

8. Seiri Matsui. Statistical approach to grinding mechanism influence of the distribution in depth for the position of grain tip angles // Techn. Rep. Tohoku Univer. – 1978. –32. – N 2. – P. 297–312.
9. Сафонова М. Н., Сыромятникова А. С., Шиц Е. Ю. Расчетно–экспериментальный метод определения количества активных зерен в абразивном композиционном материале // Трение и износ. – 2007. – 28. – № 5. – С. 471–476.
10. ГОСТ 9206–80. Порошки алмазные. Технические условия. – М.: Изд–во стандартов, 1981.

Поступила 14.06.17

УДК 621.921.343-492.2.:541.128.13

**Н. А. Олейник, Г. Д. Ильницкая**, кандидаты технических наук,  
**В. Н. Ткач**, д-р физ.-мат. наук, **Г.А. Базалий**<sup>1</sup>;  
**О. Н. Сизоненко**, д-р техн. наук<sup>2</sup>

<sup>1</sup>*Институт сверхтвердых материалов им. В.Н. Бакуля НАН Украины, г. Киев,*

<sup>2</sup>*Институт импульсных процессов и технологий НАН Украины, г. Николаев*

## **ВЛИЯНИЕ УДАРНО-ВОЛНОВОЙ ОБРАБОТКИ НАНОПОРОШКОВ СИНТЕТИЧЕСКОГО АЛМАЗА НА ИХ ХАРАКТЕРИСТИКИ КРУПНОСТИ**

*Показана возможность получения нанопорошков алмаза детонационного синтеза с различными характеристиками крупности, величиной их среднего диаметра, однородностью по размеру. При совместной ударно-волновой обработке суспензии нанопорошков твердого сплава ВК6 и алмаза марки АСУД75 можно получать тонкодисперсные слабоагрегированные порошки с длительным сохранением размеров частиц и стабильности характеристик крупности.*

**Ключевые слова:** *нанопорошки синтетического алмаза, ударно-волновая обработка, характеристики крупности, тонкодисперсные слабоагрегированные порошки.*

### **Введение**

Одно из перспективных направлений материаловедения – создание новых наноматериалов, содержащих нанопорошки синтетических алмазов детонационного синтеза.

Нанопорошки алмаза применяют для создания композиционных, керамических и полимерных материалов, клеев, паст, суспензий, адсорбентов, катализаторов, электродов, носителей лекарственных препаратов и др.

Для изготовления этих материалов необходимы однородные нанопорошки (с узким диапазоном распределения частиц) с минимальным размером частиц, максимальной удельной площадью поверхности и незначительной агрегативной способностью.

Одним из способов изготовления нанопорошков алмаза является детонация взрывчатых веществ с отрицательным кислородным балансом с образованием продукта сложного состава, содержащего нанокристаллы алмаза (около 4 нм), которые агрегируют в кластеры размером 30–40 нм и агрегаты порядка сотен нанометров, с последующей сложной химической переработкой продукта [1–3].

К наиболее эффективным и экологически безопасным методам воздействия на различные дисперсные системы относятся физические методы обработки, способствующие изменению распределения частиц порошка по размерам, например, ультразвуковая обработка [4; 5] или обработка низкотемпературным охлаждением [6]. Установлено, что в результате

низкотемпературного охлаждения нанопорошков алмаза марки АСУД99 в виде водной суспензии поверхность частиц алмаза очищается, частицы консолидируются с образованием агломератов, средний диаметр которых в 26–30 раз превышает средний диаметр агрегатов исходного порошка [6]. Ультразвуковая обработка водной суспензии нанопорошка алмаза марки АСУД75 с диапазоном распределения размеров частиц 1–10 мкм приводит к агрегации частиц и расширению области распределения до 1–18 мкм [4]. Известно, что ультразвуковое диспергирование агрегатов нанопорошков с последующим компактированием при высоком давлении происходит за счет кавитации, взаимного трения и соударения частиц при одновременном образовании новых агрегатов. После окончания обработки возможно образование новых агрегатов. Показано, что при ультразвуковом диспергировании порошка со средним диаметром агрегатов 3,94 мкм уменьшается до 0,45 мкм средний диаметр агрегатов (измерения сразу после диспергирования), а через 24 часа после диспергирования средний диаметр агрегатов порошка возрастает до 2,5 мкм [5].

