

УДК 544.146.5

Т. О. Шпадківська; О. О.Бочечка, д-р. техн. наук; **С. М. Назарчук**, канд. техн. наук;
В. М. Ткач, д-р. фіз.-мат. наук; **М. В. Мельник**

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

ВПЛИВ СЕДИМЕНТАЦІЇ НА ФОРМУВАННЯ В РІДКОМУ СЕРЕДОВИЩІ СУМІШІ НАНОПОРОШКІВ АЛМАЗУ ТА ОКСИДУ ВОЛЬФРАМУ WO_3

Досліджено седиментацію частинок оксиду WO_3 в етиловому спирті. Виділено частинки WO_3 розміром менше 500 нм. Показано як досягти рівномірного розподілу складових при приготуванні суміші алмазного нанопорошку статичного синтезу АСМ5 0,1/0 з добавкою 1% нанопорошку оксиду WO_3 .

Ключові слова: алмаз, оксид вольфраму WO_3 , нанопорошок.

Вступ

В Інституті надтвердих матеріалів ім. В.М. Бакуля НАН України створено нанокompозит "алмаз – карбід вольфраму" шляхом спікання в умовах високого тиску та високої температури алмазних нанопорошків детонаційного та статичного синтезу з добавками наночастинок вольфраму, введеними хімічним способом [1]. Одним із варіантів введення в вихідну суміш для спікання нанокompозиту вказаних наночастинок є виділення з порошку оксиду вольфраму WO_3 нанорозмірної фракції, змішування її з алмазним нанопорошком в рідкому середовищі, висушування та обробка в атмосфері водню для відновлення оксиду до металевого вольфраму.

Хоча осідання частинок мікронних розмірів у в'язких рідинах лежить в основі методів класифікації порошків, в літературі практично відсутні дані про седиментацію порошку оксиду вольфраму WO_3 в рідинах, які використовують для приготування його сумішей з нанопорошком алмазу, та її вплив на гомогенність одержаних сумішей.

Методика дослідження

Вивчення процесу осідання (седиментації) дрібних частинок в рідинах проводять як для седиментаційного аналізу – отримання кривих розподілу, які показують відносний вміст частинок в заданих інтервалах діаметрів [2, 3], так і для класифікації – виділення порошків певного розміру із порошкового продукту[4]. Осідання дрібних частинок твердих тіл в рідинах відбувається під дією сили тяжіння. Протидіють цій силі сила опору руху у в'язкій рідині, яка описується законом Стокса [2], та виштовхувальна сила. При досягненні певної швидкості руху u рівнодійна вказаних сил стає рівною нулю. Це означає, що частинки у в'язкій рідині рухаються рівномірно з цією швидкістю. Оскільки всі три сили залежать від радіусу частинки r , то із умови їхньої рівноваги одержують співвідношення між r та u :

$$2(\rho_T - \rho_P)g \tau r^2 = 9\eta u,$$

де η – в'язкість середовища; ρ_T і ρ_P – густина дисперсної фази і рідкого середовища, відповідно; g – прискорення сили тяжіння. Очевидно, що $u = H/\tau$, де H – висота осідання частинок; τ – час осідання частинок. Отже,

$$r = \sqrt{\frac{9\eta H}{2(\rho_T - \rho_P)g \tau}}.$$

Згідно з [2] взаємозв'язок між абсолютною температурою T та в'язкістю рідини η описується залежністю: $T = A(1/\eta) + C - (B/A)$; де A, B, C – константи.

Осадження частинок оксиду WO_3 проводили в етиловому спирті при температурі $15^\circ C$. Для етилового спирту $A = 0,28395$; $B = 2398,6$; $C = 298,89$. Висота стовпа рідини становила $H = 5$ см.

Після зливання рідину з частинками, які не осіли, висушували у сушильній шафі. Дані частинки використовували для приготування зразків.

Електронно-мікроскопічні зображення, за допомогою яких визначали розміри частинок, отримували в мікроскопі Zeiss EVO 50XVP.

Визначення маси здійснювали швейцарськими терезами Precisa XT220A.

Для приготування суміші використовували алмазний нанопорошок статичного синтезу ACM5 0,1/0. За даними виробника – ТОВ НВП "Прецизійні абразиви", основну його фракцію складають частинки розміром до $0,1$ мкм. Питома площа поверхні становить 81950 м²/кг, вміст негорючих домішок – $4,29\%$ (мас.). Оскільки розмір частинок основної фракції алмазного порошку становить $0,091$ – $0,128$ мкм [5], то оксид WO_3 за розмірами має йому відповідати. Отриманні нами шляхом седиментації частинки WO_3 розміром менше 500 нм, в певній мірі, задовольняють цю вимогу.

