

УДК 621.921:661.65

Н.А.Олейник

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

ХАРАКТЕРИСТИКИ КРУПНОСТИ ДИСПЕРСНЫХ СИСТЕМ, СОДЕРЖАЩИХ СВЕРХТВЕРДЫЕ МАТЕРИАЛЫ

Приведены результаты экспериментальных исследований метрических характеристик зерен, характеристик крупности дисперсных систем, образующихся при переработке продуктов синтеза сверхтвердых материалов: алмаза и кубического нитрида бора.

Ключевые слова: *продукт синтеза, порошки кубического нитрида бора, порошки алмазные синтетические, характеристики крупности дисперсных систем.*

Введение. Порошки сверхтвердых материалов (СТМ): кубического нитрида бора и синтетического алмаза получают в процессе переработки продуктов синтеза (ПС), которые образуются в виде спеков при синтезе. ПС – материалы технологического назначения. Это многофазные и прочные конгломераты, содержащие частицы СТМ размером от 830 мкм и ниже, металлсодержащие фазы и примесные фазы, неперекристаллизовавшиеся графит (при синтезе алмаза) или гексагональный нитрид бора (при синтезе кубического нитрида бора).

Переработка ПС СТМ многостадийный процесс [1, 2, 3, 4]. Она представляет собой многократное дробление спеков с образованием дисперсной системы. Растворение металлсодержащих фаз и разделение (гравитационное или флотационное) частиц СТМ и графита (или гексагонального нитрида бора) по плотности, размерам, свойствам поверхности. Составной частью переработки ПС является финишная очистка концентрата разделения с получением сырья для изготовления порошков. Сырье – совокупность частиц СТМ: монокристаллы различной степени совершенства, агрегаты, друзы нарастания и перекристаллизации, сrostки и двойники. Для изготовления кондиционных порошков применяют классификацию частиц СТМ по размеру, форме и специальным признакам [5]. Таким образом, спекы разрушают с целью извлечения частиц СТМ, воздействуя на ПС механически, химически, электрофизически, обогащая материал в различных силовых полях. При этом образуются дисперсные системы различного состава и крупности, содержащие частицы СТМ (рис.1).

