

Ю. И. Никитин, Г. А. Петасюк (г. Киев)

Методы, приборы и результаты определения удельной поверхности алмазных порошков

Приведен обзор методов определения удельной поверхности различных дисперсных материалов. Отражены принципиальные отличия применяемых приборов и процедур проведения анализов внешней и полной удельной поверхности, в том числе и применительно к порошкам сверхтвердых материалов и тугоплавких соединений. Для практического использования приведены данные по удельной поверхности шлиф-, микро- и субмикropорошков синтетического алмаза.

Ключевые слова: *удельная поверхность, физические методы, методы геометрических измерений, адсорбция, десорбция, БЭТ, хроматография, математическое моделирование.*

Многие технологические процессы определяются поверхностью реагирующих фаз, поскольку их скорость часто пропорциональна величине доступной поверхности. Для химической технологии, фармацевтической промышленности, порошковой металлургии и других производств величина удельной поверхности является одной из важнейших характеристик исходного и конечного продуктов. Эксплуатационные свойства абразивных материалов и, прежде всего, порошков алмаза и кубического нитрида бора также связаны с величиной их удельной поверхности. Высокодисперсные порошки по-разному реагируют с поверхностно-активными веществами и в поле различных механических воздействий, например, при вибрации с разными частотами [1—4].

Обычно разделяют наружную (внешнюю) и внутреннюю удельную поверхности. Такое разделение в определенной степени условно. Однако под внешней обычно подразумевают общую поверхность всех частиц с учетом их шероховатости, под внутренней — общую поверхность всех глубоких трещин, извилин, пор, открытых к поверхности. Закрытые поры, недоступные для проникновения в них молекул газа или жидкости, при этом не учитывают. Общая поверхность равна сумме внешней и внутренней. В то время как внешнюю поверхность можно определить с помощью микроскопических методов анализа, для определения внутренней поверхности наиболее точными и широко распространенными в настоящее время являются адсорбционные методы. При этом внутреннюю поверхность рассчитывают по разности общей, измеренной по адсорбции газов либо жидкости, и внешней [1, 3].

Известно много методов определения удельной поверхности дисперсных тел. Практически любое физико-химическое явление, происходящее на границах фаз, может быть использовано для ее расчета. У каждого метода есть свои преимущества и недостатки. Нельзя утверждать, что какой-либо из известных методов измерения удельной поверхности является абсолютным. Даже прямое измерение плоской пластины, полированной с наиболее достижимой ныне тщательностью, не дает точного значения, поскольку не может

быть учтена шероховатость на атомном уровне. В настоящее время измерения удельной поверхности перестают служить лишь инструментом научных исследований, а все более используются как средство производственного контроля [5].

Определение удельной поверхности можно осуществлять путем геометрических измерений (варианты электронной и оптической микроскопии), седиментационным, кондуктометрическим, кинетическим, адсорбционным методами, методом газопроницаемости (в пуазейлевском и кнудсеновском режимах течения газа). Менее употребительны методы, основанные на физико-химических эффектах взаимодействия дисперсных тел с жидкостями (теплотах адсорбции и смачивания, сорбции красителей и т. д.). Еще реже применяются радиохимические, рентгеновские методы и метод ртутной порометрии. Из перечисленных наибольшей точностью обладают адсорбционные методы и методы газопроницаемости [2, 6, 7].

Методы проницаемости основаны на изучении фильтрационных процессов в пористом теле. Фильтрующей средой служит слой порошка с известной степенью уплотнения. В качестве просасываемого агента могут быть использованы как жидкости, так и газы. Однако измерения удельной поверхности просасыванием жидкости сквозь слой порошка не получили сколько-нибудь значительного распространения и представляют в настоящее время скорее исторический интерес, уступив место существенно более широкому классу усовершенствованных методов газопроницаемости.

У всякого твердого тела молекулы поверхности связаны лишь с одной стороны — с молекулами нижележащего слоя. Поверхностные связи не насыщены и дисбаланс молекулярных сил компенсируется притяжением поверхностью твердого тела молекул газов, паров или жидкостей. Это явление адсорбции (а в данном случае интерес представляет физическая адсорбция, управляемая силами Ван дер Ваальса) и легло в основу ряда соответствующих методов измерения поверхности твердых тел.

Наиболее плодотворным оказалось применение адсорбции газов. Технические средства позволяют измерить количество газа, а с помощью его и число газовых молекул, необходимых для формирования мономолекулярного поверхностного слоя. Поскольку площадь, занимаемая каждой молекулой, известна, из их общего количества может быть рассчитана площадь, покрываемая адсорбатом (иными словами, площадь поверхности исследуемого тела).

В практических целях при выполнении массовых измерений к любому методу предъявляют следующие требования: простота аппаратного оформления, воспроизводимость результатов, достаточная точность измерений, простота вычислений, удобство в работе. С учетом этих обстоятельств, а также проведенных сравнительных испытаний, обобщения и анализа существующих методик определения удельной поверхности порошкообразных материалов, многолетних экспериментальных исследований для определения удельной поверхности алмазных порошков как наиболее объективные могут быть рекомендованы:

- метод квазистационарной фильтрации разреженного газа (видоизмененный метод Дерягина);
- хроматографический метод определения количества газов, адсорбированных на поверхности зерен;
- метод БЭТ.

Выбор этих методов продиктован еще и тем, что если фильтрационный метод определяет внешнюю поверхность алмазных порошков, то адсорбционный в принципе может измерять их полную (внешнюю и внутреннюю) поверхность [4, 7]. Однако и другие перечисленные методы могут быть применены для определения удельной поверхности алмазных и других порошков из сверхтвердых материалов (СТМ).

