

5. Физико-химические свойства фракций, выделенных из ультрадисперсных алмазов / С. И. Чухаева, П. Я. Детков, А. П. Ткаченко, А. Д. Торопов // Сверхтвердые матер.– 1998. – № 4. – С. 29–36.
6. Бондарь В. С., Пузырь А. П. Наноалмазы для биологических исследований // Физика твердого тела. – 2004. – Т. 46. – Вып. 4. – С. 698–710.
7. Витязь П. А. Состояние и перспективы использования наноалмазов детонационного синтеза в Белоруссии // Там же. – С. 591–600.
8. Chemical mechanical modification of nanodiamond in aqueous system / Y. W. Zhu, X. Q. Shen, B. C. Wang et al. // Там же. – С. 665–667.
9. Zeta potential study of detonation nanodiamonds / V. Pichot, M. Comet, E. Fousson et al. // Proc. of the 3rd Intern. Sympos. “Detonation Nanodiamonds: Technology, Properties and Applications”, 1–4 July, 2008. – St.-Petersburg, Russia. – P. 79–82.
10. М 28.5-277:2008. Метод определения электрокинетического потенциала нанопорошков алмаза детонационного синтеза / Г. П. Богатырева, М. А. Маринич, Г. А. Базалий. – К.: ИСМ им. В. Н. Бакуля НАН Украины, 2008. – 10 с.
11. ТУ У 26.8-05417377-177:2007. Нанопорошки алмазные ультрадисперсные. Технические условия. Вводятся впервые. 27.09.07. Идент. код № 02568182/033000. – К.: Укрметртестстандарт, 2007. – 10 с.
12. Physicochemical properties of different grades of detonation-synthesized nanodiamonds / G. P. Bogatyreva, M. A. Marinich, G. A. Bazaliy et al. // Proc. of the 3rd Intern. Sympos. “Detonation Nanodiamonds: Technology, Properties and Applications”, 1–4 July, 2008. – St.-Petersburg, Russia. – P. 137–142.
13. ТУ У 26.8-05417377-219:2010. Нанопорошки алмазные синтетические для изготовления стабильных суспензий. Технические условия. – К.: ИСМ им. В. Н. Бакуля НАН Украины, 2010. – 10 с.

Поступила 18.06.13

УДК 621.926.538.1

Н. А. Олейник, Г. Д. Ильницкая, кандидаты техн. наук¹;
О. Н. Сизоненко, д-р техн. наук²; **Г. Г. Цапюк³, Г. А. Петасюк¹**, кандидаты техн. наук;
Г. А. Базалий¹, В. С. Шамраева¹, Т. Л. Кротенко¹

¹*Институт сверхтвердых материалов им. В. Н. Бакуля НАН Украины, г. Киев*

²*Институт импульсных процессов и технологий НАН Украины, г. Николаев*

³*Киевский национальный университет имени Тараса Шевченко, Украина*

ВЛИЯНИЕ ЭЛЕКТРОРАЗРЯДНОЙ ОБРАБОТКИ МИКРОПОРОШКОВ СИНТЕТИЧЕСКОГО АЛМАЗА НА ИХ СТОЙКОСТЬ К ОКИСЛЕНИЮ КИСЛОРОДОМ ВОЗДУХА

Приведены результаты исследования влияния импульсной обработки высоковольтными электрическими разрядами микропорошка синтетического алмаза на его адсорбционно-структурные и морфометрические характеристики, содержание включений и примесей, магнитные, электрофизические свойства, абразивную способность, стойкость к окислению кислородом воздуха.

Ключевые слова: микропорошки синтетического алмаза, импульсная обработка высоковольтными электрическими разрядами, адсорбционно-структурные и

морфометрические характеристики, магнитные, электрофизические свойства, абразивная способность, стойкость к окислению.

Введение

Микропорошки синтетического алмаза широко используют для финишной обработки поверхностей деталей. В зоне контакта частиц алмаза с поверхностью обрабатываемой детали температура превышает 800 °С. В этих условиях частицы алмаза могут окисляться.