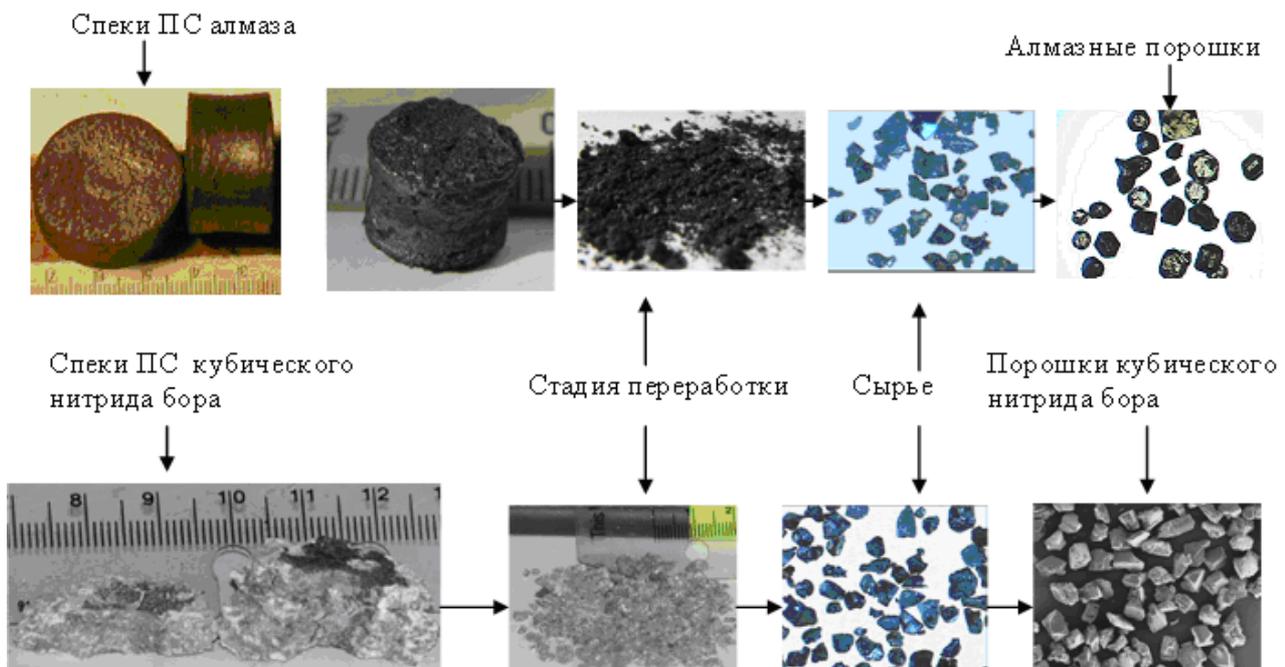


Рис.1. Общий вид ПС алмаза, кубического нитрида бора на различных стадиях переработки

Крупность дисперсных систем, содержащих СТМ, их однородность по геометрическим размерам значительно влияет на эффективность переработки ПС. Кроме того, по мере повышения требований к абразивному инструменту, возрастают требования к характеристикам качества порошков, а именно, крупности (зернистости) и однородности зернового состава.

Поэтому исследование, разработка методов получения дисперсных систем содержащих СТМ заданной крупности, математическое описание характеристик крупности, распределения частиц дисперсных систем по размерам очень важны для обоснования, разработки и интенсификации процессов структурной схемы переработки ПС.

Цель настоящей работы – обобщить накопленный опыт экспериментальных исследований характеристик крупности дисперсных систем, содержащих СТМ.

Методика эксперимента. Исследования проведены на ПС, полученном в ростовой системе Ni-Mn-C, предназначенном для производства шлифпорошков марок АС 15 и выше, на ПС, предназначенном для производства микропорошков кубического нитрида бора, а также сырье, извлеченном из ПС, порошках СТМ.

Образцы для исследования получены путем отбора проб материала на различных стадиях переработки ПС. Дробление спеков осуществляли в щековой дробилке, дезинтеграцию материала после растворения металлической составляющей выполняли параллельно тремя методами: термохимической обработка, механическим дроблением в роторной дробилке конструкции ИСМ НАН Украины; импульсной обработкой высоковольтным электрическим разрядом в жидкости (ВЭР) (обработка выполнена сотрудниками ИИПТ НАН Украины, г. Николаев).

Образцы материала, крупность частиц которого превышала 40 мкм, подвергали ситовому анализу. Образцы материала, крупность частиц которого была менее 40 мкм, подвергали исследованию гранулометрического состава с применением оптической и растрово-электронной микроскопии [6, 7, 8]. Полученную информацию о размерах частиц в системах обобщали компьютерно-цифровой обработкой изображений в виде характеристик крупности, распределений частиц по крупности и вычисления коэффициентов уравнения Розина-Раммлера. Исследование зернового состава проводили в ИСМ им. В.Н. Бакуля НАН Украины, используя гранулометр SEISHIN LMS-30, прибор DiaInspect.OSM фирмы VOLLSTADT DIMANT GmbH.

