

# Инструмент, порошки, пасты

---

УДК 666.233

**В. Ю. Долматов** (г. Санкт-Петербург, Россия)

**Е. К. Горбунов** (г. Сосновый бор, Россия)

**М. В. Веретенникова,**

**К. А. Рудометкин** (г. Санкт-Петербург, Россия)

**А. Веханен, В. Мюллюмяки** (г. Вантаа, Финляндия)

## Радиоактивные наноалмазы

*Впервые обнаружен и описан эффект радиоактивности наноалмазов детонационного и статического синтеза. Обычные наноалмазы облучали в активной зоне промышленного ядерного реактора. Доказано, что возникающая радиоактивность связана с наличием в исходных наноалмазах металлосодержащих примесей. Достигнута мощность дозы  $\gamma$ -излучения наноалмазов  $\sim 180$  мкЗв/ч, мощность дозы совместного  $\gamma+\beta$ -излучения –  $\sim 720$  мкЗв/ч.*

**Ключевые слова:** наноалмазы, радиоактивность, изотопы углерода, облучение в ядерном реакторе, нейтронно-трансмутационное легирование, металлосодержащие примеси.

## ВВЕДЕНИЕ

Детонационные наноалмазы (ДНА) получают при взрывном разложении углеродсодержащих взрывчатых веществ (ВВ) с отрицательным кислородным балансом из части высвободившегося углерода в виде наноалмазов (размер от 3 до 11 нм) в результате химических и физических процессов за фронтом детонационной волны [1]. В зависимости от способа получения ДНА содержат различные металлосодержащие примеси, часть из которых можно удалить при химической очистке [2], а часть остается неудаляемыми как внутренние включения в первичные неразрушаемые агрегаты, размер которых 20–30 нм [3, 4]. Металлосодержащие примеси имеют техногенный характер (материал стенок взрывной камеры, токопроводящих проводов, капсуля-детонатора, примеси к исходным ВВ).

Наноалмазы статического синтеза НА-АСМ (размер частиц до 100 нм) получают дроблением обычных синтетических алмазных микропорошков с последующей классификацией в водной или газовой среде. Поскольку НА-АСМ получают в присутствии металлических катализаторов (Ni–Mn, Fe–Co, Cu), часть их всегда содержится в качестве неудаляемых внутренних включений (до 2,5 % (по массе)). Некоторое количество металлов попадает в НА-АСМ от дробящих и рассеивающих устройств.

© В. Ю. ДОЛМАТОВ, Е. К. ГОРБУНОВ, М. В. ВЕРЕТЕННИКОВА, К. А. РУДОМЕТКИН, А. ВЕХАНЕН,  
В. МЮЛЛЮМЯКИ, 2013

Известны два стабильных изотопа углерода:  $^{12}\text{C}$  (~ 98,9 %) и  $^{13}\text{C}$  (~ 1,1 %). Из радиоактивных изотопов углерода наиболее важен  $^{14}\text{C}$  с периодом полураспада  $T_{1/2} = 5,6 \cdot 10^3$  лет.

Учитывая обычно очень малые (0,001–0,3 % (по массе)) количества применяемых в медицине и композитах наноалмазов, их практически невозможно диагностировать. Только радиоактивные наноалмазы (R-ДНА или R-НА-АСМ) были бы незаменимыми для диагностики и применения в исследовательских и промышленных целях, особенно в медицинской практике.

ДНА и НА-АСМ широко известны и достаточно хорошо изучены [5, 6]. Известно, что получить даже  $^{14}\text{C}$  облучением алмаза практически невозможно. Да и смысла в этом нет, так как период его полураспада очень велик.  $^{14}\text{C}$ , по сути, не может быть полноценным маркером ДНА или НА-АСМ, особенно в медицине.