Исследованию процесса окисления алмазных порошков всегда уделяли большое внимание. В результате исследований взаимодействия алмаза с различными окислительно-восстановительными средами, проведенных в 80-х годах прошлого века в лаборатории органического катализа химического факультета МГУ (Россия), а также в ИСМ им. В. Н. Бакуля НАН Украины, установлено, что температура начала окисления и скорость окисления порошков алмаза зависят от многих факторов. Главными из этих факторов являются размеры частиц порошка, их форма, природа, количество примесей и включений, физико-химические и адсорбционно-структурные характеристики порошка. Наличие ионов металлов на поверхности алмаза воздействует на процесс окисления каталитически [1; 2]. Таким образом, чем больше удельная площадь поверхности алмазного порошка (площадь соприкосновения с реагентами) и содержание металлических примесей, тем выше должна быть скорость окисления порошка.

Производимые промышленностью в соответствии с ДСТУ 3292–95 микропорошки представляют собой совокупность зерен алмаза несферической формы с острыми выступами, ребрами и углами [3]. Содержание примесей в порошках в виде несгораемого остатка не превышает 2 масс. %.

Дополнительно к основным характеристикам микропорошков (зернистости, абразивной способности, коэффициенту формы и др.), регламентируемым ДСТУ 3292-95, алмазные микропорошки характеризуются удельной магнитной восприимчивостью, удельным электросопротивлением, адсорбционно-структурными и морфометрическими характеристиками, стойкостью к окислению.

Известны различные критерии, характеризующие стойкость алмазов к окислению в среде, например, температура начала окисления, энергия активации, рассчитанная по уравнению Аррениуса, потеря массы порошка при окислении [4].

Результаты анализа публикаций по вопросам способов изготовления порошков синтетического алмаза свидетельствуют о взаимосвязи методов, применяемых при изготовлении порошков, и характеристик порошков: содержанием включений и примесей, их природы; морфологических, адсорбционно-структурных характеристик, абразивной способности, стойкости к окислению кислородом воздуха [5; 6].

Известно, что различные химические обработки (окисление алмаза газофазными или жидкофазными окислителями, расплавами щелочей и карбонатов в инертной атмосфере при наличии ионов окислителей) приводят к изменению структуры поверхностного слоя частиц порошка. Установлено, что вследствие обработки порошка (электрохимической в растворе гидроксида щелочного металла с добавлением пероксида водорода, овализации частиц под воздействием окисления кислородом воздуха или насыщенным раствором персульфата аммония) существенно изменяется как морфология поверхности зерен порошка (форма зерен, удельная площадь поверхности, пористость), так и состав и содержание примесей [6].

Применяя механические воздействия (тонкое измельчение) или перспективную для изготовления микропорошков импульсную обработку высоковольтными электрическими разрядами (ВЭР) в жидкости, можно изменять морфометрические характеристики порошков и их абразивную способность [5].

Исследование влияния различных видов обработки микропорошков на их стойкость к окислению в воздушной среде, создание класса микропорошков с высокой абразивной

способностью и стойкостью к окислению остается актуальным. Однако в литературных источниках не обнаружено результатов исследований влияния обработки ВЭР микропорошков синтетического алмаза на их стойкость к окислению кислородом воздуха.

Цель настоящей работы – исследовать влияние импульсной обработки ВЭР на стойкость микропорошков синтетического алмаза к окислению кислородом воздуха.

Методика исследований

Исследовали образцы микропорошка алмаза марки АСМ 20/14, изготовленные различными способами. Для этого микропорошок марки АСМ 20/14, изготовленный по традиционной технологии, разделили квартованием на две части [7]. Одну часть порошка в виде суспензии в дистиллированной воде при соотношении Т : Ж = 1 : 10 подвергли импульсной обработке ВЭР на экспериментальном стенде, описанном в [8]. Параметры воздействия выбрали такие, чтобы обеспечивалось давление в канале разряда 260 – 800 МПа. При этом суммарная энергия обработки составила 425 – 1600 кДж. Из продуктов обработки ВЭР по традиционной технологии, но без применения механического дробления, изготовили порошки различной зернистостью, в том числе порошок марки АСМ 20/14. Образцы порошка, один из которых изготовили по традиционной технологии, а другой после обработки ВЭР, исследовали комплексом нижеследующих экспериментальных методов.

Абразивную способность порошка (A), содержание основной фракции (α , %), массовую долю примесей (н.о., %), удельную магнитную восприимчивость ($\chi \cdot 10^{-8}$, м³/кг), удельную площадь поверхности ($S_{\text{БЭТ}}$, м²/г), адсорбционный потенциал ($A_{\text{п}}$, Дж/м²) и удельный объем пор ($V \cdot 10^{-3}$, см³/г) определяли по методикам, приведенным в [9]. Адсорбционно-структурные характеристики порошка определяли путем анализа изотерм низкотемпературной адсорбции азота с использованием газоадсорбционного анализатора NOVA 2200 «Quantachrome» (США).