Определение внешней удельной поверхности алмазных порошков. В основу метода определения удельной поверхности алмазных порошков по сопротивлению фильтрации разреженного газа положена развитая Б. В. Дерягиным теория течения разреженного газа через систему несоприкасающихся твердых шаров, когда длина пробега молекул газа много больше расстояния между шарами (кнудсеновский режим течения) [2, 7]. Если обозначить давление над слоем порошка в объеме V через p , а давление под слоем через p_1 , то число диффундирующих молекул газа через слой порошка высотой h в кювете площадью F в единицу времени t будет

$$\frac{V}{RT} \frac{dp}{dt} = -D_{\text{эфф}} F \frac{d(p-p_1)}{dx} \cong -D_{\text{эфф}} F \frac{p-p_1}{h}, \quad (1)$$

где $D_{\text{эфф}}$ — коэффициент кнудсеновской диффузии, выведенный теоретически Б. В. Дерягиным:

$$D_{\text{эфф}} = \frac{24}{13} \sqrt{\frac{2}{\pi}} \frac{\varepsilon^2}{S_{\text{уд}} \rho_{\text{н}} \sqrt{MRT}}, \quad (2)$$

где $\varepsilon = 1 - (\rho_{\text{н}}/\rho_{\text{т}})$ — пористость; $S_{\text{уд}}$ — удельная поверхность; $\rho_{\text{т}}$ — плотность твердого тела частиц порошка; $\rho_{\text{н}} = (m/Fh)$ — насыпная виброуплотненная плотность порошка в кювете; M — молекулярный вес; T — температура. Учитывая, что $p_1 \ll p$ (это обеспечивается вакуумным насосом) и интегрируя (1), получим

$$\ln \frac{p(t)}{p_0} = -D_{\text{эфф}} \frac{F}{h} \frac{RT}{V} t. \quad (3)$$

Используя (2) для $D_{\text{эфф}}$, из (3) получим

$$S_{\text{уд}} = -\frac{24}{13} \sqrt{\frac{2}{\pi}} \sqrt{\frac{RT}{M}} \frac{F^2}{M} \frac{\varepsilon}{m} \frac{t}{\ln(p(t)/p_0)}. \quad (4)$$

Если при комнатной температуре фильтруют воздух, то

$$S_{\text{уд}} = k \frac{\varepsilon^2}{m} \frac{t}{b}, \quad (5)$$

где $k = -4,4 \cdot 10^4 F/V$, $b = \ln(p(t)/p_0)$.

При фильтрации газа из объема V в объем V_1 (в этом случае вакуумный насос используют только для предварительного вакуумирования объема V_1) вместо (5) получаем

$$S_{\text{уд}} = k_1 \frac{\varepsilon^2}{m} \frac{t}{b_1}, \quad (6)$$

где $k_1 = -4,3 \cdot 10^4 F^2 [(1/V) + (1/V_1)]$, $b_1 = \ln(\Delta p(t)/\Delta p_0)$.

Таким образом, зная k или k_1 , вычисляя ϵ и измеряя перепад давления над образцом в момент времени t , по формулам (5) или (6) определяют $S_{уд}$.

Этот метод в принципе предполагает независимость результатов измерения удельной поверхности от пористости образца. Однако в реальных системах возможно влияние пористости на величину удельной поверхности. Основное требование к образцам — равномерность укладки и отсутствие агрегатов. В противном случае измерения будут характеризовать удельную поверхность агрегатов исходного порошка.

Как показали результаты исследований, проведенных в Институте сверхтвёрдых материалов им. В. Н. Бакуля НАН Украины, применение данного метода позволяет получить достоверные значения удельной поверхности выпускаемых в настоящее время зернистостей шлиф- и микропорошков различных марок синтетических алмазов. На основании теории Б. В. Дерягина в Институте физической химии (Москва) был создан новый прибор ДУП-2 в соответствии с требованиями алмазного абразивного производства (рис. 1). Он предназначен для определения внешней удельной поверхности непористых порошкообразных материалов, в частности, алмазных порошков, в диапазоне выпускаемых зернистостей от 2/1 до 400/315 включительно по ГОСТ 9206—80. Причем для обеспечения наиболее оптимального и естественного положения частиц порошка в подготовленном образце и сохранения их исходного состояния при определении удельной поверхности вместо прессования пробы до необходимой пористости применяют виброукладку. С целью сокращения продолжительности опыта и упрощения работы с прибором вместо стационарного течения газа через слой порошка используют квазистационарное кнудсеновское течение разреженного газа. Кроме того, в настоящем приборе возможен контроль воспроизводимости результатов измерений.

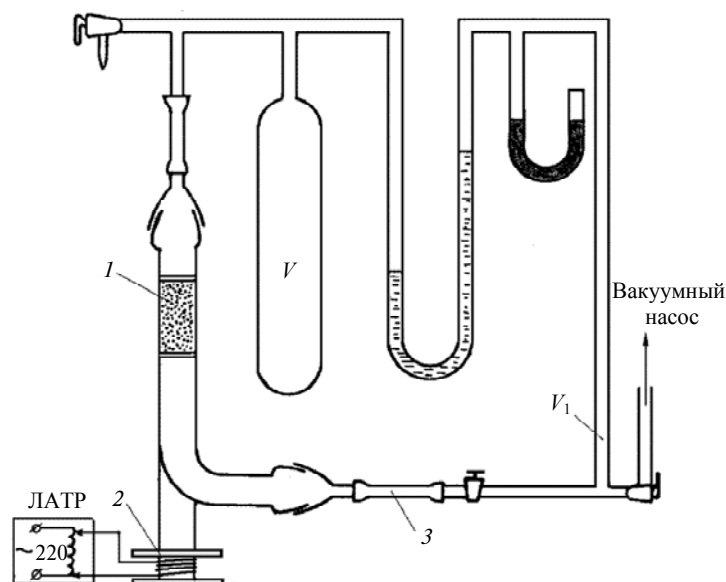


Рис. 1. Схема установки ДУП-2 для измерения внешней удельной поверхности алмазных порошков: 1 — кювета, 2 — вибратор, 3 — гибкий шланг.

Принцип работы прибора основан на измерении коэффициента диффузии для кнудсеновского течения газа при квазистационарном течении разреженного газа через слой порошка.

Перед измерением удельной поверхности алмазный порошок прогревают при температуре 150—250 °С в течение 1 ч. При проведении серии испытаний с целью определения оптимальной навески в зависимости от измеренной зернистости шлифпорошка и марки алмаза было показано, что навеска пробы должна быть различной в зависимости от зернистости и марки алмаза, поскольку поверхность их весьма различна. За критерий оптимальной навески было принято такое количество порошка, последующее увеличение которого не изменяло существенно величину удельной поверхности. Такой момент наступает для каждой марки и зернистости при различной величине навески. Исходя из этого и по данным наблюдений было установлено, что для шлифпорошков при определении удельной поверхности должны применяться навески, приведенные в табл. 1.

