

STABILITY TO OXIDATION OF INITIAL MIXES FOR PRODUCTION OF DIAMOND – TUNGSTEN CARBIDE NANOCOMPOSITE

The resistance to oxidation of static synthesized diamond nanopowders ASM5 0.1 / 0 with tungsten addition was investigated. Tungsten addition was introduced by two ways into the sample. The first method includes introducing of 1 and 5% addition by water solution $(NH_4)_2WO_4$. The second method includes introducing of 1,3,5% addition by mechanical mixing of powders WO_3 and diamond followed by reduction in hydrogen atmosphere. Studies of differential thermal analysis found that when tungsten is introduced into the sample with an increase in the content of the additive (1-5%), the temperature of the onset of oxidation of the diamond nanopowder (620-650 °C) increases.

Keywords: differential thermal analysis, diamond, tungsten, nanopowder.

Література

1. Пат. на винахід № 93803 Україна, МПК В24D 3/02, В22F 3/14. Спосіб отримання алмазного композиційного матеріалу / М. В. Новіков, О. О. Бочечка, С. М. Назарчук та ін. – Опубл. 10.03.11; Бюл. № 5.
2. Куриляк Т. О. Вплив функціонального покриття частинок алмазного нанопорошку на спікання нанокompозиту «алмаз – карбід вольфраму» // Породоразрушающий и металлообрабатывающий инструмент – техника и технология его изготовления и применения: Сб. науч. тр. –К.: ИСМ им. В.Н. Бакуля НАН Украины, 2016. – Вып. 19. – С. 300–308.

Надійшла 25.05.17

УДК 666.233

В. Ю. Долматов, докт. техн. наук¹, **A. Vehanen**, Ph.D.², **V. Myllymaki**, Ph.D.², **А. С. Козлов**, канд. хим. наук¹, **Нгуен Т. Т. Б.**, аспирант³

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

²Carbodeon Ltd. Оу, г. Вантаа, Финляндия

³Белорусский Государственный университет, Минск

ВЛИЯНИЕ СОСТАВА БРОНИРОВКИ СТАНДАРТНОГО ЗАРЯДА ТРОТИЛ–ГЕКСОГЕН (50/50) НА СОДЕРЖАНИЕ ПРИМЕСЕЙ В ДЕТОНАЦИОННЫХ НАНОАЛМАЗАХ

Рассмотрена возможность влияния на выход детонационных наноалмазов (ДНА), алмазосодержащей шихты (АШ), содержание и состав несгораемых примесей в АШ и ДНА изменения состава водной бронировки классического заряда тротил-гексоген (50/50). В качестве соединений, влияющих на указанные параметры, использовали гидразин, уротропин, аммиак, мочевины, Трилон Б, аминотетразол и борную кислоту.

Оптимальным по комплексу параметров оказался уротропин; в результате получен максимальный выход ДНА (6,9%) и АШ (13,4%); близкий выход АШ и ДНА получен при использовании в бронировке гидразина и мочевины. При использовании в бронировке борной кислоты существенно сократилась номенклатура элементов примесей в АШ и ДНА при приемлемом выходе АШ (11,1%) и ДНА (6,13%).

Использование для бронировки чистой воды малоэффективно.

Ключевые слова: алмазосодержащая шихта, детонационные наноалмазы, детонационный синтез, бронировка, модификация, выход, несгораемые примеси, элементный состав.

Введение

Примеси к ДНА могут негативно воздействовать на любую матрицу при их использовании в композиционных материалах, особенно учитывая оксиды металлов переменной валентности (например, Fe, Cr, Al, Mn) [1].

Химическая очистка имеет весьма ограниченные возможности влияния на качество очищенных ДНА. В этой связи большой интерес представляет изучение влияния состава водной бронировки заряда тротил-гексоген на количественный и качественный состав примесей в ДНА и АШ. Чем меньше примесей в АШ, тем качественнее ее химическая очистка до ДНА.

Влияние водной бронировки на результат синтеза ДНА рассмотрено в [2], однако при рассмотрении синтеза ДНА из нестандартных, модифицированных зарядов.