Стойкость порошков к окислению кислородом воздуха изучали в неизотермических условиях методом ДТА с использованием дериватографа Q-1500. Измерения выполняли в воздушной среде в температурном интервале 20– 1000 °С, скорость нагревания составляла 10 °С/мин.

В изотермических условиях при температуре 600 и 800 °С процесс окисления образцов кислородом воздуха изучали методом гравиметрического контроля изменения массы образцов при выдержке в течение 30, 50 и 70 мин.

Стойкость микропорошка алмаза к окислению кислородом воздуха (термостойкость) определяли аппроксимируя кинетические кривые потери массы при термообработке. Скорость окисления при уменьшении массы на 10% вычисляли исходя из аналитического выражения аппроксимации [4].

Изображение поверхности зерен порошка получили при исследовании морфологии поверхности порошка методами электронной микроскопии.

Морфологию поверхности исследовали с применением прибора DiaInspect.OSM фирмы Vollstaedt Diamant GmbH. По результатам диагностики рассчитывали стабильность и однородность порошка по каждой из характеристик, а также внешнюю удельную площадь поверхности порошка [9].

Результаты исследований и их обсуждение

Поверхность зерен порошка, изготовленного по традиционной технологии без обработки ВЭР и с обработкой ВЭР, показана на рис. 1.

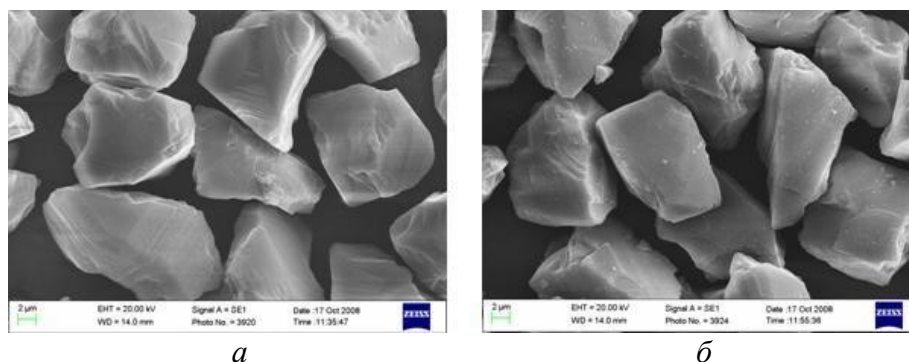


Рис. 1. Топография поверхности микропорошка АСМ 20/14 ($\times 6000$), изготовленного по традиционной технологии (а) и с применением обработки ВЭР (б)

Поверхность зерен порошка, изготовленного по традиционной технологии, гладкая (рис. 1, а), содержит лишь аксессуары роста зерна. Топография поверхности зерен порошка, изготовленного с обработкой ВЭР, отличается (на рис. 1, б отчетливо видны результаты разрушения зерна, новые кромки, шероховатости).

Результаты определения адсорбционно-структурных характеристик, содержания примесей, удельной магнитной восприимчивости, электросопротивления, абразивной способности и морфометрических характеристик исследуемых образцов приведены в табл. 1.

Как следует из данных табл. 1, применение обработки ВЭР при изготовлении порошка привело к увеличению удельной площади поверхности, активированию поверхности и снижению содержания металлических включений и примесей. Это подтверждается увеличением на 15% адсорбционного потенциала, повышением пористости и размера пор в 2,5 раза, увеличением удельной площади поверхности, снижением суммарного содержания примесей в 2,9 раза, в том числе снижением магнитных включений (удельная магнитная восприимчивость снизилась в 2,8 раза) и проводящих примесей (электросопротивление возросло в 100 раз). При этом на 14,5% возрасла абразивная способность порошка.