Результаты и их обсуждение. Пример графического и аналитического описания дисперсной системы представлен на рис. 2. Эта информация была получена на гранулометре SEISHIN LMS-30 при исследовании микропорошка алмаза зернистости АСМ 20/14 после обработки высоковольтным электрическим разрядом в воде. зерновой состав порошка представлен частными и суммарными характеристиками крупности. Частная характеристика - столбиковая диаграмма, абсциссы которой – размер частиц (в логарифмическом масштабе), ординаты (ось справа) – выход частиц данного размера. Распределение частиц всего диапазона крупности – суммарная характеристика (кривая на рис.2) [9, 10]. Выход частиц заданного размера (или заданного класса крупности) $(-d_1 + d_2)$ можно определить по разности ординат (ось слева). Внизу приведена численная информация: размерные интервалы, дифференциальный и интегральный выхода. Сверху, в таблице – условия проведения опыта, размеры частиц при которых выход материала составил 10 %, 50%, 90% количества анализируемых частиц и коэффициенты уравнения Розина-Раммлера, уравнения достоверно описывающего распределение частиц по крупности в этом диапазоне размеров.

Такой же порядок принят для характеристики гранулометрического состава дисперсных систем ПС СТМ. Ранее нами было установлено, что для описания распределения частиц по крупности дробленых и измельченных материалов, целесообразно применять экспоненциально-степенное уравнение Розина — Раммлера

$$R = 100 e^{-bx^n}, \quad [10] \quad (1)$$

где R - суммарный остаток на сите d , %; e – основание натуральных логарифмов; коэффициенты b и n - постоянные величины, характерные для данного материала [11,12].

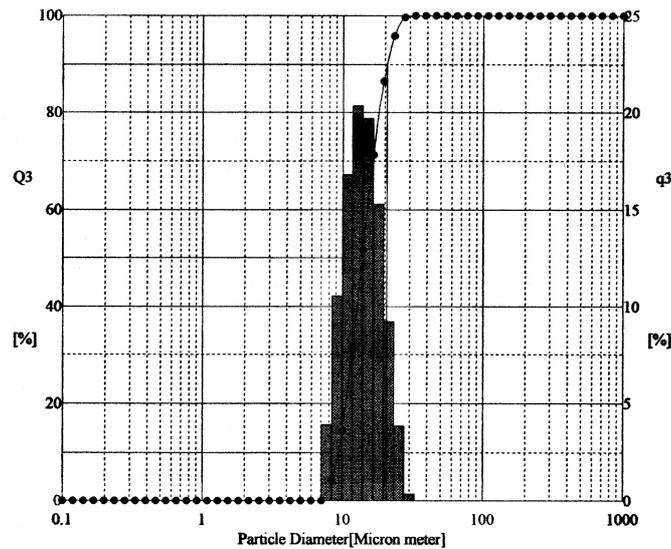
При расчете выходов материала по данному уравнению необходимо принимать конечный размер частиц, соответствующей определенному значению выхода, т.к. выход равный нулю может быть достигнут при бесконечно большой крупности материала, что не имеет физического смысла.

В координатах $\lg \lg(100/R)$, $\lg x$ уравнение изображается прямой, где коэффициент n – тангенс угла наклона прямой; $\lg(b \lg e)$ – отрезок, отсекаемый на оси ординат. Чем выше коэффициент « n », тем

более материал сконцентрирован в узком диапазоне размеров, т.е. более однородный по размерам. Поэтому подобные по химическому составу дисперсные системы ПС СТМ можно сравнивать по величине этого коэффициента, делать выводы о влиянии воздействий применяемых в процессе переработки ПС.

Distribution SEISHIN LMS-30

Rec No.	1800	X10	9.377 Mic.
Sample Name	ACM 20/14, после EGU Boda	X50	13.795 Mic.
Lot Number		X90	20.680 Mic.
Medium	water	Surface Area	0.450 m ² /cm ³
Activator		Rosin Rammler-N	3.8662
Date/Time	2009/04/07 09:21:39	Rosin Rammler-B	0.00002
Operator Name	Zaika N.I.	Norm Dist 50%	13.791 Mic.
Note		Norm Dist Dev	1.337
Refractive Index	1.330 - 0.00i	Sensor Out	485 mV
Shape Coef.	1.000		



