

Инструмент, порошки, пасты

УДК 666.233

В. Ю. Долматов

ФГУП СКТБ “Технолог”, г. Санкт-Петербург, Россия
diamondcentre@mail.ru

Содержание примесных элементов в алмазной шихте и детонационных наноалмазах после азотнокислой очистки

Исследовано влияние состава оболочки заряда взрывчатого вещества и его модификации различными соединениями на выход ДНА, АШ, содержание примесей и их элементный состав. При соответствующем подборе соединений можно увеличить выход АШ до 18,6 % (по массе), а ДНА – до 7,6 % (по массе); снизить количество примесей в АШ до 0,23 % (по массе), а в ДНА – до 0,3 % (по массе). Содержание фосфора в АШ довели до 0,665 % (по массе), а в ДНА – до 0,244 % (по массе); содержание бора довели до 0,96 % (по массе) в АШ, а в ДНА – до 0,472 % (по массе).

Ключевые слова: детонационный синтез, детонационные наноалмазы, ДНА, алмазная шихта, АШ, несгораемые примеси, бронировка (оболочка) заряда, допирование наноалмазов, элементный состав примесей.

ВВЕДЕНИЕ

Одним из основных показателей качества алмазной шихты (АШ) и детонационных наноалмазов (ДНА) является содержание в них не свойственных алмазу примесей-оксидов металлов и некоторых неметаллов (например, SiO₂) [1–4]. Данные примеси могут оказать негативное воздействие на любую матрицу при их использовании в композиционных материалах (например, в полимерах), учитывая значительное число металлов переменной валентности (Fe, Ti, Cr, Al, Mn, W, Pb и т. д.), которые могут оказаться катализаторами или ингибиторами процессов полимеризации.

Кроме того, наличие не удаленных примесей может негативно сказаться на качестве полируемых плоскостей (полирующие составы), на поверхностях пар трения (масла и смазки с ДНА), при использовании ДНА в медицине.

Таким образом, качество АШ и химической очистки ДНА являются важнейшими факторами, определяющими возможность их использования.

К числу последних значимых работ в этом направлении следует отнести диссертацию Д. С. Волкова [5]. В табл. 1 указаны промышленно производимые марки ДНА, исследованные в данной работе. Методом атомно-

© В. Ю. ДОЛМАТОВ, 2018

эмиссионной спектроскопии с индуктивно связанной плазмой (ИСП-АЭС) в [5] было исследовано 22 образца ДНА разных производителей и различного качества, включая ДНА-ТАН и ДНА-СТП производства ФГУП “СКТБ “Технолог”. В ДНА было обнаружено до 70 элементов. Нижние границы определяемых содержаний – 1 ppm для Al, As, Ba, Be, Bi, B, Ca, Cd, Ce, Co, Cr, Cu, Dy, Er, Eu, Ga, Gd, Ho, In, Fe, La, Pb, Li, Lu, Mg, Mn, Nd, Ni, P, K, Pr, Re, Sm, Sc, Se, S, Na, Sr, Tb, Te, Th, Tm, U, V, Yb, Y, Zn, Sb, Ge, Hf, Mo, Nb, Si, Ag, Ta, Te, Sn, Ti, W, Zr, Au, Ir, Os, Pd, Pt, Rh, Ru и 100 ppm для Cs и Rb. Относительное стандартное отклонение воспроизводимости в диапазоне 1–10000 ppm составляет 0,05–0,1.

Таблица 1. Торговые марки исследованных наноалмазов (ДНА) [5]

Обозначение	Торговая марка НА, фракция	Производитель
RUDDM (1) а	Модифицированные наноалмазы марки	“Реал Дзержинск”, г. Дзержинск, Россия
RUDDM (2) а	RUDDM, фракция 0–150 нм	
RUDDM (3) а		
RUDDM	Модифицированные наноалмазы марки	PlasmaChem GmbH, Германия
нефракционированные	RUDDM, нефракционированные	
RDDM	Модифицированные наноалмазы марки	
	RDDM, фракция 0–125 нм	
SDND	Single-Digit NanoDiamonds, “одиночные” наноалмазы	
WND	WND	
G	Очищенные наноалмазы марки G	
G01	NanoPure-G01, водная суспензия нано- алмазов марки G01	
G02	Экстра-чистые наноалмазы марки G02	
G01P	Положительно заряженные наноалмазы марки G01	
NanoAmando 2009 а	Наноалмазы марки NanoAmando	NanoCarbon Research Institute Co., Ltd., Япония
NanoAmando 2012 а		
УДА-ТАН	УДА-ТАН	ФГУП “СКТБ “Технолог”, г. Санкт-Петербург, Россия
УДА-СТП	УДА-СТП	
УДАГ	УДАГ, алмазоуглеродный порошок	Лаборатория УДА ОАО ФНПЦ, Алтай, г. Бийск, Россия
УДА-С	УДА-С, ультрадисперсный алмазный порошок	
УДА-С-ГО	УДА-С-ГО, ультрадисперсный алмазный порошок глубокой очистки	Научно-производственное закрытое акционерное общество (НП ЗАО) “Синта”, Республика Беларусь
УДА-СП	УДА-СП, ультрадисперсный алмаз	
УДА-ГО-СП	УДА-ГО-СП, ультрадисперсный алмаз глубокой очистки	
УДА-ГО-СП-М1	УДА-ГО-СП-М1, модифицированный ультрадисперсный алмаз, тип М1	
УДА-ГО-СП-М2	УДА-ГО-СП-М2, модифицированный ультрадисперсный алмаз, тип М2	“ALIT”, Киев, Украина
UDD-Alit	UDD, ультрадисперсный алмазный порошок	
UDD-NanoGroup	UDD, ультрадисперсные алмазы	

В табл. 2, где показано содержание элементов в образцах различных наноалмазов, видны огромные количественные различия в содержании основных примесей. К основным примесным элементам, содержащимся в достаточно значительном количестве (до десятых долей % (по массе)), можно отнести

