

- В. Н. Квасница, А. Н. Соколов, А. А. Шульженко // Породоразрушающий и металлообрабатывающий инструмент – техника и технология его изготовления и применения: сб. науч. тр. – К. : ИСМ им. В.Н. Бакуля НАН Украины, 2007. – Вып. 10. – С. 347–353.
4. Пат. 2241661 RU, МКИ7 C01B21/064. Способ получения кубического нитрида бора / А. И. Боримский, Н. В. Новиков, И. А. Боримский. – № 2003133706/15; заявл. 19.11.2003; опубл. 10.12. 04, Бюл. № 34.
 5. Боримский И. А. Синтез кубического нитрида бора в присутствии дополнительных центров кристаллизации – поликристаллов на его основе // Седьмая Междунар. конф. «Материалы и покрытия в экстремальных условиях: исследования, применение, экологически чистые технологии производства и утилизации изделий», п.г.т. Кацевели, 24–28 сентября 2012 г. : тез. докл. – К. : НТЦ «Реактивэлектрон» НАН Украины, 2012. – С. 24.
 6. Карюк Г. Г., Бочко А. В., Барабан В. П. Гексанит-Р и гексанит-А – новые инструментальные материалы // Станки и инструмент. – 1977. – № 2. – С. 14–15.
 7. Киборит: получение, структура, свойства, применение / Н. В. Новиков, А. А. Шульженко, Н. П. Беженарь и др. // Сверхтвердые матер. – 2001. – № 2. – С. 40–51.
 8. ДСТУ 3292-95. Порошки алмазні синтетичні. Загальні технічні умови. – К.: Держстандарт України, 2006. – 69 с.
 9. Пат. 4580 Україна, МПК5 C 01 B 21/064. Спосіб приготування шихти для одержання порошків кубічного нітриду бору // О. І. Боримський, В. М. Давіденко, В. С. Лисанов та ін. – заявл. 16.01.90; опубл. 28.12.94, Бюл. № 7-1.
 10. Шепелев А. А., Боримский И. А., Дуброва А. Е. Влияние механических характеристик и формы зерен порошков кубического нитрида бора на их работоспособность в шлифовальных кругах // Синтез, спекание и свойства сверхтвердых материалов: сб. научн. тр. – К. : Логос, 2010. – С. 47–51.
 11. ТУ У 88.090.018-98. Порошки кубического нитрида бора (кубонита). – К. : ИСМ им. В. Н. Бакуля НАН Украины, 1998. – 48 с.

Надійшла 05.07.17

УДК 544.146.5:621.921.34

Т. О. Куриляк, О. О. Бочечка, д-р. техн. наук¹;
Г. Г. Цапюк, канд. хім. наук², **Д. В. Соколюк**¹

¹Інститут надтвердих матеріалів ім. В.М. Бакуля НАН України, м. Київ

²Київський національний університет імені Тараса Шевченка, Україна

СТІЙКІСТЬ ДО ОКИСНЕННЯ ВИХІДНИХ СУМІШЕЙ ДЛЯ ОДЕРЖАННЯ НАНОКОМПОЗИТУ «АЛМАЗ – КАРБІД ВОЛЬФРАМУ»

Досліджено стійкість до окиснення сумішей нанопорошку алмазу статичного синтезу АСМ5 0,1/0 з додаванням до зразка 1 та 5% вольфраму просочування водним розчином $(\text{NH}_4)_2\text{WO}_4$, а також 1, 3, 5% вольфраму, введеного у вигляді порошку WO_3 механічним перемішуванням з подальшим відновленням в атмосфері водню. Дериватографічними дослідженнями встановлено, що при введенні вольфраму до зразка із збільшенням вмісту добавки (1–5%) підвищується температура початку окиснення алмазного нанопорошку (620–650 °С).

Ключові слова: дериватографічне дослідження, алмаз, вольфрам, оксид вольфраму, нанопорошок.