Таблица 1. Оптимальные навески (г) шлифпорошков из синтетических алмазов для определенной удельной поверхности с помощью прибора ДУП-2

Зернистость	Марка шлифпорошка				
	АС2	АС4	АС6	АС15	АС32
400/315	—	—	—	12	12
315/250	—	—	—	12	12
250/200	—	12	12	12	12
200/160	—	12	12	12	12
160/120	12	12	12	12	12
120/310	12	12	12	12	12
100/80	9	9	12	12	12
80/63	6	6	9	9	9
63/50	6	6	9	9	9
50/40	3	3	6	9	9

Единых рекомендаций оптимальных методик приготовления образцов для пермиметрии не существует. Подбор плотности и высоты образца дается опытом и зависит от индивидуальных особенностей порошков — формы частиц, их агрегативной способности, дисперсионного состава, структуры поверхности частиц и пр. Наиболее употребительные значения пористости уплотненного слоя лежат в пределах 0,4—0,8 [7, 8].

Исследованиями установлено, что пробы микропорошка берут в количестве 1,0—2,5, а шлифпорошков — 3,0—12,0 г. Их величина в данном диапазоне не оказывает существенного влияния на конечный результат. В связи с этим исследование проводили в указанном интервале навесок. При этом следует сказать, что мелкозернистые микропорошки (3/2, 2/1, 1/0) требуют тщательной принудительной упаковки в сочетании с виброукладкой.

На дно тщательно протертой и очищенной эфиром или спиртом от вакуумной смазки кюветы укладывают аккуратно вырезанный под ее внутренний диаметр кружок из фильтровальной бумаги. Далее в кювету засыпают порошок, на который сверху накладывают еще один кружок фильтровальной бумаги, а поверх нее — металлический цилиндр. После этого кювету закрепляют на вибраторе. Включают ЛАТР и напряжение на вибраторе постепенно увеличивается до тех пор, пока визуально не будет видна вибрация порошка и металлического цилиндра. Как показали измерения на приборе ДУП-2

стандартных порошков из синтетического алмаза различных партий, изготавливаемых серийно, величина их удельной поверхности колеблется незначительно в пределах одной зернистости. Эта величина является существенно уловимой для смежных зернистостей и находится в согласии с величинами, полученными другими известными методами. Результаты определения абсолютных значений величин удельной поверхности на приборе ДУП-2 шлифпорошков и микропорошков из синтетического алмаза приведены соответственно на рис. 2 и в табл. 2.

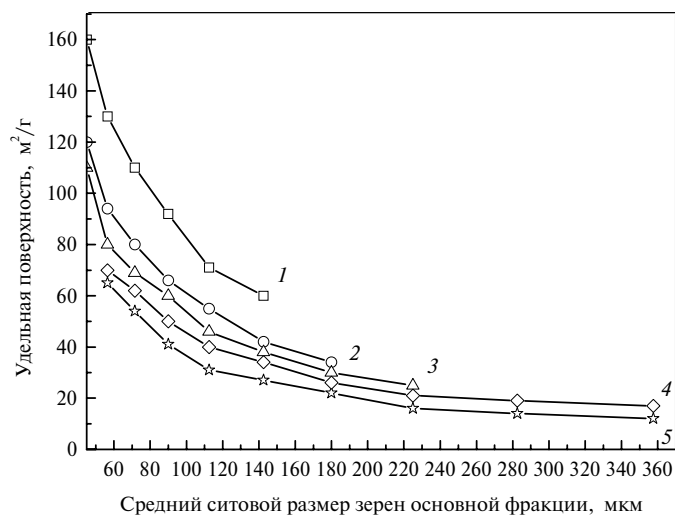


Рис. 2. Зависимость внешней удельной поверхности шлифпорошков синтетического алмаза марок (1 — АС2, 2 — АС4, 3 — АС6, 4 — АС15, 5 — АС32) различных зернистостей (шкала Z) от среднего размера длины ячеек сит (шкала d, мкм).

Таблица 2. Внешняя удельная поверхность (м²/г) микропорошков из синтетических алмазов, определенная с помощью прибора ДУП-2

Зернистость	Удельная поверхность		Среднеквадратичная ошибка	Коэффициент вариации, %
	Количество единичных измерений	Среднее значение измерения		
60/40	4	0,17	0,01	8,3
40/28	4	0,22	0,03	13,6
28/20	9	0,30	0,04	14,9
20/14	4	0,45	0,04	13,8
14/10	9	0,59	0,06	10,9
10/7	5	0,81	0,11	13,9
7/5	5	1,24	0,05	4,1
5/3	4	1,93	0,08	4,2
3/2	7	2,84	0,23	7,9
2/1	7	5,97	0,59	9,8

Известны также и широко используются приборы Товарова, установки типа ПСХ, АДП, ТЗ для исследования мелкодисперсных порошков по опре-

делению внешней удельной поверхности [4, 9]. Они просты, надежны в употреблении и, как правило, позволяют с удовлетворительной погрешностью вести экспресс-анализ.

Определение внешней удельной поверхности порошков на приборе Товарова. Метод Товарова применяется также и для экспрессного определения внешней удельной поверхности алмазных порошков с размером зерен свыше 10 мкм. Приборы Товарова основаны на измерении перепада давления в системе, приборы типа ПСХ — на определении продолжительности процесса фильтрации газа [9].

Испытуемый порошок известной массы в приборе Товарова (рис. 3) помещают в гильзу и уплотняют плунжером в слой фиксируемой высоты l . С помощью склянки Мариотта, из которой через кран в стаканчик с определенной скоростью вытекает вода, в установке создается постоянный уровень разрежения. Под действием перепада давлений на образце Δp , фиксируемого манометром, через слой порошка начинает просасываться воздух. Продолжительность τ стационарной стадии опыта отмечают по секундомеру. Удельную поверхность порошка S_w определяют по формуле

$$S_w = s \sqrt{\frac{14s}{\rho(1-\varepsilon)} \frac{F \Delta p \tau}{l \mu V}}, \quad (7)$$

где F — площадь сечения гильзы; Δp — перепад давления; μ — вязкость воздуха при температуре опыта; V — объем воздуха, прошедшего за время τ ; $\varepsilon = (V_p - m)/V_p$ — коэффициент пористости порошка массой m в слое объемом V .

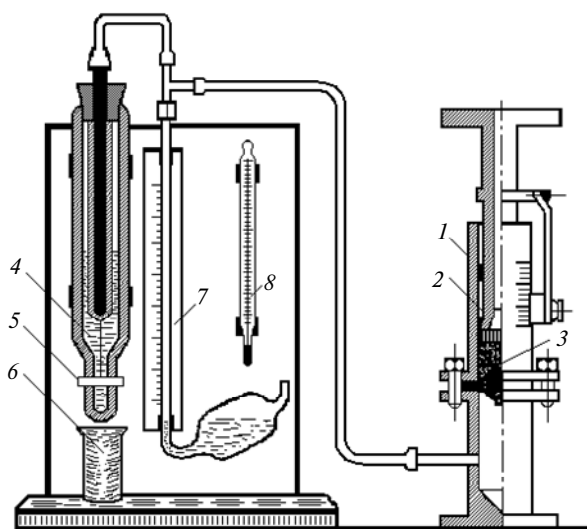


Рис. 3. Схема прибора Товарова: 1 — гильза, 2 — плунжер, 3 — слой порошка, 4 — склянка Мариотта, 5 — сливной кран, 6 — стаканчик, 7 — манометр, 8 — термометр.