Чрезвычайно важной задачей остаётся диспергирование агрегатов частиц порошка и длительное сохранение стабильности распределения частиц по размерам. Известно, что агрегации частиц может препятствовать структурно-механический барьер, например, при адсорбции ПАВ, полимеров или твердых частиц [5; 7].

Известно, что для диспергирования металлических нанопорошков применяют импульсную ударно-волновую обработку высоковольтными электрическими разрядами (ВЭР). Эта обработка характеризуется высокой скоростью введения энергии в канал разряда, что способствует возникновению электромагнитных и термических полей, близких к ударным волн давления в жидкости, которые трансформируются в акустические с широким спектром частот, а также мощные гидротоки и кавитацию [8–10].

Цель настоящей работы – исследовать продукты диспергирования нанопорошков синтетических алмазов и определить их характеристики крупности.

#### **Методика исследования**

Исследовали нанопорошок алмаза детонационного синтеза марки АСУД75, исходный и после ВЭР обработки, порошок твердого сплава ВК6, смесь нанопорошка алмаза марки АСУД75 (1 масс.%) и порошка твердого сплава после ВЭР обработки.

ВЭР обработке подвергали водные суспензии порошков Т:Ж = 1:3 на стенде ИПКОН НАН Украины (г. Николаев). Величину удельной энергии при ВЭР обработке варьировали в диапазоне 200–300 кДж/л.

Размеры частиц и характеристики крупности порошка определяли после его выдержки в течение 0,5 и 320 ч лазерным микроанализатором SEISHIN LMS-30 фирмы «Seishin» (Япония). Математическое обеспечение анализатора позволяет получать наиболее полную информацию о распределении частиц по размерам, средним размерам частиц порошка, а также коэффициентах экспоненциально-степенного уравнения Розина – Раммлера, которое описывает характеристики крупности дисперсных систем.

Уравнение Розина – Раммлера имеет вид  $R = 100e^{-bx^n}$ , где  $R$  – суммарный выход класса, крупнее  $x$  по плюсу, %;  $x$  – размер частиц, мкм;  $e$  – основание натуральных логарифмов;  $b, n$  – коэффициенты, зависящие от свойств материала и размерности  $x$ .

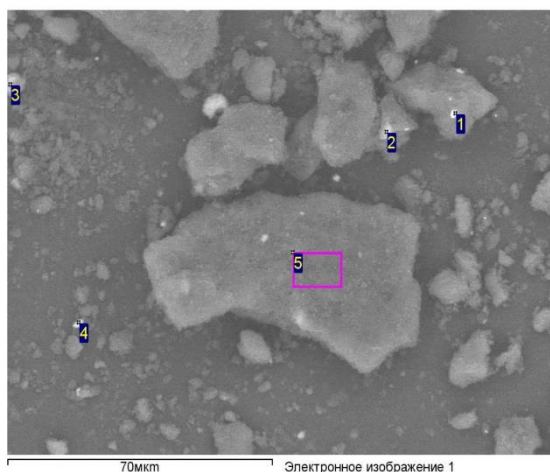
В координатах  $\lg \lg(100/R)$ ,  $\lg x$  уравнение Розина – Раммлера изображается прямой, где коэффициент  $n$  – тангенс угла наклона прямой. Чем больше коэффициент  $n$ , тем в более узком диапазоне размеров сконцентрирован материал, т. е. более однороден по размерам [11].

Общий вид частиц нанопорошка исследовали с помощью растрового электронного микроскопа ZEISS EVO 50XVP. Элементный состав (массовую долю элементов, масс.%) порошка определяли микрорентгеноспектральным анализом.