Вступ

В Інституті надтвердих матеріалів ім. В.М. Бакуля НАН України створено нанокompозит «алмаз – карбід вольфраму» шляхом спікання за високого тиску та високої температури алмазних нанопорошків детонаційного та статичного синтезу з додаванням наночастинок вольфраму [1]. У результаті взаємодії алмазу з вольфрамом при спіканні у проміжках між алмазними наночастинками утворюються наночастинки карбіду вольфраму, хімічно пов'язані з алмазними. Внаслідок цього в композиті поєднуються висока твердість ($HV5 = 25$ ГПа), тріщиностійкість ($K_{Ic} = 6,6$ МПа·м^{1/2}) та термостабільність ($K_{TC} = 0,86$ за температури 1100 °С). Для подальшого вдосконалення технології одержання зазначеного нанокompозиту необхідно ретельно дослідити вплив способу введення вольфраму до зразка нанопорошку алмазу на стійкість до окиснення вихідних сумішей нанокompозиту «алмаз – карбід вольфраму», а саме: нанопорошку алмазу з додаванням вольфраму, введеного методом просочування з водного розчину $(NH_4)_2WO_4$ та введеного у вигляді порошку WO_3 механічним перемішуванням з подальшим відновленням в атмосфері водню.

Методика диференціального термічного аналізу

Дериватографічне дослідження нанопорошків алмазу з добавками здійснювали за допомогою дериватографа Q-1500 D (Паулік Ф., Паулік Д. і Ердей А.), який одночасно визначає зміну маси – термогравіметричну (ТГ) криву, швидкість зміни маси, тобто диференціальну термогравіметричну (ДТГ) криву, зміну тепловмісту методом диференційного термічного аналізу (ДТА) і зміну температури (Т) зразків. Температуру печі підвищували з постійною швидкістю нагрівання 10°С/хв у температурному інтервалі 25–1000 °С. Для одночасного запису кривих Т, ТГ, ДТА і ДТГ використовували чотириканальний мікрвольтовий реєстратор. Межі зміни ТГ, ДТА і ДТГ встановлювали регулятором чутливості реєстратора: вони становили 100, 200 і 500 мВ відповідно для ТГ, ДТА і ДТГ. Для кривої втрати маси шкалу вибирали в межах 50–200 мг. Маса наважок зразків становила 0,1 г.

Методика приготування зразків

Для приготування зразків використовували нанопорошок алмазу статичного синтезу АСМ5 0,1/0, основну фракцію якого складають частинки розміром менше 0,1 мкм. Питома площа поверхні становила 81,95 м²/г, вміст негорючих домішок – 4,29% (мас.).

У роботі досліджували нанопорошок алмазу з вольфрамом, введеним методом просочування порошку алмазу водним розчином $(NH_4)_2WO_4$ з подальшим висушуванням за температури 383 К. Оскільки відомо, що вода каталітично впливає на окиснення вуглецевих матеріалів, досліджували також зразки сумішей, змочені водою.

Іншу серію зразків готували механічним змішуванням порошків алмазу і оксиду вольфраму WO_3 . Вміст добавки у зразках становив 1, 3 і 5% мас. Кожний зразок поділили на дві рівні частини. Перші половини не піддавали жодним додатковим обробленням перед подальшими дослідженнями. Вольфрам у таких зразках перед початком дослідження перебував у вигляді WO_3 . Другі половини перед дериватографічними дослідженнями обробляли воднем за температури 900 °С упродовж 20 хв з метою відновлення вольфраму до металу. Усі зразки порошків піддавали дії ультразвукового випромінювання.

Склад та умови приготування дослідних зразків наведено в таблиці.

Склад та умови приготування сумішей алмазного нанопорошку АСМ5 0,1/0 з вольфрамівмісними речовинами

Позначення зразка	Вміст у суміші (у розрахунку на метал), % (мас.)		Умови приготування зразка
	(NH ₄) ₂ WO ₄	WO ₃	
1% SOL	1	–	Просочування нанопорошку алмазу розчином (NH ₄) ₂ WO ₄ і висушування впродовж 12 год за температури 383 К
5% SOL	5	–	Так само, як у зразку з 1% SOL
АСМ5 0,1/0 + ВОДА	–	–	Вихідний АСМ5 0,1/0, змочений водою і висушений упродовж 12 год за температури 383 К
АСМ5 0,1/0	–	–	Вихідний АСМ5 0,1/0
1% W	–	1	Механічне змішування АСМ5 0,1/0 і WO ₃ з подальшим відновлюванням суміші воднем
1% WO ₃	–	1	Механічне змішування АСМ5 0,1/0 і WO ₃ без відновлення суміші воднем
3% W	–	3	Так само, як у зразку 1% W
3% WO ₃	–	3	Так само, як у зразку 1% WO ₃
5% W	–	5	Так само, як у зразку 1% W
5% WO ₃	–	5	Так само, як у зразку 1% WO ₃

Результати дослідження та їх обговорення

Термограми, що характеризують температуру початку окиснення алмазу з добавкою вольфраму і без його добавки, показано на рис. 1–10.

