслом таблетки диспергируют в вибрационном диспергаторе с ударными телами до равномерной вязкой суспензии, в которой концентрация наноалмаза составляет 10-13 мас.%, а затем разбавляют свежим трансмиссионным маслом, так чтобы содержание наноалмаза составляло 4-5 мас.%.

Изобретение поясняется: Фиг. 1. Рентгенограмма кристаллов исходного детонационного наноалмаза; Фиг. 2. Изменение массы (1) и теплосодержания (2) в ходе нагрева детонационного наноалмаза. Фиг. 3. Изменение массы отожженного детонационного наноалмаза от времени нахождения в атмосфере.

Изобретение осуществляется следующим образом. Пример 1. Порошок детонационного наноалмаза, изготовленного по ТУ 84-112-87 (изготовитель ФНПЦ «Алтай»), представляет собой серого цвета сыпучий материал, очищенный от углерода неалмазной фазы сильными кислотами. На рентгенограмме наноалмаза (фиг. 1) видны наиболее яркие рефлексy (111), (220) и (311) алмазной фазы.

Рефлексy сильно уширены. Уширение рефлексy может быть обусловлено малым размером нанокристаллов или микронапряжений, приводящих к изменению межплоскостных расстояний отражающих плоскостей. В ковалентных ультрадисперсных кристаллах величина микродеформации  $\Delta d/d$  не может быть большой, так как велики модули упругости алмаза. Поэтому основной вклад в уширение рефлексy вносит малый размер кристаллов детонационного наноалмаза. В этой связи размеры областей когерентного рассеяния  $D$  определяются по упрощенной формуле, согласно которой уширение связано только с эффектом дисперсности.

$$D = \frac{\lambda}{\beta \cos \Theta} \quad (1),$$

где

$D$  - размер областей когерентного рассеяния,

$\lambda$  - длина волны рентгеновского излучения в Å,

$\Theta$  - угол дифракции рентгеновских лучей для плоскости (hk1),

$\beta$  - физическое уширение рентгеновского рефлексy.

В таблице 1 представлены данные рентгенографического анализа рефлексy детонационного наноалмаза, приведенных на фиг. 1. Размер нанокристаллов

детонационного наноалмаза, рассчитанный по формуле (1), составляет 4,5 нм.

Табл. 1. Значение физического уширения, положения основных рефлексов и размер частиц наноалмаза.

hkl	Положение рефлексов $2\theta$ , град	Физическое уширение $\beta$ , град	Размеры частиц, нм
111	43,61	1,95	4,5
220	75,13	2,28	
311	91,15	2,56	

Пример 2. Из исходного порошка нанокристаллов детонационного наноалмаза готовили образцы цилиндрической формы диаметром 5 и толщиной 2-3 мм и проводили гравиметрический и масс-спектрометрический анализ с помощью установки термического анализа Luxx 409, совмещенной с масс-спектрометром Aeolos 403 производства фирмы Netzsch. Термическое воздействие осуществлялось путем нагрева образцов в атмосфере аргона со скоростью около  $10^\circ\text{K}/\text{мин}$ . В ходе нагрева детонационный наноалмаз выделяет большое количество летучих соединений, об этом свидетельствует убыль массы образца, в процессе отжига (фиг. 2).

При нагреве образца до температуры  $900^\circ\text{C}$ , последний теряет около 20% своей массы. Кроме того, процесс нагрева сопровождается экзо- и эндотермическими эффектами свидетельствующими о протекании реакции на поверхности нанокристаллов детонационного наноалмаза.

Для определения молекулярного состава летучих примесей проводят масс-спектрометрический анализ образцов - нанокристаллов детонационного наноалмаза на приборе термического анализа Luxx 409 совмещенного с масс-спектрометром Aeolos 403. Нагрев осуществляется в атмосфере аргона со скоростью  $10^\circ\text{C}/\text{мин}$  до температуры  $900^\circ\text{C}$ . В табл. 2 представлены данные масс-спектрометрических измерений. Как следует, из данных фиг. 2 и табл. 2 десорбция примесей наблюдается по всему интервалу температур, от  $+30^\circ\text{C}$  до  $+(900-950)^\circ\text{C}$ .

