

Получение ультрадисперсных порошков природных алмазов и исследование их свойств

П. П. Шарин, М. П. Лебедев, С. П. Яковлева, Г. Г. Винокуров,
Н. Ф. Стручков, С. А. Кузьмин

Получены ультрадисперсные частицы алмаза измельчением в вибрационной мельнице природного алмазного сырья с дальнейшим разделением на фракции методом центрифугирования. Определены морфологические и размерные характеристики ультрадисперсных алмазных частиц методами растровой электронной микроскопии, рентгеновского малоуглового рассеяния и БЭТ (Брунауэра – Эммета – Теллера). Показано, что в полученных ультрадисперсных алмазных порошках преобладают зёрна пластинчатых и уплощенных форм с острыми краями, гладкими и слегка неровными поверхностями. Функции распределения частиц алмазного порошка по размерам имеют асимметричный характер; средние размеры частиц трех разделенных фракций составляют около 57, 53 и 43 нм.

Ключевые слова: порошки природного алмаза, диспергирование порошков, механосинтез, гранулометрический анализ, морфология, удельная поверхность частиц порошка.

This article reviews the obtainment process of the ultradispersed powder from natural diamonds, grinded in vibration mill and further separated into fractions by centrifugation. Morphological and dimensional properties of the ultradispersed diamond particles are defined with the use of scanning electron microscopy, x-ray small-angle dispersion and BET methods. It is shown that grains with laminar and flattened shape with sharp edges, smooth and slightly rough surfaces tend to prevail in obtained ultradispersed diamond powders. Dimensions distribution functions the diamond powder particles are asymmetrical; average particle sizes of separated fractions are, respectively, about 57, 53 and 43 nm.

Keywords: natural diamond powder, dispersion powders, mechanosynthesis, particle size analysis, morphology, specific surface area.

Введение

С развитием технологии наноструктурированных материалов значительно возрос интерес к изучению свойств и разработке методов получения ультрадисперсных алмазных (УДА) порошков, которые обладают уникальными физико-химическими и механическими свойствами [1 – 6]. Одно из перспективных направлений применения УДА порошков — использование их в качестве объемно-модифицирующих добавок, обеспечивающих улучшение физико-механических и эксплуатационных свойств композитов как полимерных, так и получаемых методами порошковой металлургии [7, 8]. В силу малого размера и высокой удельной поверхности частиц УДА порошки вполне удовлетворяют требованиям,

предъявляемым к упрочняющей фазе в дисперсно-упрочненных композиционных материалах. В настоящее время при объемном модифицировании, как правило, используют ультрадисперсные алмазные порошки, получаемые с помощью энергии взрыва из углерода взрывчатых веществ или углеродосодержащих веществ. Как известно, УДА порошки детонационного синтеза выпускают в промышленном масштабе, их свойства достаточно подробно изучены и описаны [1, 2, 5]. Однако технология детонационного синтеза является достаточно сложной, требует применения трудоемкого метода химической очистки. Характерной особенностью детонационного синтеза является невозможность воспроизводимости характеристик УДА порошков; это выражается в различии размеров, состава примесей

наноалмазов. В результате технологические характеристики и физико-механические свойства наноалмазов могут существенно различаться по выпускаемым партиям [1].

Поэтому значительный интерес представляют технологии диспергирования природных алмазов, позволяющие гарантировать и прогнозировать свойства получаемых УДА порошков. Природные алмазы по сравнению с синтетическими, имеют более высокие показатели теплофизических и механических свойств вследствие низкого содержания примесей, особенно металлических. Это имеет немаловажное значение при проведении технологических операций синтеза композиционных алмазо-содержащих материалов, которые могут проходить при температурах ≥ 600 °С.

Цель настоящей работы — получение ультрадисперсных порошков из природных алмазов механо-синтезом при помощи вибрационной мельницы и установление гранулометрических, морфологических и поверхностных характеристик алмазных частиц.