всего восемь элементов: Al, Ca, Cr, Cu, Fe, Na, Si, Ti. Причем наиболее неблагоприятные элементы при последующем использовании наноалмазов – всего четыре: Al, Cr, Cu, Fe. Так, содержание главной негативной примеси (Fe) в образцах НП ЗАО “Синта” (Беларусь) составляет 0,5–0,9 %¹, в образцах “Реал Дзержинск” (Россия) – 0,5–0,6 %, в образцах ОАО ФНЦП “Алтай” (Россия) – 0,3–0,65 %, в образцах “NanoGroup Co.” (Чехия) – 0,41 %, в образцах “PlasmaChem GmbH” (Германия) – 0,30 %. Содержание меди максимально в образцах ОАО ФНЦП “Алтай” – до 1,5 %, и “Реал Дзержинск” – 0,05–0,10 %. Содержание алюминия в образцах “Nanocarbon Research Institute Co. Ltd” (Япония) – от 0,07 до 0,15 %, в образцах “NanoGroup Co.” – 0,1 %, в образцах ОАО ФНЦП “Алтай” – 0,07 %.

Содержание элементов, не представленных в табл. 2: Cs и Rb < 100 ppm; As, Ge, Se и Tl < 10 ppm; Au, As, Be, Dy, Er, Eu, Ga, Gd, Ge, Ho, In, Ir, Li, Lu, Nb, Nd, Os, Pd, Pr, Pt, Re, Rh, Ru, Sc, Sm, Ta, Tb, Ta, Th, Tm, U и Yb < 1 ppm.

К основным токсичным элементам можно отнести Hg, Cr, Pb, их содержание в образцах исследованных ДНА также приведено в табл. 2 [5]. Из данных табл. 3 [5] видно, что наиболее опасным продуктом являются ДНА производства ОАО ФНЦП “Алтай” – содержат до 717 мкг/г ртути. Наибольшее количество несгораемых примесей также находится в ДНА ОАО ФНЦП “Алтай” – до 2,7 %. Наибольшее количество Cr обнаружено в несгораемых примесях наноалмазов NanoGroup Co.” (Чехия) – 0,2 % и УДА-СТП НП ЗАО “Синта” (Беларусь) – 0,16 %. Наибольшее (0,01–0,015 %) количество свинца обнаружено в образцах ОАО ФНЦП “Алтай”.

Содержание оксидов металлов или неметаллов в АШ и ДНА определяется составом взрывчатого вещества (ВВ), качеством сырья для ВВ, модифицирующими добавками, вводимыми в заряд ВВ или его водную бронировку (оболочку), условиями подрыва заряда ВВ, составом стенок взрывной камеры, капсюля-детонатора, токоподводящих проводов, а также условиями химической очистки ДНА – составом реагентов, температурой процесса, материалом аппаратуры.

Естественно, что состав примесей АШ и ДНА, полученных на различных предприятиях даже по одной и той же технологии, может сильно отличаться и, соответственно, возможность использования АШ и ДНА в тех или иных процессах. Поэтому в данной работе был исследован состав и количество несгораемых примесей в АШ, ДНА и их связь с условиями детонационного синтеза.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В работе использовали заряды ВВ состава тротил-гексоген (50/50), вес литых зарядов был 700 г, а прессованных – 500 г. Подрывы проводили во взрывной камере Альфа-2М объемом 2,14 м³. Использовали водную бронировку заряда с соотношением масса ВВ:масса бронировки = 1:~10. В большинстве экспериментов и заряд ВВ, и бронировка содержали модифицирующие соединения: водная бронировка – борную кислоту, дигидрофосфат аммония, уротропин, трилон Б (динатриевая соль этилендиаминтетрауксусной кислоты); заряд ВВ – от 2 до 10 % H₃BO₃, NH₄H₂PO₄, органические и неорганические соединения бора и фосфора.

Количество несгораемых примесей определяли сжиганием навески образца в муфельной печи при температуре более 600 °С в течение 4–6 ч, а элементный состав – на аналитическом комплексе SUPRA 55VP WDS с системой микроанализа INCA WAVE фирмы “Oxford” (Великобритания).

¹ Здесь и далее содержание элементов приведено в % (по массе).

Таблица 2. Содержание (в ppm) элементов в образцах наноалмазов по данным ИСП-АЭС анализа суспензий; погрешность результатов – ±15 %

Элементы	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
Ag	<1	<1	<1	<1	660		800	370	<1	<1	<1
	4	300	300	425	530	265	10500	370	835	700	1450
Al	305	<1	1170	<1	535	<1	80	<1	<1	<1	<1
B	<1	<1	<1	<1	25	<1	22	<1	<1	4	6
Ba	<1	<1	<1	<1	3	<1	<1	<1	<1	<1	<1
Bi	<1	78	76	1000	280	15	300	16	16	12	9
Ca	<1	<1	<1	<1	<1	<1	3	2	<1	<1	<1
Cd	<1	<1	<1	<1	7	<1	<1	<1	<1	<1	<1
Ce	<1	1	1	2	2	<1	<1	<1	<1	<1	4
Co	15	57	58	20	11	7	150	8	13	7	10
Cr	33	410	410	855	20	50	120	30	75	4	3
Cu	133	4100	4040	5680	1780	780	2680	400	1380	564	480
Fe	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	40	80
Hf	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1
Hg	<1	<1	<1	4	20	23	42	<1	<1	<1	20
K	<1	8	<1	30	40	<1	30	<1	5	<1	<1
Mg	<1	5	5	23	21	43	18	2	15	6	12
Mn	4	12	11	11	13	4	24	5	10	7	5
Mo	8	4660	4680	60	10800	3	25	7	14	41	7
Na	86	170	170	190	15	2	34	<1	6	9	20
Ni	<1	<1	<1	27	11	21	100	<1	<1	<1	<1
P	52	55	55	33	5	20	30	26	4	<1	<1
Pb	24	80	47	40	38	201	15	<1	<1	180	200
S	<1	<1	<1	<1	10	3	6	<1	<1	<1	<1
Sb	180	170	160	620	1470	1250	1260	200	343	300	660
Si	<1	4	4	5	170	32	175	<1	45	<1	5
Sn	<1	<1	1	7	5	<1	3	<1	<1	<1	<1
Sr	51	174	173	165	285	34	170	86	230	14	15
Ti	<1	<1	<1	<1	<1	<1	7	<1	10	<1	<1
V	11	4	4	3	60	15	63	31	30	85	200
W	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	200	480
Y	4	8	4	20	3	2	90	2	5	4	3
Zn	23	4	5	5	17	<1	25	4	2	3200	6800
Zr											
Σ	933	10270	11380	9210	16840	2760	16750	1560	3030	5350	10500