### Результаты исследования и их обсуждение

Основную роль в разрушении частиц материала, находящихся в зоне разряда при ВЭР обработке, играет ударная волна, генерируемая каналом искрового разряда. При этом агрегаты могут разрушаться за счет двух одновременно существующих механизмов разрушения: развитие радиальных трещин, вызываемое тангенциальным напряжением в падающей волне сжатия, и разрушение вследствие отражения волны сжатия от свободной поверхности твердого материала и преобразования ее в волну растяжения. В диспергировании в различной степени участвуют объемная кавитация, разрушение частиц при ударе о стенки помольной камеры и взаимное истирание частиц при перемешивании во всем объеме камеры. Кавитация (разрыв жидкости с образованием кавитационных полостей) возникает в поле волны сжатия на границе твердая частица – жидкость из-за различия сжимаемости частицы и окружающей среды. Захлопывание полостей происходит с высокой скоростью и вызывает большие градиенты напряжения, способствующие усилению вероятности разрушения. При высоковольтном разряде в жидкости происходит локальное разложение воды с образованием возбужденных атомов водорода и кислорода, на поверхности частиц инициируются окислительно-восстановительные реакции. В результате поверхность частиц очищается от примесей и адсорбированных пленок, модифицируется (изменяется состав функционального покрова поверхности и микроструктура поверхности порошка) [12; 13].

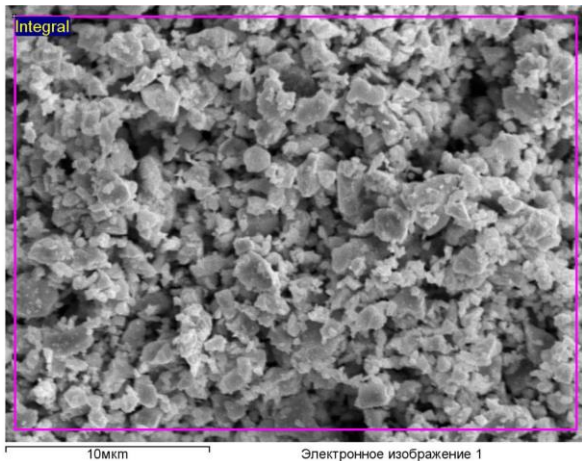
Общий вид частиц нанопорошка алмаза марки АСУД75 после ВЭР обработки и элементный состав областей показаны на рис. 1.



Спектр	C	O	S	Cl	Ca	Fe	W	Итого
1	82.65	5.66	0.07	0.33	0.03	1.71	9.55	100.00
2	61.85	20.61	0.19	0.36	0.11	16.28	0.60	100.00
3	63.33	24.15	5.85	0.09	6.50	0.00	0.08	100.00
4	47.29	32.95	0.14	0.10	0.03	19.19	0.30	100.00
5	91.54	5.72	0.11	0.77	0.00	1.27	0.59	100.00

Рис. 1. Общий вид частиц нанопорошка алмаза марки АСУД 75 после ВЭР обработки, а также элементный состав указанных на снимке областей

Как видно на рис. 1, частицы порошка представляют собой агрегаты мелких частиц. Элементный состав указанных областей существенно различается. Во всех исследуемых областях частиц порошка преобладает углерод (47,29–91,54 масс.%), в небольшом количестве содержатся элементы O, S, Cl, Ca, Fe, W.



Спектр	C	O	Co	W	Итого
Integral	9.29	1.71	8.89	80.11	100.00
Макс	9.29	1.71	8.89	80.11	
Мин	9.29	1.71	8.89	80.11	

Рис. 2. Общий вид частиц порошка твердого сплава ВК6, а также его интегральный элементный состав

