

УДК 621.921.343

В. Ю. Долматов, д-р техн. наук¹; **А. Н. Панова**, канд. техн. наук²; **А. А. Бочечка**, д-р техн. наук²; **М. В. Веретенникова**¹; **V. Myllumaki**, PhD³; **С. А. Душенюк**¹; **Е. В. Никитин**⁴, доктора технических наук; **Г. Г. Цапюк**, канд. хим. наук⁵; **Е. В. Ищенко**, д-р хим. наук⁵

¹ФГУП «Специальное конструкторско-технологическое бюро «Технолог»,
г. Санкт-Петербург, Российская Федерация

²Институт сверхтвердых материалов им. В. Н. Бакуля НАН Украины, г. Киев

³Carbodeon Ltd. Oy, t. Vantaa, Финляндия

⁴ООО «СИДАЛ», г. Лесной, Россия

⁵Киевский национальный университет им. Тараса Шевченко, Украина

ВЛИЯНИЕ УСЛОВИЙ СИНТЕЗА ДЕТОНАЦИОННЫХ НАНОАЛМАЗОВ НА ИХ ТЕРМОСТОЙКОСТЬ

В работе исследована термостойкость (дериватограф) детонационных наноалмазов, модифицированных в процессе синтеза. Показано, что начало первой стадии экзотермических эффектов наблюдается при достаточно низких температурах (30-40 °С), а их окончание – при 135-160 °С), интенсивный термораспад алмазной фазы – в диапазоне 475-508 °С.

Модификация ДНА различными элементами Периодической системы им. Д.И.Менделеева (бор, фосфор, германий) приводит к существенному повышению температуры начала катастрофической потери массы (на 100-450 градусов).

Ключевые слова: детонационные наноалмазы, термостойкость, модификация, термораспад, детонационный синтез, элементы Периодической системы

Благодаря уникальным физико-химическим свойствам кристаллитов детонационных наноалмазов (ДНА) и возможности направленно регулировать эти свойства в процессе детонационного синтеза появляется возможность создания новых эффективных композиционных материалов и спеков-компактов.

Целью данной работы является исследование влияния условий детонационного синтеза на термостойкость ДНА. Термостойкость вещества количественно можно охарактеризовать максимальной температурой, при которой вещество химически не изменяется.

Известно, что состояние поверхности ДНА, примеси на ней и в объеме кристаллитов оказывают существенное влияние на термостойкость наноалмаза. В работах [1, 2] показано, что даже микроколичество металлсодержащих примесей оказывает заметное влияние на начало и характер разложения порошков ДНА.

Широко известно, что частица ДНА представляет собой упорядоченное кристаллическое ядро (собственно алмаза, углерод в sp^3 -гибридизации); 3–4 координационные приповерхностные сферы из углерода в sp^2 - и sp^3 -гибридизации и поверхностных, преимущественно, кислородсодержащих функциональных групп [3,4]. Носителем основных свойств нанопорошков алмаза является ядро частицы.

Объектом исследования являлись порошки ДНА, полученные в ФГУП «СКТБ «Технолог» (г. Санкт-Петербург, РФ) и ООО «СИДАЛ» (г. Лесной, РФ), модифицированные в процессе их детонационного синтеза путем предполагаемого внедрения в кристаллическую решетку алмаза различных элементов Периодической системы им. Д. И. Менделеева.

Целью модификации ДНА при их синтезе было придание полупроводниковых свойств наноалмазам за счет гетероатомов в кристаллической решетке.

Экспериментальная часть

Оценку термостойкости порошков ДНА в воздушной среде проводили методом гравиметрического контроля изменения массы образца при постоянном увеличении температуры в течение 1 часа.

Изменение функционального покрова оценивали методом программированной термодесорбции. Термодесорбционные спектры порошков ДНА снимали на масс-спектрометре МИ 1201 со скоростью нагрева 30 град/мин в вакууме $1 \cdot 10^{-6}$ Па в интервале температур 293–1073 К.