По методу Товарова воспроизводимые величины удельной поверхности получаются в интервале значений $S_w = 3000\text{—}15000 \text{ см}^2/\text{г}$ ($300\text{—}1500 \text{ м}^2/\text{кг}$) [9].

Определение полной удельной поверхности алмазных порошков хроматографическим методом. Наиболее распространенными методами изме-

рения полной (или суммарной) удельной поверхности дисперсных тел являются методы адсорбции газов или жидкости, позволяющие работать с самыми разнообразными материалами практически любой дисперсности и любой химической природы [10—15].

В настоящее время существует несколько вариантов измерения поверхности образцов порошков твердых тел хроматографическим методом. Наиболее простым из них является метод тепловой десорбции, который вследствие большой точности и отсутствия ограничений, связанных с предположением осуществления условий равновесной хроматографии, приемлем для материалов практически любой пористой структуры [1, 14].

Метод тепловой десорбции заключается в том, что из смеси адсорбата с газом-носителем при охлаждении последнего до температуры жидкого азота происходит поглощение адсорбата твердым телом. Это приводит к временному уменьшению концентрации его в смеси, проходящей через измерительную ячейку катарометра, что регистрируется потенциометром и записывается на диаграмме в виде адсорбционного пика. После установления адсорбционного равновесия и восстановления прежнего состава смеси перо самописца возвращается в прежнее положение. При отеплении образца до комнатной температуры концентрация адсорбата в смеси в результате десорбции с образца временно возрастает, и это изменение концентрации записывается на диаграмме в виде десорбционного пика, направленного в противоположную сторону от нулевой линии катарометра по отношению к адсорбционному пику.

Площади полученных пиков пропорциональны адсорбированному и десорбированному количеству адсорбата. При определении поверхности твердых тел величины адсорбции обычно рассчитывают по площади десорбированного пика как наименее размытого, что уменьшает ошибки вычисления площади. Величину удельной поверхности образца порошка легко определить, зная емкость V_m , м³/г, монослоя. Тогда

$$S_{уд} = \frac{\sigma V_m L}{g}, \quad (8)$$

где σ — поверхность, занимаемая при адсорбции одной молекулой газа; L — число Лошмидта (число молекул в 1 см³ газа); g — навеска, г.

Газовая смесь, содержащая 20 % азота и 80 % гелия, проходит через систему очистки, делится на два потока с одинаковой скоростью, один из которых проходит через трубку с адсорбентом (порошком), второй — через сравнительную трубку (рис. 4). Для сохранения равенства скоростей потоков газов в сравнительную трубку загружают некоторое количество стекляннй ваты, создающей сопротивление равное сопротивлению слоя порошка. Потoki газов, текущие через трубки, поступают в сравнительную и рабочую ячейки катарометра (детектор по теплопроводности), сигнал которого регистрируется электронным самопишущим потенциометром. При погружении обеих трубок в жидкий азот на поверхности порошка адсорбируется азот из газового потока, что выражается на ленте самописца адсорбционным пиком; при удалении ловушки с жидким азотом идет десорбция азота с поверхности порошка, что выражается десорбционным пиком. Общую поверхность порошка рассчитывают по площади десорбционных пиков с помощью калибровочной кривой (общая поверхность — площадь хроматографического пика), построенной по данным, полученным для определенного эталонного порошка с известной поверхностью, измеренной методом БЭТ. Зная величину навески

измеряемого порошка и его общую поверхность, можно определить его удельную поверхность.

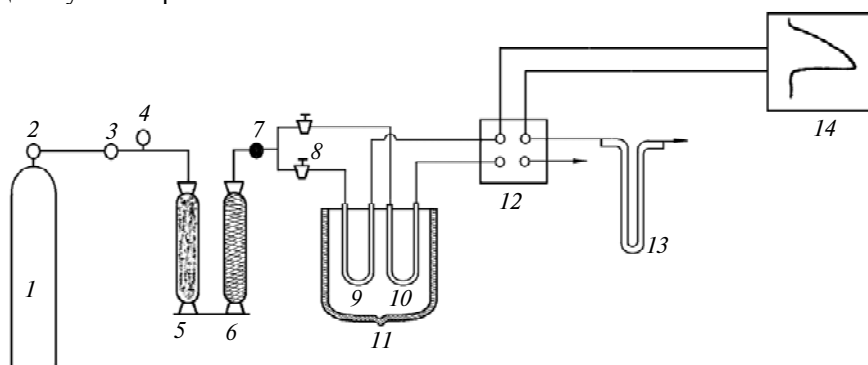


Рис. 4. Схема установки для измерения удельной поверхности порошков методом тепловой десорбции азота: 1 — баллон со смесью 20 % азота и 80 % гелия; 2 — редуктор на баллоне; 3 — редуктор; 4 — манометр; 5 — колонна с активированным углем; 6 — колонна с аскаритом и щелочью; 7 — ловушка со стеклянной ватой в жидком азоте; 8 — вентили точной регулировки; 9 — трубка с адсорбентом; 10 — сравнительная трубка со стеклянной ватой; 11 — дьюар с жидким азотом; 12 — детектор; 13 — реометр; 14 — самописец).

Для измерения берут пробу порошка весом 0,5—3,5 г (в зависимости от зернистости) с точностью до 0,1 г. Взвешенный порошок засыпают в U-образную стеклянную кювету, которую подсоединяют к установке с помощью резиновых шлангов. Затем открывают баллон с газовой смесью, устанавливают постоянный перепад потока газа, включают прибор и устанавливают ток катарометра 100 мА. Пробу продувают в течение 15—20 мин для удаления с поверхности зерен адсорбированных молекул посторонних газов. Если измеряемые порошки имеют повышенную влажность, их необходимо предварительно высушивать в течение одного часа при температуре 100—150 °С.