Таблица 1. Адсорбционно-структурные, физико-механические, морфометрические характеристики микропорошка АСМ 20/14, изготовленного по традиционной технологии без применения (1) и с применением обработки ВЭР (2)

Показатель	Значение при способе изготовления	
	1	2
1	2	3
Адсорбционно-структурные характеристики		
Удельная площадь поверхности $S_{БЭТ}$, м ² /г	1,74	1,83
Адсорбционный потенциал A_p , Дж/м ²	0,80	0,92
Удельный объем пор, $V \cdot 10^{-3}$, см ³ /г	2,40	5,75
Средний радиус пор, Å	46,7	114,5
Физико-механические характеристики		
Удельная магнитная восприимчивость $\chi \cdot 10^{-8}$, м ³ /кг	9,3	2,0
Удельное электросопротивление, Ом·м	$8,0 \cdot 10^{10}$	$2,5 \cdot 10^{12}$
Содержание примесей, % масс.	0,57	0,30

Окончание таблицы 1

1		2	3
Абразивная способность		4,84	5,54
Морфометрические характеристики			
Компактность C_r	Среднее значение	1,3067	1,3272
	Стабильность	0,38992	0,41448
	Однородность	0,5642	0,66078
Шероховатость R_g	Среднее значение	1,0522	1,0561
	Стабильность	0,75760	0,91947
	Однородность	0,7296	0,7647
Удельная площадь внешней поверхности, m^2/kg		385,38	392,54

Применение обработки ВЭР привело к изменению морфометрических характеристик порошка. В частности, повысилась шероховатость зерен и увеличилась внешняя удельная площадь поверхности порошка. Форма зерен (компактность) не изменилась. Однако стабильность этой характеристики и однородность порошка по этому показателю возросли.

Полученные результаты связаны с особенностью комплексного воздействия высоковольтных электрических разрядов. Циклическое воздействие на частицы импульсами сжатия-растяжения с большими перепадами давления способствует развитию микротрещин и разрушению слабых зерен. Гидропотоки приводят к истиранию частицы, электролиз воды – к инициации окислительно-восстановительных реакций, способствует растворению примесей, повышению пористости частиц, снижению их прочности. На поверхности частиц содержится больше дефектов и режущих кромок, чем в исходном состоянии. При механическом испытании такого порошка наблюдается эффект самозатачивания зерен, в результате чего повышается их абразивная способность.

Как следует из описанного, на окисление микропорошка АСМ 20/14 кислородом воздуха влияют два противоположно действующих фактора. С увеличением удельной площади поверхности порошка и адсорбционного потенциала должно ускоряться взаимодействие алмаза с кислородом воздуха, а с уменьшением содержания металлических включений и примесей должно тормозиться окисление вследствие снижения каталитического влияния.

Результаты термогравиметрических исследований в неизотермических условиях, показали: температура начала окисления исходного порошка составляет 500 °С, после обработки ВЭР – 580 °С; температура начала активного окисления исходного порошка – 700 °С, после обработки ВЭР – 800 °С. Кривые потери массы исследуемых порошков в зависимости от температуры показаны на рис. 2.

В результате сравнения кривых потери массы порошков, один из которых изготовлен по традиционной технологии (кривая 1 на рис. 2), а другой после обработки ВЭР

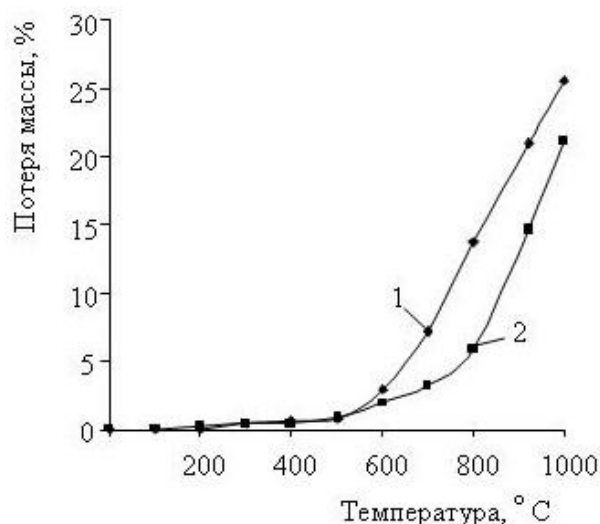


Рис. 2. Кривые относительной потери массы образцов микропорошка АСМ 20/14, изготовленных по традиционной технологии без применения обработки ВЭР (1) и с применением (2)

(кривая 2 на рис. 2), приходим к выводу, что при температуре до 500 °С потеря массы образцов одинаковая. При температуре 500–800 °С скорость потери массы порошка, изготовленного по традиционной технологии, выше. При температуре выше 800 °С, порошок после обработки ВЭР теряет массу быстрее, чем исходный.

Результаты исследования стойкости порошка к окислению кислородом воздуха в изотермических условиях показаны на рис. 3 и приведены в табл. 2.