Було приготовано 2 зразки суміші нанопорошків алмазу та триоксиду вольфраму. До складу зразка № 1 входили алмазний нанопорошок та добавка WO_3 . Вміст добавки становив 1% (мас.). З вихідного матеріалу робили суміш шляхом перемішування в етиловому спирті з одночасною дією ультразвукового випромінювання. Зразок готували упродовж 1 години, після чого його висушували у сушильній шафі при температурі $110^\circ C$. Зразок № 2 відрізняється від зразка № 1 рідиною, в якій проводили змішування. Для нього використовували дистильовану воду, а не спирт.

Результати досліджень та їх обговорення

Оцінка седиментації порошків у рідинах. За вище наведеною формулою була оцінена залежність середнього розміру осаджених частинок WO_3 від часу осідання (рис. 1). Зливання рідини проводили після 6, 30 хв., 1, 5, 24 год. Згідно з проведеними розрахунками мінімальний розмір частинок, які осідають упродовж вказаних інтервалів часу становить, відповідно, 7, 3, 2, 1 і $0,5$ мкм, тобто, наприклад, після осадження упродовж 24 год. залишаються неосадженими частинки розміром 500 нм і менше.

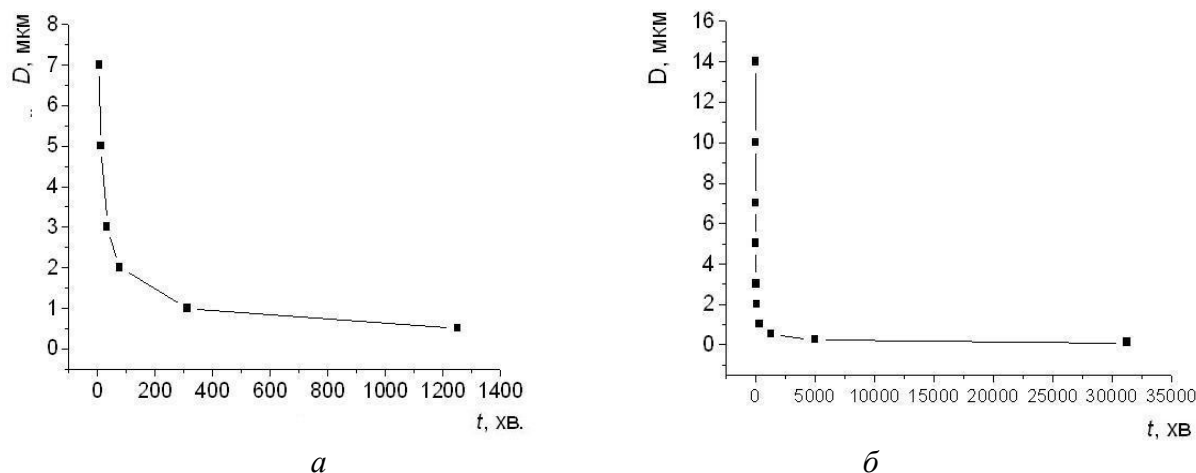


Рис. 1. Залежність мінімального розміру осаджених частинок WO_3 від часу осідання в етиловому спирті при короткочасному (а) та довготривалому (б) осадженні

На рис. 2 наведено зображення порошку оксиду WO_3 , який залишився в осаді після 30 хв. осадження зливої після 6 хв. рідини.