Способ получения УДА порошков и методы исследований

Для получения УДА порошков применяли метод многократного прямого измельчения и центрифугальной сепарационный режим. В качестве исходного сырья использовали природный алмазный порошок марки А5 зернистостью 400/315. Механическое измельчение проводили в лабораторной вибрационной мельнице. Стальной контейнер мельницы для уменьшения износа с рабочей стороны футерован твердосплавным материалом. Рабочий объем контейнера позволяет загружать до 100 карат измельчаемого исходного алмазного сырья. В качестве мелющих элементов в вибромельнице использовали стальные шарики диаметром 8 мм в количестве 19 штук. При измельчении применяли режим мокрого измельчения: в контейнер с загруженным сырьем и мелющими стальными шарами добавляли дистиллированную воду. Для очистки УДА порошков от металлических и других неорганических примесей, графита или сажи, образующихся в результате измельчения исходного природного алмазного сырья, проводили их последовательную обработку в кипящих серной, азотной и соляной кислотах, далее раствором едкого натрия с последующей многократной промывкой дистиллированной водой. Для уменьшения потерь УДА порошков при замене химических реактивов, промывке водой, применяли многоступенчатое многократное центрифугирование с разделением на узкие фракции на

лабораторной стаканчиковой центрифуге с фактором разделения равным ~ 1000 ед. при максимальной скорости вращения ротора 3000 об./мин. Параметры центрифугирования — частоту вращения ротора и время — определяли опытным путем (например, для уменьшения потерь частиц при замене химреактива и промывке продолжительность центрифугирования с частотой вращения ротора 2500 об./мин составляла не менее ~ 40 мин). Подготовку суспензий УДА порошков для химической обработки, промывки и фракционирования осуществляли с использованием ультразвукового диспергатора. Воздействие ультразвуковых колебаний позволило диспергировать агломерированные при измельчении в вибромельнице ультрадисперсные частицы. Выход УДА порошков после механического измельчения алмазного сырья, проведения химочистки и сушки составил в среднем около $\approx 78\%$ от исходной массы алмазного сырья.

Особенности морфологии, размеры отдельных частиц и агломератов полученных фракций УДА порошков изучали с помощью растрового электронного микроскопа JEOL JSM-6480LV. Распределение частиц УДА порошков по размерам анализировали на рентгеновском дифрактометре Rigaku Altima IV, имеющем модуль малоуглового рассеяния рентгеновских лучей и дополнительное программное обеспечение Nano-Solver. Удельную поверхность образцов определяли методом БЭТ по данным адсорбции и тепловой десорбции молекул азота при помощи прибора СОРБИ-MS (ЗАО «Мета», г. Новосибирск) со стандартным образцом ГСО 7912-2001 ($S_{уд} = 98,42$ м²/г), разработанным в Институте катализа им. Г.К. Борескова СО РАН.

Результаты и их обсуждение

В результате многоступенчатого повторного центрифугирования выделены и исследованы три фракции ультрадисперсных порошков природного алмаза, различающиеся гранулометрическим составом. Частицы (кристаллиты) природных алмазов после дробления, как и любое вещество в ультрадисперсном состоянии, из-за большой поверхностной энергии агломерируются. На рис. 1 представлены электронно-микроскопические изображения характерных агломератов УДА порошков, полученных в виде сухого порошка выпариванием из водной суспензии. Видно, что размеры агломератов варьируются в широких пределах — от нескольких до ста и более микрометров. При воздействии ультразвуком агломераты легко разрушаются, происходит их диспергирование до моночастиц.