Для измерения и вычисления удельной поверхности перо самописца устанавливают в нулевое положение, а затем рабочую и контрольную кюветы (колонки) медленно погружают в жидкий азот, наблюдая при этом за показаниями реометра. При погружении колонок необходимо следить за тем, чтобы сохранялся перепад давления реометра в сторону колена, соединенного с воздушной средой. В процессе погружения колонок перо самописца начинает отклоняться от нулевого положения (адсорбция азота из газа на поверхности порошка) и, достигнув максимального значения (полное насыщение), возвращается к нулю (адсорбционный пик). После этого колонки вынимают из сосуда с жидким азотом и начинается процесс десорбции, выраженный на ленте самописца в виде десорбционного пика. Чтобы получить средний результат данной пробы, измерение осуществляют три раза и более, в зависимости от совпадения пиков десорбции. После окончания опыта выключают ток катарометра и рабочую колонку отсоединяют от системы.

По полученным результатам вычисляют площадь каждого из пиков и определяют среднее значение. Далее подсчитывают общую площадь, которая равна средней площади пика, умноженной на коэффициент пропорциональности 0,091 по отношению к эталонному порошку. Тогда $S_{\text{общ}} = 0,091 S_{\text{ср.пика}}$. Зная общую площадь поверхности взятой навески, получаем удельную поверхность

$$S_{уд} = \frac{S_{общ}}{g}, \quad (9)$$

где g — навеска данного порошка, г.

Методом тепловой десорбции измеряли поверхность микропорошков из синтетических алмазов зернистостью от 60/40 до 0,1/0. Установлено, что величина их удельной поверхности колеблется от 0,12—0,15 м²/г (60/40) до 30—35 м²/г (0,1/0). Для измерения поверхности алмазных порошков более крупных зернистостей данный метод применяется реже. Результаты определения удельной поверхности микро- и субмикропорошков из синтетического алмаза различных зернистостей методом тепловой десорбции (хроматографическим способом) приведены в табл. 3.

Таблица 3. Величина полной удельной поверхности микро- и субмикропорошков синтетического алмаза, измеренная методом тепловой десорбции азота

Зернистость	Среднее значение удельной поверхности, м ² /г	Зернистость	Среднее значение удельной поверхности, м ² /г
60/40	0,11	3/2	2,8
40/28	0,18	2/1	3,6
28/20	0,26	1/0	8,6
20/14	0,34	0,7/0,3	15,9
14/10	0,42	0,5/0,1	21,7
10/7	0,71	0,3/0	23,8
7/5	0,87	0,1/0	32,0
5/3	1,90		

Наблюдаемые зависимости величины удельной поверхности синтетического алмаза от размера зерен можно использовать для определения формы и шероховатости различных марок порошков. Известно [3], что удельная поверхность порошка, состоящего из равномерных зерен, зависит от их формы и линейного размера d :

$$S_{уд} = \frac{A}{\rho_a d}, \quad (10)$$

где коэффициент A характеризуется формой и шероховатостью поверхности частиц, причем с улучшением формы (повышением коэффициента изометричности) и повышением содержания зерен в виде кристаллов с гладкими блестящими гранями он уменьшается и для шарообразных частиц достигает минимума; ρ_a — плотность алмаза.

Примем с некоторым допущением значения зернистостей алмазных шлифпорошков за набор одноразмерных зерен с d равным номеру верхнего сита (например, для зернистости 80/63 средний линейный размер $d = 80$ мкм). Согласно (10) $A = S_{уд} d \rho_a$, тогда, используя экспериментальные данные по удельной поверхности $S_{уд}$, представленные на рис. 2, можно для каждой марки порошка найти коэффициент $A_{ср}$:

$$A_{\text{cp}} = \frac{\sum_i^n S_i d_i}{n} . \quad (11)$$

Как показали расчеты, коэффициент вариации η для A у зернистостей каждой марки алмаза не превышает 10 % ($\eta = \frac{\sigma}{A_{\text{cp}}} \cdot 100$, где σ — среднее квадратичное отклонение A_i от A_{cp}).

В табл. 4 представлены полученные значения A_{cp} . Для сравнения также представлены отношения A_{cp} шлифпорошков ряда марок к A_{cp} шлифпорошка АС32. Как показали результаты, зерна порошка марки АС32 обладают наиболее правильной формой и гладкой поверхностью, так как для него A_{cp} имеет наименьшее значение.

Таблица 4. Коэффициент A_{cp} для шлифпорошков и его отношение к значению A_{cp} для шлифпорошка АС32

Параметры	Марка шлифпорошка				
	АС2	АС4	АС6	АС15	АС32
A_{cp}	30,5	22,1	21,0	18,9	15,4
$A_{\text{cp}}/A_{\text{cpАС32}}$	2,00	1,43	1,36	1,22	1,00

Определение полной удельной поверхности методом БЭТ. Теории, положенные в основу методов определения удельной поверхности, в самом общем виде могут быть разделены на два класса [10] — теории, базирующиеся на существовании поля сил близ поверхности твердого тела и молекулярные теории, рассматривающие формирование адсорбированного слоя.

Среди последних особое место занимает теория полимолекулярной адсорбции Брунауэра, Эмметта, Теллера [11] (теория БЭТ), аппарат которой использован в многочисленных методиках по измерению полной удельной поверхности дисперсных материалов.

Объем адсорбируемого поверхностью газа V при постоянной температуре зависит от давления p и получаемые в различных условиях изотермы адсорбции $V = f(p)$ группируются в несколько типов диаграмм [11, 12] (рис. 5)*. Первый тип наиболее успешно интерпретируется теорией монослоя Лэнгмюра. Другие описываются теорией адсорбции БЭТ, усовершенствованной и развитой впоследствии многими исследователями.

Фундаментальной посылкой теории БЭТ является положение, что силы, участвующие в конденсации паров, ответственны также за энергию связи при полимолекулярной адсорбции. Скорость конденсации газовых молекул на адсорбционный слой равна скорости испарения их из этого слоя. Суммирование для неопределенного числа слоев (в обобщение лэнгмюровского выражения мономолекулярной адсорбции) приводит к уравнению БЭТ:

* Среди них для определения удельной поверхности наиболее применимы (как отмечается в [4]) изотермы II и IV типов. Более сложен удельный расчет по изотермам I. Изотермы остальных типов считаются непригодными для надежных расчетов удельной поверхности [3].

$$V = \frac{V_m C p}{(p_s - p) \left[1 + (C - 1) \frac{p}{p_s} \right]}, \quad (12)$$

где C — константа; p_s — давление насыщенного газа; V_m — объем газа, соответствующий образованию монослоя. Из термодинамических соображений

$$C = \exp\left(\frac{E_1 - E_l}{RT}\right), \quad (13)$$

где E_1 — теплота адсорбции первого адсорбционного слоя; E_l — теплота перехода газ—жидкость; R — универсальная газовая постоянная; T — абсолютная температура.