Было использовано 2 варианта: 1) подрыв заряда ВВ в водном растворе соединений фосфора или бора; 2) подрыв заряда ВВ с введенными в его состав при прессовании элементами (бор, кремний, алюминий, сера) или их соединениями (бор, фосфор, германий) (табл. 1). По первому варианту предполагалась возможность поверхностной модификации образующихся ДНА в процессе их контакта с растворенными в воде соединениями бора или фосфора. По второму варианту предполагалось введение нужного элемента в зоне химического пика (за фронтом детонационной волны) при активации элементов или распаде соединений, их содержащих, при температуре 3000-4000К, и включении элементов в кристаллическую решетку алмаза.

В большинстве экспериментов (образцы 1-10, Табл.1) в качестве среды подрыва использовалась водная оболочка заряда, содержащая универсальный комплексон Трилон Б (Динатриевая соль этилендиаминтетрауксусной кислоты), с целью возможного перевода металлсодержащих примесей (материалы коррозии стенок взрывной камеры) в легко растворимые комплексные соединения в кислотах, используемые при химической очистке ДНА.

Заряды ВВ (смесь тротила и гексогена (ТГ) в весовой пропорции 50/50) готовились прессованием. Перед прессованием в них вводили нижеперечисленные элементы или их соединения. В ряде экспериментов использовали чистые заряды ТГ, подрыв которых осуществляли в водной бронировке (оболочке) или в водном растворе соединений.

Подрыв ВВ осуществляли во взрывной камере «Альфа-2м» емкостью 2,14 м³ в атмосфере продуктов предыдущих подрывов.

Практически все образцы АШ очищали следующим образом: кипячение в азотной кислоте при нормальных условиях с последующей отмывкой от кислоты, затем кипячение в концентрированном водном растворе щелочи с последующей отмывкой от щелочи, затем кипячение в водном растворе комплексона Трилона Б с последующей отмывкой от следов Трилона Б. В большинстве случаев АШ после вышеописанной очистки еще 2-3 раза обрабатывалась водными растворами специфических комплексонов в зависимости от вида элементов или соединений, вводимых в заряд или бронировку. Концевой операцией являлась обработка уже достаточно чистой АШ азотной кислотой при высокой температуре и давлении по [5]. Элементы, находящиеся в несгораемых примесях, определяли методом микрозондового анализа на аналитическом комплексе SUPRA 55VP WDS с системой микроанализа INCA ENERGY фирмы Oxford (Великобритания).

В табл. 1 указаны составы зарядов ВВ, условия подрыва, выход алмазосодержащей шихты (АШ) и ДНА, содержание несгораемых примесей в ДНА.

Обсуждение результатов

Введение в состав заряда ВВ элементов и их соединений (кислородосодержащих) прогнозируемо увеличивает кислородных баланс ВВ и уменьшает выход ДНА (кроме соединений фосфора, образцы 1–3, табл. 1).

Количество примесей и их элементный состав в очищенных ДНА (кроме обр.3) зависит от количества стадий очистки и применяемых реактивов, а не от условий синтеза. Применение водного раствора Трилона Б для уменьшения несгораемых примесей в АШ себя не оправдало.

Таблица 1. Условия синтеза и характеристика полученных ДНА

№ образца	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11		12	13
											Т/Г/соел.Р = 49/49/2	Т/Г/соел.Р = 47/47/6		
Состав заряда ВВ, масс. %	I	I	I	I	I	I	I	I	I	I	I	I	I	I
Условия подрыва заряда	I	I	I	I	I	I	I	I	I	I	I	I	I	I
Выход АШ, масс. %	8,6	9,7	10,3	9,4	9,4	7,6	8,2	7,7	6,0	7,3	8,8	7,9	8,4	8,4
Выход ДНА, масс. %	4,15	3,85	4,7	3,7	3,4	3,7	3,4	2,7	3,1	2,3	4,0	2,7	2,5	2,5
Содержание ДНА в АШ, масс. %	48,24	39,5	45,5	39,0	36,0	35,1	41,6	35,0	51,3	31,0	45,9	34,0	29,5	29,5
Количество негорючих примесей в ДНА, масс. %	0,20	0,63	0,18	0,49	0,43	1,76	1,24	9,3	0,37	0,91	0,77	0,53	1,1	1,1
Элементный состав примесей в ДНА, масс. % (>0,01%):														
Na				0,013			0,143	0,157	0,034	0,043	0,020	0,013	0,112	
Mg				0,014						0,010	0,019		0,015	
Al		0,015		0,012		0,033	0,048	4,270	0,050	0,044	0,019	0,01	0,034	
Si		0,020		0,055		0,152	0,100	0,057	0,028	0,151	0,087	0,045	0,079	
P	0,010	0,027	0,010										0,026	
K				0,014				0,076		0,026				
Ca		0,010		0,019				0,010		0,025	0,030	0,045	0,031	
Ti	0,031	0,102	0,050	0,081	0,156	0,351	0,251	0,190	0,043	0,123	0,120	0,052	0,120	
Fe	0,032	0,177	0,032	0,073	0,058	0,021	0,039	0,021	0,021	0,035	0,124	0,079	0,154	
Cu								0,039		0,010				
Zn								0,147						
W				0,017	0,034	0,363	0,017	0,073	0,015	0,054	0,027	0,078	0,084	
Ge									0,010					