Термограми вихідного нанопорошку алмазу та обробленого водою зображено на рис. 1 і 2.

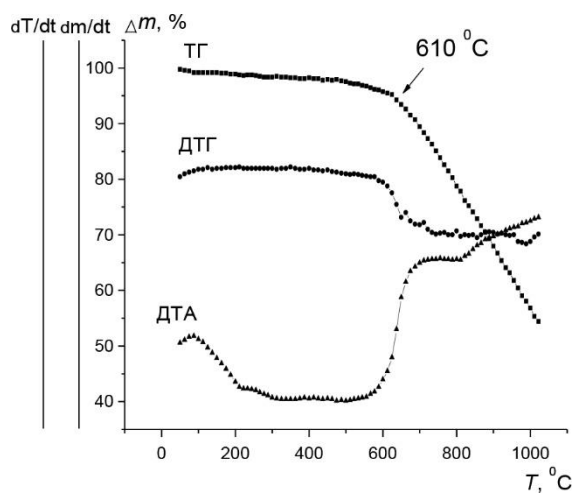


Рис. 1. Термограми зразка АСМ5 0,1/0

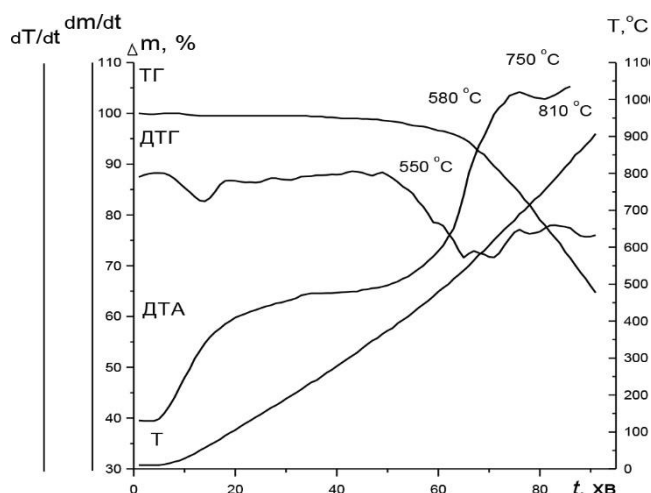


Рис. 2. Термограми зразка АСМ5 0,1/0+вода

Оскільки нанопорошок алмазу хімічно модифікували вольфрамом методом адсорбції з водного розчину, а вода, як відомо, каталітично впливає на окиснення, тому додатково дослідили вихідний алмазний порошок, оброблений тільки водою, щоб мати інформацію про вплив добавки вольфраму у вигляді розчину вольфрамату амонія. У результаті згідно з термограмами досліджених зразків виявили, що температура початку окиснення у зразка АСМ5 0,1/0+ВОДА нижча (580 °С), ніж зразка АСМ5 0,1/0 (610 °С).

Незначний злам на кривій втрати маси (ТГ) (рис. 2) за температури 100 °С, якому відповідає мінімум на кривій ДТГ, зумовлений десорбцією фізично адсорбованих речовин. Початок екзотермічного піку на кривій ДТА, що підтверджується спадним характером кривої ДТГ за температури 550 °С, і кривої ТГ за температури 580 °С, вочевидь, свідчить про початок окиснення дослідного зразка. Екзотермічний пік на кривій ДТА (рис. 1) так само зумовлено спаданням ТГ, але за температури 610 °С. Отже, підтверджується каталітичний вплив води на окиснення вуглецевого матеріалу.

Термограми зразків, модифікованих вольфрамом методом просочування з водного розчину $(\text{NH}_4)_2\text{WO}_4$, зображені на рис. 3 і 4. Для зразка, що містить 5% вольфраму (5% SOL) температура початку окиснення становить 640 °С, зразка із вмістом 1% вольфраму (1% SOL) – 625 °С. Температура початку окиснення зразків з добавками вольфраму залежить від їх вмісту: що він більший, то вища температура окиснення.