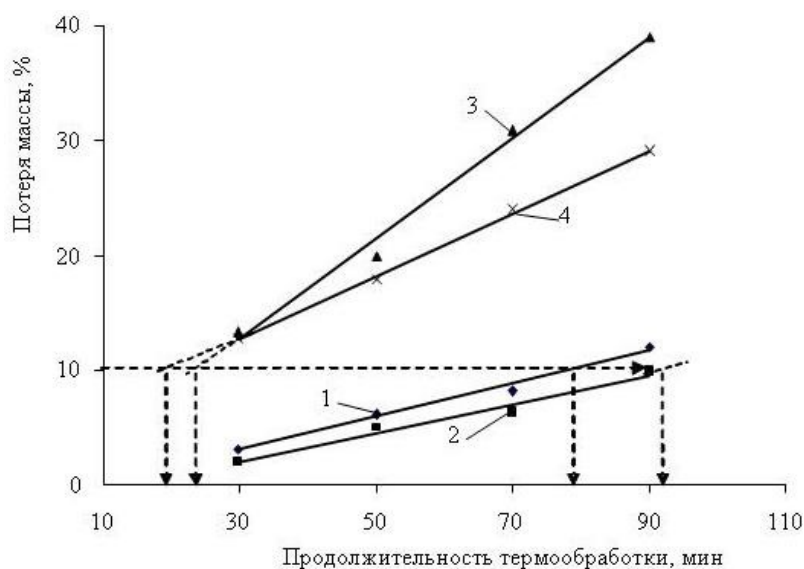


Рис. 3. Кинетические кривые потери массы порошка марки АСМ 20/14, изготовленного по традиционной технологии (1, 3) и с применением обработки ВЭР (2, 4) при температуре термообработки 600 °С (1, 2) и 800 °С (3, 4)

Как следует из данных рис. 3, с увеличением продолжительности термообработки возрастает потеря массы обоих образцов. Скорости потери массы микропорошков во время термообработки при температуре 600 и 800 °С в зависимости от способа изготовления и времени термообработки различаются.

Результаты линейной аппроксимации кинетических кривых потери массы образцов приведены в табл. 2.

Как видно из данных табл. 2, линейная аппроксимация с высокой степенью достоверности описывает кинетические кривые потери массы образцов в процессе окисления. При этом устойчивость к окислению порошка, изготовленного с обработкой ВЭР, выше, чем порошка, изготовленного по традиционной технологии. При термообработке порошка, изготовленного с обработкой ВЭР, при температуре 600 °С относительная потеря 10% массы образца происходит при более продолжительной выдержке; а скорость окисления образца ниже на 19,2%, чем порошка, изготовленного по традиционной технологии. При термообработке при температуре 800 °С наблюдается такая же тенденция. Таким образом, температура термообработки влияет на скорость окисления. Скорость окисления исследуемых образцов при температуре 800 °С на 5,0% выше скорости окисления при температуре 600 °С.

Таблица 2. **Линейная аппроксимация зависимости относительной потери массы (y) от продолжительности термообработки микропорошка АСМ 20/14, изготовленного различными способами, продолжительность термообработки и скорость окисления при относительной потере массы 10% исследованных образцов**

Температура термообработки, °С	Способ изготовления порошка	Аналитическое выражение, $y = ax + b$	Достоверность, R^2	Продолжительность термообработки, мин	Скорость окисления, % масс./мин
600	Традиционная технология	$0,144x - 1,2400$	0,9898	78,05	0,1281
	ВЭР + традиционная технология, но без измельчения	$0,1265x - 1,7650$	0,9708	93,00	0,1075
800	Традиционная технология	$0,2749x + 4,5117$	0,9991	19,96	0,5010
	ВЭР + традиционная технология, но без измельчения	$0,437x - 0,3744$	0,9913	23,18	0,4314

Выводы

1. Экспериментально установлено, что в случае применения обработки ВЭР при изготовлении микропорошка увеличивается площадь его поверхности, поверхность активизируется, снижается содержание в порошке металлических включений и примесей, повышается абразивная способность.

2. В случае применения обработки ВЭР при изготовлении микропорошка усиливается его стойкость к окислению кислородом воздуха, что подтверждается результатами термогравиметрических исследований, проведенных в неизотермических и изотермических условиях. В результате этих исследований установлено:

– в сравнении с порошком, изготовленным по традиционной технологии температура начала окисления порошка, изготовленного с применением обработки ВЭР, а также температура начала его активного окисления ниже на 80 и 100 °С соответственно. В изотермических условиях скорость окисления порошка, изготовленного с применением обработки ВЭР, на 14–19% ниже скорости окисления порошка, изготовленного по традиционной технологии;

– на окисление микропорошка, изготовленного с применением обработки ВЭР, влияют два противоположно действующих фактора: увеличенная удельная площадь поверхности порошка и уменьшенное содержание металлических включений и примесей. При температуре до 800 °С на окисление микропорошка существенно влияет только последний из двух факторов.