Элементы	12	13	14	15	16	17	18	19	20	21	22
Ag	< 1	< 1	< 1								
	23	15	18	701	700	310	44	84	30	1020	85
Al	35	< 1	< 1	< 1	< 1	< 1	< 1	< 1	320	140	< 1
B	< 1	12	< 1	23	3	11	3	2	< 1	7	1
Ba	< 1	< 1	< 1	< 1	< 1	< 1	< 1	< 1	< 1	< 1	< 1
Bi	135	41	14	5470	720	57	65	680	24	3550	340
Ca	< 1	< 1	12	< 1	< 1	< 1	< 1	< 1	< 1	< 1	< 1
Cd	< 1	< 1	< 1	< 1	< 1	< 1	< 1	< 1	< 1	< 1	< 1
Ce	2	2	< 1	2	< 1	< 1	< 1	< 1	< 1	2	< 1
Co	290	160	8	240	70	1630	520	700	280	2030	320
Cr	42	33	13100	420	180	50	30	100	40	70	6
Cu	1820	1200	5730	6050	2450	7940	1080	4100	4250	3600	730
Fe	< 1	< 1	< 1	< 1	< 1	< 1	< 1	< 1	< 1	< 1	< 1
Hf	< 1	< 1	900	160	80	< 1	< 1	< 1	< 1	< 1	< 1
Hg	85	9	230	45	34	14	18	110	9	145	14
K	15	< 1	9	563	56	8	9	100	< 1	517	31
Mg	4	2	30	54	9	6	6	13	5	71	5
Mn	70	101	< 1	60	50	83	36	43	20	32	37
Mo	130	27	2	180	30	14	19	100	5	880	1200
Na	35	17	7	32	11	46	34	60	8	600	21
Ni	91	27	160	170	74	5100	< 1	80	2660	33	10700
P	6	6	145	90	100	13	16	12	30	6	5
Pb	430	280	103	1530	700	380	330	1200	285	1350	140
S	5	3	< 1	74	60	5	4	3	< 1	< 1	3
Sb	210	425	500	1740	2280	810	150	1720	255	1500	100
Si	9	8	4	40	17	25	13	15	20	24	3
Sn	< 1	< 1	< 1	50	4	< 1	< 1	< 1	< 1	15	3
Sr	1300	1460	12	570	520	540	470	340	400	70	410
Ti	< 1	< 1	< 1	7	6	7	< 1	3	< 1	75	5
V	130	21	21	18	12	63	10	13	3	25	5
W	< 1	< 1	< 1	< 1	< 1	< 1	< 1	< 1	< 1	< 1	< 1
Y	13	20	2400	30	20	25	6	25	32	17	22
Zn	4	5	< 1	3	2	3	5	3	2	12	13
Zr											
Σ	4870	3860	23400	18300	8180	17100	2860	9500	8680	15800	14200

Примечание. 1 – RDDM; 2 – RUDDM 2011; 3 – RUDDM 2012; 4 – RUDDM нефракционированные; 5 – SDND; 6 – G; 7 – G01; 8 – G02; 9 – G01P; 10 – NanoAmando 2009; 11 – NanoAmando 2012; 12 – ДНА-ТАН; 13 – ДНА-СТП; 14 – УДАГ-С; 15 – УДА-С; 16 – УДА-С-ГО; 17 – УДА-СП; 18 – УДА-ГО-СП; 19 – УДА-ГО-СП-М1; 20 – УДА-ГО-СП-М2; 21 – UDD-Nanogroup; 22 – UDD-Alit.

Таблица 3. Содержание ртути в образцах ДНА [5]

Производитель	Диапазон содержания ртути, мкг/г (ppm)	Диапазон содержания несгораемых примесей (исключая кислород в оксидах), % (по массе)
“Реал Дзержинск”, Россия	0,021–0,075	0,1–1,31
НП ЗАО “Синта”, Беларусь	0,023–0,46	0,33–1,97
“NanoGroup Co.”, Чехия	0,025	1,92
“ALIT”, Украина	0,028	1,63
“PlasmaChem GmbH”, Германия	0,028–1,6	0,32–1,93
“Nanocarbon Research Institute Co. Ltd”, Япония	0,035	0,62–1,21
ФГУП “СКТБ “Технолог”, Россия	0,082–0,195	0,43–0,55
ОАО ФНЦП “Алтай”, Россия	37–717	0,94–2,69

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

В табл. 4 приведены данные 12 экспериментов с различной бронировкой и составом заряда ТГ 50/50 (ВВ), указаны выход АШ и ДНА, общее содержание несгораемой примеси, ее элементный состав. Для наглядности на рис. 1–4 приведены диаграммы элементов, неблагоприятных для последующего использования АШ и ДНА в различных технологиях применения, наиболее важные эксперименты – 1, 2, 7, 9 (см. табл. 4).

В базовом варианте получения АШ и ДНА (подрыв в чистой H₂O, образец 1, см. табл. 2) зафиксирован выход АШ и ДНА равный 8,2 и 4,6 % соответственно, количество несгораемых примесей – 6,42 и 0,86 % соответственно.