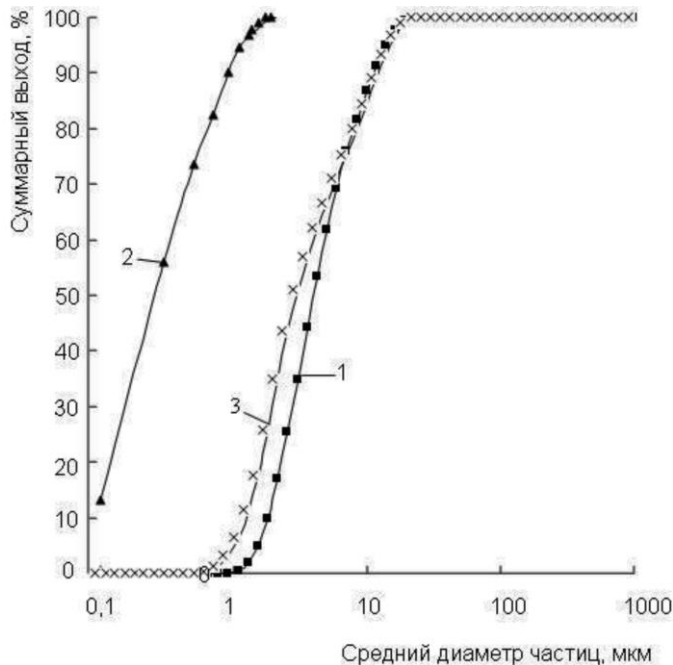


Рис. 3. Характеристики крупности нанопорошка алмаза марки АСУД75: 1 – до ВЭР обработки; 2 – после ВЭР обработки и выдержки в течение 0,5 ч; 3 – после ВЭР обработки и выдержки в течение 320 ч

Общий вид частиц порошка твердого сплава ВК6 и элементный состав областей показаны на рис. 2.

Как видно на рис. 2, частицы порошка ВК6 однородны по размерам, менее агрегированы и имеют однородный элементный состав.

Характеристика крупности нанопорошка алмаза АСУД75 до и после ВЭР обработки при различной продолжительности выдержки перед ее определением показана на рис. 3. Результаты исследований распределения частиц по размерам исследуемых образцов нанопорошков в виде коэффициентов ( $b$ ,  $n$ ) уравнения Розина – Раммлера и среднего диаметра частиц порошка до и после диспергирования в процессе ВЭР обработки сведены в таблицу.

Как следует из данных рис. 3 и таблицы, ВЭР обработка нанопорошка алмаза марки АСУД75, представляющего собой агрегаты наночастиц (кривая 1), приводит к смещению характеристики в область мелких размеров (кривые 2, 3). При ВЭР обработке исходный порошок со средним диаметром частиц 5,82 мкм диспергируется с уменьшением диаметра частиц до 0,49 мкм (см. таблицу).

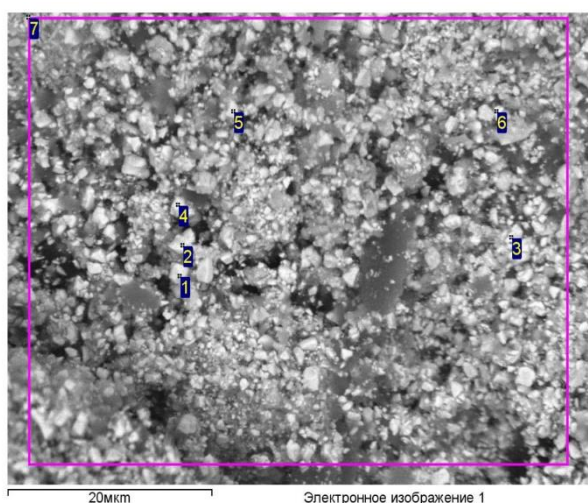
**Параметры уравнения Розина – Рамллера, средний диаметр частиц  
нанопорошка до и после диспергирования**

Порошок	Вид обработки	Коэффициент уравнения Розина–Рамллера		Область применения уравнения, мкм	Средний диаметр частиц, мкм
		<i>n</i>	<i>b</i>		
АСУД75	Без обработки	2,0224	0,02391	1,799–3,901	5,82
	ВЭР обработка, выдержка – 0,5 ч	1,7038	0,1023	0,09–0,9	0,49
	ВЭР обработка, выдержка – 320 ч	1,6761	0,05099	1,236–12,181	5,46
ВК6	Без обработки	3,2834	0,05888	0,971–3,138	2,10
Смесь ВК6+ АСУД75	ВЭР обработка, выдержка – 320 ч	1,3708	0,97461	0,212–2,397	1,00
Смесь ВК6+ АСУД75	ВЭР обработка, разделение центрифугированием, выдержка – 320 ч	3,7772	0,9544	0,2–0,55	0,37

Достоверность описания уравнением Розина – Рамллера приведенных в таблице суммарных характеристик крупности в диапазоне размеров частиц порошка, где выполняется условие суммарного выхода частиц порошка 10–90%, составляет 0,90–0,98.