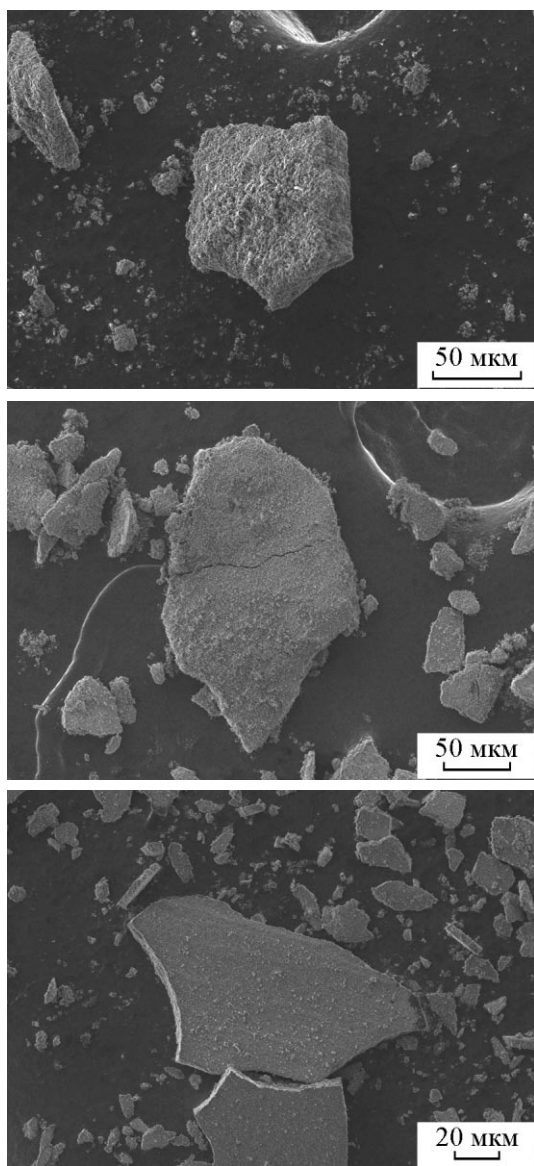


Рис. 1. Электронно-микроскопические изображения характерных агломератов УДА порошков.

На рис. 2 приведены электронно-микроскопические изображения фракций сухого УДА порошка, полученного, после второй, третьей и четвертой ступеней центрифугирования. С увеличением количества циклов центрифугирования гранулометрический состав УДА порошка меняется: размеры зёрен существенно уменьшаются; наряду с мелкими зёрнами изредка наблюдаются и более крупные зёрна. Это объясняется тем, что при сливе суспензии (фугата) со взвешенными частицами, неизбежно происходит перемешивание частиц разных размеров, что ограничивает качество классификации частиц на узкие фракции.

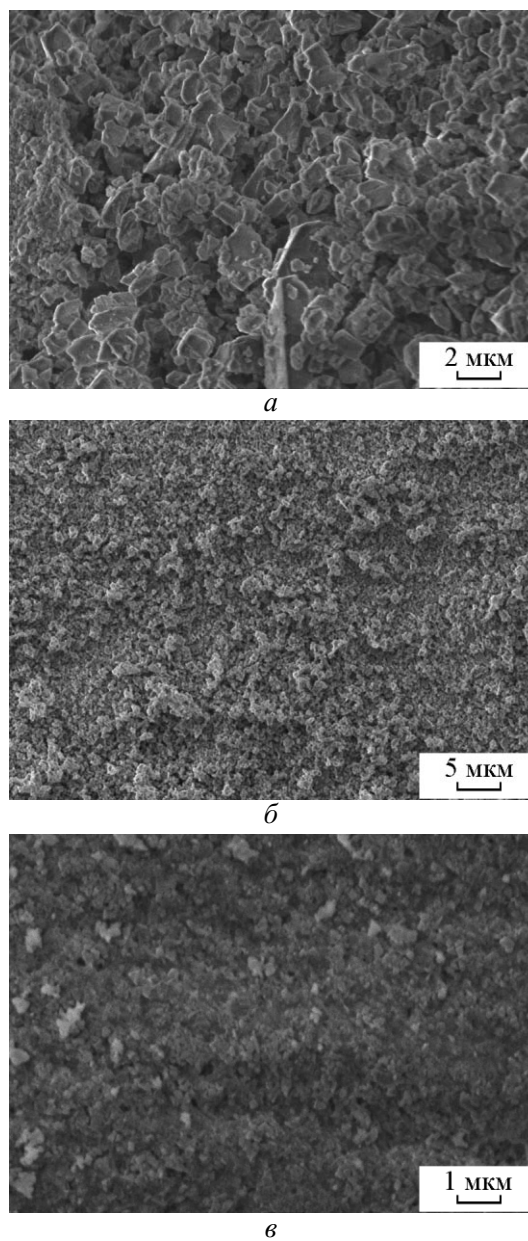


Рис. 2. Электронно-микроскопические изображения трех фракций УДА порошков при центрифугировании: *a* – 2 ступень; *б* – 3 ступень; *в* – 4 ступень.