Экспериментальная часть

В настоящей работе использовали прессованные заряды ВВ состава тротил-гексоген (50/50) массой 500 г. Подрывы проводили во взрывной камере «Альфа-2М» объемом 2,14 м³. Использовали водную бронировку заряда в соотношении масса ВВ : масса бронировки = 1:8. В большинстве экспериментов бронировка представляла собой водный раствор гидразина гидрата, уротропина, аммиака, мочевины, Трилона Б (дигидрат двуназиевой соли этилендиаминтетрауксусной кислоты), аминотетразола, борной кислоты. Содержание соединений в воде – ~5% масс.

Детонационные наноалмазы получали обработкой АШ азотной кислотой при температуре 230 °С и давлении ~80 атм. [3]. Содержание и состав несгораемых примесей определяли сжиганием навески образца в муфельной печи при температуре более 600 °С в течение 4–6 ч, элементный состав – с помощью аналитического комплекса SUPRA 55VP WDS с системой микроанализа INCA WAVE фирмы «Oxford» (Великобритания).

Обсуждение результатов

Данные о влиянии состава восьми видов бронировок на выход ДНА и АШ, количество и элементный состав примесей при использовании стандартного заряда ТГ 50/50 приведены в таблице.

В таблице сравниваются результаты экспериментов при использовании чистой воды (опыт 1) и водных растворов различных соединений.

Выбор соединений обусловлен следующими причинами.

1. Опыты 2–5 обусловлены введением восстановителей (гидразин, аммиак, уротропин, мочевина) в газовую среду взрывной камеры (после порыва заряда) для уменьшения вторичных побочных реакций окисления образовавшегося твердого углерода углекислым газом и газообразной водой (известная реакция газификации угля). Использование легкоокисляющихся восстановителей позволяет сменить мишень атаки с твердого углерода на восстановитель и тем самым сохранить твердый углерод (алмазный и неалмазный).

2. Использование борной кислоты мотивировано ожиданием связать несгораемые примеси в бор-растворимые соединения. Действительно, содержание примесей в опыте 6 резко снижено (в АШ – в 2 раза, в ДНА – в 3 раза) по сравнению с опытом 1 – подрывом заряда в чистой воде. Выход АШ и ДНА также повышен по сравнению с бронировкой чистой водой.

3. Использование Трилона Б (опыт 7) обусловлено тем, что это соединение обладает обширными комплексообразующими свойствами с различными металлами. Частично это оправдалось при химической очистке ДНА: количество оставшихся в ДНА примесей уменьшилось в 3 раза.

4. Аминотетразол использовали в целях увеличения содержания азота на поверхности и, главное, в кристаллитах ДНА (N-V-пары).

Влияние состава водной бронировки зарядов ТГ на качество, выход ДНА и АШ состав нестораемых примесей