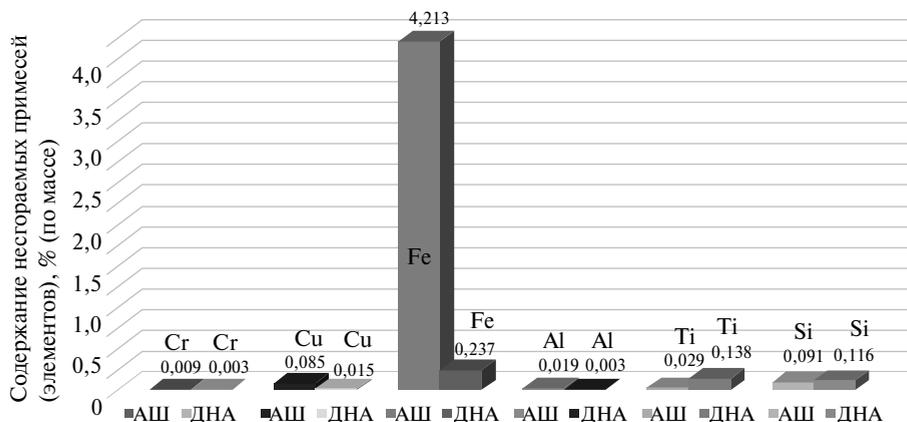


Рис. 1. Диаграмма содержания основных несгораемых примесей (элементов) в АШ и ДНА (образец 1, см. табл. 4), полученных после подрыва заряда ТГ 50/50; общее содержание несгораемых примесей в АШ – 6,42 %, в ДНА – 0,86 %.

Алюминий попадает в АШ и ДНА из тротила, остатков капсюля-детонатора, остатков токоподводящих проводов, промывной воды. В АШ производства ООО “Сидал” (образец 3, см. табл. 4) очень большое (0,738 %) количество Al говорит о том, что для получения АШ использовали заряд ТГ, содержащий значительное количество Al. В остальных случаях, как правило, содержание Al в АШ очень мало (0,005–0,019 %). После химической очистки содержание Al в ДНА падало в 6–10 раз. Очистка АШ азотной кислотой оказалась эффективной и для АШ образца 3 – содержание Al упало в 22 раза. При этом присутствие NH₄H₂PO₄ в водной бронировке заряда ВВ мало влияет на содержание Al в АШ.

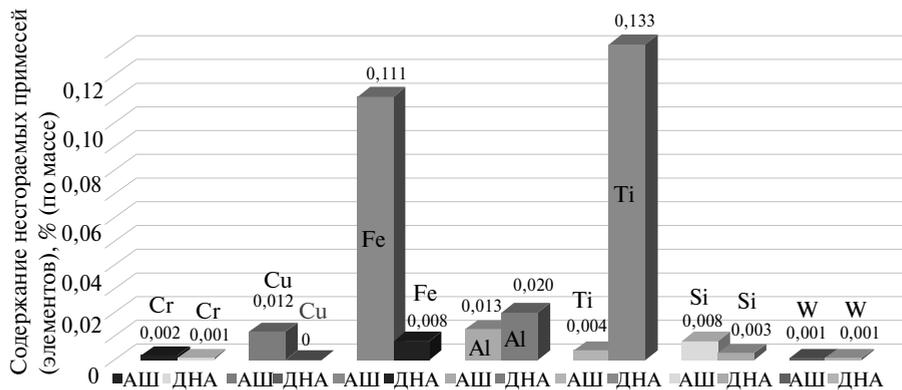


Рис. 2. Диаграмма содержания основных негорючих примесей (элементов) в АШ и очищенном ДНА (образец 2, табл. 4), полученных после подрыва заряда ТГ 50/50 без добавок в водном растворе уротропина; общее содержание негорючих примесей в АШ – 0,23 %, в ДНА – 0,30 %.

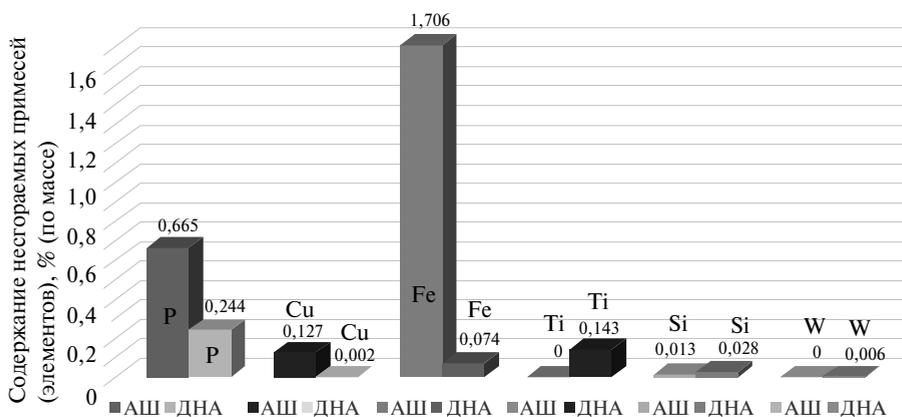


Рис. 3. Диаграмма содержания основных негорючих примесей (элементов) в АШ и ДНА (образец 7, см. табл. 4), полученных после подрыва заряда ТГ 50/50, содержащего фосфор в водном растворе уротропина; общее количество негорючих примесей в АШ – 3,94 %, в ДНА – 0,68 %.