Однородность диспергированного порошка по сравнению с однородностью исходного снижается на 15,8%. Размер частиц не сохраняется, со временем частицы агрегируют. Крупность порошка, измеренная через 320 ч после ВЭР обработки (кривая 3), существенно отличается от крупности, измеренной через 0,5 ч (кривая 2). Через 320 ч после ВЭР обработки средний диаметр частиц составляет 5,46 мкм и сохранился с течением времени. Однородность порошка снижается еще на 1,3% .

Общий вид частиц смеси нанопорошка алмаза марки АСУД75 и порошка ВК6 после их совместной ВЭР обработки, а также элементный состав областей показаны на рис. 4.



Спектр	C	O	Co	W	Итого
1	16.22	6.05	2.10	75.63	100.00
2	17.25	6.42	3.53	72.80	100.00
3	14.14	8.58	3.35	73.93	100.00
4	8.78	3.91	1.25	86.06	100.00
5	11.50	4.75	1.47	82.28	100.00
6	9.41	4.83	1.50	84.26	100.00
7	21.47	7.71	8.61	62.21	100.00

Рис. 4. Общий вид частиц смеси нанопорошка алмаза марки АСУД75 и порошка ВК6 после их совместной ВЭР обработки, а также элементный состав указанных на снимке областей

Как видно из рис. 4, частицы смеси порошков представляют собой разнородные по размерам частицы. Элементный состав указанных на рис. 4 областей существенно различается: содержание углерода составляет 8,78–21,47 масс.%, вольфрама – 62,21–84,26 масс.%, кобальта – 1,25–8,61 масс.%.

Совместная ВЭР обработка порошка твердого сплава ВК6 и нанопорошка алмаза марки АСУД75 способствует интенсивному диспергированию частиц. Характеристика крупности смеси порошков показана на рис. 5.

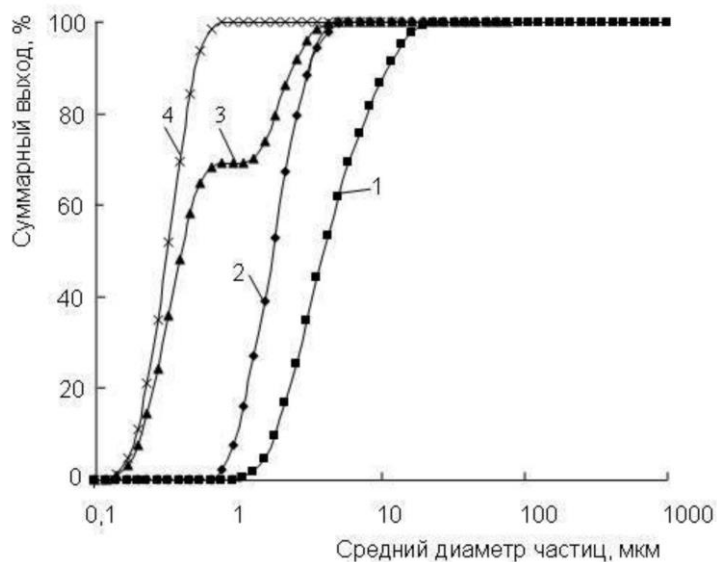


Рис. 5. Характеристики крупности порошков: 1 – АСУД75; 2 – ВК6; 3 – смеси этих порошков после ВЭР обработки; 4 – порошка, выделенного из смеси после ВЭР обработки и выдержки в течение 320 ч

последующей выдержки в течение 320 ч, смещена в область 0,1–1,0 мкм (кривая 4 на рис. 5). Средний диаметр частиц составляет 0,37 мкм. Однородность такого порошка может превышать однородность нанопорошка алмаза АСУД75 на 87,6%, порошка ВК6 – на 15,4%.

