

дость, предел прочности, предел текучести, относительное удлинение при разрыве) листовых холоднокатаных и горячекатаных низко- и среднеуглеродистых сталей. Намагничивание и последующее частичное импульсное размагничивание изделия, позволило реализовать контроль твердости среднеуглеродистых и слаболегированных сталей после их закалки и отпуска. Измерение градиентов после намагничивания и после частичного размагничивания и определение их суммы обеспечивает более высокую чувствительность и линейность показаний во всем диапазоне изменения температуры отпуска.

УДК 681

МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ ДЕТОНАЦИОННЫХ НАНОАЛМАЗОВ

Верещагин А.Л.

*Бийский технологический институт (филиал) Алтайского государственного технического университета им. И.И. Ползунова
Бийск, Российская Федерация*

Детонационные наноалмазы (ДНА) являются предметом многолетних исследований (рис.1).

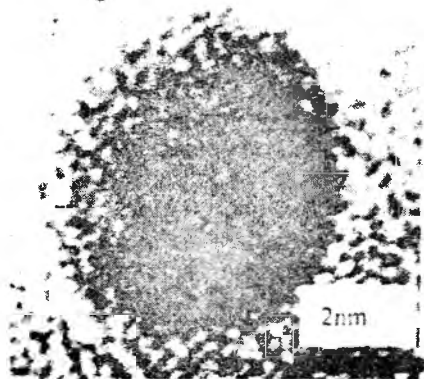


Рисунок 1 – Фотография частицы ДНА

Их уникальность связана с условиями кристаллизации из жидкой фазы, обуславливая их сферическую форму, моно- и нанодисперсность, что придает им необычный для алмазов комплекс свойств.

Для частиц ДНА со средним размером 4 нм 25 ат.% углерода являются поверхностными атомами, что делает ДНА двухфазной системой с переходной областью.

Методы окислительного выделения алмазов из конденсированных продуктов детонации формируют на поверхности частиц «шубу» из соединений углерода, кислорода и водорода.

Кристаллизация ДНА при давлениях 80 МПа приводит к растворению водорода и азота.

Таким образом, при исследовании ДНА было необходимо исследовать:

состав поверхностных соединений,
фазовый состав ядра и
состав газовых включений.

1. Мельгуй, М.А. Магнитный контроль механических свойств сталей / М.А. Мельгуй – Минск: Наука и техника, 1980. – 184 с.
2. Мельгуй М.А., Кратиров В.Б. Импульсный структуроскоп ИЛК-2А / М.А. Мельгуй, В.Б. Кратиров // Дефектоскопия. – 1984. – № 10. – С. 52-56.
3. Матюк, В.Ф. Импульсный магнитный анализатор ИМА-6 / В.Ф. Матюк, В.А. Бурак, А.А. Осипов, Д.А. Пинчуков // Дефектоскопия. – 2009. – № 7. – С. 62–74.

Состав поверхностных соединений.

Исследование элементного состава (по составу продуктов сгорания) показало, что ДНА можно охарактеризовать условной брутто-формулой $C_{100}H_{23,7}N_{2,4}O_{22,9}$.

Методом термодесорбции (нагреванием в вакууме с последующим анализом методом газовой хроматографии ЛХМ-80МД) было обнаружено выделение в диапазоне 673...973 К H_2 , H_2O , CO , CO_2 , CH_4 , и C_2H_6 , а свыше 973 К – только H_2 и CO .

Методом ИК-спектроскопии (Perkin-Elmer 684) установлено наличие полос поглощения кислородсодержащих групп и углеводородных фрагментов, включая метильные, метиленовые и ароматические структуры.

Полярнографически (ПУ-1) показало наличие на поверхности хинонных, лактонных и карбоксильных групп, характеризующихся волнами восстановления в достаточно широком диапазоне потенциалов, в зависимости от природы радикала с которым связана группа.

По данным рентгенофотоэлектронной спектроскопии (VG ESCALAB HP и XSAM-800) было установлено, что азот и кислород находятся на поверхности частиц ДНА.

Фазовый состав ядра. Исследование кристаллической структуры методом порошковой рентгенографии (рентгеновский дифрактометр ДРОН-3М) показало наличие только четырех уширенных отражений алмаза. Детальное исследование кристаллической структуры с помощью синхротронного излучения (ускоритель на встречных электрон-позитронных пучках ВЭПП-3 ИЯФ СО РАН г.Новосибирск) показало, что ДНА характеризуется тетрагональной структурой с параметрами $a=3,585 \text{ \AA}$ и $b=3,45 \text{ \AA}$.

Определение параметров микроструктуры ДНА было проведено из анализа формы профиля линий (220) методом четвертых моментов. Были рассчитаны размер областей когерентного рассеяния (4-6 нм) и величина микронапряжений 2 рода (1%).