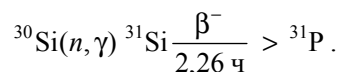
ДНА представляют собой индивидуальные частицы, объединенные в первичные кластеры из пяти кристаллитов [4]. Последние, в свою очередь, образуют неразрушаемые агрегаты из 9-10 кластеров. Далее образуются уже достаточно легко разрушаемые агрегаты.

При получении ДНА сначала образуется так называемая детонационная алмазосодержащая шихта (АШ), включающая 40–50 % собственно ДНА, ~ 40–50 % неалмазного углерода и ~ 10 % несгораемых примесей. Последние представляют собой, как правило, широкий набор оксидов и карбидов металлов, а именно: Na, Mg, Al, Si, K, Ca, Ti, Cr, Mn, Fe, Ni, Cu, Zn, W, V.

Известны способы воздействия на различные материалы с помощью нейтронного излучения промышленных ядерных реакторов. Энергия излучения во много раз превышает энергию химической связи. Действие излучения на твердое тело вызывает процессы, связанные с модификациями химического состава или структуры.

Твердые тела обладают способностью сохранять длительное время термодинамически неустойчивые нарушения химического состава и структуры. Накоплением таких нарушений под действием излучения можно регулировать некоторые свойства твердого тела. Под действием излучений, вызывающих ядерные реакции, можно ввести в твердое тело микропримеси соседних элементов. Этот метод строгого дозирования микропримесей может оказаться эффективным для изменения в нужном направлении состава исходного материала.

Так, известна технология ядерного легирования полупроводниковых материалов при промышленном производстве на энергетических реакторах типа РБМК. Во время ядерного легирования кремния при помещении его в нейтронное поле реактора происходит преобразование части ядер кремния в ядра легирующей примеси фосфора [7]:



Ядра  $^{30}\text{Si}$ , поглощая тепловые нейтроны с испусканием  $\gamma$ -излучения, преобразуются в ядра неустойчивого изотопа  $^{31}\text{Si}$ , который распадается через 2,26 ч с испусканием  $\beta$ -частиц, образуя ядра легирующей примеси фосфора  $^{31}\text{P}$ . Распределение образующихся ядер соответствует распределению флюенса тепловых нейтронов по объему слитков кремния.

В [8] описан усовершенствованный способ нейтронно-трансмутационного легирования кремния, включающий облучение нейтронным потоком по доз-временному регламенту контейнера со слитками кремния в канале ядер-

ного реактора, при этом контроль за усредненным флюенсом нейтронов осуществляют с использованием нейтронной камеры и вертикальных сборок, составленных из дискретных датчиков тока.

В [9] описан способ получения радионуклида углерод-14 путем облучения смеси очищенных от примесей нитратов кальция и натрия. Смесь нитратов расплавляют при 250–500 °С, охлаждают, измельчают и загружают в контейнер. После облучения в нейтронном потоке крышку контейнера прокалывают и порциями подают через отверстия  $\text{HNO}_3$  для растворения облученного вещества, одновременно подогревая контейнер до 150–200 °С. Образующиеся газообразные соединения углерода-14 периодически выдувают из контейнера и направляют на переработку. Углерод-14 широко применяется в виде меченых органических соединений, а также в источниках  $\beta$ -излучения.

На данный момент отсутствуют сведения о наноалмазах (и других алмазах также), имеющих свойства радиоактивных материалов.

Цель работы – создание радиоактивных наноалмазов, которые можно было бы включать в разнообразные композиционные материалы и покрытия для использования в медицинской практике, получать по простой технологии, характеризующейся относительной безопасностью, надежностью, улучшенными технико-экономическими и экологическими параметрами и возможностью организовать промышленное производство.

Зольность алмаза (металлосодержащие примеси) обусловлена наличием неорганических примесей, связанных с особенностями его получения, оксидов и карбидов железа, солей меди и никеля, соединений кальция, алюминия, кремния, титана, хрома, натрия, вольфрама, что является основой образования радиоактивности наноалмаза и не является препятствием для использования такого материала в различных областях (медицине, полимерной химии, как композиционный материал).