№ п/п	Опыт 1		Опыт 2		Опыт 3		Опыт 4		Опыт 5		Опыт 6		Опыт 7		Опыт 8	
	АШ	ДНА	АШ	ДНА	АШ	ДНА	АШ	ДНА	АШ	ДНА	АШ	ДНА	АШ	ДНА	АШ	ДНА
Вносимое в бронировку соединения	—		Гидразина гидрат, 3% масс.		Аммиак, 5% масс.		Уротропин, 5% масс.		Мочевина, 4% масс.		Борная кислота, 5% масс.		Трилон Б, 5% масс.		Аминотетразол 4,5% масс.	
Выход АШ, % масс.	9,6		12,6		11,4		13,4		12,8		11,1		8,7		8,6	
Выход ДНА, % масс.		4,9		6,9		5,9		6,9		6,2		6,13		3,37		3,9
Содержание нестораемых примесей, % масс.	6,14	1,56	7,4	0,54	4,53	0,92	1,96	0,347	4,81	0,65	3,2	0,54	7,88	0,34	4,13	0,33
Содержание ДНА в АШ, % масс.	51		54,8		51,8		51,5		48,4		55,2		44,6		44,7	
Na	—	—	0,0499	—	0,0733	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
Mg	—	0,0016	0,0177	—	0,0109	0,0041	—	—	0,0260	0,0014	—	—	0,0161	0,0022	0,0099	—
Al	0,0457	0,0025	0,0302	0,0013	0,0165	0,0044	0,0114	0,0032	0,1042	0,0150	0,035	—	0,0355	0,0034	0,0175	—
Si	0,2591	0,4198	0,1022	0,0243	0,0914	0,1512	0,0437	0,0067	0,1768	0,0204	0,074	0,014	0,1270	0,0559	0,0833	0,0031
P	0,0056	0,0051	0,0076	0,0006	0,0049	0,0040	0,0024	0,0090	0,0067	0,0009	—	—	0,0416	0,0026	0,0047	0,0092
B	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	0,499	0,107	—	—	—	—
K	—	0,0183	0,1326	—	0,1202	0,0264	—	—	0,0053	0,0040	0,004	—	0,0032	0,0197	0,1162	0,0006
Ca	0,1463	0,0451	0,1441	0,0014	0,1123	0,0249	0,0049	0,0010	0,1473	0,0085	0,004	—	0,1080	0,0082	0,1097	0,0088
Ti	—	0,2226	0,0288	0,2081	—	0,1283	0,0020	0,1631	0,0006	0,1016	—	0,152	0,0255	0,0501	0,0255	0,1041
Cr	—	—	0,0092	—	0,0128	0,0059	—	0,0022	—	0,0040	—	—	0,0129	0,0007	0,0166	—
Mn	0,0292	—	0,0475	—	0,0190	—	0,0063	0,0002	0,0136	—	0,010	—	0,0458	—	0,0182	—
Fe	3,5283	0,0752	4,4131	0,0936	2,5920	0,0351	0,9618	0,0154	2,2329	0,1769	1,578	0,101	5,0547	0,0291	2,4423	0,0541
Ni	0,011	—	—	—	0,0210	—	0,0005	—	—	—	—	—	0,0298	—	0,0104	—
Cu	0,4488	0,0061	0,0813	0,0025	0,0726	0,0080	0,3377	—	0,5719	0,0031	0,263	0,005	0,2862	0,0017	0,0615	0,0016
W	—	—	—	0,0080	0,0192	0,0541	0,0165	0,0023	0,0932	0,0083	—	0,024	0,1252	0,0172	0,0180	0,0032
Zn	0,0385	—	—	—	—	—	0,0270	—	0,1952	—	—	—	0,0144	—	—	—
S	0,0050	—	0,0427	—	0,0686	0,0015	0,0003	0,0164	0,0032	—	—	—	0,0227	—	0,0633	—
V	—	—	—	—	—	—	—	—	—	0,0012	—	0,005	—	—	—	0,0012

Максимальный выход ДНА (6,9% мас.) и АШ (13,4% масс.) (опыт 4) достигается при использовании водной бронировки уротропина. Практически такой же выход ДНА соответственно 6,9 и 6,2% достигается при применении бронировки гидразина (опыт 2) и мочевины (опыт 5). Выход АШ в этих экспериментах также очень близок – соответственно 12,6 и 12,8%, ДНА – соответственно 6,9 и 6,2 %. Наименьший выход АШ и ДНА наблюдали при использовании Трилона Б и аминотетразола (опыты 7 и 8).

В данных экспериментах составы бронировки не влияли на образование ДНА, а пытались их сохранить и уменьшить количество несгораемых примесей в АШ и ДНА.

Уротропин, как выяснилось в процессе экспериментов, обладает свойствами комплексона, но только при очень высокой температуре (в процессе взрыва). Трилон Б, напротив, оказался малоэффективен в условиях взрыва и слабо реагировал с оксидами металлов.

Следует отметить, что во всех экспериментах при использовании водных растворов используемых соединений чистота ДНА после химической очистки оказалась в среднем в 3 раза выше, чем при использовании в качестве бронировки чистой воды.

Минимальное количество несгораемых примесей в АШ (1,96% масс.) получаем при использовании уротропина (оп. 4), а максимальное – при использовании Трилона Б (7,88% масс.).

К главным мешающим эффективному использованию АШ и ДНА элементам-примесям относятся Al, Si, Ca, Ti, Fe, Cu, W, Mn, Cr.

Из данных таблицы следует, что сотые доли процента Al содержатся в любой АШ, однако после очистки их количество многократно уменьшается вплоть до полного исчезновения при использовании борной кислоты и аминотетразола.

Возможно, происходит химическое взаимодействие Al с борной кислотой и аминотетразолом с получением химических продуктов, которые затем реагируют с HNO_3 при высокой температуре и высоком давлении с образованием водорастворимых соединений Al.