Расчетное значение поверхностной энергии ДНА составляет 3273 кДж/кг, а энтальпии образования – +41,1 кДж/моль.

Экспериментальная величина избыточной энергии, вычисленная из теплоты сгорания образцов ДНА по отношению к энтальпии образования диоксида углерода, составляет 2563–2952 кДж/кг (в зависимости от условий термообработки ДНА).

Исследование состояния углерода в ДНА методом твердотельной ЯМР-спектроскопии по C^{13} (СХР-300 Bruker) показало существование двух состояний углерода с химсдвигами $\delta = 34,5$ м.д., и 30 м.д., (ювелирные алмазы характеризуются химсдвигом 50 м.д., а синтетические – 40 м.д.).

Исследование окисления на воздухе комплексным термическим методом при скорости нагревания 1,25 град/мин (Q-дериватограф) показало, что в ДНА массовая доля аморфной фазы алмаза колеблется от 3 до 7%.

Состав газовых включений. Исследование плотности (гелиевый пикнометр 1320, Coultronics) образцов ДНА после их термодесорбции в инертной среде показало, что максимальная плотность ДНА составляет 3,21 г/см³, в то время как у исходного ДНА 3,05 г/см³, а у природных алмазов – 3,515 г/см³.

Эти данные в совокупности с необычным видом укороченной рентгенограммы, свидетельствующей об отсутствии дальнего порядка в ДНА дало основание предположить о наличии полых структуры отдельных частиц ДНА (наносфер).

Для проверки этого предположения было исследовано разрушение ДНА в планетарной мельнице АПФ-5М стальными шарами с ускорением 60 g.

Установлено, что процесс механоактивации ДНА сопровождается интенсивным выделением диоксида углерода, метана и водорода и при этом изменяется и состав десорбируемых газов - увеличивается доля азота (с 15,5 до 46,4 объёмн.%), метана - (от 0 до 6,3%) и водорода (с 1,4 до 46,4%), уменьшается доля диоксида углерода (с 79 до 19%) и незначительно меняется доля CO и O₂.

Исследования профиля дифрактограммы ДНА на синхротронном излучении с теоретическим в предположении о полой структуре частиц ДНА дало следующие результаты. Изученные образцы ДНА представляет собой полые сферы с внутренним радиусом 1,894 А и внешним 2,547

А. Расчет по данным плотности дал значение диаметра внутренней полости 1,13-1,22 А.

Расчетным путем показано, что в этих полостях находится газ под давлением $1,9 \cdot 10^7$ Па, а в одной полости – примерно 22 молекулы азота и водорода.

В процессе нагревания эти газы диффундируют, вступая в реакции с углеродом каркаса, образуя метан и аммиак. Это позволяет рассматривать ДНА как простейшие нанореакторы.

Необычные свойства ДНА.

Взаимодействие ДНА с диоксидом углерода. Нагревание в атмосфере CO₂ в интервале температур 443-753 К сопровождается увеличением массы образца примерно на 5%, что можно связать с адсорбцией CO₂ и сопровождающимся при этом вытеснением более легких молекул.

Взаимодействие ДНА с азотом. Концентрация азота в ДНА около 2,5 масс.%, и этот азот характеризуется повышенной реакционной способностью. Установлено, что при обработке ДНА водородом, начиная с 573 К, методом масс-спектропии обнаруживается выделение HCN. При повышении температуры обработки свыше 873 К начинают выделяться аммиак и метан, что можно связать с процессом восстановления HCN. Взаимодействие ДНА с азотом сопровождается согласно данным дифференциальной сканирующей калориметрии (Shimadzu-60) выделением тепла.

Рост частиц ДНА. При нагревании в инертной атмосфере происходит рост частиц ДНА с образованием луковичной структуры – рис.2.

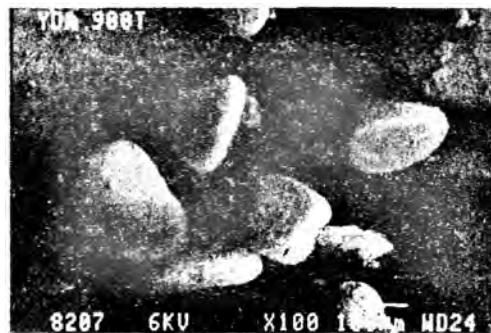


Рисунок 2 – ДНА после термообработки при 900 К

Таким образом, наночастицы ДНА характеризуются газонаполненной структурой, что резко снижает их теплопроводность и затрудняет спекание и получение композиционных материалов. Данные обстоятельства определяют области возможного применения ДНА в промышленности.

1. Верешагин, А.Л. Свойства детонационных наноалмазов Алт. гос. тех. ун-т, БТИ. – Бийск: Из-во Алт. гос. техн. ун-та, 2005. – 134 с.