Ch.	Size(Mic.)	Cumm (%)	Frac(%)	Ch.	Size(Mic.)	Cumm (%)	Frac(%)	Ch.	Size(Mic.)	Cumm (%)	Frac(%)
1	0.10	0.00	0.00	21	3.02	0.00	0.00	41	91.09	100.00	0.00
2	0.12	0.00	0.00	22	3.58	0.00	0.00	42	108.01	100.00	0.00
3	0.14	0.00	0.00	23	4.24	0.00	0.00	43	128.07	100.00	0.00
4	0.17	0.00	0.00	24	5.03	0.00	0.00	44	151.86	100.00	0.00
5	0.20	0.00	0.00	25	5.97	0.00	0.00	45	180.07	100.00	0.00
6	0.23	0.00	0.00	26	7.07	0.00	0.00	46	213.51	100.00	0.00
7	0.28	0.00	0.00	27	8.39	3.92	3.92	47	253.17	100.00	0.00
8	0.33	0.00	0.00	28	9.95	14.46	10.54	48	300.19	100.00	0.00
9	0.39	0.00	0.00	29	11.79	31.27	16.81	49	355.95	100.00	0.00
10	0.46	0.00	0.00	30	13.98	51.60	20.33	50	422.06	100.00	0.00
11	0.55	0.00	0.00	31	16.58	71.28	19.68	51	500.45	100.00	0.00
12	0.65	0.00	0.00	32	19.66	86.58	15.30	52	593.40	100.00	0.00
13	0.77	0.00	0.00	33	23.31	95.80	9.22	53	703.61	100.00	0.00
14	0.92	0.00	0.00	34	27.64	99.66	3.86	54	834.27	100.00	0.00
15	1.09	0.00	0.00	35	32.78	100.00	0.34	55	1000.00	100.00	0.00
16	1.29	0.00	0.00	36	38.86	100.00	0.00				
17	1.53	0.00	0.00	37	46.08	100.00	0.00				
18	1.81	0.00	0.00	38	54.64	100.00	0.00				
19	2.15	0.00	0.00	39	64.79	100.00	0.00				
20	2.55	0.00	0.00	40	76.82	100.00	0.00				

Рис.2 Пример описания дисперсной системы, представляющей совокупность частиц микропорошка алмаза ACM 20/14 после обработки высоковольтным электрическим разрядом в воде.

Для суммарных характеристик крупности дисперсных систем, полученных после различных видов обработки ПС СТМ вычислены коэффициенты уравнения Розина– Рамллера в области концентрации материала до 80 мас. % (таблица 1)[11,12]. Достоверность описания суммарных характеристик крупности уравнением Розина-Рамллера во всем диапазоне размеров 0,9241– 0,9881. Сравнение экспериментальных и расчетных выходов, полученных по уравнению Розина-Рамллера, показало, что при вероятности 0,95, относительная погрешность не превышает 1 %.

Как следует из приведенных результатов, в процессе переработки ПС алмаза и ПС кубического нитрида бора происходит повышение однородности дисперсных систем по размерам

(возрастает коэффициент «n»), причем более интенсивно это происходит при переработке ПС кубического нитрида бора. Сравнимая влияние видов обработки на одну и ту же систему – влияние термохимической, механической дезинтеграций и импульсной обработки ВЭР в воде на гранулометрический состав ПС алмаза после дробления и растворения металлической составляющей (n=1,74) видно, что все виды обработки приводят к возрастанию однородности системы по размерам (n=1,86÷2,69). Наиболее однородная система по размерам после импульсной обработки ВЭР (n=2,69) и, следовательно, разделительный процесс (гравитационное разделение алмаза и графита) такой системы будет происходить более эффективно. Однородность, извлекаемого алмазного сырья почти не зависит от этих обработок (n=2,71÷2,85), но существенно выше, чем однородность сырья, полученного без них (n=2,68).

Таблица 1.

Коэффициенты уравнения Розина-Раммлера, описывающего распределение по крупности частиц ПС СТМ после различных видов обработки [11,12].