Использование в качестве бронировки чистой воды и водного раствора аммиака не позволяет уменьшить количество Si в ДНА (двухкратное увеличение Si в ДНА (опыты 1 и 3) происходит вследствие естественной убыли неалмазного углерода при химической очистке). Во всех других случаях количество Si в очищенных ДНА значительно уменьшается, что свидетельствует скорее всего о частичном химическом взаимодействии Si (скорее всего в виде SiO_2) с используемыми в бронировке соединениями – гидразином, уротропином, мочевиной, борной кислотой, Трилоном Б и особенно с аминотетразолом.

Наличие кальция обусловлено качеством воды как для бронировки заряда, так и (в основном) при промывке АШ и ДНА. Как видим, только использование борной кислоты (опыт 6) приводит за счёт химической реакции к почти полному отсутствию кальция в АШ и ДНА; значительно уменьшает количество кальция в АШ и ДНА использование уротропина (опыт 4) – в 30 раз в АШ и в 45 раз в ДНА. Во всех других случаях содержание Ca довольно велико – более 0,1% масс. в АШ. Однако и в этом случае наблюдаются соединения, эффективно снижающие содержание Ca в ДНА – гидразин (в 100 раз), мочевина (в 17 раз), Трилон Б (в 13 раз).

Титан появляется в ДНА за счет коррозии стенок титановых реакторов, в которых происходит очистка АШ до ДНА азотной кислотой.

Железо, являющееся основной примесью в АШ, довольно легко в условиях очистки превращается в водорастворимые нитраты Fe. Однако наименьшее содержание Fe наблюдается в АШ при использовании уротропина (опыт 4) – в среднем в 3 раза. При последующей очистке АШ азотной кислотой содержание Fe в ДНА уменьшается в десятки раз; в этом случае наиболее эффективным оказался Трилон Б, затем уротропин.

Очистка азотной кислотой эффективна для удаления меди. Совместное использование уротропина на стадии получения АШ (опыт 4) и HNO_3 на стадии химической очистки привело к полному удалению меди. Очень эффективным оказалось использование мочевины (опыт 5) и Трилона Б (опыт 7): содержание меди в ДНА уменьшилось соответственно в 184 и 168 раз.

Вольфрам и хром появляются в АШ (сотые доли процента) и остаются в ДНА (тысячные доли процента) в следствие коррозии аппаратуры из нержавеющей стали, используемой при получении АШ и очистки ДНА.

Марганец появляется в АШ по той же причине, но от него легко избавляются при азотнокислой очистке.

Выводы

1. Исследовано влияние на выход и качество АШ и ДНА водной бронировки заряда, содержащей гидразин, аммиак, уротропин, мочевины, борную кислоту, Трилон Б, аминотетразол.

2. По суммарным показателям – выходу АШ и ДНА, количеству несгораемых примесей и их качественному элементному составу – наиболее эффективен уротропин в водной бронировке заряда.

3. Достаточно эффективно использование борной кислоты.

4. Использование чистой воды для бронировки заряда неэффективно в отношении выхода АШ, ДНА и содержания в них несгораемых примесей, включающих соли металлов переменной валентности.

5. Бронировку заряда необходимо подбирать в зависимости от требуемого элементного состава несгораемых примесей.

Розглянуто можливість впливу на вихід детонаційних наноалмазів (ДНА), алмазовмістної шихти (АШ), вміст і склад неспалених домішок в АШ і ДНА зміни складу водного бронювання класичного заряду тротил-гексоген (50/50). В якості з'єднань, що впливають на зазначені параметри, використовували гідразин, уротропін, аміак, сечовину, Трилон Б, аминотетразол і борну кислоту.

Оптимальним за комплексом параметрів виявився уротропін; в результаті отримано максимальний вихід ДНА (6,9%) і АШ (13,4%); близький вихід АШ і ДНА отриманий при використанні в бронюванні гідразину і сечовини. При використанні в бронюванні борної кислоти істотно скоротилася номенклатура елементів домішок в АШ і ДНА при прийнятному виході АШ (11,1%) і ДНА (6,13%).

Використання для бронювання чистої води малоефективне.

Ключові слова: алмазовмістна шихта, детонаційні наноалмази, детонаційний синтез, бронювання, модифікація, вихід, неспалені домішки, елементний склад.

EFFECT OF ARMOR PROTECTION COMPOSITION OF THE STANDARD TNT-RDX CHARGE (50/50) ON THE CONTENT OF IMPURITIES IN DETONATION NANODIAMONDS

The paper considers the possibility to influence the yield of detonation nanodiamonds (DND), diamond blend (DB), the content and composition of incombustible impurities in DB and DND by changing the aqueous armoring composition of the classical charge TNT-RDX (50/50). As the compounds influencing the above parameters were used: hydrazine, urotropin, ammonia, urea, Trilon B, aminotetrazole and boric acid.