Табл.2. Масс-спектрометрические данные процесса десорбции детонационного наноалмаза.

m/z	2	16	16	17	18	28	36	44	64
Вещество	$\text{H}_2$	$\text{CH}_4$	O	OH	$\text{H}_2\text{O}$	$\text{N}_2$	$\text{H}_2\text{S}$	$\text{CO}_2$	$\text{SO}_2$
Температурный интервал десорбции, $^\circ\text{C}$	680-900	175-300	510-800	40-180	30-200	700-830	До 480	520-820	210-580

Выделяющиеся летучие вещества представлены широким спектром молекулярных соединений, такими как вода, водород, азот, сероводород, углеводороды, двуокись углерода и серы. То есть при нагреве детонационного наноалмаза в вакууме происходит его частичная очистка путем значительной десорбции летучих соединений примесного слоя. Этот факт является принципиальным при подготовке наноалмазной суспензии. Если использовать исходный детонационный наноалмаз в ходе приготовления суспензии, то слой летучих соединений препятствует прямому контакту жидкости с поверхностью алмазных цепочечных структур, что препятствует их когезионному диспергированию. Некоторые летучие соединения, такие как  $\text{H}_2\text{S}$  и  $\text{SO}_2$ , могут представлять собой агрессивную составляющую суспензии.

Пример 3. Для определения сорбционной способности детонационного наноалмаза подготовленные образцы из исходного порошка детонационного наноалмаза нагревали

в вакууме до температуры 950°C. При температуре 950°C образцы выдерживали до полного прекращения выделения газов. После отжига образцы были помещены в среду атмосферы при комнатной температуре и нормальном атмосферном давлении.

На фиг 3. представлена зависимость изменения массы отожженного в вакууме образца от времени его нахождения в окружающей атмосфере.

Как видно из фиг. 3 в образце, потеря массы которого в ходе отжига в вакууме составила около 20%, при помещении в атмосферу из вакуумного объема наблюдается быстрое восстановление массы. В первые полтора часа рост массы составил примерно 5%. За следующие 24 часа масса увеличилась еще примерно на 1%. В общей сложности за 5 суток пребывания образца в атмосфере его масса возросла примерно на 7%. Таким образом, очищенные от примесей детонационные наноалмазы активно адсорбируют летучие примеси из окружающей атмосферы. Отсюда следует, что при подготовке детонационного наноалмаза для изготовления суспензии необходимо исключить после высокотемпературного отжига в вакууме контакт его с атмосферой.

Пример 4. Результаты примеров 2 и 3 свидетельствуют, что детонационный наноалмаз содержит значительное до 20% количество летучих соединений, формирующих поверхностный примесный слой, фактически определяющий ряд негативных свойств, к которым можно отнести в частности свойство барьера между кристаллами алмазной фазы (твердой фазой) и жидкой фазой. Так как концентрация летучих соединений естественным путем всегда выходит на насыщение, то сорбционные свойства наноалмаза стремятся к нулю. Для решения проблемы примесных летучих соединений необходимо осуществить их термодесорбцию в вакууме путем нагрева до температуры 900-950°C. Для исключения повторного адсорбирования атмосферного газа после окончания термообработки детонационного наноалмаза, необходимо не допускать контакт термообработанного порошка с атмосферой.

Для проведения экспериментальных манипуляций по сформулированному алгоритму были приготовлены образцы в виде цилиндров диаметром 10 мм и высотой 4-5 мм. Образцы прессовали с помощью гидравлического пресса из порошка детонационного наноалмаза с усилием около 2000 кг. Прессованные образцы необходимы, чтобы избежать распыления заготовки при размещении ее в вакуумной печи. Образцы укладывались в кювету, кювету размещали в печи и умеренно нагревали в условиях вакуума не хуже  $10^{-3}$  мм рт.ст. со средней скоростью около 1 град./с до 900-950°C. При этой температуре образцы выдерживались примерно минут, а затем охлаждались до комнатной температуры без нарушения вакуума.

При комнатной температуре образцы быстро окунали в трансмиссионное масло и выдерживались в нем до полного насыщения. После насыщения образцов трансмиссионным маслом их диспергировали в вибрационном контейнере с ударными телами до равномерной вязкой смеси, в которой концентрация наноалмаза составляла 10-13 мас.%. После чего разбавляли свежим маслом, чтобы содержание наноалмаза составляло примерно 4-5 мас.%. Суспензия готова к применению для указанных выше операций.

1. Долматов В.Ю., Марчуков В.А., Суцев В.Г., Веретенникова М.В. Способ получения стабильной суспензии детонационных наноалмазов. Патент РФ №2384524 от 10.11.2009.