Где Г – тротил, Г- гексоген

Условия подрыва: I – водный раствор Трилона Б, II – водная оболочка, III – водный раствор соединения фосфора, IV – водный раствор соединения бора

В условиях подрыва, несмотря на высокую температуру, Трилон Б практически не образует комплексов с металлами и их оксидами, и полученная АШ содержит, как правило, до 50% масс. несгораемых примесей (за счет введения в заряд ВВ или водный раствор большого количества соединений или элементов).

Анализ элементного состава примесей показывает, что можно считать характеристическими примесями к ДНА кремний (в виде оксида кремния) – этот элемент присутствует в воде, применяемой при очистке, в самом тротиле, в азотной кислоте, а концентрация его в очищенном ДНА происходит благодаря высоким адсорбционным свойствам АШ и ДНА, также к ним можно отнести титан (поступает из титановой аппаратуры), железо (стенки взрывной камеры) и вольфрам (из оборудования из нержавеющей стали). Фосфор попадает на поверхность (или также внутрь кристаллов) при использовании соединений фосфора при легировании зарядов ВВ фосфоросодержащими соединениями.

В настоящей работе отслеживается история планирования и получения ДНА, сложной химической очистки и интерпретации термодесорбционных спектров. Образцы № 1–10, табл. 1 были синтезированы в ФГУП «СКТБ «Технолог», а образцы № 11–13, Табл.1 в ООО «СИДАЛ», г. Лесной.

В табл. 2 приведены данные по термостабильности ДНА, полученных в различных условиях, причем данные ФГУП «СКТБ «Технолог» и ИСМ им.Бакуля по температуре начала интенсивного термораспада отличаются незначительно.

Начало экзотермического эффекта (по данным ФГУП «СКТБ «Технолог») у всех образцов начинается при практически одной и той же температуре (30–40 °С) за исключением образца № 3 (предположительно допированного фосфором). Окончание первой фазы экзоэффекта также слабо отличается для большинства образцов (135–160 °С) за исключением образцов 3 и 13 (подрыв заряда ВВ в водном растворе соединения фосфора). Начало интенсивного термораспада у всех образцов ДНА начинается, в среднем, при 475°С (по данным ФГУП «СКТБ «Технолог») или при 508 °С (по данным ИСМ им. В. Н. Бакуля), что говорит об одинаковом механизме распада алмазного ядра ДНА вне зависимости от методов модификации наноалмазов в процессе детонационного синтеза.

Температура начала потери массы образцов ДНА для большинства из них также начинается при практически одинаковой температуре – 50–60 °С, исключая образцы № 5 (подрыв заряда ВВ с соединением бора, 175 °С), № 9 (подрыв заряда ВВ с соединением германия, 160 °С) и № 13 (подрыв заряда ВВ в водном растворе соединения фосфора, 100 °С).

Первичная потеря массы связана с десорбцией физически связанной с поверхностью ДНА летучих продуктов. Очень интересные результаты показал образец №12 (подрыв заряда ВВ в водном растворе соединения бора), у которого потеря массы практически отсутствует до момента начала катастрофического разложения ДНА (515°С), что, скорее всего, связано с модификацией поверхности частиц ДНА и значительным уменьшением кислородсодержащих функциональных групп и адсорбированной воды, которые способствуют уменьшению температуры начала потери массы ДНА.