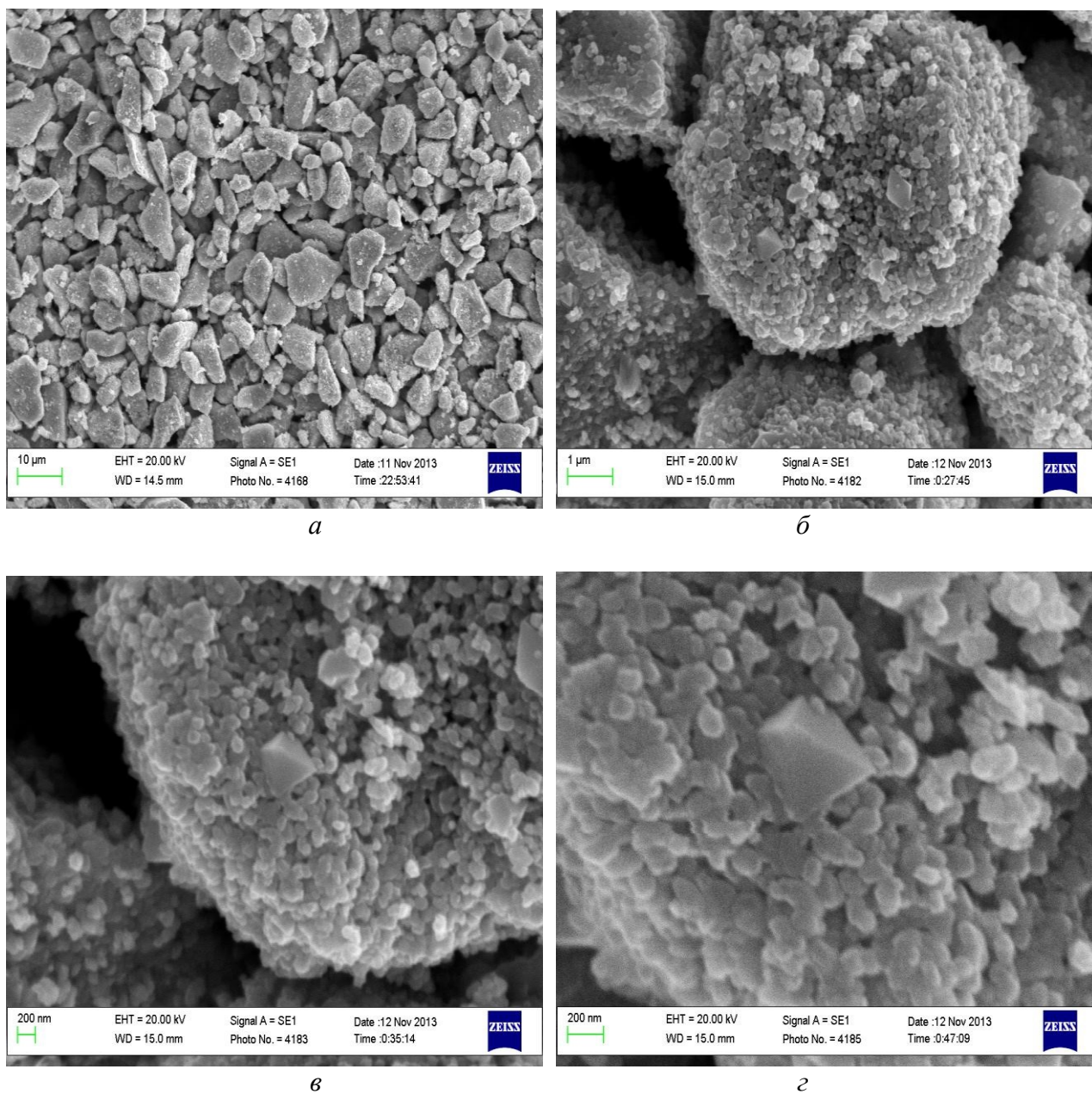
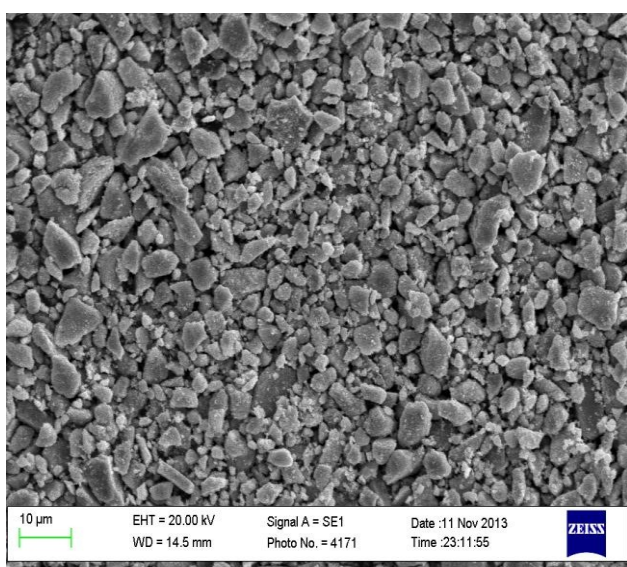


Рис. 2. Електронно-мікроскопічні зображення осаджених частинок оксиду WO_3 після 30 хв. осадження: а – збільшення 2500; б – збільшення 25000; в – збільшення 50000; г – збільшення 100000