Так само як на рис. 2, на рис. 3 і 4 спостерігається мінімум на кривій ДТГ за температури 100 °С, що зумовлено десорбцією фізично адсорбованих речовин, оскільки вольфрам вводили з водного розчину, сліди якого спостерігаються. Початок екзотермічного піку перебуває на кривій ДТА, що підтверджується спадним характером кривої ДТГ за температури 560 °С, і кривої ТГ за температури 625 °С для зразка 1% SOL, для зразка 5% SOL відповідно ДТГ за температури 620 °С і кривої ТГ за температури 640 °С, вочевидь, свідчить про початок окиснення.

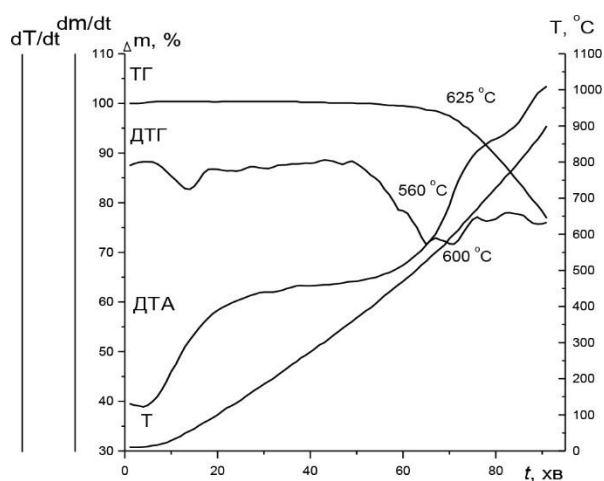


Рис.3. Термограми зразка 1% SOL

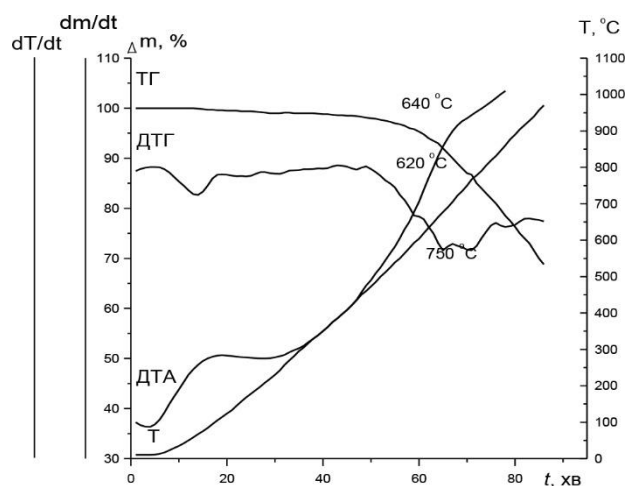


Рис.4. Термограми зразка 5% SOL

Термограми сумішей, приготуєних механічним змішуванням порошоків алмазу і триоксиду вольфраму WO_3 , та термограми цих самих сумішей після відновлення в атмосфері водню до металевого вольфраму W зображені на рис. 5–10 [2]. За цими термограмами визначали температуру початку окиснення.