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Радиоактивные наноалмазы получали, облучая в ядерном реакторе наноалмазы, включающие металлосодержащие примеси в количестве 0,04–1,24 % (по массе), нейтронным потоком с флюенсом нейтронов  $1,4\text{--}1,46 \cdot 10^{19}$  нейтронов/см<sup>2</sup>. Радиоактивное излучение воздействует на неудаляемые металлосодержащие примеси наноалмазов.

Ниже приведено описание экспериментов.

В кварцевые стеклянные ампулы были помещены и запаяны пробы порошка наноалмазов детонационного синтеза производства: комбината “Электрохимприбор”, Россия (эксперимент 1 – ампулы 1-1, 1-2, 1-3, 1-4); ФГУП “СКТБ “Технолог”, Россия (эксперимент 2 – ампулы 2-1, 2-2); ЗАО “АЛИТ”, Украина (эксперимент 3 – ампулы 3-1, 3-2); проф. Осава, Япония (эксперимент 4 – ампулы 4-1, 4-2) и наноалмазы статического синтеза (НА-АСМ, 0,1/0) производства ООО “САКИД” (эксперимент 5 – ампулы 5-1, 5-2). Исходные данные по использованным наноалмазам сведены в табл. 1.

Ампулы эксперимента 1 были облучены в реакторе 4-го энергоблока Ленинградской АЭС в период с 04.10.2010 г. 12 ч 15 мин до 06.10.2010 г. 12 ч 30 мин (173700 с) в специальном охлаждаемом канале. Средняя мощность ТВС (тепловыделяющая сборка) в ближайшем окружении облучательного канала составляла 2,35 МВт.

Для стандартных условий облучения в рассматриваемом канале (средняя мощность ТВС – 2,27 МВт) приведенная к тепловой точке плотность потока

нейтронов равна  $8,1 \cdot 10^{13} \text{ см}^{-2} \cdot \text{с}^{-1}$ . Таким образом, за время облучения флюенс нейтронов составил

$$8,1 \cdot 10^{13} \text{ см}^{-2} \cdot \text{с}^{-1} \cdot 2,35 \text{ МВт} / 2,27 \text{ МВт} \cdot 173700 \text{ с} = 1,46 \cdot 10^{19} \text{ нейтронов} \cdot \text{см}^{-2}.$$

**Таблица 1. Исходные наноалмазы, используемые для облучения**

Эксперимент	Ампула	Содержание неудаляемых примесей в ДНА, % (по массе)	Масса порошка наноалмаза, г
1	1-1	1,24	0,3029
	1-2		0,3046
	1-3		0,3065
	1-4		0,3004
2	2-1	0,07	0,2736
	2-2		0,2050
3	3-1	0,34	0,3741
	3-2		0,3585
4	4-1	0,79	0,5606
	4-2		0,4548
5	5-1	0,85	1,0119
	5-2		0,9386

Ампулы экспериментов 2–5 были также облучены в реакторе 4-го энергоблока Ленинградской АЭС в период с 11.01.2011 г. 12 ч 15 мин до 13.01.2011 г. 12 ч 20 мин (173100 с) в специальном охлаждаемом канале, расположенном в ячейке 34-57. Средняя мощность ТВС в ближайшем окружении облучательного канала составляла 2,27 МВт. Следовательно, за время облучения флюенс нейтронов составил

$$8,1 \cdot 10^{13} \text{ см}^{-2} \cdot \text{с}^{-1} \cdot 173100 \text{ с} = 1,40 \cdot 10^{19} \text{ нейтронов} \cdot \text{см}^{-2}.$$

Была оценена мощность дозы излучения от ампул эксперимента 1 с порошком ДНА (выдержка 7 суток после окончания облучения). Мощность дозы  $\gamma$ -излучения (1 см от ампулы, дозиметр ДРГ-05М с фильтром) и дозы  $\gamma + \beta$ -излучения (1 см от ампулы, дозиметр ДРГ-05М без фильтра) представлена в табл. 2. Аналогично была оценена мощность дозы излучения от ампул экспериментов 2–5 (выдержка 19, 117 и 227 суток после окончания облучения) (табл. 3–5).