Наведено результати дослідження впливу імпульсної обробки високовольтними електричними розрядами мікропорошку синтетичного алмазу на його адсорбційно-

структурні та морфометричні характеристики, вміст включень і домішок, магнітні, електрофізичні властивості, абразивну здатність, стійкість до окислення киснем повітря.

Ключові слова: мікропорошки синтетичного алмазу, імпульсна обробка високовольтними електричними розрядами, адсорбційно-структурні та морфометричні характеристики, магнітні, електрофізичні властивості, абразивна здатність, стійкість до окислення.

The results of study of the effect of pulse treatment of high voltage electrical discharges to the adsorption-structural characteristics, magnetic properties, abrasive capacity, morphometric characteristics, resistance to air oxidation for micropowders of synthetic diamond are presented.

Key words: micropowders of synthetic diamond, pulse treatment of high voltage electrical discharges, adsorption-structural characteristics, magnetic properties, morphometric characteristics, resistance to air oxidation, abrasive capacity.

Литература

1. Влияние катализаторов на взаимодействие алмазов с газовыми и жидкими средами / А. П. Руденко, И. И. Кулакова, В. Л. Скворцова и др. // Взаимодействие алмазов с газовыми и жидкими средами. – Киев: ИСМ АН УССР, 1984. – С. 58–73.
2. Жданкина О. Ю., Кулакова И. И., Руденко А. П. Влияние примесей на окисление синтетических алмазов // Исследования в области взаимодействия различных форм углерода с газовыми и жидкими средами. – К.: ИСМ АН УССР, 1986. – С. 75–82.
3. ДСТУ 3292-95. Порошки алмазные синтетические. Общие технические условия. Введ. 01.01.96. – К.: Госстандарт Украины, 1995. – 72 с.
4. Ильницкая Г. Д., Исонкин А. М., Зайцева И. Н. Влияние дисперсности алмазов, синтезированных в разных ростовых системах, на процесс их графитизации в воздушной среде // Прогресивні технології і системи машинобудування: зб. наук. пр. – Донецьк: ДВНЗ «Донецький національний технічний університет», 2013. – Вип. 45–46. – С. 118–123.
5. Влияние высоковольтных импульсных разрядов на морфометрические характеристики алмазных микропорошков / О. Н. Сизоненко, А. Л. Майстренко, Н. А. Олейник и др. // Вісн. укр. матеріалознавч. т-ва: наук.-техн. журн. – 2010. – Вип. 3. – С. 23–32.
6. Оваллизация микропорошков синтетических алмазов химическим методом / Г. П. Богатырева, Н. А. Олейник, Г. Д. Ильницкая и др. // Синтез, спекание и свойства сверхтвердых материалов: Сб. науч. тр. Ин-та сверхтвердых матер. им. В.Н. Бакуля НАН Украины; редкол.: Н. В. Новиков (глав. ред.) и др. – К.: Логос, 2010. – С. 41–47.
7. Взаимодействие порошков синтетического алмаза с жидкими и газовыми средами / Г. П. Богатырева, Г. Д. Ильницкая, Н. А. Олейник и др. // Сверхтвердые матер. Получение и применение: Моногр.: в 6 т.; под общ. ред. Н.В. Новикова. – К.: ИПЦ «АЛКОН», 2003. – Т. 2. Структура и свойства СТМ, методы исследования / Отв. ред. В.М. Перевертайло. – К.: ИСМ им. В. Н. Бакуля НАН Украины; ИПЦ «АЛКОН», 2004. – С. 97–125.
8. Порошки и пасты из синтетических алмазов / Ю. И. Никитин, С. М. Уман, Л. В. Коберниченко, Л. М. Мартынова. – К.: Наук. думка, 1992. – 284 с.
9. К вопросу однородности алмазных микропорошков по морфометрическим характеристикам / Г. П. Богатырева, Г. А. Петасюк, Г. А. Базалий, В. С. Шамраева // Сверхтвёрдые матер. – 2009. – № 2. – С. 71–81.

Поступила 12.06.13