На рис. 3 представлены электронно-микроскопические изображения зёрен фракций УДА порошка, полученных в сухом виде после циклов центрифугирования. Видно, что ультрадисперсные частицы алмаза имеют разнообразные формы, однако преобладают частицы пластинчатой удлиненной формы с гладкими или слегка рельефными поверхностями (рис. 3*a, б*). Преобладание пластинчатых и уплощенных форм частиц с острыми краями и гладкими или рельефными поверхностями одно-

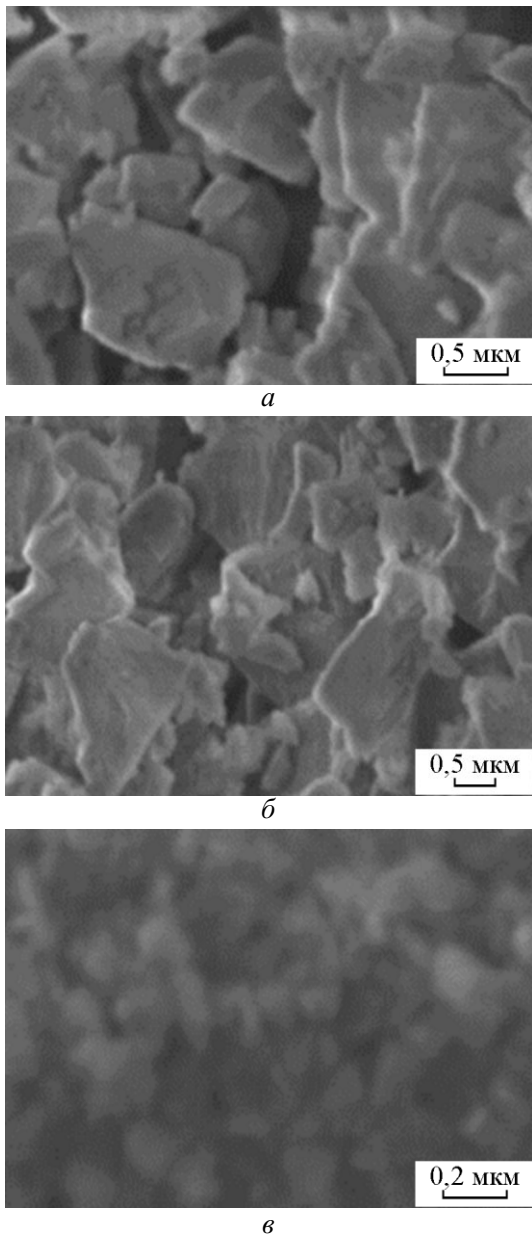


Рис. 3. Электронно-микроскопические изображения фракций зерен ультрадисперсных алмазов при центрифугировании: а – 2 ступень; б – 3 ступень; в – 4 ступень.

значно указывает на то, что алмазы получены дроблением более крупных частиц природного алмаза, так как при измельчении кристаллы алмаза независимо от их внешней формы практически всегда раскалываются по базисным граням (плоскостям) спайности. Кроме того, имеются агломераты плоских частиц-пластинок, наложенных друг на друга и контактирующих по плоским поверхностям, а также плоские треугольные частицы. После завершения центрифугирования в порошке УДА преобладают

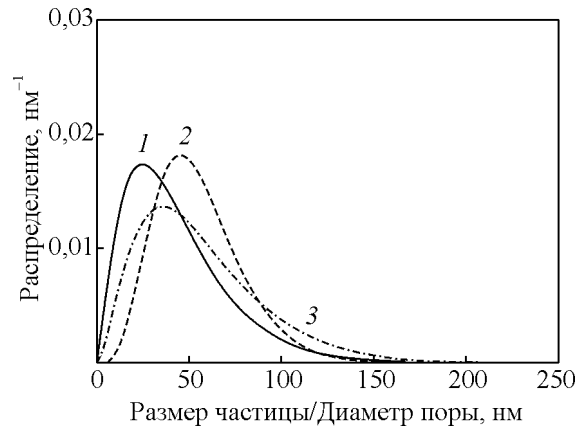


Рис. 4. Функция распределения по размерам фракций частиц УДА порошков: 1 – фракция 1, средний размер 43,41 нм; 2 – фракция 2, средний размер 53,48 нм; 3 – фракция 3, средний размер 56,68 нм.