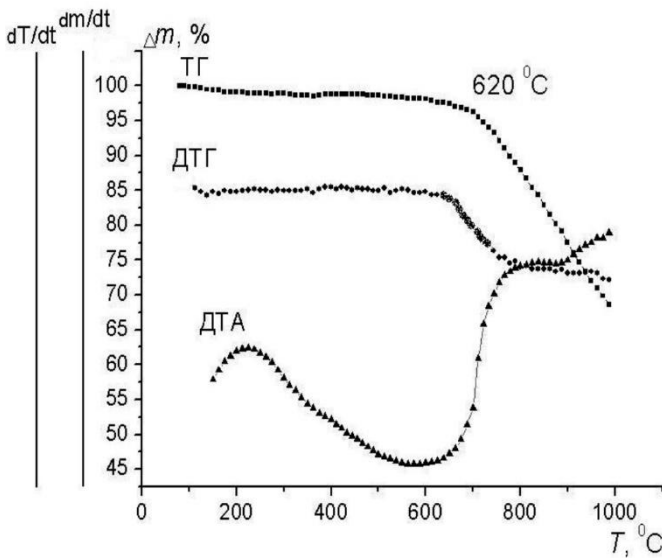


Рис. 5. Термограми зразка 1% WO_3

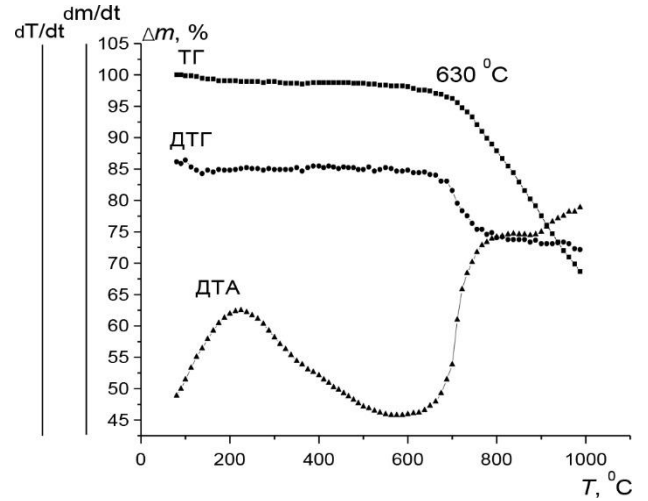


Рис. 6. Термограми зразка 1% W

Порівнявши термограми зразків 1% WO_3 , 3% WO_3 , 5% WO_3 з відновленими у водні зразками 1%W, 3%W, 5%W дійшли висновку, що температура початку окиснення зразків алмазу різна, незважаючи на однаковий вміст добавки. Для вмісту 1% вольфраму (див. рис. 5, 6): зразка 1% WO_3 початок окиснення настає за температури 620 °C, зразка 1% W – за температури 630 °C.

Така сама тенденція характерна для зразків із вмістом добавки вольфраму 3% (див. рис. 7, 8): для зразка 3% WO_3 – 630 °C, зразка 3% W – 640 °C.

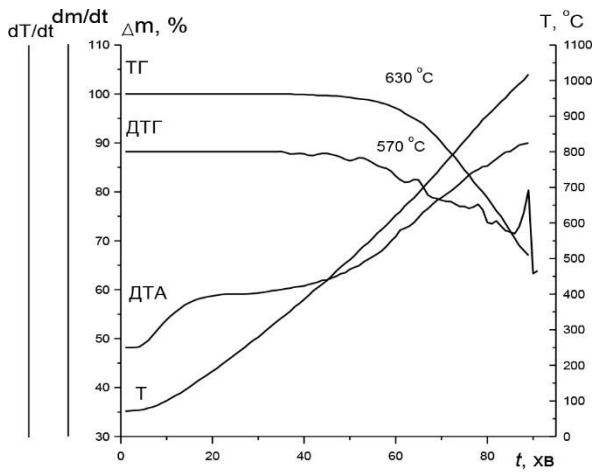


Рис. 7. Термограми зразка 3% WO_3

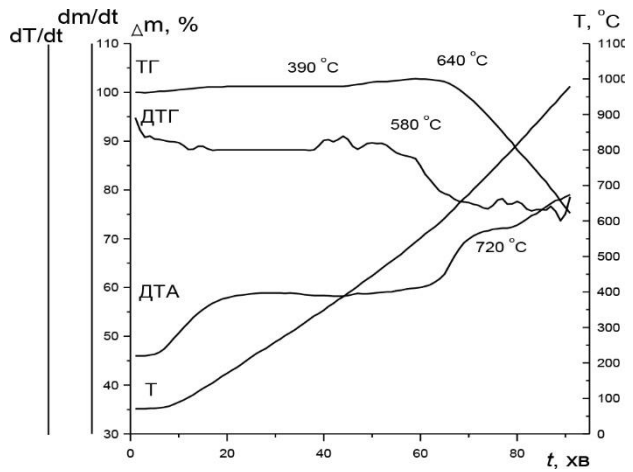


Рис. 8. Термограми зразка 3% W

Для зразків із вмістом 5% вольфраму характерна така сама закономірність (див. рис. 9, 10): для зразка 5% WO_3 – 645 °C, зразка 5% W – 650 °C.