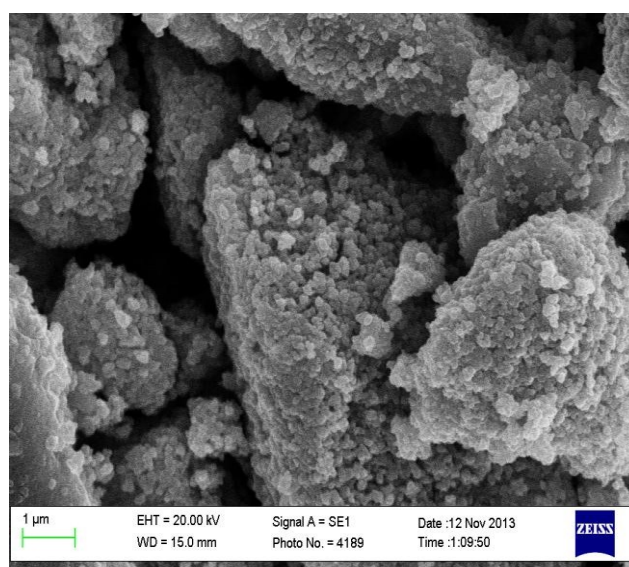
Оскільки перше зливання рідини відбулося після 6 хв. від початку процесу, і за проведеними розрахунками частинки розміром 7 мкм і більше в рідині уже відсутні, то в інтервалі між першим і другим зливанням в рідині мали б залишатися частинки розміром 3 – 7 мкм. При збільшенні 2500 (рис. 2 а) ми спостерігаємо порошок, розміри частинок якого відповідають розрахункам. Проте спостереження при більших збільшеннях (рис. 2 б – 2 г) показує, що вказані частинки є, по суті, полікристалічними агломератами, які складаються з монокристалів розміром від 100 до 500 нм, зв'язок між якими в значній частині об'єму

агломерату носить точковый характер. Таким чином, за вказаний період в рідині осіли агломерати триоксиду вольфраму, які в подальшому під час сушіння осаду в сушильній шафі після зливання в'язкого середовища практично не змінили своїх розмірів.

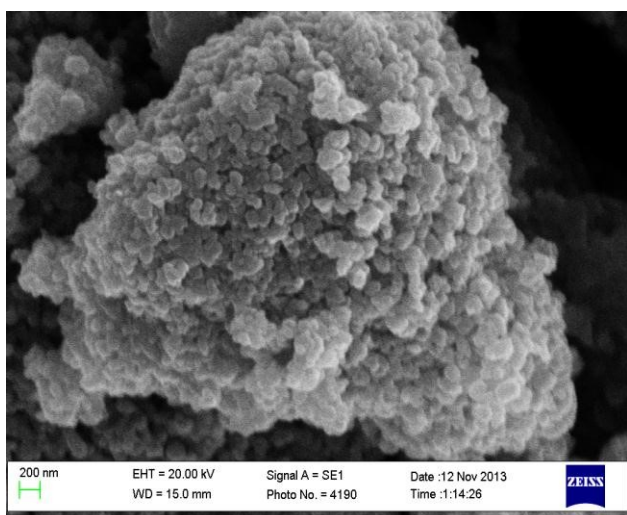
На рис. 3 зображено порошок оксиду WO_3 , виділений з рідини після 1 год. осадження. За даний період згідно з проведеними розрахунками мали б спостерігатися частинки розміром 2 – 3 мкм. Електронно-мікроскопічні зображення показують, що частинки таких розмірів є агломератами, як і в попередньому випадку, проте ступінь ущільнення монокристалів в них більший.