**Таблица 2. Мощность дозы излучения от ампул эксперимента 1 с порошком ДНА (выдержка 7 суток после облучения)**

Ампула	Мощность дозы $\gamma$ -излучения, мкЗв/ч (средняя)	% $\gamma$ -излучения от суммарного $\gamma + \beta$ -излучения	Мощность дозы $\gamma + \beta$ -излучения, мкЗв/ч (средняя)
1-1-1-4	144	22	648

Результаты проведенного спектрометрического исследования ампул 1-1 и 1-2 эксперимента 1 с использованием полупроводникового Ge-Li детектора представлены в табл. 6.

В табл. 7 приведен элементный состав неудаляемых, в основном, металлосодержащих примесей исходных ДНА (эксперименты 1–4) и НА-АСМ (эксперимент 5).

**Таблица 3. Мощность дозы излучения от ампул экспериментов 2–5 (выдержка 19 суток после облучения)**

Ампула	Мощность дозы $\gamma$ -излучения, мкЗв/ч (средняя)	% $\gamma$ -излучения от суммарного $\gamma + \beta$ -излучения	Мощность дозы $\gamma + \beta$ -излучения, мкЗв/ч (средняя)
2-1 и 2-2	13,68	43	31,86
3-1 и 3-2	14,22	38,3	37,08
4-1 и 4-2	124,20	30,2	410,40
5-1 и 5-2	160,20	35	459,0

**Таблица 4. Мощность дозы излучения от ампул экспериментов 2–5 (выдержка 117 суток после облучения)**

Ампула	Мощность дозы $\gamma$ -излучения, мкЗв/ч (средняя)	% $\gamma$ -излучения от суммарного $\gamma + \beta$ -излучения	Мощность дозы $\gamma + \beta$ -излучения, мкЗв/ч (средняя)
2-1 и 2-2	3,24	72	4,50
3-1 и 3-2	4,68	76,5	6,12
4-1 и 4-2	30,24	74,3	40,68
5-1 и 5-2	32,4	53,9	60,12

**Таблица 5. Мощность дозы излучения от ампул экспериментов 2–5 (выдержка 227 суток после облучения)**

Ампула	Мощность дозы $\gamma$ -излучения, мкЗв/ч (средняя)	% $\gamma$ -излучения от суммарного $\gamma + \beta$ -излучения	Мощность дозы $\gamma + \beta$ -излучения, мкЗв/ч (средняя)
2-1 и 2-2	0,61	70,9	0,86
3-1 и 3-2	1,22	73,5	1,66
4-1 и 4-2	7,74	74,1	10,44
5-1 и 5-2	11,20	64,8	17,28

**Таблица 6. Наиболее вероятные радионуклиды в наноалмазах после облучения**

Радионуклид	Активность в ампуле, Ки	Примечание
Cr-51	$1,8 \cdot 10^{-6}$	Основной присутствующий радионуклид
Hf-181	$2,4 \cdot 10^{-8}$	Определен с высокой достоверностью
Sb-122, Sb-124, Zr-95	$\leq 1 \cdot 10^{-8}$	Присутствуют с вероятностью 50 %

**Таблица 7. Элементный состав неудаляемых примесей в химически очищенных ДНА и НА-АСМ**

Элемент	Эксперимент									
	1		2		3		4		5	
	ДНА					НА-АСМ				
	ppm	% (по массе)	ppm	% (по массе)	ppm	% (по массе)	ppm	% (по массе)	ppm	% (по массе)
Na	156	0,0156	9	0,0006	29	0,0029	809	0,0809	8	0,0008