### Выводы

Экспериментально установлено, что вследствие диспергирования нанопорошков алмаза в процессе ударно-волновой обработки крупность порошка смещается в область мелких размеров. Средний диаметр частиц уменьшается в 11,9 раза. Далее в процессе выдержки частицы агрегируют. Средний диаметр частиц увеличивается до размера, который ниже на 7,2% чем у исходного порошка, и далее сохраняется (даже после выдержки 320 ч). Однородность порошка по размерам после ударно-волновой обработки и выдержки в течение 320 ч на 17,1% ниже, чем у исходного порошка.

В результате совместной ударно-волновой обработки суспензии нанопорошков твердого сплава ВК6 и алмаза марки АСУД75 получают тонкодисперсные (с распределением частиц в интервале 0,1–7 мкм и средним диаметром частиц 1,0 мкм) слабоагрегированные порошки, размеры частиц и стабильность характеристики крупности которых сохраняются длительное время (не менее 320 ч). При седиментации в центробежном поле такой смеси возможно выделить порошок повышенной однородности со средним диаметром частиц до 0,37 мкм.

*Показано можливість отримання нанопорошків синтетичних алмазів детонаційного синтезу з різними характеристиками крупності, величиною їх середнього діаметра, однорідністю за розміром.*



У разі спільної ударно-хвильової обробки суспензії нанопорошків твердого сплаву ВК6 і алмазу марки АСУД75 уможливується отримання тонкодисперсних слабоагрегованих порошків за тривалого збереження розмірів частинок і стабільності характеристик крупності.

**Ключові слова:** нанопорошки синтетичного алмазу, ударно-хвильова обробка, характеристики крупності, тонкодисперсні слабоагреговані порошки.

#### **EFFECT OF SHOCK WAVE PROCESSING OF NANOPOWDERS OF SYNTHETIC DIAMOND ON THEIR SIZE CHARACTERISTICS**

*The possibility of obtaining nanopowders of diamonds of detonation synthesis with different size characteristics, the value of their mean diameter, uniformity in size is shown. The joint shock wave treatment of the suspension of nanopowders of the hard alloy and the diamond it possible to obtain fine dispersed, slightly aggregated powders, the particle sizes and the stability of the crushing characteristics of which persist for a long time. The use of such powders in the manufacture of new materials should enhance their physical and mechanical properties.*

**Key words:** Synthetic diamond nanopowders, shock wave processing, size characteristics, fine dispersed weakly aggregated powders.

#### **Литература**

1. Наноалмазы: синтез, свойства, применение / Н. В. Новиков, В. В. Даниленко, Г. П. Богатырева, В.И. Падалко // Междунар. акад. КОНТЕНАНТ. – К., 2010. – С. 4–22.
2. Долматов В. Ю. Ультрадисперсные алмазы детонационного синтеза. Получение, свойства, применения. – СПб.: Изд-во СПбГПУ, 2003. – 345 с.
3. Даниленко В. В. Синтез и спекание алмаза взрывом. – М.: Энергоатомиздат, 2003. – 272 с.
4. Вплив обробки ультразвуковим випромінюванням наноалмазу детонаційного синтезу на його термостійкість / Г. П. Богатирьова, В. Я. Забуга, Г. Г. Цапюк та ін. // Породоразрушающий и металлообрабаты-вающий инструмент – техника и технология его изготовления и применения: сб. науч. тр. – К., 2008. – Вып. 11. – С. 255–261.
5. Агрегативная и седиментационная стабильность водных суспензий наноалмазов в присутствии пирогенного кремнезема / Е. В. Гончарук, В. И. Зарко, В. М. Богатырев и др. // Хімія, фізика та технологія поверхні. – 2014. – 5. – № 2. – С. 210–219.
6. Влияние низкотемпературного охлаждения на качество наноалмазных порошков / Г. П. Богатырева, Г. Д. Ильницкая, М. А. Маринич и др. // Породоразрушающий и металлообрабаты-вающий инструмент – техника и технология его изготовления и применения: сб. науч. тр. – К., 2011. – Вып. 14. – С. 265–271.
7. Нуштаева А. В., Вилкова Н. Г., Еланева С. И. Стабилизация пен и эмульсий нерастворимыми порошками. – Пенза: Изд-во ПГУАС, 2011. – 130 с.
8. Использование энергии электрического разряда для дробления, бурения скальных пород и производства строительных материалов / Л. Ф. Алимов, Г. Н. Гаврилов, А. Г. Рябинин и др. – Л.: Изд-во Ленинград. высш. ордена Ленина Краснознамен. командного училища железнодорожных войск и военных сообщений имени М. В. Фрунзе, 1975. – 248 с.
9. Разрядноимпульсная технология обработки минеральных сред / Г. Н. Гаврилов, Г. Г. Горобенко, П. П. Малюшевский, А. Г. Рябинин. – К.: Наук. думка, 1979. – 163 с.
10. Курец В. И., Усов А. Ф., Цукерман В. А. Электроимпульсная дезинтеграция материалов. – Апатиты: Изд-во Кольск. Науч. центра РАН, 2002. – 324 с.
11. Андреев С. В., Перов В. А., Зверевич В. В. Дробление, измельчение и грохочение полезных ископаемых. – М.: Недра, 1980. – 415 с.
12. Способ дробления сверхтвердых материалов / В. Н. Бакуль, Ю. И. Никитин, С. М. Уман и др. // ЭОМ. – 1976. – № 2. – С. 18–22.