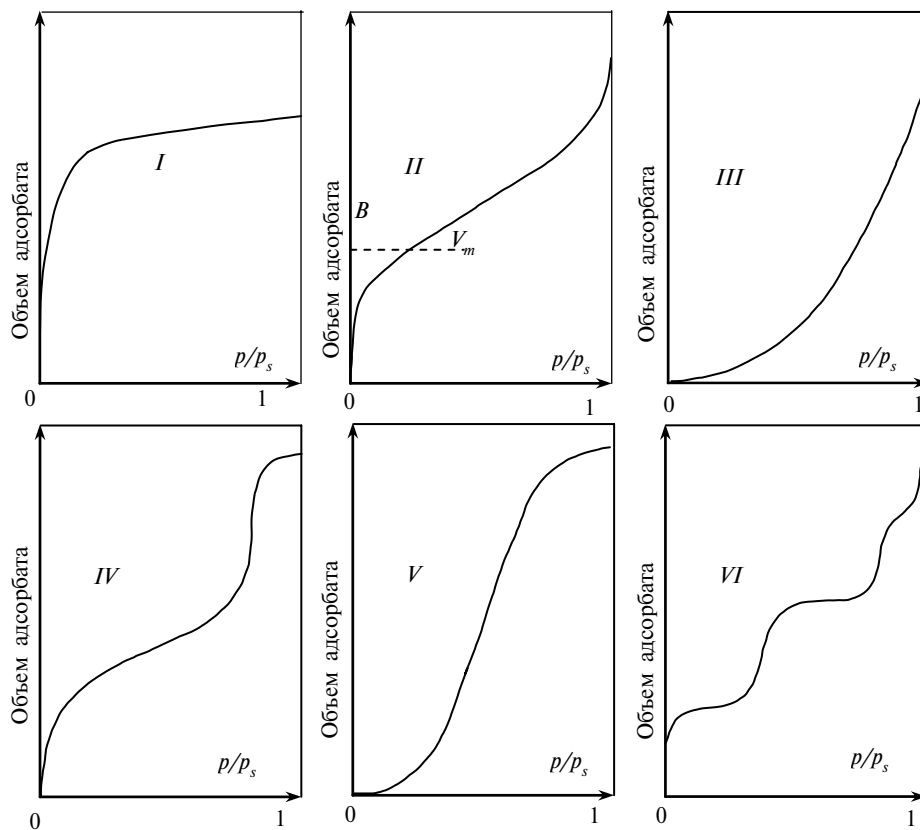


Рис. 5. Шесть типов (I—VI) изотерм адсорбции: p — давление адсорбируемого газа; p_s — давление насыщенного газа; точка B — объем V_m .

Выражение (12) в линейной форме предстает как

$$\frac{p}{V(p_s - p)} = \frac{1}{V_m C} + \left(\frac{C - 1}{V_m C}\right) \frac{p}{p_s}. \quad (14)$$

Хотя метод БЭТ универсален и охватывает всю известную область измеряемых величин, для исследования порошков со сравнительно небольшой (менее $1 \text{ м}^2/\text{г}$) удельной поверхностью необходимы образцы большого объема, обладающие достаточно большой суммарной поверхностью. В противном

случае точность измерений существенно снижается ввиду высокого (1 атм) давления насыщенного азота при температуре опыта и относительно малого количества адсорбируемого на малой пробе газа.

Чтобы обойти это затруднение, были предложены адсорбаты, имеющие при температуре измерения достаточно низкое давление насыщения, такие как бутан, этилен, аргон, метанол, криптон, ксенон, аммиак, водород, окись и двуокись углерода, йод, органические соединения [13]. Наибольшее распространение на практике приобрел криптон, адсорбируемый при температуре жидкого азота.

По конструкции криптоновые установки сходны с установками на газообразном азоте и расчеты площади поверхности S ведутся аналогичным образом, по методу БЭТ.

Статические адсорбционные приборы дают хорошую воспроизводимость и точность измерений (5 % и менее), однако в самой необходимости создания равновесных условий заложена сравнительно высокая продолжительность каждого измерения (порядка 1 ч или много более). Поиски упрощенных и экспрессных методик привели к нескольким простым методам, из которых наибольшее распространение получили методы Клячко-Гурвича [14] и Солинского-Ходакова [15].

Установка Клячко-Гурвича построена на принципе адсорбирования воздуха при температуре жидкого азота. В ней отсутствует сложная система вакуумной откачки, а имеющийся в приборе воздух перед началом опыта адсорбируется активированным углем, помещенным в ампуле, погруженной в жидкий азот. При удалении жидкого азота происходит десорбция воздуха и давление в установке доводится до 100—250 мм рт. ст., после чего кран доступа воздуха перекрывают. В конечном итоге проводят обычную процедуру определения величины адсорбции и расчета поверхности методом БЭТ.

Одной из разновидностей адсорбционных методов является экспресс-метод определения удельной поверхности, разработанный ЛТИ им. Ленсовета совместно с ИСМ НАН Украины. Метод основан на изменении давления в установке после адсорбции азота на препарате алмазного порошка. Для проведения измерений применяют установку, включающую манометр, заполненный вакуумным маслом ВМ-1, ампулу с испытываемым порошком, сорбционный насос и систему кранов (рис. 6). Определение удельной поверхности методом БЭТ основано на нахождении количества вещества, физически адсорбирующегося на поверхности твердого тела в условиях образования монослойного покрытия. В качестве адсорбата обычно используют инертные газы (азот, криптон), не вступающие в химическое взаимодействие с поверхностью твердых частиц. Метод БЭТ, как и другие адсорбционные методы определения удельной поверхности, очень чувствителен к химическому составу веществ, адсорбированных на поверхности зерен порошков, что

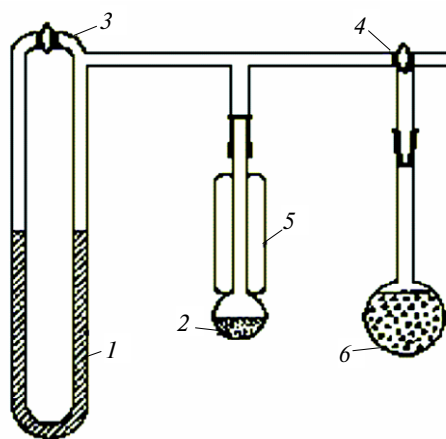


Рис. 6. Схема прибора для определения удельной поверхности алмазных порошков: 1 — манометр; 2 — ампула с порошком; 3, 4 — краны; 5 — холодильник; 6 — сорбционный насос.