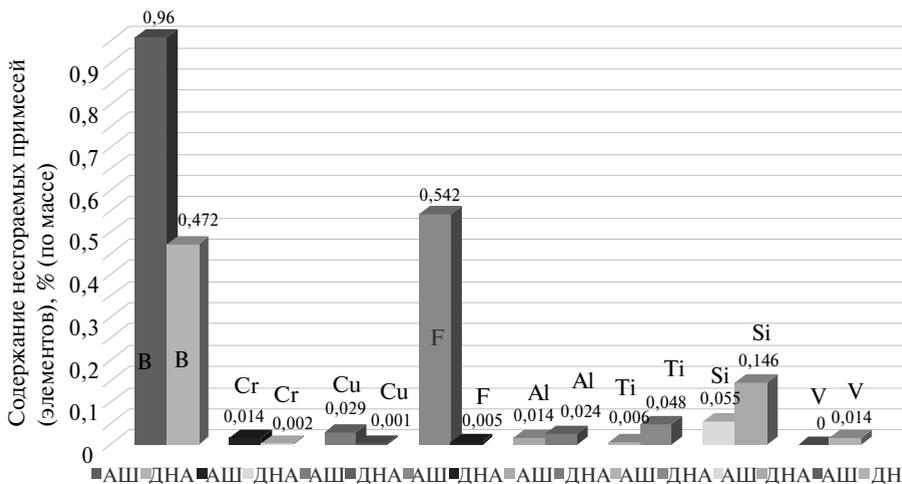


Рис. 4. Диаграмма содержания основных негорючих примесей (элементов) в АШ и ДНА (образец 9, см. табл. 4), полученных после подрыва заряда ТГ 50/50, содержащего бор в водном растворе уротропина; общее содержание негорючих примесей в АШ – 3,08 %, в ДНА – 0,96 %.

Таблица 4. Основные параметры процесса детонационного синтеза и элементный состав несгораемых примесей ($\geq 0,001$ % (по массе))

Образец	1			2			3*		
	АШ	ДНА	АШ/ДНА, разы, $\uparrow\downarrow$	АШ	ДНА	АШ/ДНА, разы, $\uparrow\downarrow$	АШ	ДНА	АШ/ДНА, разы, $\uparrow\downarrow$
Вносимый элемент	–			–			фосфор		
Класс соединений и место внесения добавки	–		$\uparrow\downarrow$	–		$\uparrow\downarrow$	неорганические соединения фосфора, бронировка		$\uparrow\downarrow$
Бронировка заряда	H ₂ O			водный раствор уротропина			водный раствор NH ₄ H ₂ PO ₄		
Выход АШ, % (по массе)	8,20			15,20					
Выход ДНА, % (по массе)	4,6			7,60					
Несгораемые примеси, % (по массе)	6,420	0,86	$\downarrow 7,5$	0,230	0,30	$\uparrow 1,3$	2,090	0,830	$\downarrow 2,5$
Na	0,057	0,007	$\downarrow 8,0$	–	–	–	0,030	–	–
Mg	0,017	–	–	–	–	–	0,038	–	–
Al	0,019	0,003	$\downarrow 6,3$	0,013	0,020	$\uparrow 1,5$	0,738	0,034	$\downarrow 22$
Si	0,091	0,116	$\uparrow 1,3$	0,008	0,003	$\downarrow 2,7$	0,153	0,081	$\downarrow 2$
P	–	–	–	–	–	–	0,041	0,020	$\downarrow 2$
B	–	–	–	–	–	–	–	–	–
K	0,111	–	–	0,004	–	–	0,007	–	–
Ca	0,124	0,021	$\downarrow 6,0$	0,001	0,004	$\uparrow 4,0$	0,037	0,031	$\downarrow 1,2$
Ti	0,029	0,138	$\uparrow 4,8$	0,004	0,133	$\uparrow 33,0$	0,038	0,120	$\uparrow 3,2$
Cr	0,009	0,003	$\downarrow 3$	0,002	0,001	$\downarrow 2,0$	0,002	0,011	$\uparrow 5,5$
Mn	0,044	–	–	0,001	–	–	0,002	–	–
Fe	4,213	0,237	$\downarrow 17,8$	0,111	0,008	$\downarrow 14,0$	0,344	0,052	$\downarrow 6,6$
Ni	–	–	–	–	–	–	–	0,002	–
Cu	0,085	0,015	$\downarrow 5,7$	0,012	–	–	0,016	0,004	$\downarrow 4,0$
W	–	0,099	–	0,001	0,001	$\sim 1,0$	0,027	0,031	$\sim 1,0$
Zn	–	–	–	–	–	–	–	–	–
Pb	–	–	–	–	–	–	–	–	–
S	0,048	–	–	–	0,004	–	0,002	0,009	$\uparrow 4,5$
V	–	–	–	–	–	–	–	–	–
Σ (исключая кислород в оксидах)	4,847	0,639	–	0,157	0,174	–	1,475	0,395	–

Образец	4			5			6		
	АШ	ДНА	фосфор	АШ	ДНА	фосфор	АШ	ДНА	фосфор
Вносимый элемент	неорганические соединения фосфора, в заряд			органические соединения фосфора, в заряд			органические соединения фосфора, в заряд		
Класс соединений и место внесения добавки	водный раствор трилона Б		водный раствор уротропина		водный раствор уротропина				
Бронировка заряда									
Выход АШ, % (по массе)				11,6			13,4		
Выход ДНА, % (по массе)				3,0			3,6		
Несгораемые примеси, % (по массе)	1,25	0,63	↓2,0	1,88	1,21	↓1,6	1,66	0,62	↓2,7
Na	0,084	0,006	↓14,0	–	0,016	–	0,110	–	–
Mg	0,008	0,001	↓8,0	–	–	–	0,008	–	–
Al	0,014	0,015	1,0	0,005	0,009	↑2,0	0,031	0,003	↓10,0
Si	0,011	0,020	↑1,8	0,085	0,302	↑3,6	0,220	0,073	↓3,0
P	0,049	0,061	↑1,2	0,285	0,148	↓1,9	0,243	0,115	↓2,0
B	–	–	–	–	–	–	–	–	–
K	0,006	0,002	↓3,0	0,001	–	–	0,030	–	–
Ca	0,016	0,008	↓2,0	0,005	0,004	~ 1,0	0,038	0,004	↓9,5
Ti	0,011	0,101	↑9,0	0,002	0,104	↑52	0,098	0,148	↑1,5
Cr	0,007	0,002	↓3,5	–	–	–	0,006	0,001	↓6,0
Mn	0,004	–	–	–	–	–	–	–	–
Fe	0,643	0,177	↓3,6	0,624	0,117	↓5,3	0,356	0,046	↓7,7
Ni	0,002	–	–	–	–	–	–	–	–
Cu	0,013	0,003	↓4,3	0,018	0,002	↓9,0	0,024	0,003	↓8,0
W	0,029	0,008	↓3,6	0,163	0,101	↓1,6	0,039	–	–
Zn	–	–	–	–	–	–	–	–	–
Pb	–	0,002	–	–	–	–	–	–	–
S	0,004	0,003	~ 1	–	–	–	–	–	–
V	0,001	–	–	–	–	–	–	–	–
∑ (исключая кислород в оксидах)	0,902	0,409	–	1,188	0,787	–	1,203	0,393	–