Существенное отличие температуры начала потери массы образцов № 5, № 9 и № 13 безусловно связано с модификацией поверхности частиц ДНА допируемыми элементами (бор, германий и фосфор) в процессе детонационного синтеза и, по-видимому, с уменьшением количества кислородсодержащих функциональных групп, провоцирующих начало разложения периферийной части алмазного ядра при низких температурах.

При этом имеет место не только десорбция летучих (50–60 °С – начало потери веса образцов), но и начало окислительных процессов (в диапазоне 30–160 °С – окисление неалмазной углеродной оболочки частиц ДНА, составляющей 1–1,5 % от массы ДНА).

Таблица 2. Термостабильность ДНА, полученных при различных условиях детонационного синтеза (дериватография)

№ образ-ца п/п	Начало экзоэффекта, °С	Окончание первой фазы экзоэффекта, °С	Температурный диапазон без тепловых эффектов, °С	Начало интенсивного термораспада ДНА, °С		Температура начала потери массы ДНА, °С	Температура катастрофической потери веса (>5 масс.%)
				Данные ФГУП «СКТБ «Технолог»	Данные ИСМ им.В.Н.Бакуля		
1	30	150	150-480	480	500	60	500
2	35	135	135-480	480	500	50	505
3	150 (эндоэффект)	260 (эндоэффект)	260-480	480	500	60	530
4	35	138	138-460	460	500	55	500
5	40	145	145-480	480	500	175	525
6	40	160	160-475	475	520	45	525
7	40	135	135-460	460	500	60	500
8	35	155	155-460	460	490	55	490
9	35	160	160-490	490	520	160	500
10	30	145	145-485	485	550	55	500
11	35	130	130-475	475		50	500
12	32	148	148-490	490		-	515
13	35	215	215-480	480		100	530

Если в начале процесса, скорее всего, участвует только кислород воздуха, то по мере развития процесса при температуре > 100 °С начинает принимать участие и кислород функциональных групп поверхности ДНА.

Образец № 3, полученных при подрыве заряда ТГ с большим содержанием соединения фосфора проявил термостойкость до ~ 150 °С (хотя незначительная убыль массы зафиксирована при 60 °С – удаление летучих адсорбированных веществ), затем до 260 °С – ярко выраженный эндоэффект, сопряженный с дальнейшим удалением адсорбированных летучих продуктов и после этого при 480 °С происходит стандартное разложение алмазного ядра. Это указывает на модификацию поверхности ДНА в образце №3, усиливающую ее стойкость к окислению.

У всех остальных образцов первичный экзоэффект ($30\text{--}\sim 160$ °С) значительно превышает сопутствующий эндоэффект (на удаление адсорбированных летучих примесей).

У образца № 12 (подрыв стандартного заряда ВВ в оболочке из водного раствора соединений бора) несмотря на небольшой экзоэффект в диапазоне температур $32\text{--}148$ °С потеря веса за счет окисления начинается только при температуре 515 °С, что также говорит о стабильности модифицированной бором поверхности частиц ДНА.

Количество азота в кристаллитах ДНА, как показал элементный анализ, не зависит от условий детонационного синтеза и составляет $\sim 2,0$ масс.%, что указывает на трудность управления составом получаемых ДНА в процессе синтеза.

Выводы

1. Исследована термостабильность предположительно допированных образцов ДНА.
2. Показано, что, в основном, начало экзотермических эффектов начинается при $30\text{--}40$ °С.
 - 2.1. Окончание первой стадии экзотермических эффектов находится в диапазоне $135\text{--}160$ °С; начало интенсивного термораспада алмазной фазы ДНА начинается в диапазоне $475\text{--}508$ °С.
 - 2.2. Температура начала потери массы образцов ДНА, в основном, начинается при $50\text{--}60$ °С (десорбция физически связанных с поверхностью летучих продуктов и воды).
3. Модификация ДНА бором (образцы № 5 и 12) и германием (образец № 9) приводит к существенному повышению температуры начала катастрофической потери массы (на $100\text{--}450$ градусов).