**Таблица 7. (Продолжение)**

Mg	133	0,0133	–	–	26	0,0026	104	0,0104	18	0,0018
Al	60	0,0060	–	–	326	0,0326	243	0,0243	11	0,011
Si	553	0,0553	99	0,0066	492	0,0492	571	0,0571	344	0,0344
K	–	–	–	–	30	0,0030	38	0,0038	–	–
Ca	238	0,0236	71	0,0054	119	0,0119	220	0,0220	58	0,0058
Ti	96	0,0096	46	0,0035	208	0,0208	936	0,0936	–	–
Cr	5146	0,5146	–	–	74	0,0074	264	0,0264	16	0,0016
Mn	60	0,0060	–	–	2	0,0002	10	0,0010	2406	0,2406
Fe	702	0,0702	160	0,0123	450	0,0450	1109	0,1109	255	0,0255
Ni	11	0,0011	–	–	3	0,0003	26	0,0026	2710	0,2710
Cu	35	0,0035	9	0,0006	64	0,0064	32	0,0032	–	–
Zn	–	–	–	–	77	0,0077	–	–	3	0,0003
Zr	–	–	–	–	3	0,0003	12	0,0012	–	–
W	–	–	–	–	210	0,0210	603	0,0603	–	–
S	21	0,0021	–	–	8	0,0008	12	0,0012	–	–
V	–	–	–	–	17	0,0017	65	0,0065	–	–
Pb	–	–	–	–	112	0,0112	–	–	–	–
Sn	–	–	–	–	–	–	–	–	4	0,0004
Co	–	–	–	–	–	–	–	–	6	0,0006

### ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Радиоактивные наноалмазы (R-ДНА и R-НА-АСМ) представляют собой порошки от светло-серого до черного цвета с размером индивидуальных частиц от 2 до 100 нм, определенных методом светорассеивания и рентгеноструктурного анализа. Величина площади удельной поверхности, определенная с помощью изотерм Брунауэра-Эммета-Теллера по тепловой десорбции аргона, имеет значение от 200 до 450 м<sup>2</sup>/г для ДНА и от 20 до 60 м<sup>2</sup>/г для НА-АСМ. В результате анализа ИК-спектров поглощения образцов R-ДНА и R-НА-АСМ были обнаружены полосы поглощения, характерные для карбонильных =CO, карбоксильных =COOH и гидроксильных –ОН групп.

Радиоактивные наноалмазы обладают радиоактивностью с мощностью дозы  $\gamma$ -излучения менее 5,0 мкР/с (180 мкЗв/ч) и мощностью дозы  $\gamma + \beta$ -излучения менее 20 мкР/с (720 мкЗв/ч).

Источником образования радионуклида Cr-51 является изотоп Cr-50 (содержание 4,35 % в элементарном хrome); радионуклида Hf-181 – стабильный изотоп Hf-180 (содержание 35,10 % в элементарном гафнии, химическом аналоге титана); остальные химические примеси – железо, титан, алюминий – также могут образовать долгоживущие радионуклиды, такие как Fe-59, Sc-46, Co-60 (см. табл. 6 и 7).

При сопоставлении табл. 2–5 и табл. 7 видно, что возникшую после облучения нейтронами радиоактивность ДНА и НА-АСМ можно отнести к радионуклидам, образующимся из Na, Ca, Ti, Fe, Al, W, V, Cu.

Данный радиоактивный алмазный материал с указанной выше мощностью дозы  $\gamma$ - и  $\gamma + \beta$ -излучения можно использовать, в первую очередь, в медицине. При использовании ДНА в качестве антиракового средства [10] невозможно определить в живом организме в режиме реального времени места

скопления ДНА, их концентрацию, эффективность воздействия на раковые клетки, места выведения из организма. Только использование радиоактивных ДНА делает это возможным.

Также R-ДНА и R-НА-АСМ могут быть использованы для усиленной сшивки полимерных материалов и создания разного рода композиционных материалов.