Дисперсная система	Вид обработки ПС материал	Коэффициенты уравнения Розина-Раммлера		Область применения уравнения, мкм	Достоверность, R ²
		$n = \frac{\lg \lg \frac{100}{R_1} - \lg \lg \frac{100}{R_2}}{\lg x_1 - \lg x_2}$	$b = \frac{\lg \frac{100}{R_1}}{x_1^n \lg e}$		
ПС алмаза	Стадийное дробление до крупности -2 мкм	1,31	$6,96 \cdot 10^{-5}$	850-250	0,9995
	Стадийное дробление, растворение металлической составл.	1,74	$9,28 \cdot 10^{-6}$	850-160	
	Термохимическая дезинтеграция	1,86	$7,46 \cdot 10^{-5}$	850-250	
	Механическая дезинтеграция	2,00	$3,12 \cdot 10^{-6}$	850-160	
	Импульсная обработка ВЭР в воде	2,69	$1,92 \cdot 10^{-7}$	400-160	
Алмазное сырье	Механическая дезинтеграция	2,85	$1,65 \cdot 10^{-7}$	400-160	0,9995
	Импульсная обработка ВЭР	2,72	$3,66 \cdot 10^{-7}$		
	Термохимическая дезинтеграция	2,71	$6,49 \cdot 10^{-8}$	565-160	
	Дробление, растворение мет. составляющей	2,68	$6,87 \cdot 10^{-8}$		
ПС кубического нитрида бора	Дробление до крупности - 0,8 мм	3,21	$1,04 \cdot 10^{-10}$	0-800	0,9876
	Дробление до крупности - 0,8 мм, растворение мет. фаз.	3,25	$8,55 \cdot 10^{-11}$	0-800	
	Дробление -0,8 мм, растворение мет. фаз, механ-я дезинтеграция	3,41	$3,75 \cdot 10^{-11}$	0-700	
	Дробление до 0,8 мм, растворение мет. фаз, механ-я, хим-я дез-я	4,30	$4,35 \cdot 10^{-14}$	0-700	
	Дробление до крупности – 3,0	2,70	$1,36 \cdot 10^{-9}$	0-3000	0,9773
	Дробление до -3,0 мм растворение мет. фаз	2,90	$4,85 \cdot 10^{-10}$	0-2500	
	Дробление до -3,0 мм, растворение мет. фаз, мех-я дезинтеграция	3,25	$8,38 \cdot 10^{-11}$	0-700	

Представляют интерес результаты исследования морфометрических характеристик, в том числе зернового состава порошков СТМ на приборе DiaInspect.OSM фирмы VOLLSTADT ©Н.А.Олейник

DIMANT GmbH. Этот прибор позволяет одновременно диагностировать до 2000 зерен, регистрируя более 20-ти морфометрических характеристик, включая средний и эквивалентный диаметр, максимальный диаметр, ($Feret_{max}$), минимальный диаметр ($Feret_{min}$), характеризующие размер зерен. По результатам диагностики, по методикам, разработанным и ИСМ им. В.Н. Бакуля НАН Украины, рассчитывают стабильность и однородность порошка по каждой из характеристик, а также обобщенный показатель однородности, распределение зерен порошка по размерам и внешнюю удельную поверхность порошка. Многочисленные результаты исследований подробно описаны в работах [6, 13, 14, 15, 16].