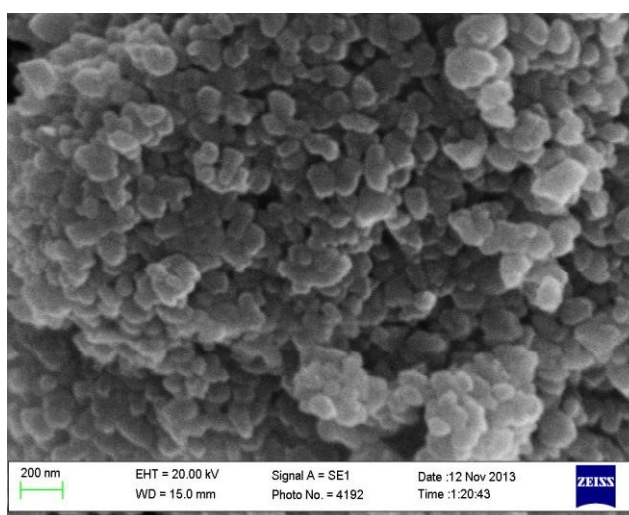
a



б



в

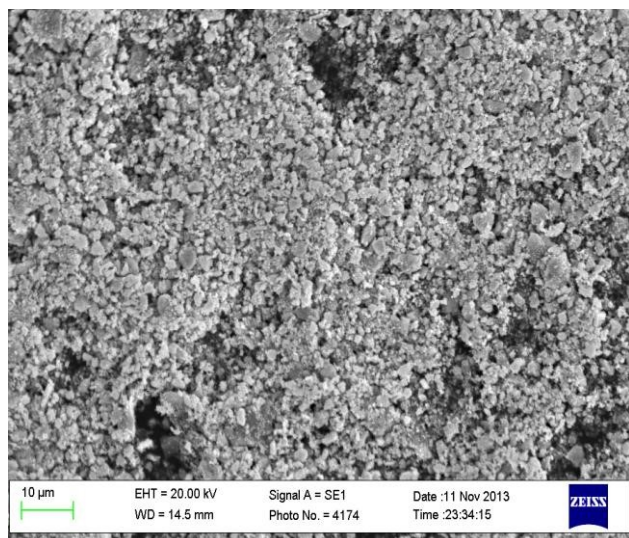


г

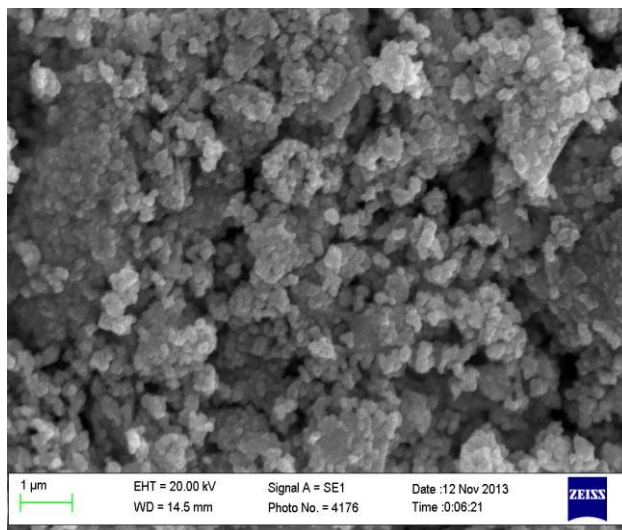
Рис. 3. Електронно-мікроскопічні зображення осаджених частинок оксиду WO_3 після 1 год осадження: *a* – збільшення 2500; *б* – збільшення 25000; *в* – збільшення 50000; *г* – збільшення 100000.

На рис. 4 показано порошок оксиду WO_3 після 24 год. осадження. Оскільки перед цим відбулося зливання рідини після 5 год. від початку процесу, розмір частинок має становити 0,5 ÷ 1 мкм. В цілому, розміри агломератів лежать в цих межах (рис. 4 *a*), проте подекуди зустрічаються агломерати більших розмірів (рис. 4 *б*). Звертає на себе увагу те, що

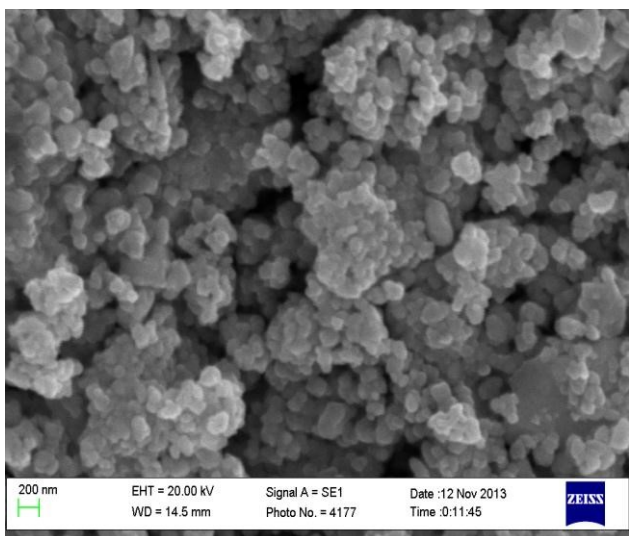
монокристаллы в агломератах размером до 1 мкм «упакованы» досить щільно – там практично відсутні пори (рис. 4 в), тоді як більші за розміром агломерати являють собою слабо зв'язані агломерати менших розмірів (рис. 4 з). Імовірно, такий зв'язок сформувався під час висушування осаду.