In the work thermal stability (derivatograph) of detonation nanodiamonds modified during the synthesis has been studied. It is shown that a first stage of exothermal effects starts at sufficiently low temperatures ($30\text{--}40$ °C), and finishes at $135\text{--}160$ °C), intensive thermal breakage of diamond phase proceeds in the range of $475\text{--}508$ °C.

Modification of DND with different elements of Mendeleev periodic table such as boron, phosphorus, germanium results in a great increase in temperature of the beginning of catastrophic mass loss (by $100\text{--}450$ degrees).

Key words: *detonation nanodiamonds, thermal stability, modification, thermal breakage, detonation synthesis, elements of Mendeleev periodic table.*

Литература

1. Богатырева Г. П., Забуга В. Я., Цапок Г. Г., Кузьмич А. Н. Влияние микроколичеств примесей ультрадисперсного алмаза на кинетику его окисления // Породоразрушающий и металлообрабатывающий инструмент – техника и технология его изготовления и применения: Сб. науч. тр. – К.: Изд-во ИСМ им. В. Н. Бакуля НАН Украины, 2004. – Вып. 7. – С. 107–110.

2. Влияние модифицирования поверхности нанодисперсных алмазов на их термостойкость / Г. П. Богатырева, М. А. Маринич, В. Я. Забуга и др. // Сверхтвердые материалы. – 2008. – № 5. – С. 26–32.
3. Долматов В. Ю., Юрьев Г. С., Мюллюмаки В., Королев К. М. Почему детонационные наноалмазы маленькие // Сверхтвердые материалы. – 2013. – № . – С. 21–28.
4. Алексенский А. Е., Байдакова М. В., Вуль А. Я., Сиклицкий В. И. Структура алмазного нанокластера // Физика твердого тела. – 1999. – 41. – № 4. – С. 740–743.
5. Пат. 2109683 РФ МПК С01В 31/06. Способ выделения синтетических ультрадисперсных алмазов / В. Ю. Долматов, В. Г. Суцев, В. А. Марчуков. – Оpubл. 27.04.98, Бюл. № 12.

Поступила 03.07.14

УДК 621.921.34 : 666.232

Н. А. Олейник, Г. Д. Ильницкая, кандидаты технических наук¹; **О. Н. Сизоненко**, д-р техн. наук²; **Г. А. Петасюк**, канд. техн. наук, **М. А. Маринич**, канд. хим. наук; **Г. А. Базалий, В. С. Шамраева¹, Н. С. Присташ²**

¹ Институт сверхтвердых материалов им. В.Н.Бакуля НАН Украины, г. Киев,

² Институт импульсных процессов и технологий НАН Украины, г. Николаев

ПОЛУЧЕНИЕ МИКРОПОРОШКОВ АЛМАЗА ПОВЫШЕННОЙ АБРАЗИВНОЙ СПОСОБНОСТИ

Приведены результаты исследования влияния различных видов обработки микропорошка синтетического алмаза на его адсорбционно-структурные и морфометрические характеристики, содержание включений и примесей, магнитные, электрофизические свойства, абразивную способность, стойкость к окислению кислородом воздуха. Показано, что способы обработки, направленные на формирование характеристик порошка, в большей мере оказывают влияние на повышение абразивной способности и однородности по размерам, чем способы сортировки.

Ключевые слова: микропорошки синтетического алмаза, импульсная обработка высоковольтными электрическими разрядами, адсорбционно-структурные и морфометрические характеристики, магнитные, электрофизические свойства, абразивная способность, стойкость к окислению.

Введение

Микропорошки синтетических алмазов применяют для изготовления паст и суспензий, инструмента на металлических и органических связках. Качество микропорошков характеризуется абразивной способностью, содержанием основной фракции, массовой долей примесей. Применение методов сортировки и выделение фракций с более высоким содержанием основной фракции и абразивной способностью способствует повышению качества микропорошков [1; 2].

Известно, что способы, формирующие физико-химические и физико-механические характеристики порошка, могут влиять на однородность и абразивную способность порошка [3–5]. Однако в литературных источниках не приводится обобщенный анализ результатов