Примером результата исследования зернового состава микропорошка АСМ 28/14, изготовленного по традиционной технологии и с применением ВЭР обработки могут служить характеристики крупности приведенные на рис.3

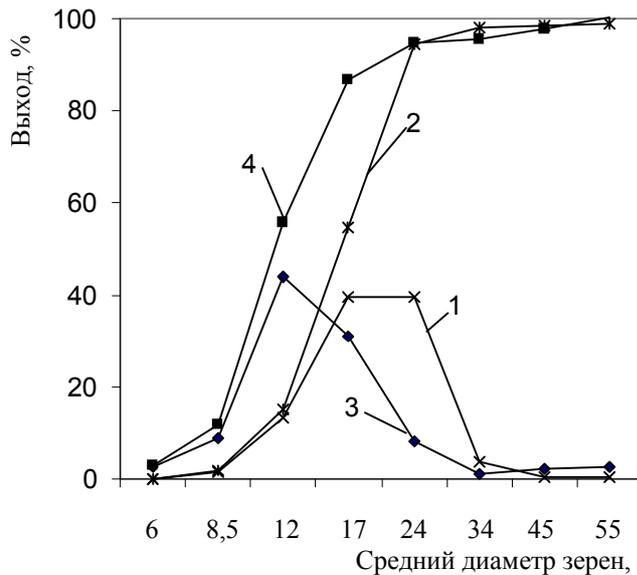


Рис.3. Распределение по размерам зерен микропорошка АСМ 28/14, изготовленного по традиционной технологии: дифференциальная(1) и суммарная (2) характеристики крупности, а также порошка изготовленного с применением импульсной обработки ВЭР: дифференциальная(3) и суммарная (4) характеристики крупности

Как видно из рисунка 3, порошок после импульсной обработки ВЭР (кривая 3, 4) более мелкий, но однородный по размеру, чем порошок традиционно изготовленный (кривые 1, 2). Это подтверждают рассчитанные средний размер зерна, d_m , мкм стабильность (i_{stb}) и однородность (u) характеристики. У традиционно изготовленного порошка $d_m=22,0297$ мкм, $u=0,5105$, $i_{stb}=1807$, у порошка после импульсной ВЭР обработки $d_m=20,1700$ мкм, $u=0,5880$, $i_{stb}=2100$.

Еще одним примером может служить исследование однородности по размерам микропорошка АСМ 40/28 до и после флотации. Расчет показал, что однородность исходного порошка составляет 0,552 при стабильности характеристики 0,148, после флотации у камерного продукта она равна 0,698 при $i_{stb}=0,305$, а у пенного продукта $u=0,736$ при $i_{stb}=0,362$ [16].

Выводы. В настоящее время известно много способов исследования, которые применяют для определения метрических характеристик зерен. Это говорит о сложности процесса подготовки образцов, получения информации и ее интерпретации. Для исследования образцов с размерами зерен более 40 мкм, как правило, применяют ситовой анализ. Для образцов с размерами зерен менее 40 мкм применяют оптическую или растрово-электронную микроскопию с последующей компьютерно-цифровой обработкой изображений.

Проведены экспериментальные исследования метрических характеристик зерен, характеристик крупности дисперсных систем, образующихся при переработке продуктов синтеза сверхтвердых материалов: алмаза и кубического нитрида бора. Показано, что характеристики крупности дисперсных систем, содержащих СТМ, метрические характеристики зерен этих систем являются откликом на воздействия, которым подвергаются ПС СТМ при переработке, а также сырье при изготовлении порошков.

В заключение автор приносит благодарность коллегам, сотрудникам лаборатории №7/10 ИСМ им. В.Н. Бакуля НАН Украины и докт.техн.наук О.Н. Сизоненко, ст.научн.сотруднику ИИПТ НАН Украины сотрудничество и полезные советы при подготовке данной работы.