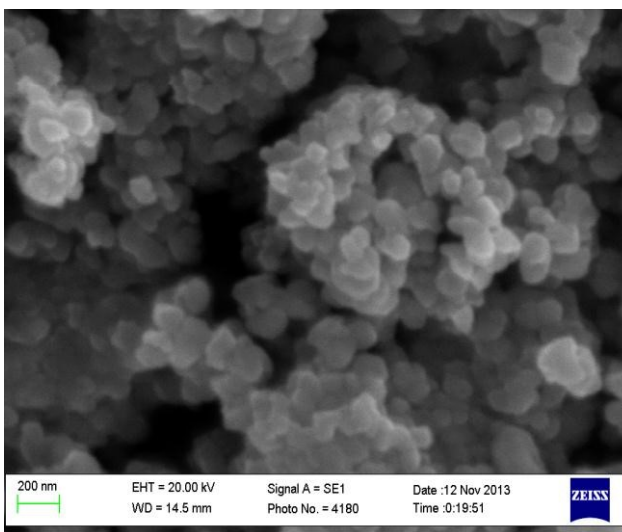
а



б



в



з

Рис. 4. Електронно-мікроскопічні зображення осаджених частинок оксиду WO_3 після 24 год. осадження: а – збільшення 2500; б – збільшення 25000; в – збільшення 50000; з – збільшення 100000

Однорідність сумішей нанопорошків алмазу та триоксиду вольфраму. На рис. 5 наведено електронно-мікроскопічні зображення (у відбитих електронах) зразків суміші нанопорошку алмазу та порошку триоксиду вольфраму, виділеного з рідини після доби осідання. Як уже зазначалось, зразки відрізняються середовищем, в якому вони готувались (№ 1 – спирт, № 2 – дистильована вода).

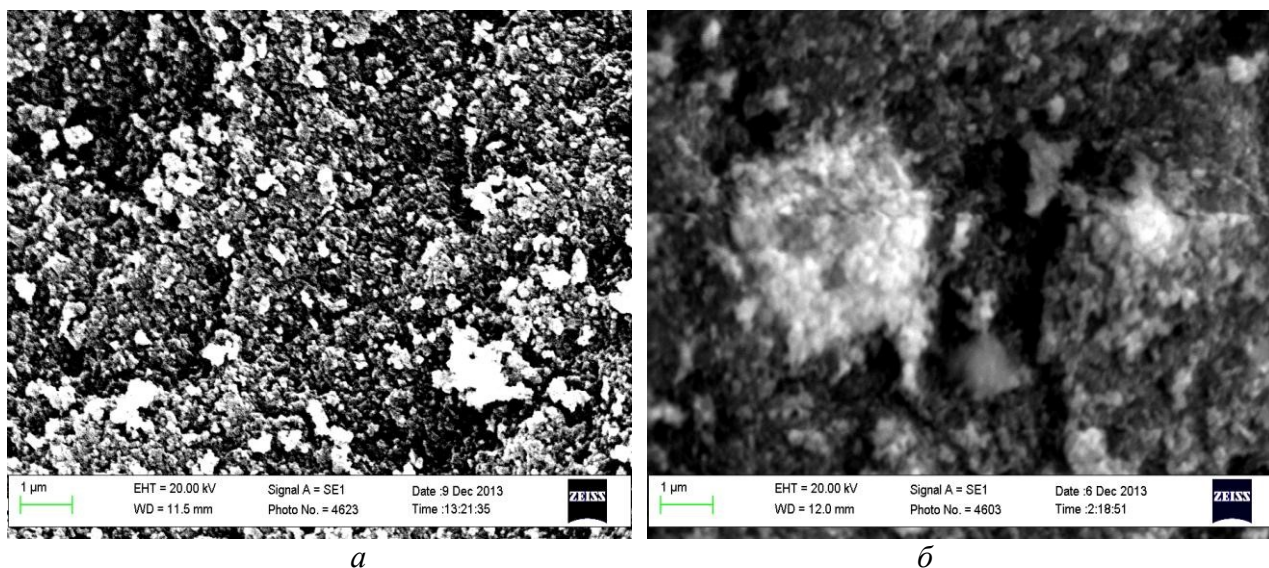


Рис. 5. Електронно-мікроскопічні зображення сумішей нанопорошку алмазу та порошку триоксиду вольфраму: а - зразок №1; б - зразок №2.

Для кількісної оцінки розмірів частинок в суміші із зображень наведених ділянок в характеристичному випромінюванні вуглецю та вольфраму було одержано контрастні зображення, з яких в подальшому за допомогою програми «PhaseAnalysis», розробленої на інженерно-фізичному факультеті НТУУ «КПІ», одержано дані про розподіл частинок WO_3 в сумішах (рис. 6).