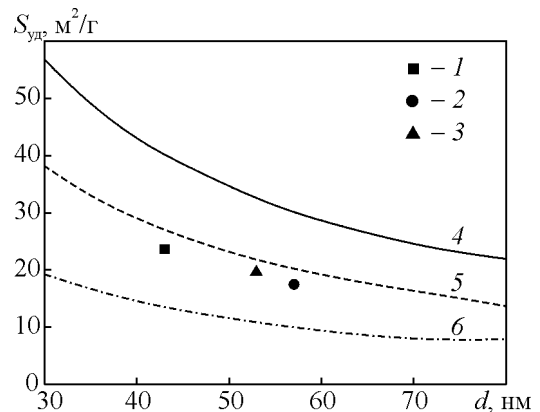


Рис. 5. Зависимость удельной поверхности частиц ультрадисперсного порошка природных алмазов от среднего размера; экспериментальные данные метода БЭТ для разных фракций: 1 – 1, 2 – 2, 3 – 3, расчет для основных форм частиц: 4 – куб-шар, 5 – стрелень, 6 – пластина.

частицы изометричных форм с размерами существенно меньше ~50 нм (рис. 3).

На рис. 4 представлено распределение по размерам и средние размеры частиц трёх фракций УДА порошка. Как видно из графиков, функции распределения частиц по размерам всех трёх фракций отличаются от гауссовского, обладают заметной асимметрией; функции распределения по размерам частиц фракций 1 и 3 начинаются практически с нуля. Во фракциях 1 и 2 наблюдается небольшое количество крупных частиц с размерами выше ~100 нм, их вклад в функцию распределения незначителен. Фракция 3 имеет схожую функцию распределения, но она отличается ненулевыми значениями для частиц размерностью выше ~150 нм, присутствие которых

обуславливает наибольшее значение среднего размера частиц фракции 3. Средние значения размеров частиц трех фракций, определенные из функций распределения частиц, составляют 43,41, 53,48 и 56,68 нм, соответственно.

Определенный экспериментально методом БЭТ уровень удельной поверхности частиц всех трех фракций УДА порошков показан на рис. 5. Там же приведены результаты расчета удельной поверхности для частиц простых форм: куба-шара, стержня и плоской фигуры. При расчетах использовали формулы, связывающие удельную поверхность $S_{уд}$, плотность алмаза ρ и размер частиц d :

$$\text{для куба или шара} \quad S_{уд} = \frac{6}{d\rho},$$

$$\text{для стержня} \quad S_{уд} = \frac{4}{d\rho},$$

$$\text{для плоской фигуры} \quad S_{уд} = \frac{2}{d\rho},$$

где d — ребро куба или диаметр шара, волокна или толщина плоской частицы.

Экспериментально определенные значения удельной поверхности всех трех фракций полученных УДА порошков лежат в области, соответствующей по фактору формы частицам с преобладанием плоских и удлиненных форм, что удовлетворительно согласуется с результатами, полученными электронно-микроскопическим методом (рис. 3).

Таким образом, методом многократного прямого измельчения природного алмазного порошка зернистостью 400/315 с применением центрифугальной сепарации получены порошки алмаза, размерность и свойства которых позволяют использовать их в качестве наномодифицирующих добавок при изготовлении композиционных материалов инструментального назначения, а также в качестве антифрикционных добавок к моторным маслам.

Выводы

1. Получены ультрадисперсные порошки алмаза измельчением в вибрационной мельнице природного алмазного сырья, проведено разделение их на фракции методом центрифугирования. Анализ гранулометрического и морфологического состава полученных ультрадисперсных порошков алмаза выявил преобладание зерен плоских и удлиненных форм с острыми краями и относительно гладкой поверхностью.

2. Построены функции распределения по размерам частиц полученных фракций УДА порошков.

Функции распределения имеют асимметричный характер; наблюдается небольшое количество крупных алмазных частиц с размерами выше ~ 100–150 нм; средние размеры частиц трех фракций составляют, соответственно, около 57, 53 и 43 нм.

3. Определены удельные поверхности трех фракций полученных ультрадисперсных алмазных порошков, которые составили $23,53 \pm 1,41$; $17,55 \pm 1,05$ и $19,74 \pm 1,18$ м²/г. Значения удельной поверхности частиц трех фракций соответствуют по фактору формы частицам с преобладанием плоских и удлиненных форм, что указывает на морфологическое сходство состава всех фракций и удовлетворительно совпадает с результатами их электронно-микроскопического анализа.