Образец	7			8*			9		
	АШ	ДНА	фосфор	АШ	ДНА	бор	АШ	ДНА	бор
Вносимый элемент	органические соединения фосфора, в заряд			неорганические соединения бора, бронировка			неорганические соединения бора, в заряд		
Класс соединений и место внесения добавки	водный раствор уротропина		водный раствор H_3BO_3	водный раствор уротропина	водный раствор уротропина	АШ	ДНА	разы, $\uparrow\downarrow$	
Бронировка заряда	органические соединения фосфора, в заряд								неорганические соединения бора, бронировка
Выход АШ, % (по массе)	10,0	–	–	–	–	–	9,3	–	–
Выход ДНА, % (по массе)	–	6,1	–	–	–	–	–	3,0	–
Несгораемые примеси, % (по массе)	3,94	0,68	↓9,6	2,47	0,61	↓4,0	3,08	0,96	↓3,2
Na	–	–	–	0,387	0,013	↓30,0	–	–	–
Mg	0,016	0,006	↓2,7	0,026	–	–	–	–	–
Al	–	0,001	–	0,138	0,008	↓17,0	0,014	0,024	↑1,7
Si	0,013	0,028	↑2,2	0,148	0,045	↓3,3	0,055	0,146	↑2,7
P	0,665	0,244	↓2,7	–	–	–	–	–	–
B	–	–	–	0,173	0,083	2,1	0,960	0,472	↓2,0
K	0,005	–	–	0,050	0,003	↓17,0	0,003	–	–
Ca	0,015	0,001	↓15,0	0,115	0,045	↓2,6	0,014	0,004	↓3,5
Ti	–	0,143	–	0,027	0,069	↑2,6	0,006	0,048	↑8,0
Cr	–	–	–	0,004	0,001	↓4,0	0,014	0,002	↓7,0
Mn	0,007	–	–	0,003	–	–	–	–	–
Fe	1,706	0,074	↓23,0	0,200	0,079	↓2,5	0,542	0,005	↓108,0
Ni	–	–	–	–	0,001	–	–	–	–
Cu	0,127	0,002	↓64,0	0,006	–	–	0,029	0,001	↓29,0
W	–	0,006	–	0,024	0,078	↑3,3	–	–	–
Zn	0,012	0,001	↓12,0	0,013	0,003	↓4,0	–	–	–
Pb	–	–	–	0,018	–	–	–	–	–
S	–	–	–	0,214	0,022	↓10,0	0,002	0,008	↑4,0
V	–	–	–	–	–	–	–	0,014	–
∑ (исключая кислород в оксидах)	2,55	0,50	–	1,536	0,456	–	1,665	0,724	–

Образец	10			11			12		
	АШ	ДНА	бор	АШ	ДНА	бор	АШ	ДНА	бор
Вносимый элемент	бор			бор			бор		
Класс соединений и место внесения добавки	органические соединения бора, в заряд		$\frac{\text{АШ}}{\text{ДНА}}$, разы, ↑↓	неорганические соединения бора, в заряд		$\frac{\text{АШ}}{\text{ДНА}}$, разы, ↑↓	неорганические соединения бора, бронировка		$\frac{\text{АШ}}{\text{ДНА}}$, разы, ↑↓
Бронировка заряда	водный раствор уротропина			водный раствор уротропина			водный раствор неорг. соед. бора		
Выход АШ, % (по массе)	13,8	–	–	18,6	–	–	10,9	–	–
Выход ДНА, % (по массе)	–	3,2	–	–	4,35	–	–	6,84	↓6,0
Несгораемые примеси, % (по массе)	1,40	0,51	↓2,7	1,43	0,34	↓4,7	3,2	0,55	–
Na	–	–	–	–	–	–	–	–	–
Mg	–	–	–	–	–	–	–	–	–
Al	0,003	–	–	0,023	–	–	0,035	–	–
Si	0,223	0,099	↓2,3	0,068	0,004	↓17	0,074	0,014	↓5,3
P	–	–	–	–	–	–	–	–	–
B	0,140	0,083	↓1,7	0,112	0,080	↓1,4	0,499	0,107	↓4,7
K	0,003	0,001	↓3,0	0,015	–	–	0,004	–	–
Ca	0,002	0,011	↑5,5	0,010	–	–	0,004	–	–
Ti	0,166	0,113	↓1,5	–	0,104	–	–	0,152	–
Cr	0,009	0,026	↑3	0,007	–	–	–	–	–
Mn	–	–	–	0,006	–	–	0,010	–	–
Fe	0,096	0,060	↓1,6	0,700	0,053	↓13	1,578	0,101	↓15,6
Ni	–	–	–	–	–	–	–	–	–
Cu	0,005	0,002	↓2,5	0,202	0,001	↓200	0,263	0,005	↓53,0
W	0,022	–	–	–	0,003	–	–	0,023	–
Zn	–	–	–	0,011	–	–	–	–	–
Pb	–	–	–	–	–	–	–	–	–
S	–	–	–	–	–	–	–	–	–
V	–	–	–	–	–	–	–	–	–
∑ (исключая кислород в оксидах)	0,669	0,395	–	1,154	0,245	–	–	–	–

*АШ получена проф. Е. В. Никитиным, компания “Электрохимкомплект”, г. Лесной, Свердловская область, РФ.