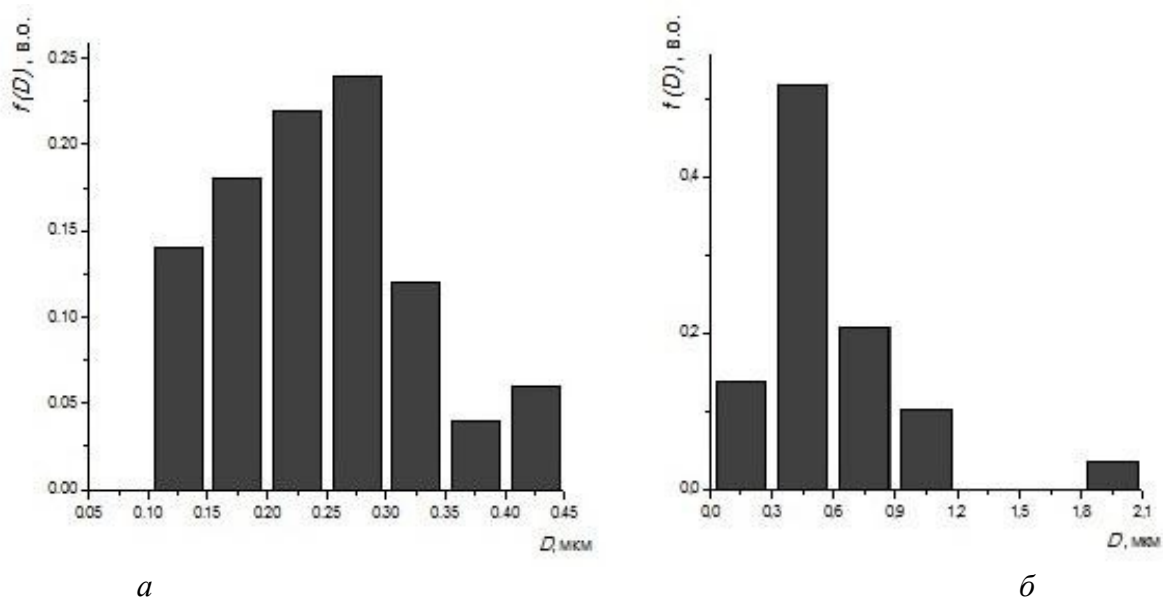


Рис. 6. Розподіл частинок WO_3 в сумішах нанопорошку алмазу та порошку триоксиду вольфраму за розмірами: а – зразок № 1; б – зразок № 2, D – розмір частинок, $f(D)$ – густина імовірності розподілу

Як видно, в зразку № 1 основною фракцією порошку триоксиду вольфраму в суміші є частинки розміром 0,10 – 0,36 мкм, присутня незначна кількість більш крупних частинок, але їх розмір не перевищує 0,45 мкм, тоді як в зразку № 2 більшість частинок WO_3 мають розміри 0,3 – 0,9 мкм, спостерігаються також частинки величиною 1,2 та 2,1 мкм.

Оскільки в обох випадках для приготування сумішей було використано порошок WO_3 з розміром частинок до 0,5 мкм, це означає, що при приготуванні суміші в спирті практично не відбувається агломерації частинок WO_3 , а використання дистильованої води як середовища для змішування нанопорошків алмазу та триоксиду вольфраму призводить до утворення агломератів WO_3 і нерівномірного розподілу фаз в структурі суміші і, в подальшому, в структурі спеченого з неї нанокompозиту алмаз – карбід вольфраму.

Висновки

На основі порівняння результатів розрахунків розмірів частинок від часу осідання з експериментальними даними, одержаними методом скануючої електронної мікроскопії, показано, що процес седиментації порошку триоксиду вольфраму в етиловому спирті описується на основі класичних уявлень про рівномірний рух дрібних частинок твердих тіл в рідині під дією сили тяжіння, якій протидіють виштовхувальна сила та сила опору руху у в'язкій рідині, яка визначається законом Стокса.

Частинки триоксиду вольфраму, виділені із вихідного порошку за рахунок дезінтеграції під дією ультразвукового випромінювання та седиментації в етиловому спирті, являють собою полікристалічні агломерати, утворені з монокристалів розміром від 100 до 500 нм. Ступінь зв'язку між монокристалами в агломератах зростає із зменшенням розмірів частинок агломератів від 7 до 1 мкм.

Використання етилового спирту як середовища для формування суміші нанопорошків алмазу та триоксиду вольфраму забезпечує формування однорідної структури суміші, тоді як змішування в дистильованій воді призводить до утворення агломератів WO_3 , нерівномірного розподілу фаз в структурі суміші і, в подальшому, в структурі спеченого з неї нанокompозиту алмаз – карбід вольфраму.