1. Извлечение алмазов из продуктов синтеза / Г.П. Богатырева, Н.А.Олейник, Г.А. Базалий и др.// Сверхтвердые материалы. Получение и применение: Моногр.: в 6 т. Т. 1: Синтез алмаза и подобных материалов / Под общ. ред. акад. Н.В. Новикова; Отв. ред. А.А. Шульженко. – К., 2003. – С. 298–309.
2. Богатырева Г.П., Майстренко А.Л., Олейник Н.А. Развитие технологии переработки продукта синтеза алмаза // Синтез, спекание и свойства сверхтвердых материалов: Сб. науч. тр./ Отв. ред. Н.В. Новиков. – К., 2005. – С. 79–85.
3. Олейник Н.А. Ресурсосберегающая технология переработки продукта синтеза кубического нитрида бора с повышенным содержанием микропорошков // Резание и инструмент в технологических системах: Междунар. науч.-техн. Сб. – Харьков: НТУ «ХПИ», 2007. – Вып. 73. – С. 228–233
4. Богатырева Г.П., Майстренко А. Л., Олейник Н.О., Петасюк Г. А., Базалий Г. А., Гвяздовська В. Л., Пюра Г. Г. Технологічні особливості переробки продукту синтезу кубічного нітриду бору/ Наукові нотатки: міжвуз. зб. – Луцьк. – 2007, Вип. 20 с.33-37.
5. Никитин Ю.И. Технология изготовления и контроль качества алмазных порошков. – К.: Наук. думка, 1984. – 264 с.
6. Методика определения показателей однородности порошков синтетического алмаза на основе системно-критериального подхода / Н. В. Новиков., Г. П. Богатырева, Ю. И. Никитин, Г. А. Петасюк // Инструмент. світ. – 2006. – № 3(31). – С. 4–6.
7. Петасюк Г. А. Обобщенная математическая модель процедуры ситовой классификации порошков сверхтвердых материалов // Породоразрушающий и металлообрабатывающий инструмент – техника и технология его изготовления и применения: Сб. науч. тр. К., 2007. – Вып. 10. – С. 212–216.
8. Гаврилов А.П.С., Возняковский А.А., Агибалов Л.С. Исследование полидисперсности нанокристаллов детонационного синтеза методом динамического светорассеяния // Сверхтвердые материалы. – 2009, №5. – С. 44–49.
9. Андреев С.Е., Перов В.А., Зверевич В.В. Дробление, измельчение и грохочение полезных ископаемых. – М.: Недра, 1980. – 415 с.
10. Справочник по обогащению руд /Под ред. О.С. Богдановна и В.А. Олевского. – М.: Недра, 1982. – Т.1. – 366 с.
11. Олейник Н.А. Оценка характера распределения по крупности материала, содержащего кубический нитрид бора /Прогресивні технології і системи машинобудування: міжвуз. зб. – Донецьк. – 2008, Вип. 36 с.129-133.
12. Олейник Н.А. Характеристики крупности дисперсных алмазосодержащих материалов // Породоразрушающий и металлообрабатывающий инструмент – техника и технология его изготовления и применения: Сб. науч. тр. К., 2010. – Вып. 13. – С. 284–287.
13. Богатырева Г.П., Майстренко А.Л., Сизоненко О.Н., Олейник Н.А. и др. Высоковольтный электрический разряд как метод воздействия на основные характеристики микропорошков синтетического алмаза // Породоразрушающий и металлообрабатывающий инструмент – техника и технология его изготовления и применения: Сб. науч. тр. К., 2010. – Вып. 13. – С. 302–306.
14. Новиков Н.В., Богатырева Г.П., Никитин Ю.И., Петасюк Г.А., Полторацкий В.Г. Результаты исследований по разработке способов изготовления шлифпорошков синтетического алмаза однородного зернового состава с повышенными абразивными свойствами и шероховатостью// Породоразрушающий и металлообрабатывающий инструмент – техника и технология его изготовления и применения: Сб. науч. тр. К., 2009. – Вып. 12. – С. 131–136.
15. Новиков Н.В., Никитин Ю.И., Перасюк Г.А. Однородность шлифпорошков синтетических алмазов и критерии ее количественной оценки /// Сверхтвердые материалы. – 1999, №5. – С. 65–73.
16. Богатырева Г.П., Петасюк Г.А., Базалий Г.А. К вопросу однородности микропорошков по морфометрическим характеристикам // Сверхтвердые материалы. – 2009, №2. – С. 71–81.