следует учитывать при сравнении результатов, полученных различными исследователями на разных образцах порошков.

Метод микроскопирования. Весьма привлекательным методом оценки удельной поверхности высокодисперсных порошковых тел является метод оптической и электронной микроскопии. Наиболее просты измерения и расчеты для порошков сферической или близкой к ним формы [3, 16, 17]. Для этого случая $S = 6/d$. Например, по данным [16] порошок меди с гладкими шаровидными частицами согласно измерениям микроскопическим методом обладал поверхностью 0,0216 м²/г против величин 0,0214 и 0,0247, полученных методом газопроницаемости соответственно на приборах Фишера и Дерягина.

Для частиц округленной формы расчет удельной поверхности часто связывают со средним значением диаметра проекции частиц d_p , представляющим собой диаметр круга, имеющего площадь воображаемой проекции частицы в направлении перпендикулярном плоскости наибольшей ее устойчивости. При этом не учитывают вклады, обусловленные толщиной частицы. Расчет S_w проводят по формуле [17]

$$S_w = \frac{K \sum_{i=1}^{N_f} n_i d_{pi}^2}{\rho \sum_{i=1}^{N_f} n_i d_{pi}^3}, \quad (15)$$

где ρ — плотность материала порошка; N_f — количество фракций порошка; i — номер фракции; d_{pi} — средний диаметр проекции частиц фракции порошка с номером i ; n_i — количество частиц во фракции с номером i ; $K = \alpha_F/\alpha_V$ — фактор формы частицы, α_F, α_V — поверхностный и объемный факторы формы в выражениях для площади поверхности частицы F и ее объема V : $F = \alpha_F L^2$, $V = \alpha_V L^3$. Для частиц сферической и кубической формы $K = 6,0$, для округленных стертых частиц — 6,4, для заостренных — 7,7. Тщательно проведенные микроскопические измерения дают хорошее совпадение с результатами определения внешней удельной поверхности другими методами.

При значительных отклонениях от сферичности неверные значения фактора формы могут стать главным источником ошибок. Кроме того, для порошков, склонных к агломерированию, измерению должны подлежать только первичные, но не вторичные частицы, представляющие, в сущности, агрегаты. В противном случае микроскопия как метод косвенный может давать большую погрешность в величинах или просто быть непригодна.

Компьютеризированные косвенные методы диагностики полной и внешней удельной поверхности средствами математического моделирования. Несмотря на то, что методы математического моделирования имеют ограниченную область применимости, при удачном выборе характеристик для использования в качестве независимых параметров модели они являются эффективным средством диагностики удельной поверхности порошков сверхтвердых материалов. В процессе проведенных нами ранее исследований [18] получены эмпирические математические модели для аналитического определения удельной поверхности ($F_{уд}$, м²/г) микропорошков из синтетического алмаза (полной и ее составляющих) в зависимости от среднего размера зерен $d_{ср}$, мкм, за который принимают полусумму средних значений их длины и ширины. Все три зависимости являются однотипными:

$$F_{\text{уд}} = \frac{a}{d_{\text{сп}}^b}, \quad (16)$$

где $a = 4,53$, $b = 0,86$ — для полной удельной поверхности; $a = 3,15$, $b = 0,8$ — для внешней удельной поверхности; $a = 1,43$, $b = 1,09$ — для внутренней удельной поверхности. Зависимость (16) получена путем наиболее подходящей аппроксимации экспериментальных данных по удельной поверхности микропорошков синтетических алмазов. Входящие в нее неизвестные коэффициенты определяли с использованием минимизационной процедуры наименьших квадратов.

Более адекватные эмпирические математические модели могут быть получены, если исходить из большего количества независимых параметров в уравнении взаимосвязи удельной поверхности порошков сверхтвердых материалов (алмазных, кубонитовых и др.) с другими их характеристиками. Авторы предлагают наряду с размерным параметром зерен порошка дополнительно использовать насыпную плотность, а в случае шлифпорошков — и прочность порошка при статическом сжатии зерен. С целью получения экспериментальных данных, необходимых для построения подобных эмпирических математических моделей, проводили испытания шлифпорошков синтетического алмаза марок АС4—АС32 зернистостей 50/40—400/315 и микропорошков марки АСМ зернистостей 1/0—60/40 для определения удельной поверхности и их насыпной плотности. Используя ранее разработанную компьютерную программную систему многовариантного построения и анализа эмпирических математических моделей [19], на базе этих экспериментальных данных были получены аналитические зависимости [20], наиболее адекватно описывающие взаимосвязь внешней удельной поверхности шлифпорошков синтетического алмаза с указанными выше их характеристиками:

$$F_{\text{уд.з}} = \frac{a_0 0,9756 \rho^2}{\rho^{0,24788} z^{0,7}}, \quad (17)$$

где $F_{\text{уд.з}}$ — показатель внешней удельной поверхности, $\text{м}^2/\text{г}$; ρ — показатель насыпной плотности, $\text{г}/\text{см}^3$; $z = z_{\text{н}} + z_{\text{в}}$ — числовой показатель зернистости шлифпорошка, мкм ; $z_{\text{н}}$ — размер стороны ячейки сита, на котором задерживается основная фракция шлифпорошка, мкм ; $z_{\text{в}}$ — длина ячейки сита, следующего (в сторону увеличения) за ситом, на котором задерживается основная фракция шлифпорошка, мкм ; $P = P_{\text{н}} + P_{\text{в}}$ — числовой показатель прочности марки шлифпорошка, Н ; $P_{\text{н}}$ — минимальное значение показателя прочности при статическом сжатии для данной марки шлифпорошка и его зернистости, Н ; $P_{\text{в}}$ — максимальное значение показателя прочности при статическом сжатии для данной марки шлифпорошка и его зернистости, Н ; $a_0 = 2,4107$ — числовая константа, имеющая размерность $\text{м}^2 \cdot \text{Н}^{0,24788} \cdot \text{мкм}^{0,7} / \text{г}$.