Optimal for the complex of parameters was the use of urotropine, the maximum yield of DND (6.9%) and DB (13.4%) was obtained, a close yield of DB and DND was obtained when hydrazine and urea were used in the armoring. The use of boric acid in armor protection can significantly reduce the nomenclature of impurity elements in the DB and DND with an acceptable yield of DB (11.1%) and DND (6.13%).

Using clean water for booking is not effective.

Key words: diamond blend, detonation nanodiamonds, detonation synthesis, armor protection, modification, yield, non-combustible impurities, elemental composition.

Литература

1. Dolmatov V. Detonation nanodiamonds Chapter 21 // Carbon Nanomaterials Sourcebook: Graphene, Fullerenes, Nanotubes and Nanodiamonds, Edited by K. D. Sattler. – CRC Press Taylor & Francis Group, USA, 2016. – Volume I. – P. 509–524.

2. Dolmatov V. Yu., Vehanen A., Myllymäki V. The Influence of Aqueous Armor Composition for TNT–RDX Explosive Charge on the Yield and Quality of Detonation Nanodiamond and Diamond-Containing Soot in Detonation Synthesis // J. Superhard Mater. – 2017. – 39. – N 2. – P. 143–146.
3. Патент № 2109683 Россия, МКИ C01B 31/06. Способ выделения синтетических ультрадисперсных алмазов / В. Ю. Долматов, В. Г. Суцев, В. А. Марчукови др. – Оpubл. 27.04.98, Бюл. № 12.

Поступила 27.06.17

УДК 661. 66: 620. 5

А. П. Возняковский, д-р хим. наук¹, **А. А. Возняковский**, асп.²,
И. В. Шугалей, д-р хим. наук³

¹ФГУП «НИИ синтетического каучука им. С. В. Лебедева», г. Санкт-Петербург, Россия

²Физико-технический институт им. А. Ф. Иоффе РАН, г. Санкт-Петербург

³Санкт-Петербургский Государственный технологический институт (Технический университет), Россия

ДОСТУПНЫЙ СИНТЕЗ ГРАФЕНА, КАК ПЕРВЫЙ ШАГ ПОЛУЧЕНИЯ СВЕРХТВЕРДЫХ МАТЕРИАЛОВ НОВОГО ПОКОЛЕНИЯ

Решена ключевая проблема синтеза графена в количестве, необходимом для реальной практики получения композитов металл–графен. Разработан синтез 2D углеродных структур (СВС–графен) карбонизацией природных биополимеров в условиях самораспространяющегося высокотемпературного синтеза. С использованием данных рамановской спектроскопии, рентгенографии, электронной микроскопии, дополненных данными гелиевой пикнометрии и тепловой десорбции азота доказано соответствие структуры полученного материала структуре многослойного графена.

Ключевые слова: графен, синтез графена, металлокомпозиты.

Глобальной тенденцией современного материаловедения является снижение массы изделий. Особую актуальность эти разработки приобретают в авиационно-космической промышленности и автомобилестроении, интенсивно использующих в качестве конструкционных материалов металлы и их сплавы. Основным ресурс снижения массы металлических конструкционных изделий – повышение их прочности. Так, для усиления металлов или их сплавов традиционно используют неорганические модифицирующие добавки, такие как SiC, C, Al₂O₃, SiO₂, B, BN, B₄C, AlN, что по сути означает переход к металлическим композиционным материалам (МКМ) [1]. Трендом последних десятилетий является использование в качестве усиливающих модифицирующих добавок матрицы металла аллотропных форм наноуглерода различной степени организации: углеродных нанотрубок (1D) [2], фуллеренов (0D) [3], графенов (2D) [4]. Как показала практика создания МКМ, 2D углеродные структуры имеют существенное преимущество при использовании в качестве усиливающих агентов. Благодаря уникальным механическим свойствам, таким как высокий модуль Юнга (1 ТПа), предел прочности (130 ГПа), высокая степень деформируемости (более 20%) [1, 2], и высокой удельной площади поверхности графен перспективен для использования в качестве армирующего элемента в различных металлокомпозитных