Исследована седиментация частиц оксида WO_3 в этиловом спирте. Выделены частицы WO_3 размером менее 500 нм. Показано каким образом достичь равномерного распределения составляющих при приготовлении смеси алмазного нанопорошка статического синтеза ASM5 0,1/0 с добавкой 1% нанопорошка оксида WO_3 .

Ключевые слова: алмаз, оксид вольфрама WO_3 , нанопорошок.

The oxide WO_3 particles sedimentation in ethanol was investigated. The WO_3 particles smaller than 500 nm are allocated. It is shown how to distribute uniform the components by a mixture preparation of the diamond static synthesized nanopowder ASM5 0.1/0 with the addition of 1% oxide WO_3 nanopowder.

Key words: diamond, tungsten oxide WO_3 , nanopowder.

Література

1. Пат. на винахід № 93803 Україна, М.кл.⁶ МПК, B24D 3/02, B22F 3/14. Спосіб отримання алмазного композиційного матеріалу / М. В. Новіков, О. О. Бочечка, С. М. Назарчук, В. С. Гаврилова, Г. С. Олейник, Л. О. Романко, І. А. Свешніков, С. Д. Заболотний. – Опубл. 10.03.11. Бюл. № 5.
2. Наумов В. Н., Королев Д. В. Седиментационный анализ суспензий: Методические указания к лабораторной работе. – СПб.: ГОУ ВПО СПбГТИ(ТУ), 2005. – 30 с.
3. Сивухин Д. В. Общий курс физики. Учеб. пособие для вузов. В 5 т. Т. I. Механика. – 4-е изд., стереот. – М.: ФИЗМАТЛИТ, 2005. – 560 с.
4. Никитин Ю. И. Технология изготовления и контроль качества алмазных порошков. – К.: Наук. думка, 1984. – 264 с.

5. Шпадківська Т. О., Цапюк Г. Г., Назарчук С. М. та ін. Вплив добавок наночастинок вольфраму на окиснення нанопорошку алмазу в атмосфері повітря // Породоразрушающий и металлообрабатывающий инструмент – техника и технологии его изготовления и применения, 2013. – Вып. 16. – С. 343–351.

Надійшла 14.07.14

УДК 539.26541.1

И. Н. Зайцева, В. С. Шамраева, Г. Г. Пюра

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

ИССЛЕДОВАНИЕ ГИДРОФИЛЬНОСТИ МИКРОПОРОШКОВ СИНТЕТИЧЕСКИХ АЛМАЗОВ

Приведены результаты исследования гидрофильности поверхности микропорошков синтетических алмазов. Установлено, что любое физико-химическое (химическое, термическое) воздействие на микропорошок алмаза марки АСМ приводит к изменению способности поверхности микропорошков синтетического алмаза адсорбировать пары воды и показано, что чем больше абсолютная свободная энергия насыщения парами воды (ΔCS) микропорошков синтетических алмазов, тем гидрофильнее их поверхность.

Ключевые слова: *микропорошок синтетических алмазов, физико-химическое воздействие, удельная площадь поверхности, гидрофильность поверхности.*

Введение

Во многих отраслях промышленности широко применяют порошки синтетических алмазов материалов и инструменты из них, ставшие важным фактором научно-технического прогресса. Известно, что работоспособность инструмента в значительной мере определяется свойствами порошков алмаза. Свойства порошков алмаза, в свою очередь, обуславливаются технологиями синтеза, извлечения, обработки, сортировки по физико-химическим свойствам [1; 2]. Результаты исследования свойств порошков алмаза показали, что для повышения эффективности инструмента целесообразно использовать микропорошки алмаза с заданными физико-химическими характеристиками и прежде всего адсорбционно-структурными, такими как удельная площадь поверхности, пористость, радиус пор, степень гидрофильности [3; 4]. Известно, что при взаимодействии поверхности порошков алмаза с жидкими средами на микропорошки синтетических алмазов существенно влияет поверхностная энергия (поверхностное натяжение), тесно взаимосвязанная с гидрофильностью поверхности этих порошков. При этом адсорбция твердыми телами паров воды существенно зависит от состояния и химического состава их поверхности. Как правило, предпочтительными центрами адсорбции являются функциональные группы на поверхности твердого тела, способные образовывать с молекулами воды химические связи. Порошки синтетических алмазов при извлечении и обработке их поверхности подвергаются различным химическим воздействиям, таким как обработка сильными окислителями и концентрированными кислотами, высокотемпературная обработка, воздействие расплавов щелочей. В результате этих воздействий изменяется качество поверхности микропорошков алмаза, ее адсорбционно-структурные характеристики, в том числе гидрофильность поверхности.