При подрыве заряда ВВ в водном растворе H_3BO_3 (образец 8, производство ООО “Сидал”) количество Al хотя и упало в 5 раз по сравнению с образцом 3 (см. табл. 4), но осталось все же достаточно большим (0,138 %). Причины аномально высокого содержания Al в АШ те же, что и в образце 3 (см. табл. 4), однако использование HNO_3 уменьшило количество Al в ДНА до тысячных долей процента. В целом модифицирование зарядов ВВ соединениями фосфора и бора никак не повлияло на количество Al в АШ (образцы 1, 2, 4–6, 9–12, см. табл. 4).

Соединения Al являются катализаторами ряда процессов в химии и биологии, поэтому его присутствие в АШ и ДНА нежелательно.

Анализ элементного состава примесей показывает, что для синтезированных авторами наноалмазов характерной является примесь кремния в виде оксида. Этот элемент присутствует в воде, применяемой при очистке, в самом тротиле, в азотной кислоте, а концентрирование его в очищенных наноалмазах происходит благодаря высоким адсорбционным свойствам АШ и ДНА. Небольшое количество кремния мало влияет на большинство процессов в химии и биологии, однако может повлиять на использование ДНА в суперфинишном полировании. Содержание Si в АШ, как правило, не велико – сотые доли процента. Водно-уротропиновая бронировка практически не влияет на содержание Si в АШ, уротропин не связывает в комплексы Si. Использование фосфорной или борной модификации зарядов ВВ неоднозначно влияет на содержание Si в АШ – диапазон изменений содержания Si от ~ 0,005 до 0,20 % плохо коррелирует с методом модификации бронировки заряда и самого заряда ВВ. Воздействие на SiO_2 разбавленной HNO_3 не оказывает никакого влияния даже при высокой температуре и давлении, но, вероятно, имеет значение размер кристаллитов SiO_2 и возможность их вымывания при отмывке ДНА от следов HNO_3 .

При использовании неорганической соли фосфора в водной бронировке заряда (образец 3, см. табл. 4) или в заряде (образец 4, см. табл. 4) содержание фосфора в АШ и ДНА не велико – ~ 0,04 % и 0,02–0,06 % соответственно, что говорит, скорее всего, о невозможности участия фосфора в процессе допирования ДНА [11]. Использование органических соединений в модификации зарядов ВВ (образцы 5–7, см. табл. 4), напротив, показывает высокую вероятность допирования ДНА (количество фосфора в ДНА – 0,115–0,244 %); при распаде органических фосфорсодержащих соединений образуется множественный радикал C–P, и этот димер, согласно [11], уже может участвовать в “строительстве” кристаллитов ДНА [12].

При модификации зарядов ВВ неорганическими и органическими соединениями бора (образцы 9–11, см. табл. 4) количество бора в АШ и ДНА составляет значительную величину: в АШ – от 0,112 до 0,96 %, в ДНА – от 0,08 до 0,472 %. В [12] также доказано наличие бора в кристаллитах ДНА, т. е. происходит процесс допирования бором ДНА.

Титан в ДНА в основном является привнесенной в процессе очистки примесью – из титана изготовлены основные реакторы, в которых, собственно, и осуществляется процесс химической очистки ДНА (при высоких давлении и температуре, в присутствии HNO_3), и идет небольшая коррозия. Использование бронировки заряда ВВ из водного раствора уротропина обеспечивает, как правило, очень малое количество Ti в АШ. Содержание Ti в ДНА обычно находится в пределах 0,1–0,15 %.

Присутствие Ti в ДНА мало влияет на возможность использования наноалмаза в различных объектах.

Содержание хрома в АШ, и тем более в ДНА, очень мало – тысячные доли процента, а порой в АШ и ДНА хрома не обнаружено вовсе (образцы 5, 7, 11, 12, см. табл. 4).

Марганец в АШ встречается редко, а в ДНА не обнаружен вовсе.

Железо – главная примесь в АШ и вторая по содержанию в очищенных ДНА. Если подрыв в чистой воде приводит к большому содержанию железа в АШ – более 4 %, то использование водного раствора уротропина, $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ и борной кислоты, как правило, снижает количество Fe до 0,1–0,6 %. Fe – основной материал стенок взрывной камеры, которые достаточно быстро корродируют в процессе детонационного синтеза, продукты коррозии попадают в АШ. Очистка АШ азотной кислотой позволяет уменьшить количество Fe в среднем в 10 раз, до сотых долей процента (образцы 2, 3, 6–11, см. табл. 4).

Медь может попасть в АШ при дроблении, в процессе синтеза, от токоподводящих проводов к капсулю-детонатору, ее содержание может доходить до десятых долей процента (образцы 7, 11, 12, см. табл. 4). Однако HNO_3 легко окисляет ее до водорастворимых нитратов меди и выводит из твердой фазы. Количество Cu падает до сотых долей процента.

Попадание вольфрама в АШ, возможно, происходит из стенок взрывной камеры (W может входить в состав ударпрочной стали) и во время химической очистки в ДНА (широко используется аппаратура из нержавеющей стали). Обычно в АШ содержатся сотые доли процента W. После очистки АШ содержание вольфрама в ДНА падает в среднем в 3 раза.

Свинец, как правило, не обнаруживается в АШ и, тем более, в ДНА.

ВЫВОДЫ

Использование новых вариантов синтеза – бронировки зарядов ВВ водными растворами различных соединений и введения элементоорганических соединений в заряд ВВ – позволило уменьшить количество несгораемых примесей в среднем в 3 раза в АШ и в 1,5–2,0 раза в ДНА (в условиях азотнокислой очистки при высокой температуре и давлении).

В АШ и ДНА не обнаружено следов ртути, свинец в АШ найден только в двух образцах из 12 – производства ФГУП “СКТБ “Технолог” (0,002 %) и ООО “Электрохимкомплект” (0,018 %), однако свинец легко удалялся при азотнокислой очистке. Хром в следовых количествах был обнаружен в 3/4 всех экспериментов: в АШ – в среднем 0,006 %, в ДНА – ~ 0,002 %. Содержание алюминия в АШ, как правило, невелико – до ~ 0,02 %, а после очистки АШ в ДНА находится ~ 0,008 % Al.