2. Никитин Е.В., Исхакова Е.П., Тимшин Е.А., Кузнецова Н.М., Василенко В.И., Пряхин П.И. АЛМАЗНАЯ СУСПЕНЗИЯ. Патент РФ №2196158 от 10.01.2003.

3. Кимото Норихиро (JP), Кодзима Рюта (JP) Суспензия агрегатов наноалмазов и дисперсия наноалмазов одноцифрового наноразмера. Патент РФ №2 700 528 от 17.09.2019.

## (57) Формула изобретения

Способ создания суспензии на основе детонационного наноалмаза, заключающийся в равномерном распределении детонационного наноалмаза в трансмиссионном масле, в котором готовят таблетки диаметром 10 мм и высотой 4-5 мм из порошка  
5 детонационного наноалмаза с помощью прессформы на прессе усилием около 2000 кг, таблетки размещают в вакуумную печь при остаточном давлении не хуже чем  $10^{-3}$  мм рт.ст, нагревают таблетки в вакууме со скоростью около 1 град./с до 900-950°C и выдерживают при в этих условиях около 10 минут, охлаждают до комнатной  
10 температуры без нарушения вакуума, при комнатной температуре термообработанные в вакууме таблетки помещают в масляную среду до полной пропитки их маслом, пропитанные маслом таблетки диспергируют в вибрационном диспергаторе с ударными телами до равномерной вязкой суспензии, в которой концентрация наноалмаза составляет 10-13 мас.%, а затем разбавляют свежим трансмиссионным маслом, так  
15 чтобы содержание наноалмаза составляло 4-5 мас.%.

20

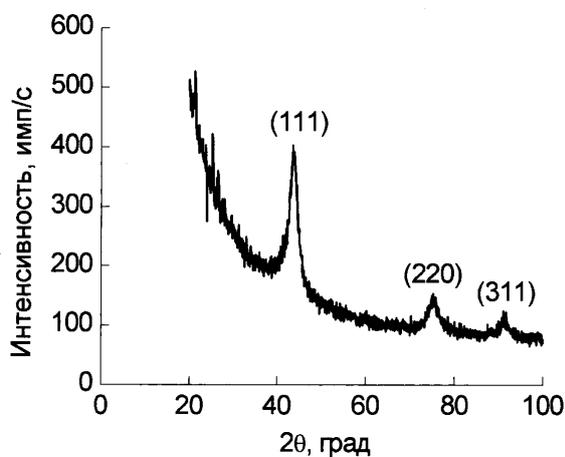
25

30

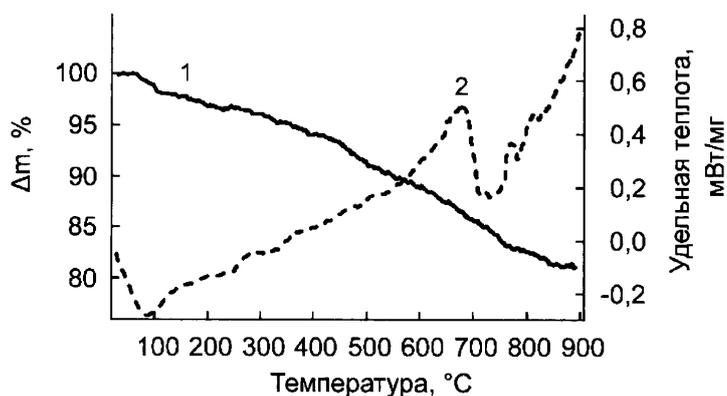
35

40

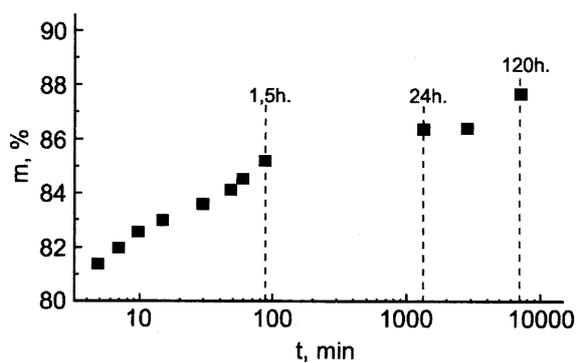
45



Фиг. 1. Рентгенограмма кристаллов исходного детонационного наноалмаза



Фиг. 2. Изменение массы (1) и теплосодержания (2) в ходе нагрева детонационного наноалмаза



Фиг. 3. Изменение массы отожженного детонационного наноалмаза от времени нахождения в атмосфере