4. Размерность и свойства ультрадисперсных алмазных порошков, полученных многократным механическим измельчением природного алмазного порошка средней крупности с применением центрифугальной сепарации, позволяют использовать их в качестве наномодифицирующих добавок при создании материалов с улучшенными служебными свойствами.

Авторы выражают благодарность сотрудникам кафедры физики твердого тела Физико-технического Института СВФУ доценту, к.т.н. П.П.Тарасову, зав. лаб. М.В. Сибирякову и студентам Г.И. Шапошникову и Б.Ю. Прядезникову за помощь в проведении экспериментальных исследований.

Литература

1. Долматов В.Ю. Ультрадисперсные алмазы детонационного синтеза: свойства и применение. Успехи химии, 2001, т. 70, № 7, с. 687 – 708.
2. Новиков Н.В., Богатырева Г.П., Волошин М.Н. Детонационные алмазы на Украине. Физика твердого тела, 2004, т. 46, вып. 4, с. 585 – 589.
3. Третьяков Ю.Д., Гудилин Е.А. Основные направления фундаментальных и ориентированных фундаментальных исследований в области наноматериалов. Альтернативная энергетика и экология, 2009, № 6, с. 39 – 67.
4. Третьяков Ю. Д., Гудилин Е.А. Уроки зарубежного нанобума. Вестник РАН, 2009, т. 79, № 1, с. 3 – 10.
5. Лямкин А.И., Петров А.Е., Ершов А.П., Сакович Г.В., Ставер А.М., Титов В.М. Получение алмазов из взрывчатых веществ. ДАН СССР, 1988, т. 302, № 3, с. 611 – 613.
6. Чухаева С.И. Получение, свойства и применение фракционных наноалмазов. Физика твердого тела, 2004, т. 46, вып. 4, с. 610 – 613.

7. Акаиши Минору, Кавамура Кейго. Сверхтонкозернистое алмазное спеченное изделие высокой чистоты и высокой твердости. Патент РФ №2312843, опубл. 20.12.2007 г.
8. Богатырева Г.П., Исонкин А.М., Ильницкая Г.Д., Богданов Р.К. Оценка перспективности структурирования металломатричных композитов алмазных буровых коронок наноалмазами. Породоразрушающий и металлообрабатывающий инструмент – техника, технология его изготовления и применения. Сб. научн. тр. Вып. 14. Киев: ИСМ им. В. Н. Бакуля НАН Украины, 2011, с. 97 – 102.

Статья поступила в редакцию 14.11.2013 г.

Шарин Петр Петрович — Институт физико-технических проблем Севера им. В.П. Ларионова СО РАН (г. Якутск), кандидат физико-математических наук, заместитель директора, специалист в области порошковой металлургии и алмазных инструментов. E-mail: psharin1960@mail.ru.

Лебедев Михаил Петрович — Институт физико-технических проблем Севера им. В.П. Ларионова СО РАН (г. Якутск), член-корреспондент РАН, доктор технических наук, профессор, директор, специалист в области физикохимии материалов. E-mail: m.p.lebedev@prez.ysn.ru.

Яковлева Софья Петровна — Институт физико-технических проблем Севера им. В.П. Ларионова СО РАН (г. Якутск), доктор технических наук, профессор, заведующая отделом, специалист в области деформационных методов обработки металлов и сплавов. E-mail: s.p.yakovleva@iptpn.ysn.ru.

Винокуров Геннадий Георгиевич — Институт физико-технических проблем Севера им. В.П. Ларионова СО РАН (г. Якутск), кандидат технических наук, ведущий научный сотрудник, заведующий сектором, специалист в области высокоэнергетической технологии порошковых материалов. E-mail: g.g.vinokurov@iptpn.ysn.ru.

Стручков Николай Федорович — Институт физико-технических проблем Севера им. В.П. Ларионова СО РАН (г. Якутск), кандидат технических наук, научный сотрудник, специалист в области высокоэнергетической технологии порошковых материалов. E-mail: struchkov_n@ Rambler.ru.

Кузьмин Сергей Арианович — Физико-технический институт Северо-Восточного федерального университета им.М.К.Аммосова (г. Якутск), кандидат технических наук, доцент, специалист в области неметаллических материалов. E-mail: kusm713@mail.ru.