Допирующий эффект для кристаллитов ДНА (включение фосфора в кристаллическую решетку) наблюдается, по-видимому, при введении фосфорорганических соединений, содержащих связь С–Р, в заряд ТГ 50/50; в очищенных ДНА количество фосфора больше – 0,115–0,244 %.

При включении борсодержащих соединений (в основном борорганических) в состав зарядов ТГ 50/50 также наблюдается эффект допирования ДНА бором, его количество в наноалмазе составляет 0,08–0,472 %.

Титан, ванадий, вольфрам входят в ДНА практически только в процессе очистки за счет коррозии аппаратуры из титана и нержавеющей стали.

Железо – главная примесь в АШ (десятые доли процента), попадает в шихту за счет коррозии стенок взрывной камеры, азотнокислая очистка позволяет уменьшить количество Fe в ДНА до сотых долей процента.

Медь легко растворяется в разбавленной HNO_3 при высокой температуре и давлении и составляет в ДНА тысячные доли процента.

Досліджено вплив складу оболонки заряду вибухової речовини і його модифікації різними сполуками на вихід ДНА, АШ, вміст домішок і їх елементний склад. При відповідному підборі сполук можна збільшити вихід АШ до 18,6 % (за масою), а ДНА – до 7,6 % (за масою); знизити кількість домішок в АШ до 0,23 % (за масою), а в ДНА – до 0,3 % (за масою). Вміст фосфору в АШ довели до 0,665 % (за масою), а в ДНА – до 0,244 % (за масою); вміст бору довели до 0,96 % (за масою) в АШ, а в ДНА – до 0,472 % (за масою).

Ключові слова: детонаційний синтез, детонаційні наноалмази, ДНА, алмазна шихта, АШ, вогнетривкі домішки, бронювання (оболонка) заряду, допировання наноалмазів, елементний склад домішок.

The influence of the explosive charge shell composition and the explosive charge modification by various compounds on the yield of DND and DS, content of impurities and their elemental composition has been studied. With proper choice compounds, one can increase the DS yield to 18.6 wt % and the DND yield to 7.6 wt %, reduce the amount of impurities down to 0.23 wt % in DS and to 0.3 wt % in DND. The phosphorus concentration was brought to 0.665 wt % in DS and to 0.244 wt % in DND; the boron content was brought to 0.96 wt % in DS and to 0.472 wt % in DND.

Keywords: detonation synthesis, detonation nanodiamonds, DND, diamond-containing soot, DS, incombustible impurities, explosive charge enclosure (shell), doping of nanodiamonds, elemental composition of impurities.

1. Суцев В. Г., Долматов В. Ю., Марчуков В. А., Веретенникова М. В. Основы химической очистки детонационной алмазосодержащей шихты азотной кислотой // Сверхтв. материалы. – 2008. – № 5. – С. 16–25.
2. Долматов В. Ю. Детонационные наноалмазы. Получение, свойства, применение. – Санкт-Петербург: НПО “Профессионал”, 2011. – 536 с.
3. Долматов В. Ю., Vehanen A., Myllymäki V., Рудометкин К. А., Панова А. Н., Королев К. М., Шпадковская Т. А. Очистка детонационного наноалмазного материала с использованием высокоинтенсивных процессов // Журнал прикладной химии. – 2013. – **86**, № 7. – С. 1102–1111.
4. Долматов В. Ю., Vehanen A., Myllymäki V., Рудометкин К. А., Панова А. Н., Королев К. М., Шпадковская Т. А. Глубокая очистка детонационного наноалмазного материала // Сверхтв. материалы. – 2013. – № 6. – С. 13–18.
5. Волков Д. С. Комплексные подходы к характеристике наноалмазов детонационного синтеза и их коллоидных растворов: Автореф. дис. ... канд. хим. наук. – М., 2015.
6. Долматов В. Ю., Буркат Г. К., Myllymäki V., Vehanen A. Электрохимическое хромированное покрытие // Сверхт. материалы. – 2015. – № 2. – С. 82–100.
7. Dolmatov V. Detonation nanodiamonds // Carbon Nanomaterials Sourcebook: Graphene, Fullerenes, Nanotubes and Nanodiamonds / Ed. K. D. Sattler. – London, New York: CRC Press, Taylor & Francis Group, 2016. – Vol. I, Chapter 21. – P. 509–524.
8. Пат. РФ 2599471. Способ получения электрохимического серебряного покрытия / Г. К. Буркат, В. Ю. Долматов, Д. В. Руденко, И. В. Сафронова. – Заявл. 06.05.15; Опубл. 15.09.2016.
9. Александрова Г. С., Буркат Г. К., Долматов В. Ю., Гмызин Е. В. Об осаждении хрома в присутствии модифицированных бором детонационных наноалмазов в стандартном электролите хромирования // Химическая промышленность. – 2016. – **93**, № 1. – С. 15–21.
10. Александрова Г. С., Буркат Г. К., Долматов В. Ю., Гмызин Е. А., Myllymäki V., Vehanen A. Хромирование в присутствии модифицированных детонационных наноалмазов // Породоразрушающий и металлообрабатывающий инструмент – техника и технология его изготовления применения: Сб. науч. тр. – 2016. – Вып. 19. – С. 267–275.
11. Долматов В. Ю., Мюллюмаки В., Веханен А. Возможный механизм образования наноалмаза при детонационном синтезе // Сверхтв. материалы. – 2013. – № 3. – С. 19–28.
12. Нгуен Тхи Тхань Бинь, Долматов В. Ю., Лапчук Н. М., Шиманский В. И. Электронный парамагнитный резонанс и рентгеновская дифракция легированных примесными атомами бора и фосфора наноалмазов // Журнал прикладной спектроскопии. – 2017. – **84**, № 5. – С. 720–725.

Поступила 14.02.17