В случае, когда исследуемый сверхтвердый дисперсный материал является микропорошком, аналитическое определение показателя внешней удельной поверхности осуществляется по такой зависимости:

$$F_{\text{уд.з}} = \frac{1}{a_0 + a_1 z^2 + \frac{1}{\rho^4 \sqrt{\rho^3}} + \frac{a_3}{2 \log(z\rho)}}, \quad (18)$$

где $F_{удз}$ — показатель внешней удельной поверхности, $\text{м}^2/\text{г}$; ρ — показатель насыпной плотности, $\text{г}/\text{см}^3$; $z = z_n + z_v$ — числовой показатель зернистости микропорошка, мкм; z_n — меньшая (нижняя) граница интервала возможных значений среднего размера для данной зернистости микропорошка, мкм; z_v — большая (верхняя) граница интервала возможных значений среднего размера для данной зернистости микропорошка, мкм; $a_0 = 3,4469$ — числовая константа, имеющая размерность $\text{г}/\text{м}^2$; $a_1 = 0,0026$ — числовая константа, имеющая размерность $\text{г}/(\text{мкм}^2 \cdot \text{м}^2)$; $a_2 = -1,5728$ — числовая константа, имеющая размерность $\text{г}^{11/4}/(\text{м}^2 \cdot \text{см}^{21/4})$; $a_3 = 0,0007$ — числовая константа, имеющая размерность $\text{г}^2 \cdot \text{мкм}/(\text{м}^2 \cdot \text{см}^3)$.

Использование компьютеризированных методов определения полной и внешней удельной поверхности порошков сверхтвердых дисперсных материалов из алмаза и кубонита не требует значительных материальных, трудовых, энергетических и других затрат по сравнению с применением приборов и установок, работающих по принципу физических измерений. При этом погрешность определения значений удельной поверхности находится на уровне нормативных допущений.

Выводы

В настоящей статье приведены практически все основные сведения о методах определения удельной поверхности различных дисперсных материалов, их специфических особенностях, достоинствах и недостатках. Отражены принципиальные отличия применяемых приборов и процедур проведения анализов внешней и полной удельной поверхности, в том числе и применительно к порошкам сверхтвердых материалов и тугоплавких соединений. Для практического использования приведены данные по удельной поверхности шлиф-, микро- и субмикропорошков синтетического алмаза, выпускаемых в Украине и Российской Федерации. Сведения могут быть применены как сотрудниками научных учреждений, так и работниками испытательных лабораторий промышленных предприятий.

1. Никитин Ю. И., Уман С. М., Коберниченко Л. В. и др. Порошки и пасты из синтетических алмазов. — Киев: Наук. думка, 1992. — 284 с.
2. Дерягин Б. В., Внуков С. П., Феодосеев Д. В. Определение удельной поверхности порошков методом квазистационарной фильтрации разреженного газа // Теоретические вопросы адсорбции. — 1973. — Вып. 1. — С. 102—110.
3. Грег С., Синг К. Адсорбция, удельная поверхность, пористость / Пер. с англ. под ред. К. В. Чмутова. — М.: Мир, 1970. — 407 с.
4. Буланов В. Я., Кватер Л. И., Долгалы Т. В. и др. Диагностика металлических порошков. — М.: Наука, 1983. — 278 с.
5. Коузов П. А. Основы анализа дисперсного состава промышленных пылей и измельченных материалов. — Л.: Химия, 1971. — 280 с.
6. Буянова Н. Е., Карнаухов А. П. Определение удельной поверхности твердых тел хроматографическим методом тепловой десорбции аргона. — Новосибирск: Наука, 1965. — 85 с.
7. Бакуль В. Н., Дерягин Б. В., Никитин Ю. И. и др. Определение удельной поверхности алмазных порошков. Методические указания. — Киев: ИСМ АН УССР, 1974. — 11 с.
8. Дерягин Б. В., Захаваева Н. Н., Талаев М. В., Филипповский В. В. Определение удельной поверхности порошкообразных тел по сопротивлению фильтрации разреженного воздуха. — М.: Изд-во АН СССР, 1957. — 60 с.
9. Товаров В. В. Измерение удельной поверхности порошкообразных материалов // Заводская лаборатория. — 1948. — Вып. 14. — С. 68—76.
10. Bonnetain L. Adsorption physiques sur des corps solides. Surface spécifique porosité. — Paris: Coultr. France, 1979. — 76 p.

11. Brunauer S., Emmett P. H., Teller E. The adsorption of gases in multi-molecular layers. // J. Amer. Chem. Soc. — 1938. — 60. — P. 309—319.
12. Orr C. Jr., Dallavalle J. M. Fine particle measurement. Size, surface and pore volume. — N. Y.: The Macmillan Co., 1959. — 354 p.
13. Уварова И. В., Аренсбургер Д. С., Бокань Г. А. и др. Выбор давления адсорбата в газовой смеси при измерении удельной поверхности // Порошк. металлургия. — 1981. — № 3. — С. 60—63.
14. Клячко-Гурвич А. Л. Упрощенный метод определения поверхности по адсорбции воздуха // Изв. АН СССР. Сер. хим. — 1961. — № 10. — С. 1884—1886.
15. Соминский Д. С., Ходаков Г. С. Прибор для определения удельных поверхностей дисперсных материалов методом низкотемпературной адсорбции азота. — М.: Промстройиздат, 1957. — 91 с.
16. Чернявский К. С., Пирогова Н. Н., Усова Л. А. и др. Сопоставление оценок дисперсности порошковых материалов твердосплавного производства микроскопическим и косвенным методами // Твердые сплавы. — М.: Металлургия, 1979. — С. 35—42.
17. Паничкина В. В., Уварова И. В. Методы контроля дисперсности и удельной поверхности металлических порошков. — Киев: Наук. думка, 1973. — 167 с.
18. Декл. пат. 8048 Україна. Спосіб визначення повної питомої поверхні порошків надтвердих матеріалів / М. В. Новіков, Ю. І. Нікітін, Г. П. Богатирьова, Г. А. Петасюк. — Заявл. 05.01.2005; Опубл. 15.07.2005, Бюл. № 7.
19. Петасюк Г. А., Петасюк О. У. Алгоритм багатоваріантної комп'ютерної побудови та аналізу емпіричних математичних моделей технологічних процесів // Процеси механічної обробки в машинобудуванні: Зб. наук. пр. Житомир. держ. технол. ун-ту. — 2005. — Вип. 1. — С. 181—193.
20. Декл. пат. 11358 Україна. Спосіб визначення зовнішньої питомої поверхні надтвердих дисперсних матеріалів / М. В. Новіков, Ю. І. Нікітін, Г. П. Богатирьова та ін. — Заявл. 30.06.2005; Опубл. 15.12.2005, Бюл. № 12.

Ин-т сверхтвердых материалов
им. В. Н. Бакуля НАН Украины

Поступила 28.03.07