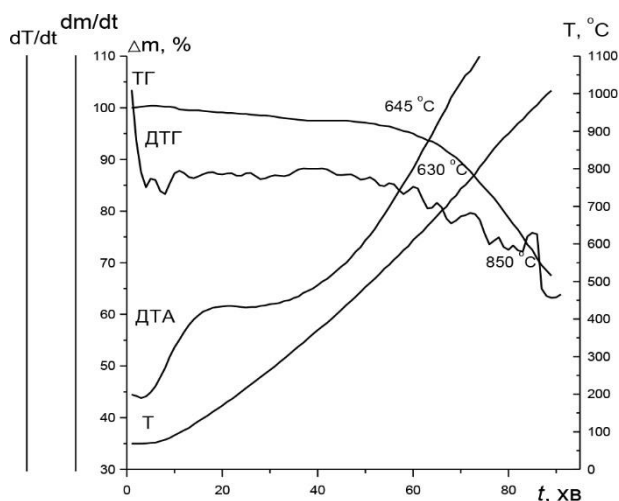


Рис. 9. Термограми зразка 5% WO_3

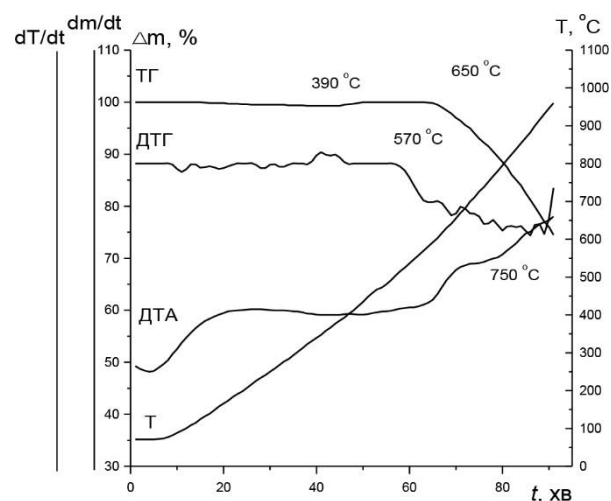


Рис. 10. Термограми зразка 5% W

Отже, можна зробити висновок, що для зразків, відновлених в атмосфері водню, температура початку окиснення вища. І, як і в попередній серії зразків, температура початку окиснення зразків з добавками вольфраму підвищується із збільшенням вмісту добавки.

Порівнюючи термограми з однаковим вмістом вольфраму, але введеного різними способами: з 1% (див. рис. 3, 5, 6) та з 5% (див. рис. 4, 9, 10), доходимо висновку: температура початку окиснення вища у зразків, виготовлених механічним змішуванням з триоксидом вольфраму з подальшим відновленням воднем.

Як видно на рис. 1–10, температура початку окиснення алмазу з добавкою вольфраму ($620\text{--}650^\circ\text{C}$) вища, ніж без добавки (610°C).

Дещо менші значення температури початку окиснення зразків 1% SOL та 5% SOL, які готували просочуванням порошку алмазу водним розчином вольфрамату амонію, порівняно із зразками, приготовленими механічним змішуванням порошоків алмазу і WO_3 , зумовлені каталітичною дією слідів води, які можуть залишатись у зразках за прийнятого в роботі режиму висушування.

Висновки

У результаті дериватографічних досліджень встановлено, що при введенні вольфраму до зразка розглянутими способами з додаванням W температура початку окиснення алмазного нанопорошку підвищується, і що більший вміст добавки (1–5%), то значніше ($620\text{--}650^\circ\text{C}$).

Менші значення температури початку окиснення зразків 1% SOL та 5% SOL, одержаних у результаті хімічної модифікації нанопорошку алмазу вольфрамом методом просочування порошку алмазу водним розчином вольфрамату амонію, порівняно з одержаними механічним змішуванням порошками алмазу і WO_3 зумовлені слідами води, що залишаються в зразку після його висушування і спричиняють каталітичний вплив на окиснення алмазу.

Исследована устійчивость к окислению нанопорошка алмаза статического синтеза АСМ5 0,1 / 0 с добавлением 1 и 5% вольфрама методом пропитывания водным раствором $(NH_4)_2WO_4$, а также 1, 3, 5% вольфрама, введенного в виде порошка WO_3 механическим перемешиванием с последующим восстановлением в атмосфере водорода. Дериватографическими исследованиями установлено, что при введении вольфрама в образец с увеличением содержания добавки (1–5%) повышается температура начала окисления алмазного нанопорошка ($620\text{--}650^\circ\text{C}$).

Ключевые слова: дериватографическое исследование, алмаз, оксид вольфрама, нанопорошок.

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 $(\text{NH}_4)_2\text{WO}_4$. 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 В24Д 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, **A. 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.