*Вперше виявлено і описано ефект радіоактивності наноалмазів детонаційного і статичного синтезу. Доведено, що виникаюча радіоактивність пов'язана з наявністю у вихідних наноалмазах металовмісних домішок. Досягнута потужність дози  $\gamma$ -випромінювання наноалмазів  $\sim 180$  мкЗв/год, потужність дози сукупного  $\gamma + \delta$  випромінювання –  $\sim 720$  мкЗв/год.*

**Ключові слова:** наноалмази, радіоактивність, ізотопи вуглецю, опромінення в ядерному реакторі, нейтронно-трансмутаційне легування, металовмісні домішки.

*The authors have been the first to reveal and describe the effect of radioactivity of nanodiamonds produced by detonation and static syntheses. Ordinary nanodiamonds were irradiated in the core of a commercial-scale reactor. It has been demonstrated that the resulting radioactivity is associated with the presence of metal-containing impurities in the initial nanodiamonds. The dose rate of  $\gamma$ -radiation achieved for nanodiamonds is about 180  $\mu$ Sv/h and the dose rate of combined  $\gamma + \beta$ -radiation is ca. 720  $\mu$ Sv/h.*

**Keywords:** nanodiamonds, radioactivity, carbon isotopes, irradiation in nuclear reactor, neutron transmutation doping, metal-containing impurities.

1. Долматов В. Ю. К вопросу механизма образования детонационного наноалмаза // Породоразрушающий и металлообрабатывающий инструмент – техника и технология его изготовления и применения: Сб. науч. тр. – Киев: ИСМ им. В. Н. Бакуля НАН Украины, 2012. – Вып. 15. – С. 257–261.
2. Возняковський А. П., Калинин А. В., Агібалова Л. В. Модификация наноалмазов детонационного синтеза углеводородным радикалом как метод получения их высокодисперсных водных суспензий // Сверхтв. материалы. – 2011. – № 4. – С. 38–45.
3. Пат. 2109683 РФ, С01В 31/06. Способ выделения синтетических ультрадисперсных алмазов / В. Ю. Долматов, В. Г. Сушев, В. А. Марчуков и др. – Заявл. 05.03.96 г.; Оpubл. 27.04.98. – БИ № 12 (II ч).
4. Озерин А. Н., Куркин Е. С., Долматов В. Ю. Исследование структуры наноалмазов детонационного синтеза методами рентгеновской дифракции // Кристаллография. – 2008. – 53, № 1. – С. 80–87.
5. Долматов В. Ю. Детонационные наноалмазы. – СПб: Изд-во НПО “Профессионал”. – 2011. – 534 с.
6. Физические свойства алмаза: Справ. / Под ред. Н. В. Новикова. – Киев: Наук. думка. – 1987. – 190 с.
7. Смирнов Л. С. Легирование полупроводников методом ядерных реакций. – Новосибирск: Наука. – 1981. – 182 с.
8. Пат. 2193609 РФ, С30В31/20. Способ нейтронно-трансмутационного легирования кремния / В. Г. Шевченко, В. Ф. Скибин, В. П. Счеславский и др. – Заявл. 27.09.2000; Оpubл. 27.11.02, БИ № 33.
9. Пат. 2172533 РФ, G21G1/06. Способ получения радионуклида углерод-14 / Ю. В. Гарусов, В. Г. Шевченко, А. Б. Сотиков и др. – Заявл. 05.01.2000; Оpubл. 20.08.2001. – БИ № 23.
10. Пат. 2203068 РФ, А61К33/44. Биологически активные ультрадисперсные алмазы детонационного синтеза / В. Ю. Долматов. – Заявл. 12.04.01; Оpubл. 27.04.03. – БИ № 12.

ФГУП “Специальное конструкторско-технологическое бюро “Технолог”  
Ленинградская АЭС  
Carbodeon Ltd. Оу

Поступила 21.05.13