13. Сизоненко О. Н., Малюшевский П. П., Горовенко Г. Г. Разрядноимпульсная технология дробления и измельчения абразивных материалов // Основные проблемы разрядноимпульсной технологии. – К.: Наук. думка, 1980. – С. 12–20.

Поступила 08.06.17

УДК 621. 921. 34 – 419: 621. 762. 5: 539. 89

**Н. О. Русінова**

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

### **ПІДВИЩЕННЯ МІЦНОСТІ КОМПОЗИТІВ НА ОСНОВІ АЛМАЗУ ПРИ ЇХ СПІКАННІ ЗА УМОВ ВИСОКОГО ТИСКУ (Огляд)**

*Розглянуто можливі способи підвищення міцності полікристалічних матеріалів на основі алмазу з метою використання отримуваних матеріалів у різних галузях техніки (насамперед для виготовлення бурового, накатного інструменту, свердел, голок).*

**Ключові слова:** полікристалічні матеріали, алмаз, кремній, спікання, просочення, міцність.

Сучасний розвиток виробництва бурового та різального інструменту тісно пов'язаний із застосуванням полікристалічних матеріалів на основі алмазу [1–3]. Оснащення інструменту надтвердими різальними вставками сприяє значному підвищенню його ефективності. Можливі способи підвищення міцності композитів на основі алмазу, отриманих при спіканні за умов високого тиску, потребують подальшого всебічного вивчення.

Дослідження спікання алмазних порошків, здійснені в Інституті надтвердих матеріалів ім. В. М. Бакуля НАН України, свого часу зумовили створення алмазно-твердосплавних пластин, термостійкого алмазного композиційного полікристалічного матеріалу. Важливі роботи в цій галузі виконали вчені російських інститутів. Значний обсяг структурних досліджень виконали в Інституті проблем матеріалознавства ім. І. М. Францевича НАН України.

Відомо, що при спіканні алмазних порошків використовують такі засоби управління структурою та властивостями полікристалів:

- вибір розміру частинок від шліфпорошків (розміром 200–50 мкм), мікропорошків (розміром 60–2 мкм) до нанопорошків (розміром менше 0,1 мкм);
- введення активуючих спікання добавок. Для алмазних порошків – кобальт, кобальт-залізо, кремній та ін.;
- стан поверхні зерен (включаючи хімічне та термохімічне очищення зерен поверхнево активними речовинами та металами);
- вибор схеми розташування вихідних компонентів у реакційному об'ємі;
- спікання порошків надтвердих матеріалів на твердосплавній підкладці, у твердосплавній обоймі або без них;
- введення додаткових центрів кристалізації, наприклад, наноалмазів при просочуванні алмазних порошків кремнієм;
- управління параметрами спікання (тиском, температурою, тривалістю).

Управляючи параметрами спікання, можна отримати полікристали з різним містом включень (С<sub>о</sub>, Si та ін.), інтенсивним та контрольованим зростанням зерен, різним характером зламу – транс та інтеркристалітним, підвищеною зносостійкістю [4].